

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Марко С. Симић

**РАЗВОЈ КОМПОЗИТНИХ
МАТЕРИЈАЛА СА
ОСНОВОМ БАКРА**

докторска дисертација

Београд, 2026.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marko S. Simić

**DEVELOPMENT OF COPPER-BASED
COMPOSITE MATERIALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026

Ментори

Др Татјана Волков-Хусовић, редовни професор

Универзитета у Београду,

Технолошко-металуршки факултет

Др Јована Ружић, виши научни сарадник

Универзитета у Београду,

Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију

Чланови комисије

Др Васо Манојловић, ванредни професор

Универзитета у Београду,

Технолошко-металуршки факултет

Др Стефан Дикић, доцент

Универзитета у Београду,

Технолошко-металуршки факултет

Др Ана Алил, виши научни сарадник

Универзитета у Београду,

Институт за хемију, технологију и металургију - Институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране _____

Захвалница

Захваљујем се прво својим менторкама Др Јовани Ружић и Др Татјани Волков Хусовић које су ми бескрајно помогле својом енергијом, стручношћу и саветима, и без којих ова докторска дисертација никада не би видела светлост дана. Професорки Татјани Волков Хусовић дугујем и посебну захвалност јер ме је прихватила као свог студента докторанта пре скоро 7 година и дала ми шансу и веровала у мене. Др Јована Ружић је била уз мене сваким кораком кроз целу моју научну каријеру и делила са мном све кроз шта сам пролазио на овом путу. Ова дисертација је продукт година дивне сарадње на којој ћу остати заувек захвалан.

Велику захвалност дугујем Др Владимиру Павкову који ми је неизмерно помогао небројано пута, делио са мном све добре и лоше моменте током свих ових година и учинио да сваки дан проведен у раду буде бар мало лепши. Нисам могао наћи бољу особу да ми буде кум, пријатељ и колега.

Посебну захвалност дугујем и Др Душану Божићу и Др Јелени Сташић чије групе сам део од почетка своје научне каријере, на свој помоћи. Велику захвалност дугујем колегиници Емилији Ницовић без чије помоћи бих ову дисертацију писао још дуго времена. Време проведено са њом и њеним вереником у Братислави су ми једне од најлепших и најдражих успомена.

У експерименталном делу ове дисертације и прикупљању података помогле су и колеге Алекса Луковић, Др Светлана Бутулија (Институт за Нуклеарне науке Винча), Др Жељко Радовановић (Иновациони центар Технолошко-металуришког факултета), Др Миљана Поповић (Технолошко-металуришки факултет) и Др Андријана Жекић (Физички факултет).

Желео бих да се захвалим и свим колегама и другарима из лабораторије за материјале на свој помоћи и пруженој подршци.

На крају желео бих да се захвалим својој породици, својој сестри Ањи, мами, тати, и баки који су увек веровали у мене чак и када ја то нисам. Њихови савети и подршка су ми често били ослонац да наставим да се трудим и радим како бих постигао овај за мене велики циљ. Без њихове подршке, ништа од овога не би било могуће. Желео бих да посебну захвалност изразим и својој девојци Анити која је увек била ту уз мене, увек ме слушала и бодрила и веровала у мене. Као и моја породица, она најбоље зна какав је ово невероватан пут био за мене. Желео бих да се захвалим својим кумовима Милошу и Ивани, пријатељима Дамјану, Андреи, Денису, Матеју, Антонију, Ивану, пријатељицама Милицы, Јовани, Катарини и Тамари као и бака Нади на свој подршци и саветима који су допринели да се ова докторска дисертација финализира. Свима вам хвала од срца.

Марко Симић

Извод

У оквиру ове докторске дисертације испитан је утицај параметара механичког легирања и различитих метода консолидације на микроструктуру, механичка, електрична и топлотна својства композитних материјала Cu-ZrB₂ добијених поступцима металургије праха. Полазни прахови Cu-2Zr-0,6B (wt.%) механички су легирани применом атритора и Турбула миксера при различитим временима легирања (2–40 h), конфигурацијама кугли и односима кугле и праха (BPR 10:1 и 15:1), са циљем оптимизације параметара процеса и постизања хомогене микроструктуре погодне за каснију консолидацију.

Резултати су показали да, иако атритор омогућава интензивније уситњавање кристалита (са ~280 Å након 10 h на испод 100 Å при 40 h), Турбула миксер обезбеђује стабилније присуство реактивних фаза и равномернију морфологију честица. Оптимално време механичког легирања одређено је на 20 h, при чему величина кристалита код система 10:1 достиже приближно ~110 Å, што представља више од 80% укупног уситњавања достигнутог при 40 h (~90 Å). Даље продужење времена легирања на 30 h доводи до минималних додатних промена структурних параметара, али значајно повећава временску и енергетску захтевност процеса. Анализа конфигурација кугли показала је да систем са малим куглама обезбеђује равномернију расподелу величина честица и стабилнији развој микроструктуре у поређењу са системима са мешавином кугли различите величине.

Механички легирани прахови консолидовани су применом три различите технике: конвенционалног хладног пресовања праћеног синтеровањем (CPS – cold press followed by sintering), топлог пресовања (HP – hot pressing) и синтеровања плазмом (SPS – spark plasma sintering). XRD анализа потврдила је успешно *in situ* формирање ZrB₂ честица у количини од приближно 3,5 vol.%. Структурна анализа показала је да повећање односа кугле и праха са 10:1 на 15:1 доводи до смањења величине кристалита са 221 Å на 177 Å и повећања густине дислокација са $21,29 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ на $28,72 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ код SPS узорка. Добијени SPS компакти показују густину у опсегу 8,0-8,15 g/cm³, док HP узорци достижу вредности до 8,3 g/cm³, што је значајно више у односу на CPS узорке (~6,3-6,8 g/cm³), што указује на бољу денсификацију услед истовременог дејства притиска и температуре.

Испитивања механичких својстава показала су да SPS узорци достижу највеће вредности макротврдоће (169–177 HV₁), након чега следе HP узорци (153-158 HV₁), док CPS узорци показују значајно ниже вредности (79–82 HV₁). Вредности нанотврдоће достижу до 2,93 GPa код SPS узорка, док је највећа вредност редукованог модула еластичности од 115,6 GPa забележена код HP узорка. Електрична проводљивост SPS и HP узорка достиже приближно 38-40 %IACS, док CPS узорци показују знатно ниже вредности (~21-30 %IACS). Топлотна проводљивост SPS и HP узорка достиже вредности од 161-169 W m⁻¹ K⁻¹, у поређењу са CPS узорцима (~90-128 W m⁻¹ K⁻¹). Продужење времена механичког легирања на 30 h доводи до ограничених побољшања финалних својстава, при чему је код SPS узорка постигнута максимална електрична проводљивост од 42,66 %IACS, што додатно потврђује оправданост избора времена од 20 h као оптималног.

Кључне речи: Механичко легирање; Cu-ZrB₂ композити; Синтеровање; Металургија праха; Електрична и топлотна проводљивост

Научна област: Техничке науке

Ужа научна област: Металуршко инжењерство

Abstract

Within this doctoral dissertation, the influence of mechanical alloying parameters and different consolidation methods on the microstructure, mechanical, electrical, and thermal properties of Cu-ZrB₂ composite materials produced by powder metallurgy was investigated. The starting powders Cu-2Zr-0.6B (wt.%) were mechanically alloyed using an Attritor and a Turbula mixer under different milling times (10-40 h), ball configurations, and ball-to-powder ratios (BPR 10:1 and 15:1), with the aim of optimizing the processing parameters and achieving a homogeneous microstructure suitable for subsequent consolidation.

The results showed that although the Attritor enabled rapid crystallite refinement (from ~280 Å at 10 h to below 100 Å at 40 h), the Turbula mixer ensured a stable presence of reactive phases Cu, Zr, and CuZr₃ and a more uniform particle morphology. The optimal mechanical alloying time was determined to be 20 h, where crystallite sizes reached approximately ~110 Å for the 10:1 system, representing more than 80% of the total refinement achieved at longer milling times (~90 Å at 40 h). Further extension of milling time to 30 h resulted in only minor additional refinement but increased the time and energy consumption of the process. Systems with small balls provided improved particle size distribution and more stable microstructural evolution compared to mixed ball configurations.

The mechanically alloyed powders were consolidated using three techniques: conventional cold pressing followed by sintering (CPS), hot pressing (HP), and spark plasma sintering (SPS). XRD analysis confirmed successful *in situ* formation of ZrB₂ particles in an amount of approximately 3.5 vol.%. Structural analysis revealed that increasing BPR from 10:1 to 15:1 reduced crystallite size from 221 Å to 177 Å and increased dislocation density from $21.29 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ to $28.72 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ in SPS samples. The obtained SPS compacts exhibited densities of approximately 8.0-8.15 g/cm³, while HP samples reached values up to 8.3 g/cm³, significantly higher than CPS samples (~6.3-6.8 g/cm³), indicating improved densification under simultaneous pressure and temperature.

Mechanical testing showed that SPS samples achieved the highest macrohardness values (169-177 HV1), followed by HP samples (153-158 HV1), while CPS samples exhibited significantly lower values (79-82 HV1). Nanohardness values reached up to 2.93 GPa for SPS samples, while reduced elastic modulus values up to 115.6 GPa were recorded for HP samples. Electrical conductivity of SPS and HP samples reached approximately 38-40 %IACS, while CPS samples exhibited significantly lower values (~21-30 %IACS). Similarly, thermal conductivity values reached 161-169 W m⁻¹ K⁻¹ for SPS and HP samples, compared to approximately 90-128 W m⁻¹ K⁻¹ for CPS samples. Extension of the milling time to 30 h resulted in only marginal improvements in electrical conductivity, with SPS samples reaching a maximum value of 42.66 %IACS, confirming that 20 h represents the optimal processing time.

Keywords: Mechanical alloying; Cu-ZrB₂ composites; Sintering; Powder metallurgy; Electrical and thermal conductivity

Scientific field: Technical Sciences

Scientific subfield: Metallurgical engineering

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	4
2.1. Композитни материјали	4
2.2. Композитни материјали са металном матрицом (ММС)	6
2.3. Основне карактеристике композитних материјала са основом бакра	9
2.4. Механизми ојачавања у легурама бакра	10
2.4.1. Ојачавање чврстим раствором	10
2.4.2. Ојачавање деформацијом	11
2.4.3. Ојачавање границама зрна.....	12
2.4.4. Ојачавање честицама секундарне фазе	13
2.4.4.1. Таложно ојачавање	13
2.4.4.2. Дисперзно ојачавање	14
2.4.4.3. Ојачавање помоћу агрегата (крупнијих честица)	16
2.5. Технике добијања композитних материјала са основом бакра	18
2.5.1. Металургија праха.....	19
2.5.1.1. Механичко легирање	22
2.5.1.2. Хладно пресовање	29
2.5.1.3. Топло пресовање	31
2.5.1.4. Синтеровање.....	33
2.5.1.4.1. Синтеровање плазмом - <i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	38
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	44
3.1. Карактеризација полазних прахова	44
3.1.1. Рендгеноструктурна анализа (XRD) елементарних прахова	44
3.1.2. Микроструктурна анализа елементарних прахова.....	45

3.2. Хомогенизација елементарних прахова	45
3.3. Механичко легирање елементарних прахова.....	45
3.4. Карактеризација механички легираних прахова.....	45
3.5. Коришћене методе консолидовања механички легираних прахова.....	46
3.5.1. Хладно пресовање и синтеровање механички легираних прахова	46
3.5.2. Топло пресовање механички легираних прахова.....	46
3.5.3. Синтеровање плазмом (Спарк плазма синтеровање) механички легираних прахова	47
3.6. Карактеризација испресака	47
3.6.1. Одређивање густине испресака.....	47
3.6.2. Одређивање механичких својстава испресака.....	47
3.6.3. Одређивање електричне проводљивости испресака.....	48
3.6.4. Одређивање топлотне проводљивости испресака.....	48
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	49
4.1. Избор легирајућих елемената композитног материјала	49
4.2. Карактеризација елементарних прахова	50
4.3. Карактеризација механички легираних прахова.....	52
4.3.1. Микроструктурна анализа механички легираних прахова	52
4.3.2. Морфологија и анализа величине честица механички легираних прахова	64
4.4. Карактеризација Cu-ZrB₂ композита	74
4.4.1. Микроструктурна анализа Cu-ZrB ₂ композита	76
4.4.2. Електрична и топлотна проводљивост Cu-ZrB ₂ композита	83
4.4.3. Механичка својства Cu-ZrB ₂ композита	86
5. ЗАКЉУЧАК.....	89
ЛИТЕРАТУРА.....	92

1. УВОД

У последњих неколико деценија, потреба за развијањем нових материјала је све присутнија. Поред легура, метала, и неметала, све већа важност се придаје композитним материјалима. Под термином „композитни материјали“ подразумева се форма напредног материјала који се састоји од два или више конституената различитих физичких и хемијских својстава, који када се комбинују заједно, производе материјал са различитим карактеристикама од појединачних компоненти. Овај тип материјала је стар колико и сама људска цивилизација [1]. Постоји више разлога за њихову примену у данашње време, као што су њихова већа тврдоћа, мања тежина, нижа цена као и већа отпорност на хабање у односу на традиционалне материјале [1]. Узимајући у обзир да се композитни материјали могу произвести у било ком потребном облику, они нуде неопходну флексибилност када су у питању дизајн и количина потенцијалних делова [2]. Могућност одабира састава, као и њиховог прилагођавања како би се добиле жељене карактеристике, представља ситуацију која композите чини веома привлачним за многе индустрије [3].

У аеро индустрији, они су један од примарних материјала у производњи авиона и других летелица због своје чврстоће и отпорности на екстремне температуре. Користе се у компонентама као што су трупови, крила и пропелери [4].

У аутомобилској индустрији се све више користе како би се смањила тежина возила и повећала ефикасност потрошње горива. Налазе се у многим деловима аутомобила као што су делови мотора, браници и каросеријски панели [5].

Ови материјали су нашли своју примену и у грађевинарству због своје чврстоће и отпорности на корозију. Све се више користе у изградњи посебних конструкција као што су куполе, али се користе и приликом изградње мостова, кровова и разних облога и панела [4,5].

Листа примене ових материјала је превише дугачка да би све могло да се наведе у овом раду па ће бити поменуте још само поморска индустрија где своју примену, ови материјали проналазе у изградњи бродова, подморница и других поморских пловила [6]; у електроници и електротехници, где се користе због својих својстава електричне изолације и термичке стабилности [7]; у сектору војске и одбране користе се за лаке и издржљиве компоненте у војним возилима, авионима и морнаричким бродовима [8,9]; у железничкој индустрији користе се за брзе возове због своје чврстоће и способности апсорпције вибрација [10]; и у медицинском сектору, где се користе за протезе и ортопедске уређаје [11]. Важно је напоменути да се употреба композитних материјала константно развија. Ови материјали нуде изузетну прилагодљивост и релативно јефтину обраду са смањеним утицајем на животну средину. Овакве карактеристике обећавају веома светлу будућност производње и примене ових материјала. Из овог разлога не треба да чуди чињеница да је индустрија композитних материјала у 2022. години вредела невероватних 105 милијарди долара, док су предвиђања да ће до 2031. године ова индустрија вредети читавих 216,04 милијарди долара [12].

Један од елемената који се најчешће користи као матрица композитних материјала је бакар. Композити на бази бакра (Cu) су познати по изванредној електричној и топлотној проводљивости [13]. Сам бакар поседује релативно ниску отпорност на хабање и чврстоћу на повишеним температурама што значајно ограничава његову употребу у многим наменама. Захваљујући развоју композитних материјала са основом бакра који имају

добру отпорност на хабање и корозију они постају одлични кандидати за примену када се од материјала захтева отпорност на високим температурама и добра микроструктурна стабилност [13]. Данас захваљујући својој ниској густини, повећаној заморној чврстоћи, високој отпорности на корозију и већој специфичној чврстоћи ови материјали се користе у индустријама као што су аутомобилска, грађевинска, војна, ракетна, електронска, енергетика и др. [14].

Тема ове дисертације у најширем смислу обухвата синтезу и карактеризацију композитних материјала са основом бакра и то ојачаних нано и микро честицама ZrB_2 . Како ови материјали представљају један од најперспективнијих материјала за многе примене, њихово даље проучавање је од кључног значаја. Нека од интересантнијих места где се примењују су у авио индустрији и ракетној техници. Разлог избора композитних материјала на бази бакра са ниским садржајем легирајућих елемената се своди на њихову високу топлотну проводљивост као и могућност да на високим температурама задрже потребна структурна својства. Ови материјали имају довољно добре механичке особине на повишеним температурама да издрже оптерећења којима су изложени. Разлог избора металних борида јесте њихова висока тачка топљења, ниска растворљивост у бакру и њихов незнатни утицај на топлотну проводљивост основног метала. Композитни материјал који је потребно даље истраживати а потенцијално испуњава све услове да би нашао примену у поменутих индустријама јесте $Cu-ZrB_2$. Овакав материјал, где се у бакарну матрицу додају елементи цирконијум (Zr) и бор (B), где они могу формирати ZrB_2 зависно од услова, се показао као изузетно погодан када се захтева одлична топлотна проводљивост, отпорност на хабање и варничење, а овај материјал такође задржава високу чврстоћу на предвиђеним радним температурама [15]. Литература показује да се ове особине могу постићи процесима металургије праха, који решавају проблеме које имају процеси попут ливења а првенствено су везани за микроструктурне параметре.

За синтезу ових материјала у докторској дисертацији, синтеза је извршена управо процесима металургије праха и то, механичким легирањем, хладним пресовањем и синтеровањем, топлим пресовањем и синтеровањем плазмом. Карактеризација елементарних прахова обухватала је коришћење уређаја за гранулометријску, микроструктурну и рендгеноструктурну анализу. Поступак механичког легирања је детаљно испитан и рађен у два различита уређаја приликом различитих услова испитивања. Као кључни параметри који су разматрани, користила су се различита времена млевења, однос масе кугли и праха (BPR – ball to powder ratio), као и величина и однос кугли. Карактеризација прахова и испресака извршена је применом рендгенске дифракционе анализе (XRD) и скенирајуће електронске микроскопије (SEM). Такође су коришћене различите методе за карактеризацију ових материјала и то: индентација (одређивање макро и нано тврдоће), компресија (одређивање чврстоће и модула еластичности), испитивање електричне и топлотне проводљивости и др. Највећи део експеримената урађен је у Лабораторији за материјале, Нуклеарног института „Винча”, института од Националног значаја за Републику Србију, а део експеримената урађен је на Технолошко-металуршком факултету у Београду.

Циљ испитивања композита бакра са одређеним садржајем ZrB_2 у овој дисертацији на почетку био је пре свега утврђивање да ли се металургијом праха може успешно добити материјал који може постати потенцијални кандидат за примену у нуклеарној и ракетној техници. Уз овај главни циљ постављено је још неколико циљева и то:

- Синтеза и карактеризација полазних прахова за добијање композитних материјала са основом бакра ојачаног нано и микро честицама ZrB_2 који ће бити примењив у ракетној и нуклеарној техници;
- Оптимизација процесних параметара механичког легирања и хладног пресовања добијених композитних материјала;
- Оптимизација процесних параметара синтеровања пресованих композитних материјала;
- Анализа и оптимизација микроструктурних карактеристика добијених материјала у циљу добијања жељених физичких и механичких својстава.

Резултати истраживања ове докторске дисертације показали су да се $Cu-ZrB_2$ композити могу успешно добити применом механичког легирања и адекватног одабира технике консолидације. Такође, утврђено је да су обезбеђени услови за *in situ* формирање $Cu-ZrB_2$ током консолидације. Поређењем утицаја различитих параметара механичког легирања као и различитих метода консолидације (хладно пресовање праћено синтеровањем, топло пресовање и синтеровање плазмом), на механичка и физичка својства $Cu-ZrB_2$ композита, добијају се нова знања о односу параметара синтезе и микроструктурне стабилности и финалних механичких својстава. Научни допринос ове докторске дисертације огледа се у идентификацији оптималних параметара добијања $Cu-ZrB_2$ композита, као и анализе добијених резултата што доприноси проширењу знања у области науке о композитним материјалима. Конкретно, показано је како избор параметара механичког легирања (тип уређаја, брзина млевења, однос прах : кугле, величина и однос кугли, време легирања) у комбинацији са техником консолидације утиче на финална својства $Cu-ZrB_2$ композита. Резултати ове докторске дисертације указују на могућност примене једне нове групе композитних материјала са основом бакра за потребе различитих индустрија.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

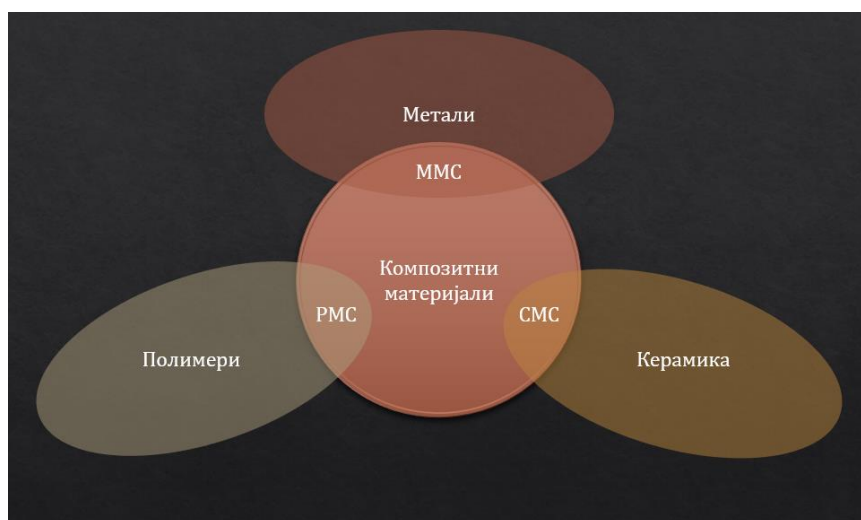
2.1. Композитни материјали

У модерној технологији и свакодневном животу, невезано од физичких особина материјала које користимо, они морају имати одређене механичке особине као што су чврстоћа и модул еластичности, иначе се не би могли користити [16]. Из овог разлога се механичке особине узимају као основна мера употребне вредности материјала. Како напредују наука, технологија и производња, захтеви за развојем нових материјала који могу одговорити захтевима индустрије постају све већи. Овај докторат се бави композитним материјалима који могу да одговоре на ове захтеве тржишта и пронађу своје место у различитим индустријама.

Генерално говорећи, сваки материјал који се састоји из две или више компоненти са различитим својствима и јасно дефинисаним границама између компоненти може се назвати композитним материјалом [17]. Идеја комбиновања неколико компоненти како би се произвео материјал са својствима која нису достижна само са појединачним компонентама је позната човеку већ хиљадама година. Према томе, већина природних материјала који су настали као резултат дуготрајног еволутивног процеса могу се сматрати композитним материјалима [18].

У класичном смислу, композитни материјали који имају инжењерску примену, укључују композите са металном матрицом (ММС – metal matrix composites), композите са полимерном матрицом (РМС – polymer matrix composites) и композите на бази керамике (СМС – ceramic matrix composites) (слика 1.) [18-21].

Поред наведених група, значајно место заузимају и композитни материјали намењени примени у грађевинарству, који се одликују специфичним механичким и експлоатационим својствима, као што су висок однос чврстоће и масе, изражена отпорност на корозију и агресивне средине, као и могућност прилагођавања својстава у зависности од услова примене.



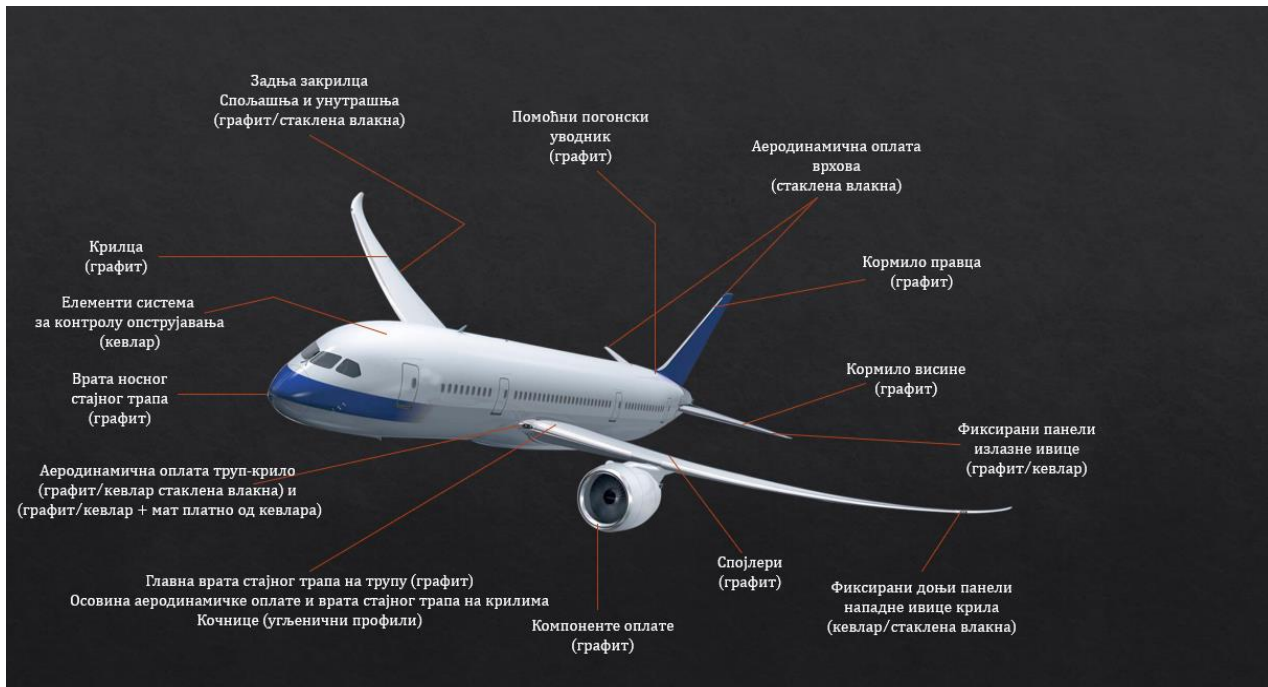
Слика 1. Подела композитних материјала на основу типа матрице.

Обрада композитних материјала и њихова употреба у индустријским применама захтевају интердисциплинарно знање из више различитих наука, као што су физика, хемија, математика, електроника, и кључно наука о материјалима. Ако се дизајн композита може пажљиво осмислити и делови од композитних материјала исправно произвести, технологије производње композитних материјала постаће све лакше и јефтиније, а квалитет добијеног материјала ће само бити на све вишем нивоу [18]. Композитни материјали су уведени у скоро сваку индустрију. У одређеној форми композитни материјали су нашли примену у скоро свакој индустрији. Они проналазе своје место у свим аспектима модерног друштва, али посебно у ситуацијама када се захтева висока чврстоћа и мала тежина, као што је случај у авио индустрији [17].

Данас се нова разматрања дизајна у модерним технологијама потпуно разликују од конвенционалних [22]. На пример, у конвенционалним разматрањима, животни век материјала се предвиђа као број циклуса коришћења у уобичајеном инжењерском процесу производње, док се у модерним технологијама животни век нових материјала – композита за примену код брзих возова, новог дизајна авиона, нових гасних турбина, предвиђа на 10^{10} - 10^{11} циклуса или чак и више [17]. У поређењу са традиционалним инжењерским материјалима, употреба композитних материјала може смањити тежину система и до 20%-30%. Самим тим долази до уштеде енергије и бољих перформанси [17]. Могућност производње у практично било ком облику, омогућава повећану флексибилност и смањен број делова. Могућност избора компоненти и прилагођавања њихових својстава омогућава постизање жељених карактеристика композита. Одговарајућим дизајном ова својства се могу оптимално искористити, што композитне материјале чини веома привлачним за примену у бројним индустријама [17]. У транспортној индустрији, због своје високе чврстоће, способности лаке израде аеродинамичних облика што омогућава ниже трошкове горива, композитни материјали су широко распрострањени. Захваљујући ниским трошковима одржавања и отпорности на корозију смањили су се укупни трошкови и продужио се век трајања многих делова и финалних производа [16,22]. У овој индустрији користе се приликом израде делова аутомобила и камиона, приколица, резервоара, каросерије, возила специјалних намена и приликом израде пропратне опреме [22]. У грађевинарству су нашли своје место због лакоће израде, високе чврстоће, ниских трошкова одржавања, и декоративности. Време изградње је смањено а флексибилност у дизајну је повећана. Композитни материјали имају велики утицај и на поморску индустрију и њихов утицај све више расте [22]. Одсуство корозије, ниски трошкови одржавања и флексибилност дизајна чине их неизоставним. Још један значајан фактор представља могућност производње веома великих конструкционих елемената високе чврстоће у једном комаду. Композитни материјали имају вероватно највећу примену у индустрији спортске опреме, замењујући традиционалне материјале невероватном брзином. Голф палице, штапови за пецање, опрема за скијање, тениски рекети и многи други производи спортске опреме, у данашње време производе се искључиво користећи композитне материјале [22]. У већини случајева ово је довело до побољшања перформанси и повећања безбедности за учеснике.

Аеро и војна индустрија су два подручја одговорна за највећи подстицај развитка и напретка технологије развоја композитних материјала. Услед потребе за чвршћим, јачим и лакшим структурама, композитни материјали су добили шансу да се наметну чешће коришћеним материјалима [17]. Композити имају дужи век трајања и мање трошкове приликом одржавања система. Сам развој нових и побољшање постојећих процеса

производње довело је до даљег смањења трошкова. Употреба ових материјала довела је до смањења броја делова потребних за израду различитих компоненти (слика 2) [17]. За производњу нових војних авиона користе се готово искључиво напредни композитни материјали [23].



Слика 2. Пример примене композитних материјала при изради различитих делова Boeing 757-200 [23].

Употреба композитних материјала ће наставити да расте у будућности, при чему ће се упоредо развијати и области материјала, анализе, дизајна и производње. С обзиром да композитни материјали нуде добру могућност прилагођавања, флексибилост, мање су штетни по околину у односу на друге материјале и имају ниску цену производње, овим материјалима се предвиђа светла будућност [17].

2.2. Композитни материјали са металном матрицом (ММС)

Композитни материјал са металном матрицом је композитни материјал који поседује континуирану металну матрицу и ојачивач који представља најмање неколико процената запремине материјала [24]. Ови материјали први пут су се појавили као засебна технологија у ери када је унапређење перформанси за напредне војне системе представљало примарну мотивацију за развој материјала [25]. Овако гледајући, побољшана доступност и шира комерцијализација резултат су искуства стеченог у целокупном процесу производње и коришћења ових почетних војних апликација. Како име и налаже, код композита са металном матрицом, матрица је дуктилни метал [23]. Ови материјали могу да се користе при вишим радним температурама у поређењу са основним металом. Ојачивач такође може побољшати чврстоћу, отпорност на абразију, отпорност на пузање, топлотну проводљивост и стабилност

димензија. Неке од предности ових материјала у односу на композите са полимерном матрицом укључују више радне температуре, незапаљивост и већу отпорност на деградацију од органских флуида [26]. Имају већи модул еластичности, већу отпорност на повишене температуре, дуктилност и жилавост у односу на композитне материјале са полимерном матрицом [23].

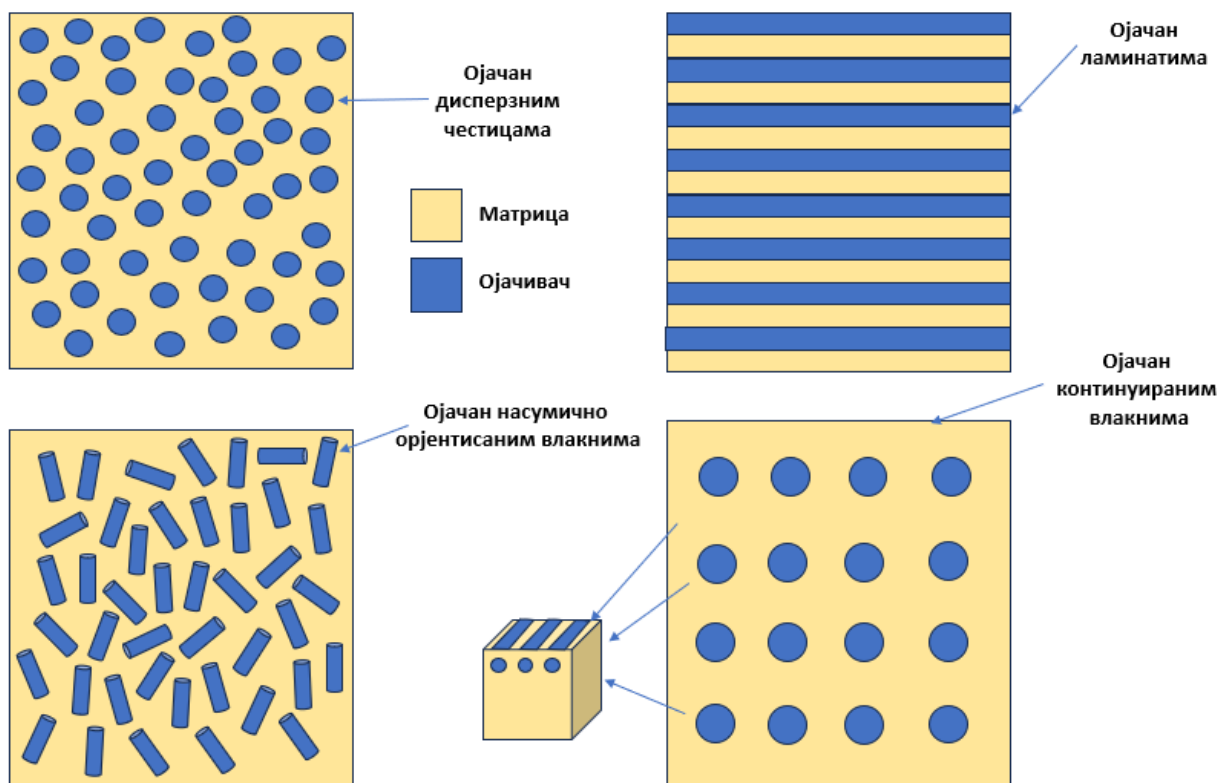
Можемо рећи да композитни материјали са металном основом нуде јединствен баланс физичких и механичких особина [25]. Заједно са металним легурама од којих добијају име, ови материјали обезбеђују топлотну и електричну проводљивост, добру отпорност на агресивне околине, добру отпорност на ударце и ерозију, као и добре особине отпорности на замор и лом. Осим ових карактеристика, композити са металном основом имају и већу тврдоћу и чврстоћу од легура матрице, одличну отпорност на хабање и нижи степен термичког ширења [27]. Њихова подела дата је на слици 3.



Слика 3. Подела композитних материјала са металном матрицом по типу металне матрице.

Иначе, процесирање композита са металном основом укључује бар два корака, и то синтезу (увођење ојачивача у матрицу), након чега следи процес обликовања. Постоји више начина обликовања од којих су неки веома софистицирани [26]. Матрица је потпуно континуална монолитна или фундаментална супстанца која може бити чисти метал или легура [28,29]. Ојачивач у запремини композитног материјала доприноси од неколико процената до око 50% [29]. Ојачавајући елементи могу да се поделе у три групе: дисперзне честице, влакна и ламинати (слика 4). Међу њима, трошкови производње су најнижи код композита са металном матрицом ојачаних дисперзним честицама што их чини привлачним и комерцијално одрживим решењем када је у питању индустријска примена. Важно је истаћи да коначне особине материјала зависе од типа и количине ојачивача [17]. Они се додају у матрицу како би се унапредиле механичке и физичке особине, као што су чврстоћа, тврдоћа, отпорност на хабање и модул еластичности. Са друге стране, коришћење једног ојачивача може повремено да утиче на друге механичке и физичке особине композита, као што су дуктилност, жилавост и проводност. Како би се ово избегло, најчешће се у матрицу додају два ојачивача како би се произвео хибридни композит. По правилу се са смањењем пречника ојачивача повећава чврстоћа, али се често и сама цена повећава [30]. Може се рећи да композити са металном

основом комбинују најбоље особине својих компоненти, попут дуктилности и чврстоће матрице и високог модула еластичности ојачивача. Ове јасне и видљиве особине ових материјала омогућавају им да буду потенцијални кандидати за бројне примене као што су аутомобилска, ваздухопловна, војна индустрија, електронска и многе друге. Процес добијања ове групе композитних материјала може бити у чврстом и течном стању. Процес добијања композитних материјала са металном матрицом у чврстом стању најчешће предстаља процес заснован на металургији праха, у којем се прах матрице и ојачивача мешају и компактирају заједно како би се добио материјал одређеног облика. Микроструктура и коначна својства процесирања у чврстом стању могу се веома лако контролисати и обрадити веома економично у поређењу са синтеровањем течне фазе [17].

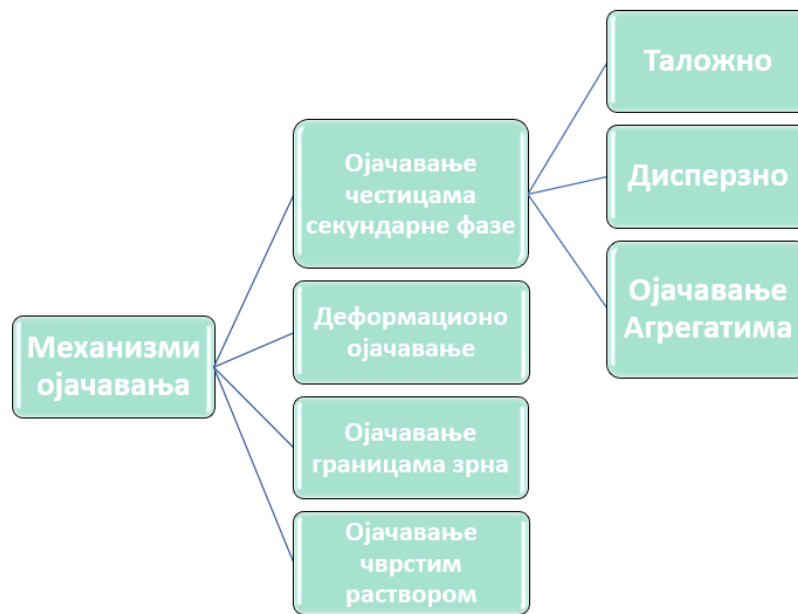


Слика 4. Типови ојачивача код композитних материјала са металном матрицом [31].

Произвођачи аутомобила су недавно почели да користе композитне материјале са металном основом у својим производима [24]. Ваздухопловна индустрија такође користи ове материјале у форми напредних алуминијумских легура са металом матрицом. Ови материјали имају ниске густине и њихова својства је могуће контролисати. Континуална графитна влакна користе се као ојачивачи за носач антене на Hubble телескопу. Овај носач стабилизује положај антене током свемирских маневара. Поред тога, сателити глобалног позиционог система (ГПС) користе силицијум карбид-алуминијум и графит-алуминијум композите са металном основом за електронско паковање и системе за управљање температуром. Ови материјали имају високу топлотну проводљивост, и могуће је ускладити њихове коефицијенте експанзије са другим електронским материјалима који се налазе у ГПС компонентама [31,32].

2.3. Основне карактеристике композитних материјала са основом бакра

Композитни материјали са основом бакра представљају један од најперспективнијих материјала за многе инжењерске намене где су отпорност на високим температурама и добра микроструктурна стабилност неопходни [33,34]. С обзиром да сам бакар има одличну електричну и топлотну проводљивост [35,36], уз добру отпорност на хабање и корозију, а са друге стране, малу тврдоћу и чврстоћу, опредељење за композите овог метала представља логичан корак напред [37]. Одржив развој ових материјала може се базирати на коришћењу керамике као ојачивача [38]. На избор материјала за ојачавање веома утичу њихова механичка својства као што су тврдоћа, предност у трошковима, отпорност на хабање, доступност на тржишту и ватростална природа. У овом тренутку, бакар и његове легуре и композити добијају на популарности због своје високе одрживости, велике проводљивости и добре отпорности на корозију [1]. Међутим, релативно мале вредности отпорности на хабање и чврстоће на високим температурама ограничавају употребу бакра у многим наменама. Развој композита са металном матрицом омогућио је нова средства за производњу високо одрживих композитних материјала са основом бакра [1,39]. За развој било ког материјала смањење производних и оперативних трошкова представљају главне покретаче технологије. Данас бакар и његови композити на бази легура добијају на значају у надолазећем пољу технике и инжењеринга. У последњих неколико година, ови материјали такође имају кључну улогу на пољу производње. Кључни фактори који чине композитне материјале са основом бакра важним су ниска густина, повећана заморна чврстоћа, велика отпорност на корозију и већа специфична чврстоћа [1,40]. Композитни материјали се углавном састоје из ојачивача за које се зна да су углавном једна или више неправилних фаза и непрекидне фазе која се назива матрица у коју се уграђује ојачивач [41]. Материјал се затим карактерише различитим врстама анализе као што су испитивања на затезање, удар, тврдоћу, заједно са термичком анализом као што је XRD (метода рендгенске дифракције) или DTA (диференцијално-термичка анализа) [42]. Композитни материјали са основом бакра интегришу дуктилност метала и тврдоћу керамичких честица што их чини одличним материјалом за напредне системе. Бакар се интензивно користи као матрица због своје врхунске температурне и електричне проводљивости. Супротно томе, са становишта структурне примене, бакар има неодговарајућа механичка својства. Укључивање финих керамичких честица као оксида или карбида у бакар, јача матрицу која повећава чврстоћу и тврдоћу узрокујући мерљиву деградацију електричне проводљивости. Орованов (Orowan) механизам јачања, Хол-Печов (Hall-Petch) однос и Тејлорова (Taylor) радна једначина каљења, неки су од најбољих функционалних алата за објашњење механизма ојачавања ових материјала [43]. Са друге стране, када посматрамо овај проблем са становишта структуре на самом почетку истраживања ојачавања ових легура, фокус је био на повећању густина дислокација. Било је неопходно неколико деценија истраживања како би се дошло до закључка да је смањење величине зрна основног метала подједнако важно као и повећање густина дислокација [44]. С обзиром да данас знамо да механичке карактеристике композитних материјала значајно зависе од дислокација, одређивање њиховог порекла и густине је од кључне важности. Како би дошло до отврдњавања и очвршћавања материјала, механизми ојачавања бакра се базирају на ограничавању кретања дислокација. Најважнији механизми ојачавања се могу сврстати у неколико група: ојачавање чврстим раствором, деформационо ојачавање, ојачавање границама зрна и ојачавање помоћу честица секундарне фазе [45]. Сви механизми ојачавања се могу видети на слици 5.



Слика 5. Механизми ојачавања основе бакра.

2.4. Механизми ојачавања у легурама бакра

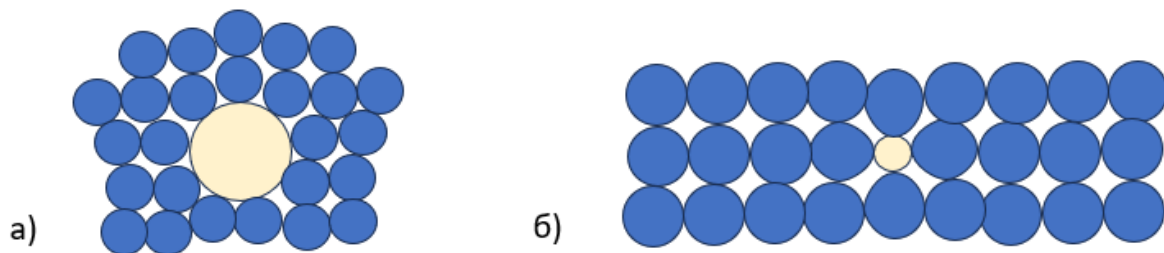
Кључна ствар за разумевање механизма ојачавања јесте веза између механичких својстава материјала и кретања дислокација. Могућност пластичне деформације материјала углавном је одређена способношћу дислокација да се слободно крећу [23]. Суштину процеса ојачавања представља отежавање кретања дислокација јер онда материјал ојачава. Основни механизми ојачавања су:

- Ојачавање честицама секундарне фазе (дисперзно, таложно и ојачавање агрегатима)
- Деформационо ојачавање
- Ојачавање границама зрна
- Ојачавање чврстим раствором

2.4.1. Ојачавање чврстим раствором

Чврсти раствори настају због способности решетке метала да прими у свој састав друге атоме или јоне, где чврсти раствори имају исту грађу решетке као и основни метал, и фино мешање обе атомске врсте је присутно [46,47]. Због постојања узајамног дејства напонског поља које се ствара око атома растворених елемената у чврстом раствору, које може бити затезно (у случају да су атоми мањи од атома основног метала), и притисно (уколико је ситуација обрнута), и еластичног поља дислокација, долази до повећања равнотежне

концентрације растворених атома у околини дислокације у односу на концентрацију ових атома у околном металу. Ово доводи до појаве атмосфера растворених атома око дислокација где оне ометају њено даље кретање. Деформација и ојачавање материјала могу зависити од више различитих параметара. За чврсте растворе у овом смислу можемо рећи да су комплекснији системи од чистих метала из разлога што код њих ови параметри зависе и од реакција дислокација са раствореним атомима. Код чистих метала зависе само од међусобних реакција дислокација и реакција дислокација са границама зрна [48]. Када је у питању сам бакар, његова решетка може примити одређену количину других метала, као што су Ni, Zn, Sn, Mg, и др. Постоје две могућности када су у питању атоми који улазе у кристалну решетку. Прва је да они буду већи од атома бакра, односно да имају већи пречник, као што је случај када се додају Zn и Mn, и у овом случају долази до ширења решетке и ово се јасно може уочити на слици 6а. Друга опција јесте да атоми имају мањи пречник од атома бакра, нпр. Sn и Ni. Атоми ових метала ће довести до скупљања решетке бакра, као што се види на слици 6б. Оно што је важно истаћи јесте да у оба ова случаја, независно да ли долази до ширења или скупљања решетке бакра, доћи ће до повећања отпорности материјала на деформацију, или другим речима, доћи ће до ојачавања материјала у односу на чист бакар [45].



Слика 6. Ојачавање чврстим раствором: а) са већим атомима, б) са мањим атомима [45].

2.4.2. Ојачавање деформацијом

Деформационо ојачавање представља механизам где се металу повећавају тврдоћа и чврстоћа при пластичној деформацији [23]. Главна премиса када је у питању деформационо ојачавање јесте да долази до повећања густине дислокација. Долази до образовања непокретних дислокација усред њихових међусобних реакција и да ове непокретне дислокације даље представљају препреку за кретање других дислокација. До образовања дислокација и њиховог кретања долази усред дејства напона у зони пластичности где настаје клизање у повољно оријентисаним равнима [45]. Даље до интеракције између дислокација, нагомилавања и њиховог укрштања долази са порастом клизања. Поновно клизање је у оваквој структури отежано. Односно, са порастом напона долази до искоришћења све већег броја клизних равни и дислокационих положаја погодних за клизање. Ово даље имплицира да се са даљим повећањем примењеног напона могу активирати клизне равни које захтевају значајно веће вредности критичног напона у односу на иницијално активирани равни, клизање би могло да започне у равнима које захтевају значајно већи напон од првобитно уведеног. Уколико

Где су σ_t – напрезање које је потребно применити за савладавање трења решетке и изазивање клизања у унутрашњости зрна, док је σ_{gz} напрезање потребно да се савлада отпор границе зрна и клизање пренесе из једног у друго зрно.

Једначина (1) показује зависност границе попуштања од величине зрна.

Физички механизам овог система појачања заснива се на акумулацији дислокација на границама зрна, где долази до њиховог „заустављања“ и повећања локалних напрезања неопходних за наставак пластичне деформације у суседном зрну.

У композитима са металном матрицом, ојачавање границама зрна има посебан значај услед формирања финозрнасте микроструктуре током механичког легирања и брзих поступака консолидације. Током механичког легирања долази до интензивне пластичне деформације, уситњавања зрна и акумулације дефеката у структури, што омогућава формирање великог броја граница зрна. Накнадна консолидација при релативно кратким временима и повишеним притисцима омогућава задржавање финозрнасте структуре и ограничава раст зрна, чиме се додатно појачава ефекат овог механизма. У комбинацији са дисперзним ојачавањем честицама ZrB_2 , ојачавање границама зрна значајно доприноси повећању механичких особина добијених композитних материјала.

2.4.4. Ојачавање честицама секундарне фазе

Постоји више начина за ојачавање бакарне основе честицама секундарне фазе и они ће бити детаљно објашњени у овом раду. Прво ће бити објашњено таложно ојачавање, затим дисперзно ојачавање и коначно ојачавање помоћу агрегата. Код последњег механизма је вредно помена да честице ојачивача могу бити величине и до неколико десетина микрона. Овде постоји више фактора који имају велики утицај на степен ојачавања укључујући величину, расподелу, облик и удео самих честица секундарне фазе у металној матрици. Иако се дешава да су честице секундарне фазе чвршће/тврђе од матрице, битно је истаћи да на ефекат ојачавања имају утицај само оне честице које граде јаку везу са матрицом [45].

2.4.4.1. Таложно ојачавање

Таложно ојачавање металне матрице представља процес таложења друге фазе из пресићеног чврстог раствора. Овде је талог на одређеној температури у стабилној или метастабилној равнотежи са матрицом [52]. Главни утицај на ефекте ојачавања имају врсте талога. Када бисмо упоредили чист бакар и таложно ојачане легуре бакра увидели бисмо да таложно ојачане легуре имају значајно боља механичка својства без да су изгубиле на проводним карактеристикама. Постоје две методе за добијање таложно ојачаних легура бакра, и то растварајуће жарење и старење. Уколико се користи растварајуће жарење неопходно је да легура бакра буде изложена довољно високим температурама, како би дошло до максималног растварања атома легирајућих елемената у матрици. Након тога поступком брзог хлађења формира се пресићени раствор. Захваљујући поступку брзог хлађења долази до издвајања

Гиније–Престонових зона (Guinier–Preston zones) скраћено ГП зона, односно области где се растворени атоми легирајућих елемената групишу односно сегрегирају. Усред издвајања ГП зона, долази до стварања локалног напрезања и самим тим и до повећања тврдоће матрице [53]. Овде се јавља кохерентност решетке металне матрице и ГП зона, што омогућава дислокацијама клизање кроз честице секундарне фазе без промене правца клизања. Након тога следи поступак старења легуре, који се одвија на температури испод солвус линије, при чему долази до таложења финих честица секундарне фазе равномерно распоређених унутар матрице. Током процеса старења смањује се растворљивост легирајућих елемената у матрици, што доводи до издвајања ситних честица које представљају ефикасне баријере за кретање дислокација. У почетним фазама дислокације могу да секу ситне честице, док са порастом величине честица долази до њиховог заобилажења (Orowan механизам), што доводи до повећања отпора пластичној деформацији. На вишим температурама, услед повећања растворљивости легирајућих елемената, честице се могу поново делимично растворити у матрици, што доводи до смањења ефекта таложног ојачавања. Постоји више фактора, као што је већ напоменуто који видно побољшавају механизам таложног ојачавања, и то расподела честица, њихов облик и величина као и њихов запремински удео. Финоћа честица као и равномерност њихове расподеле је директно пропорционална са порастом тврдоће легуре, самим тим легура бакра која показује највишу чврстоћу има најфиније честице талога. Начин на који fine тврде честице повећавају чврстоћу у директној је корелацији са чињеницом да оне деле дислокације, при чему долази до стварања мреже дислокација чиме се повећава напрезање матрице [45,52,53]. Оваква матрица је отпорнија на лом. Добра проводност се обезбеђује издвајањем талога, из разлога што долази до смањења количине растворених атома легирајућих елемената у матрици. Захваљујући униформној расподели финих честица талога, таложно ојачане легуре бакра поседују високу чврстоћу. Уколико би се ове легуре дуже излагале вишим температурама ($\sim 0,3-0,5T_t$), дошло би до смањења механичких и проводних својстава. Разлог за то представља издвајање некохерентних грубих честица талога. Број таложно ојачаних легура које данас налазе примену у разним гранама индустрије није занемарљив [54].

2.4.4.2. Дисперзно ојачавање

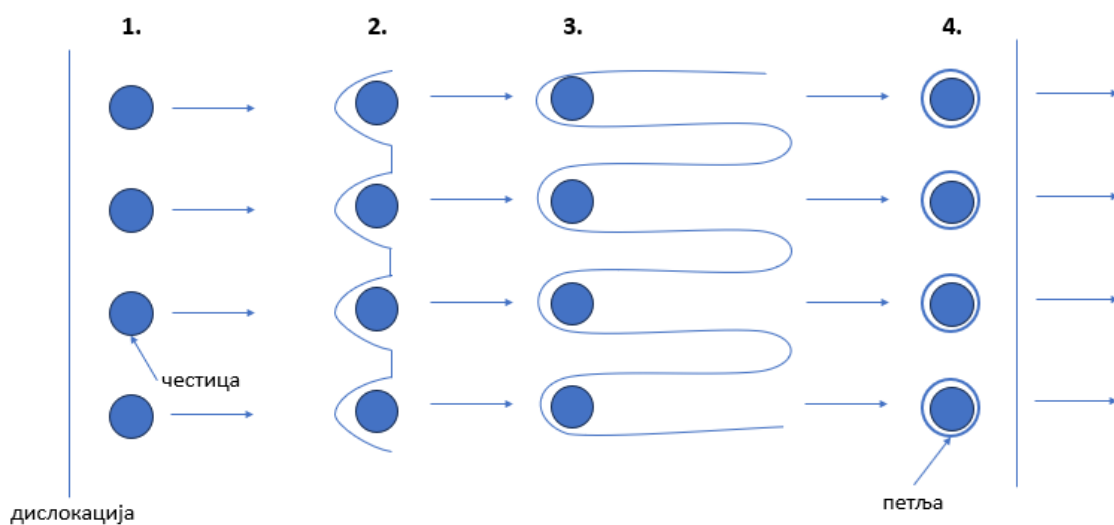
Уколико се у металну основу уведе друга фаза добијају се дисперзно ојачане легуре, код којих је садржај диспергованих честица најчешће низак (до 5 vol.%). У највећем броју случајева настају металургијом праха или поступцима као што су нитрирање, карбонизација или унутрашња оксидација, и представљају дисперговане некохерентне честице као што су карбиди, нитриди, оксиди, и сл. [55]. Важно је истаћи да је секундарна фаза која се додаје у металну матрицу у њој нерастворна, а услов ове међусобне нерастворљивости је важан из више разлога [50,52,55]. Прво обезбеђује добру расподелу дисперзоида а она се не мења ни са порастом температуре. Битно је да не дође до формирања агломерације честица дисперзоида у матрици а услове за то обезбеђује међусобна нерастворљивост, и коначно се обезбеђују услови да не дође до дифузије материјала са једне честце дисперзоида на другу, односно да она изостане.

Ове легуре бакра се могу користити на значајно вишим температурама у односу на раније поменуте таложно ојачане легуре (приближно T_t). Ово је последица финијих и боље

распоређених дисперзоида у односу на честице талоба, који на повишеним температурама спречавају појаву омекшавања матрице бакра и рекристализације.

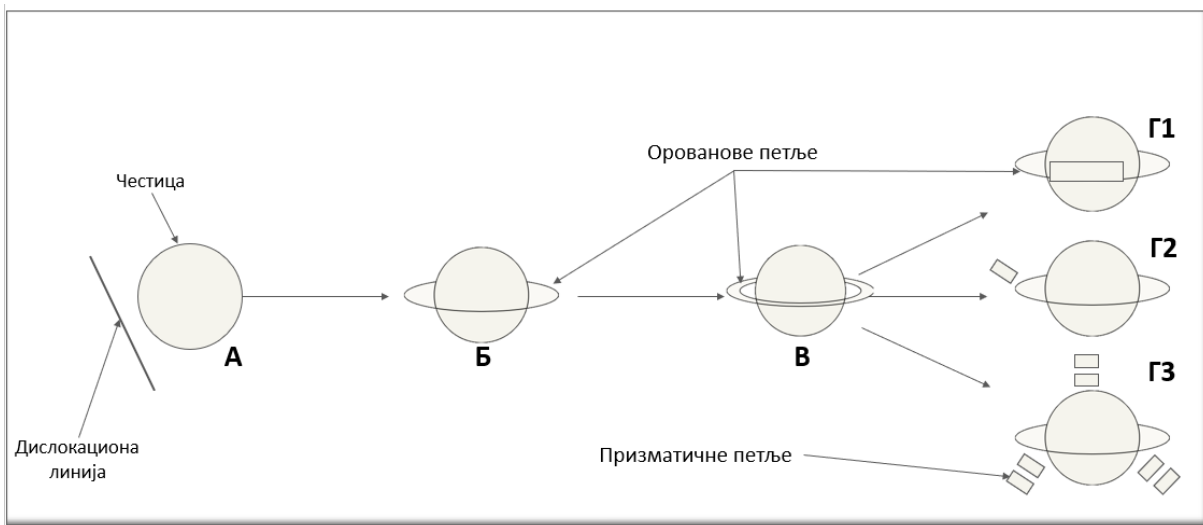
Све креће од интеракције дислокација и финих диспергованих честица у металној матрици. Пошто постоји поље напрезања које је проузроковано неслагањем решетки матрице и честица у ком се налазе дисперзоиди, дислокацијама је потребно додатно напрезање како би савладале баријеру и обишле честицу [56,57]. За ове системе је карактеристично да се дислокације смештају између честица. Даље, савијање дислокација ће се повећавати са смањењем растојања диспергованих честица, односно биће неопходно веће напрезање. Два појма се истичу, и то, мера дисперзног ојачавања, која представља оно спољашње напрезање при којем се изазива почетна реакција односно достиже граница попуштања, и мера деформационог ојачавања, која омогућава да се деформација настави [57]. Величина спољног напрезања зависи од мноштва фактора, а најважнији су дисперзија, врста, чврстоћа и облик честице. Под врстом се подразумева природа граничне површине и структура честица, под дисперзијом, запремински удео, средњи пречник и средњи растојање између честица. Са друге стране сама ефикасност дисперзног ојачавања зависиће од расподеле, величине, тврдоће и облика дисперзоида у металној матрици.

На слици 8 је приказан Орован-ов механизам (Orowan) кретања дислокација заобилажењем препрека који је заступљен код дисперзног ојачавања, јер овде долази до дисперзне реакције. Под дејством силе долази до савијања дислокационе линије између честица. Дислокациона линија се креће у правцу стрелице. Затим делови дислокационе линије постају извори дислокација (Франк-Ридов извор дислокација), а долази и до поништавања суседних крајева дислокација, услед њихових супротних знакова, чиме дислокациона линија обилази честице. Долази до формирања дислокационих петљи око честица. Ове дислокационе петље се називају Орованове петље [45]. Стварање призматичних петљи такође може бити начин одвијања почетне дисперзне реакције под одређеним специјалним условима, међутим, теорија која је објашњена у овом раду (теорија дисперзног ојачавања) базира се на стварању Орованових петљи.



Слика 8. Орованов механизам обилажења чврстих честица [45].

Почетна као и даље реакције дислокације и дисперзне честице дате су на слици 9. Као што се може видети, стање пре реакције дислокације са честицом означено је са А, почетна реакција је означена са Б, док су са В и Г означене даље реакције [14]. Долази до повећања концентрације напрезања као последица формирања све већег броја Орованових петљи око честица, што се одвија захваљујући кретању дислокација. Када систем постане нестабилан, односно када број Орованових петљи достигне неку критичну вредност, систем ће тежити да пређе у стабилније стање. Други стадијум који се тада јавља се може даље кретати у више правца (Г1, Г2 и Г3) и то у зависности од неколико фактора (енергија грешке у редоследу и чврстоћа честица).



Слика 9. Реакција дисперзоидне честице и дислокације по Оровановом механизму [45].

Циљ дисперзног ојачавања јесте добијање легуре која на високим температурама задржава високу чврстоћу а на собној температури задржава многа механичка својства након излагања високим температурама. Оваквav спектар карактеристика није могуће добити ни код таложно ојачаних легура бакра ни код легура ојачаних чврстим раствором [45].

2.4.4.3. Ојачавање помоћу агрегата (крупнијих честица)

За разлику од дисперзно ојачаних легура бакра у овом поглављу ће бити речи само о материјалима који садрже честице које су веће од 10^{-8} m, и наравно њиховим механизмима ојачавања. Уколико су овакве честице присутне, пластична деформација материјала биће отежана из разлога што оне имају значајно већу тврдоћу у односу на металну основу. Са повећањем садржаја ових честица, чврстоћа композита у целини се повећава. Ове честице такође имају и улогу носиоца оптерећења [45].

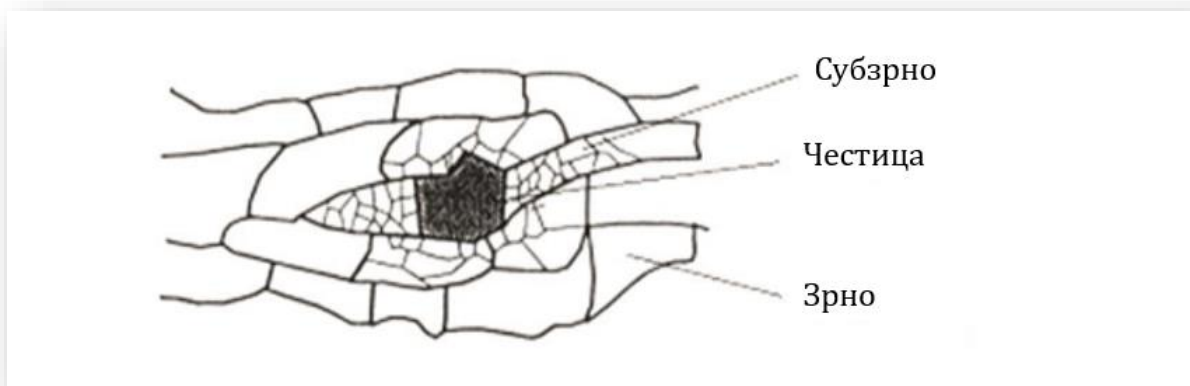
Најчешћи случај јесте да ове честице буду неправилног облика, међутим могу бити и сферног и призматичног облика. Како је већ напоменуто у претходна два поглавља, јер исто

важи и за претходне механизме ојачавања, чврстоћа композита и овде зависи од истих фактора (расподела честица у основи, међучестично растојање, пречник честица и запремински удео у металној матрици). Да ли ће доминирати својства основе директно зависи од запреминског удела ојачивача, уколико је он мали, доминираће својства основе и обрнуто [58].

Иако по правилу на макроскопском нивоу ова група композита не мора да буде хомогена, они најчешће показују изотропне особине. Уколико дође до накупљања кластера (накупина ојачивача) или до нехомогене расподеле, у току добијања, ово може бити незанемарљив проблем. И даље се механизми ојачавања ових композитних материјала интензивно истражују [54]. Постоје два основна типа ојачавања која су позната и то директно и индиректно. Ова подела је дата на основу утицаја честица секундарних фаза на механичка својства. Услед преноса напрезања са основе на честице ојачавајуће фазе јавља се директно ојачавање, а под утицајем ојачивача на микроструктуру основе или на начине деформације јавља се индиректно ојачавање [59].

Познато је да присуство честица ојачивача повећава вредности границе течења и ове вредности су веће код композитних материјала у односу на основу. Разлог овога је што независно од величине и запреминског удела ових честица, оне доводе до ојачавања основе. Неопходно је истаћи да су величине напрезања неопходне за достизање границе течења у основи различите код композита у монолитних легура [45].

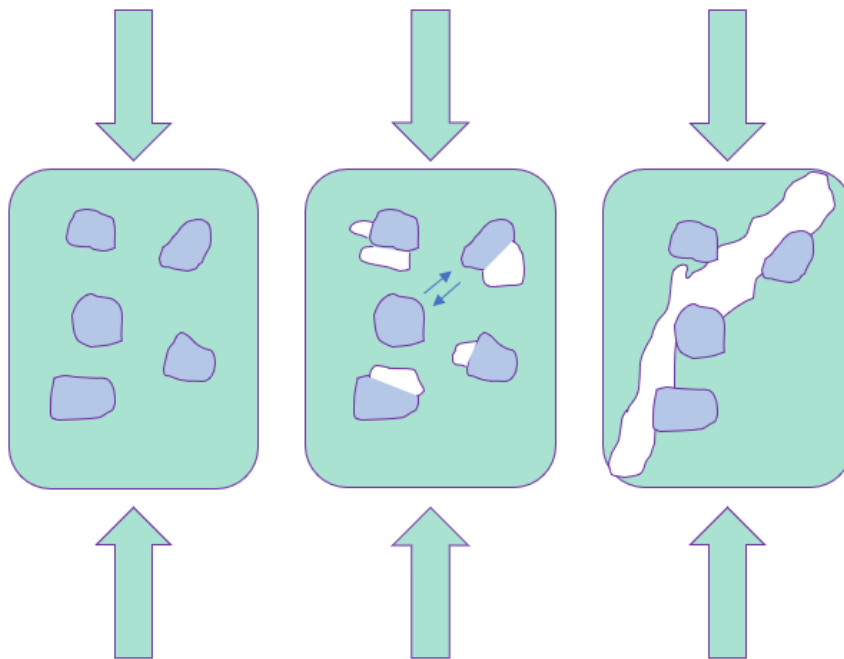
На слици 10 може се видети како услед присуства честица у структури долази до смањења величине зрна јер долази до образовања већег броја субзрна. Услед преуређења дислокација унутар зрна која окружују честицу, долази до стварања субзрна, чија је одлика висока густина дислокација. Покретачка сила за процес преуређења дислокација је енергија деформисане основе на међуповршини. А сам процес преуређења представља процес опорављања. Уколико су честице ојачавајуће фазе ситније, ови ефекти су израженији [59].



Слика 10. Схематски приказ стварања субзрна око честице ојачивача [45].

Треба истаћи важност степена везивања ојачивач/основа код ових композита, због његовог утицаја на преломну чврстоћу и друге механичке особине [45,58,60]. Као што је на

слици 11 приказано прелом до ког долази код ових материјала може настати или као последица декохезије међуповршине или пуцања честице. Процес акумулације оштећења се убрзава услед настајања шупљина јер оне смањују капацитет носећег оптерећења ојачивача. Када се достигне критични услов за раст прелине, она се шири или кроз основу или кроз међуповршину или кроз честицу ојачавајуће фазе, при чему долази до прелома композитног материјала [60]. Знајући ово долазимо до закључка да механизам лома зависи од за њега веома значајних параметара, чврстоће честица и/или чврстоће међуповршине, јер је неопходно достићи одређено критично напрезање за декохезију међуповршине или лом честица како је у претходном пасусу и наведено.



Слика 11. Схематски приказ развоја и коалесценције микрошупљина на граници честица/основа при компресионом испитивању композита [45].

2.5. Технике добијања композитних материјала са основом бакра

Постоји више различитих техника за синтезу ових композитних материјала: брзо очвршћавање, распршивање, електродепоновање, кондензација инертним гасом, кристализација аморфне фазе, хемијска прерада и др. [45]. Постоје и друге важне технике, од којих је једна и механичко легирање [61]. Ову технику је могуће комбиновати са другим техникама металургије праха при чему се добијају одлични резултати у производњи композитних материјала са основом бакра. Механичко легирање се истиче као једноставна, али ефикасна метода за синтезу композита са металном основом. За његову примену потребна је релативно јефтина опрема, доступна на лабораторијском нивоу, чинећи га приступачним и применљивим на прахове различитог састава са хомогеном и ситном структуром.

Ова метода металургије праха у поређењу са другим методама за синтезу композита са металном основом, поседује неколико предности, као што су равномернија расподела честица ојачивача, финији облик честице праха, које обезбеђују одлична механичка и физичка својства материјала [45].

2.5.1. Металургија праха

Када је у питању развој производње и проналажење нових начина за примену различитих материјала, металургија праха (PM – скраћено од енглеског облика – powder/metallurgy) и даље пружа нове и иновативне могућности чак и после више од 50 година интензивног развоја, како научног тако и техничког и индустријског [52]. Из овог разлога неопходно је стално имати одговоре на наизглед једноставна питања као што су: шта је металургија праха, које су предности коришћења различитих поступака металургије праха, који су материјали који се могу добити металургијом праха, као и шта нам доноси будућност када је у питању даљи развој ове области.

Како се наука развија тако се и одговори на ова питања мењају и продубљују новим сазнањима. Металургија праха се дефинише као уметност и наука производње металних прахова и израде полупроизвода и готових предмета од мешаних или легираних прахова са или без додавања неметалних компоненти [62]. Треба напоменути да неvezано за напредак који је све присутан, суштина процеса металургије праха остаје иста и заснива се на процесима добијања прахова, обликовања (компактирање), синтеровања, и наравно уобичајеним накнадним операцијама [52].

Процес металургије праха се разликује од стандардних поступака топљења и ливења који се користе за добијање већине метала и легура, као што су челик или алуминијум [52]. Код процеса металургије праха се до производа долази консолидацијом прахова, при чему се добијени материјал термички третира у пећи испод температуре топљења (процес синтеровања). На овај начин се добијају материјали који имају одређени проценат порозности или достижу теоријску густину [63]. Из овога следи, како ће у даљем раду бити и представљено, да карактеристике полазног праха као и параметри главних процеса пресовања и синтеровања играју кључну улогу у поступку добијања производа металургијом праха [52,63].

Производња делова помоћу PM обухвата мешање елементарних или легираних прахова са адитивима и мазивима, сабијање смеше у одговарајућем калупу и загревање насталих зелених компакта у пећи са контролисаном атмосфером како би се честице металуршки повезале [62]. Настали делови су чврста тела материјала са довољном чврстоћом и густином за употребу у разним областима. Веома порозни делови, прецизно направљене компоненте високих перформанси и композитни материјали могу се произвести путем металургије праха [62,63]. PM нуди флексибилност у саставу, смањењу сегрегације и могућност производње микроструктура са различитим физичким и механичким својствима. PM такође има предности у односу на металургију ингота у погледу квалитета, трошкова, прецизности и продуктивности. Коришћењем металургије праха омогућена је масовна производња делова у

коначном облику, аутоматизацијом процеса се постиже велика продуктивност, а све уз мале губитке материјала [64].

Интересантно је напоменути да се металургија праха назива и изгубљена уметност [64]. Разлог за овај надимак јесте чињеница да се за разлику од других начина производње металних делова, металургија праха јавља у раној историји цивилизације (стари Египат, 3000 год. п.н.е.) и практично бива заборављена до 18. века. Од тада па до данас, десило се више важних пробоја у процесу металургије праха од којих је један и производња композитних материјала који су се користили за израду контакта, електрода, контра тегова и контејнера нуклеарног отпада. Заправо први регистровани покушај да се произведу композитни материјали догодио се 1900. године од стране Viertel и Egly [64].

Данас је РМ израсла у једну од најсвестранијих и најфлексибилнијих технологија обликовања метала са способношћу обраде широког спектра материјала укључујући конвенционалне легуре, керамике и композите које је тешко обрадити конвенционалним методама. Штавише, fine микроструктуре, одсуство сегрегације, могућност нових микроструктура укључујући кристалне, нанокристалне, аморфне, као и метастабилне структуре могу се додати предностима РМ. Металургија праха се може користити за обраду свих класа материјала, укључујући керамику и полимере [65]. РМ такође помаже у постизању високих стопа производње, прецизног обликовања са малим толеранцијама. Помоћу металургије праха могу се на економичан начин добити како једноставни тако и сложени облици.

Растућа важност ове методе у савременој производњи може огледа се у чињеници да се све већи број РМ делова користи у аутомобилима, кућним апаратима, канцеларијској опреми поред индустријског и ваздухопловног сектора [62,63,65].

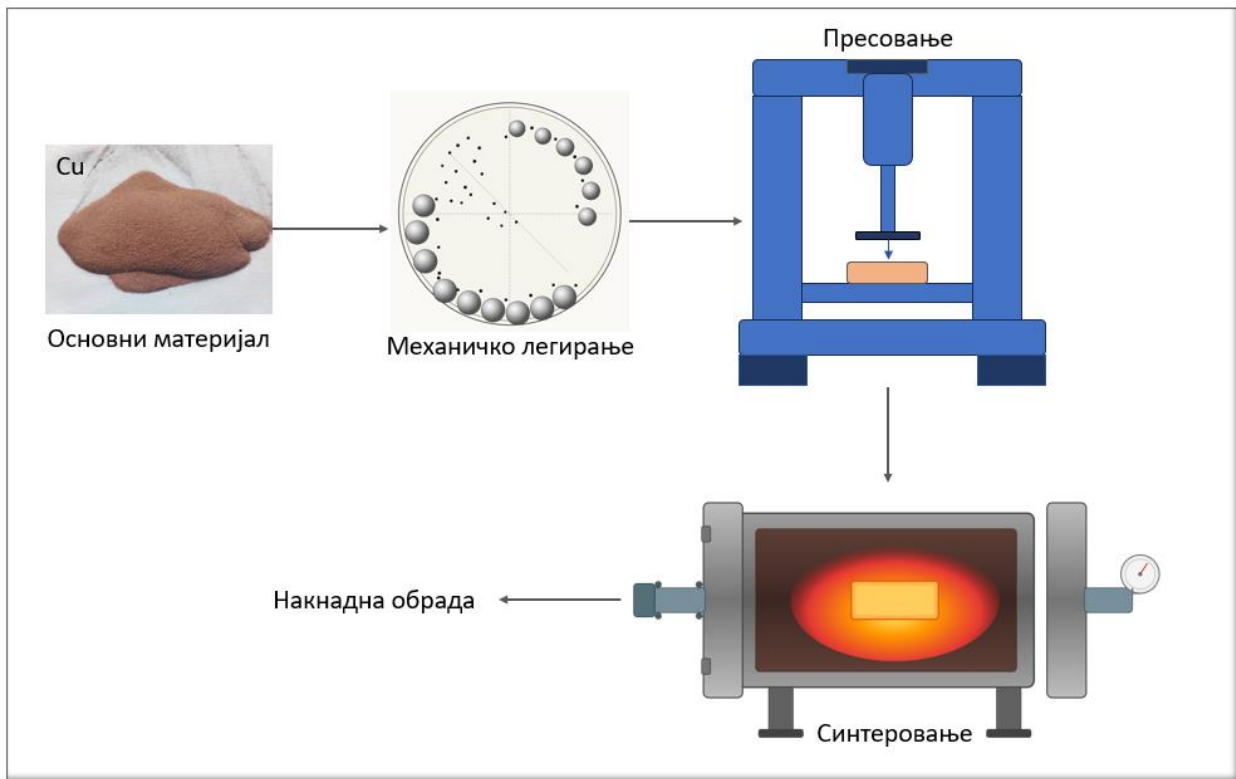
Могући утицаји и зависности између технолошких параметара и својстава синтерованог производа представљени су на слици 12. Важно је напоменути да су параметри процеса пресовања (притисак, начин пресовања - једноосно, двоосно, изостатичко), параметри синтеровања (температура, време, атмосфера, начин, директан, индиректан, у присуству течне фазе, синтеровање под притиском) о којима ће бити више речи у даљем тексту, уско повезани са хемијским саставом полазног материјала (прах) [52]. Са слике 12. се може видети да ће крајња својства синтерованог производа зависити од комплексних утицаја различитих физичко-хемијских карактеристика и параметара [52,65].



Слика 12. Услови производње и својства производа добијених поступцима металургије праха.

Металургија праха, која је данас препозната као један од најважнијих процеса производње за израду више индустријских производа, датира још од давних времена [62,64]. Значај РМ као процеса производње постао је очигледан још у 19. веку када су произведени прахови волфрама ојачани са торијумом за употребу у филаментима електричних лампи [64,65]. Развој волфрам-карбидних алата био је још једна важна прекретница у развоју модерне индустрије металургије праха. Након тога, у употребу су ушли делови од гвожђа и обојених метала, композити као и легуре ојачане дисперзијом произведене овом методом. Поред готових производа, РМ се такође користи у бројним применама у савременој технологији. Важни примери у овој категорији укључују употребу металних прахова у штампи, у производњи катализатора за хемијску и прехранбену индустрију. Неколико важних иновација које су се догодиле у синтези материјала, обради материјала и завршној обради у последњих неколико деценија додатно су прошириле обим РМ као једне од најважнијих техника не само за многе комерцијалне већ и за неколико напредних примена у ваздухопловству, нуклеарним и одбрамбеним компонентама, при чему тржишна вредност производа металургије праха прелази 3,7 милијарди долара годишње [66]. Уколико бисмо желели да дамо тачну дефиницију металургије праха рекли бисмо да је то технологија добијања праха и готових делова загревањем претходно компактираног праха тек испод температуре топљења (већина метала се синтерује на 70–80 % њихове тачке топљења, неки ватростални метали до 90%) [66,67]. Металургија праха је дакле процес у којем се чврсти метал, легура или керамика у облику честица максималног пречника 150 μm претвара у инжењерску компоненту унапред одређеног облика и својстава, што омогућава њену употребу у већини случајева без даље обраде [64-67].

Са слике 13 могу се видети основни процеси металургије праха, који су коришћени и у експерименталном делу ове дисертације.



Слика 13. Основни процеси металургије праха.

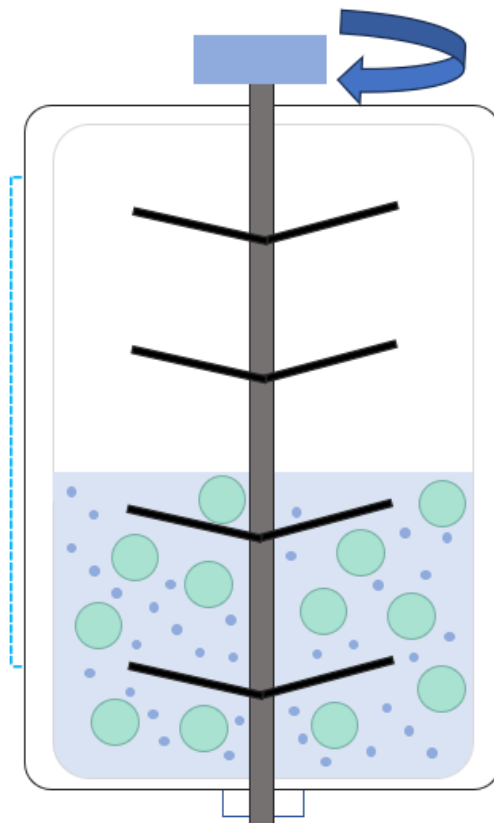
2.5.1.1. Механичко легирање

Механичко легирање (МЛ) је општи термин који се користи за означавање обраде металних прахова у високоенергетским млиновима при чему долази до непрекидног заваривања и ломљења честица металних и неметалних прахова [45,68,69]. МЛ је дакле општи појам који се користи за означавање обраде металних прахова у високоенергетским млиновима са куглама [69,70]. Међутим, у зависности од стања почетне смеше прахова и укључених корака обраде, у литератури су коришћени различити термини, при чему су најчешће коришћени механичко легирање (МЛ) и механичко млевање (ММ). Механичко легирање описује процес када се смеша прахова (различитих метала или легура) процесира заједно. Тако, ако се прахови чистих метала А и Б мељу заједно како би се синтетисала легура, процес се назива механичко легирање. У овом процесу укључен је пренос материјала како би се добила хомогена легура.

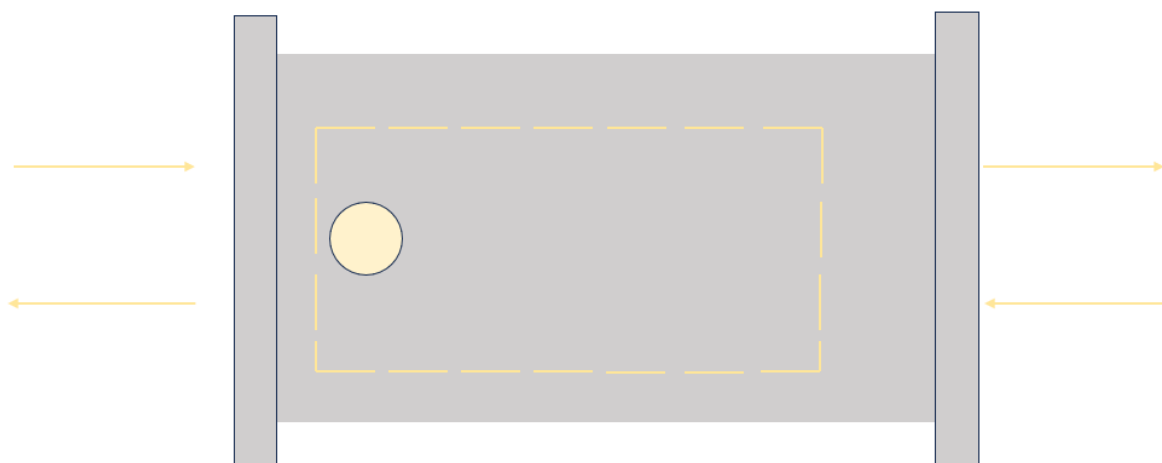
Када се прахови једноличног (често стехиометријског) састава, као што су чисти метали, интерметали или пре-легирани прахови, мељу у високоенергетском млину са куглама, и када пренос материјала није потребан за хомогенизацију, процес се назива механичко млевање (ММ) [71]. Треба напоменути да када се обрађује смеша два интерметала и затим долази до легирања, овај процес ће бити назван МЛ јер је укључен пренос материјала [69].

Садашња популарност у овој области може се пратити до оригиналне синтезе никл-базних суперлегура ојачаних дисперзијом оксида од стране Џона Бенцамина 1966. године у истраживачкој лабораторији Paul D. Merica у International Nickel Co. (INCO лабораторија) [45,69,72-74]. 1988. године долази до појаве формирања нанометарске кристалне структуре поступком механичког легирања иако су Џ. Томпсон (J. Thompson) и К. Политис (C. Politis) први пут поменули синтезу нанокомпозитних материјала овом техником годину дана раније [52,75]. У поређењу са другим техникама као што су процеси очвршћавања, механичко легирање је једноставна техника са јединственим предностима. На пример, веома је лако добити наноструктуре у већини случајева, висок садржај ојачања може се увести у композит, а консолидовање млевеног праха до максималне густине је релативно лако [76]. Као што је и очекивано, током година, све до данас, дошло је до развоја процеса механичког легирања и данас се овом техником металургије праха могу добити различити прахови легура као што су квази кристали, нано-интерметална једињења, аморфне фазе и др. Сам поступак механичког легирања могуће је вршити у различитим млиновима и то:

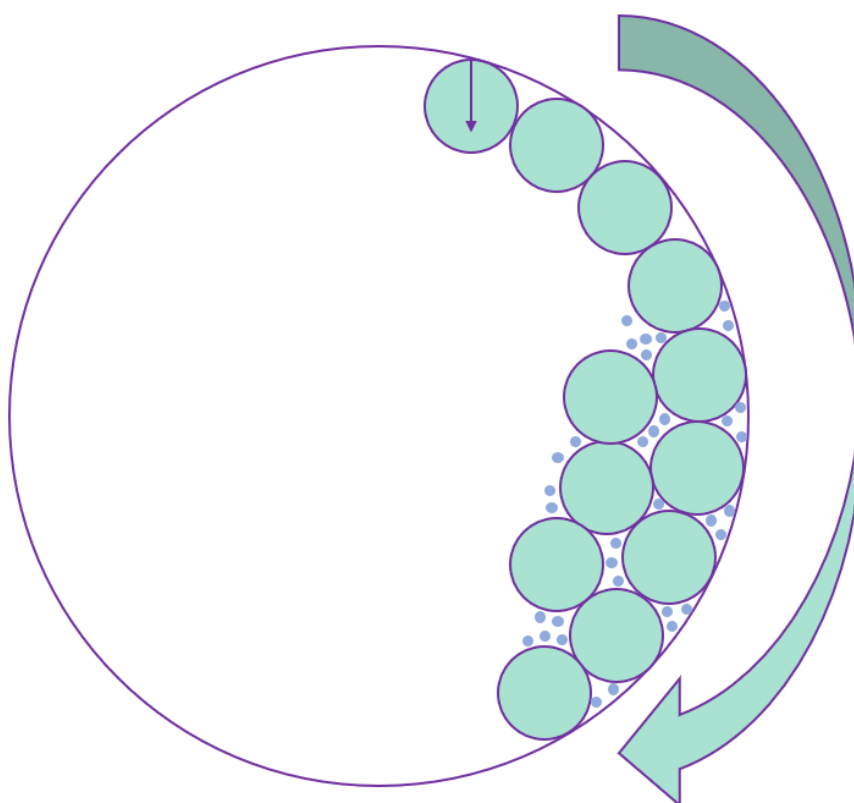
1. Млиновима са мешалицама (атриторима, слика 14)
2. Вибрационим млиновима (слика 15)
3. Конвенционалним млиновима са куглама (турбула млин, слика 16)



Слика 14. Схематски приказ процеса механичког легирања у атритор млину [52,66].



Слика 15. Схематски приказ процеса механичког легирања у вибрационом млину [52,66].



Слика 16. Схематски приказ процеса механичког легирања у хоризонталном млину са куглама [52,66].

Као показни пример појашњења овог процеса можемо узети Атритор млин (Слика 14.). Овде се поступак механичког легирања [45,52,68] полазне смеше прахова уз помоћ челичних кугли (у одређеном предефинисаном односу у односу на смешу прахова) врши у непокретној

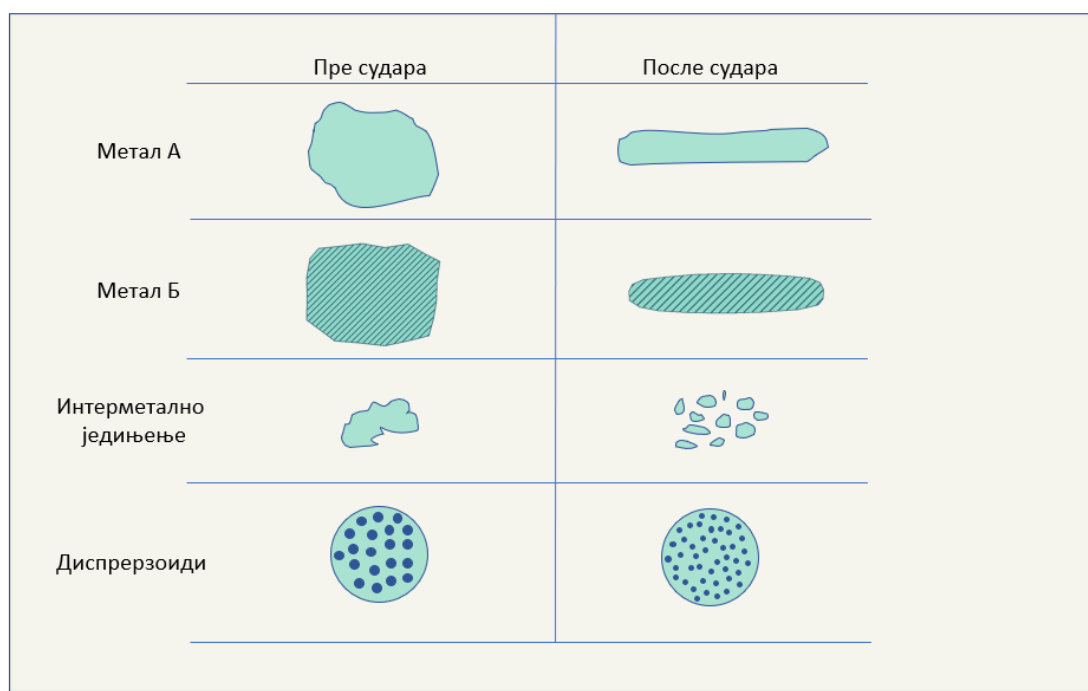
вертикалној цилиндричној посуди. Уколико прахови захтевају инертну атмосферу (као што је то случај са праховима коришћеним у овој докторској дисертацији) унутрашност посуде се мора испунити одговарајућим гасом. Најчешће се користи Аргон. Претходно је неопходно посуду херметички затворити. Зидове посуде је неопходно константно хладити сталним протоком воде. Прахови се мешају вертикалном осовином која има неколико хоризонталних наставка [52]. До комплексног кретања материјала са куглама као и до млевења долази захваљујући дејству ударних и смицајних сила приликом обртања осовине [77].

Као што је напоменуто процес млевења се одвија у високоенергетском млину са куглама, при чему долази до формирања велике силе која делује на прахове, и доводи до деформације, лома и хладног заваривања честица [69]. Добијене наночестице имају висок однос површине и запремине, што побољшава механичка и термичка својства материјала. Процес механичког легирања резултује смањењем величине честица, усавршавањем микро структуре и формирањем метастабилних фаза које се не могу произвести конвенционалним методама обраде. Основни аспекти процеса механичког легирања укључују физику млевења, механизме деформације праха и утицај параметара млевења на микро структуру и својства млевених прахова [69,78]. Физика млевења у овом процесу подразумева судар кугли и прахова у високоенергетском млину. Током млевења, кинетичка енергија кугли се преноси на прахове, што резултује деформацијом, фрагментацијом и заваривањем честица праха. Деформација и фрагментација праха се јављају због високог механичког напрезања које се примењује на прахове током судара са куглама [79]. Заваривање прахова се јавља због локалног загревања прахова узрокованог високим уносом енергије. Механизми деформације праха у процесу механичког легирања могу се поделити у неколико фаза. Током почетне фазе млевења, прахови се деформишу због еластичне деформације узроковане сударом са куглама. У другој фази, прахови подлежу пластичној деформацији, што резултује формирањем дислокација и побољшањем микро структуре. У финалној фази, прахови подлежу фрагментацији и заваривању, што доводи до формирања нових фаза и смањења величине честица [69].

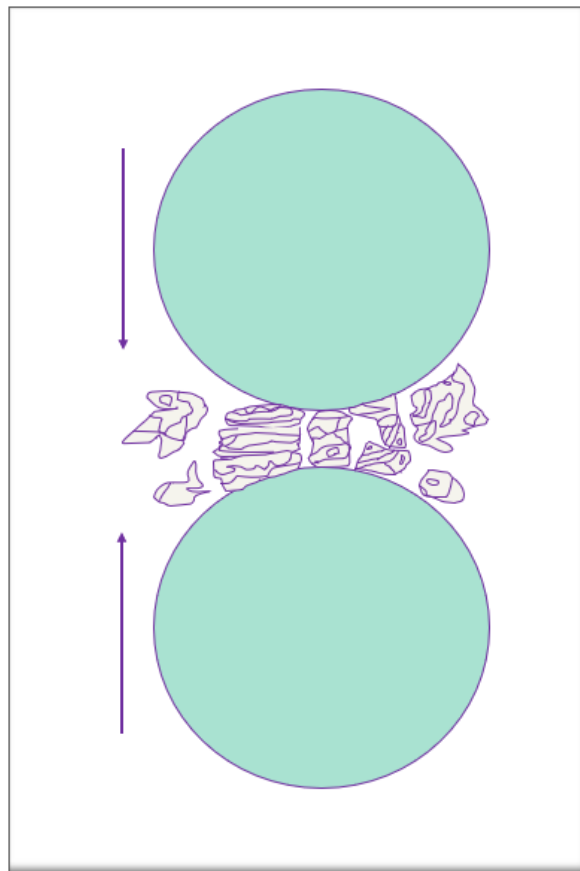
Потребно је напоменути да је процес механичког легирања комплексан и сложен и да је неопходно контролисати променљиве услове процеса (параметре процеса) како би се добила жељена микроструктура [80]. Ови параметри често поседују зависност и захтева се пажња при њиховом одабору. Неки од најважнијих параметара процеса механичког легирања који утичу на крајњи производ су врста млина, посуда за млевење, брзина млевења, однос кугла-прах, време млевења, карактеристике полазних прахова, заштитна атмосфера, средство за контролу процеса и температура [45,78,79]. Сви ови параметри не могу бити сасвим независни [76]. На пример, оптимално време млевења (биће објашњено детаљније у даљем тексту) зависи од врсте млина, величине честица, температуре млевења, односа кугле-прах итд. Ипак, велики број ових параметара такође нуди одличну прилику за добијање жељеног производа релативно лако [76,81]. Величина кугли утиче на ударну енергију и силу која се примењује на прахове током млевења. Време механичког легирања утиче на степен деформације, фрагментације и заваривања прахова [82]. Однос кугла-прах утиче на учесталост удара и унос енергије. Атмосфера током млевења утиче на хемијска и физичка својства млевених прахова [13,83]. Како је то речено, не чуди да је током механичког легирања, потребно користити заштитну атмосферу, као што су инертни гасови (аргон, азот), како би се избегла оксидација праха. Оксидативни процеси могу у великој мери погоршати квалитет синтетизованих материјала, јер доводе до стварања нежељених оксида унутар материјала [76].

Као резултат механичког легирања, неопходно је добити фину структуру, што доводи до побољшања механичких (као што су тврдоћа, чврстоћа и пластичност) и физичких карактеристика материјала (као што су термичка стабилност и отпорност на хабање) [81,84].

Како током процеса механичког легирања долази до судара кугли и честица праха, на слици 17. представљено је понашање основних врста прахова који могу да уђу у састав полазне смеше. Иницијални ударац кугле узрокује да се дуктилни прашкасти материјали изравнају и долази до ојачавања. Јака пластична деформација повећава однос површине и запремине честица и прекида филмове са површине који садрже адсорбоване контаминације. Крте честице интерметалног праха се разбијају и долази до смањења величине честица. Приликом судара две кугле, мала количина праха се заглави између њих (слика 18). Могуће је да се ове честице праха деформишу пре него што се поломе [73,85]. Приликом дејства силе удара долази до пластичне деформације при чему се одвија деформационо ојачавање и лом. Током овог процеса, морфологија праха може се изменити на два различита начина. Ако су почетни прахови честице меканих метала, изравнати слојеви се преклапају и формирају хладне заварене спојеве. Ово доводи до формирања слојевитих композитних честица праха које се састоје од различитих комбинација почетних конституената [76]. Могуће је да до лома ових честица дође у исто време. Ови типови хладног заваривања (са пластичном деформацијом и агломерацијом) и фрагментације (смањења величине) се стално дешавају током периода млевења. На крају, достиже се стање у коме се добија фина и хомогенизована микроструктура, а састав честица праха је исти као и пропорција почетних прашкастих конституената [76].



Слика 17. Понашање основних врста прахова при судару са куглама [76].



Слика 18. Судар кугла – честице праха – кугла приликом процеса механичког легирања [76].

Приликом процеса механичког легирања, мора се водити рачуна да се не пређе критична брзина млина, у супротном ће кугле бити прибијене за унутрашњи зид посуде и неће бити у контакту са прахом [45]. С обзиром да се ефикасност млевења повећава са повећањем брзине млина, идеално је да максимална брзина млевења буде само испод ове критичне вредности [45]. Пошто приликом млевења долази до пораста температуре неопходно је и тај фактор узети у обзир приликом одређивања максималне брзине млевења. Пораст температуре приликом млевења у неким случајевима може бити предност као на пример у системима где дифузија побољшава хомогенизацију и/или легирање праха или мана где приликом убрзања процеса трансформације услед повећане температуре, долази до распадања пресићених чврстих раствора или других метастабилних фаза формираних током млевења [45]. Најважнији фактор за добијање што ефикаснијег процеса млевења свакако представља време механичког легирања [86]. Присутно је неколико кључних фактора од којих зависи време механичког легирања и то тип млина, интензитет млевења, однос кугла-прах и температура млевења [45]. Са становишта комтаминације, с обзиром да се са повећањем времена млевења повећава и ниво комтаминације као и формирање непожељних фаза, било би пожељно да само време механичког легирања буде што краће [87].

Када је у питању процес механичког легирања, у почетним стадијумима дуктилне честице теже формирању крупнијих агломерата, понекад и до три пута већих у односу на

полазне честице праха, као и њиховом међусобном хладном заваривању. У овом стадијуму треба напоменути да се скоро сва акумулирана енергија троши на генерисање дислокација, и низа тачкастих дефеката, као и на разарање кристалне решетке. У овом стадијуму је степен деформације још увек релативно низак [88,89]. Услед појачане интеракције између дислокација и пораста локалне температуре долази до анулирања дела ефеката. Степен деформације се повећава [88,90]. Даље, долази до лома честица услед замора материјала. Ово се дешава јер са даљим деформисањем честица праха долази до њиховог деформационог ојачавања [91]. У одсуству јаких агломерационих сила, може се наставити смањење величине честица. У овом стадијуму механичког легирања склоност ка хладном заваривању је мања од склоности ка лому [45,88]. Услед даљег утицаја кугли долази до рафинације честица. Приликом процеса механичког легирања, појављују се различити кристални дефекти као што су дислокације, грешке у редоследу, празнине и више граница зрна, услед увођења велике енергије деформације у саме честице праха. Као продукт процеса МЛ добијамо композитне прахове који имају стабилну хомогену структуру [88].

Механичка активација представља методу која се користи у различитим технологијама добијања материјала и то: прахова легура, композита, интерметалних једињења, керамичких материјала и др. [89]. Ова метода има за циљ промену структуре и реактивности материјала. Приликом процеса механичког легирања напоменуто је да долази до смањења величине полазних честица, мешања и раста њиховог међусобног контакта [92]. Уколико се у обзир узме време механичког легирања, морфолошка испитивања показују да се после одређеног времена формира неуређена структура услед дејства деформације и долази до појаве дислокација које мигрирају ка унутрашњости честица.

Уколико је циљ добити неравнотежне структуре и фазе специјалних физичких и механичких особина, онда је механичко легирање једноставан процес којим се то може постићи. Овим процесом се такође може обезбедити фина расподела секундарних фаза у основној фази. Могуће је и уситњавање зрна основе до нанометарских величина. Може се постићи синтеза нових кристалних фаза, добијање аморфних фаза. Могуће је легирати и елементе који се иначе тешко легирају [45,88,89]. Механичко легирање такође обезбеђује добијање фино распоређених честица легирајућих елемената и њихову активацију, ситнозрне структуре као и присуство дифузије у чврстом стању [45,93]. Неопходно је напоменути да на дифузионе реакције значајан утицај има деформационо ојачавање које се јавља приликом процеса механичког легирања [93].

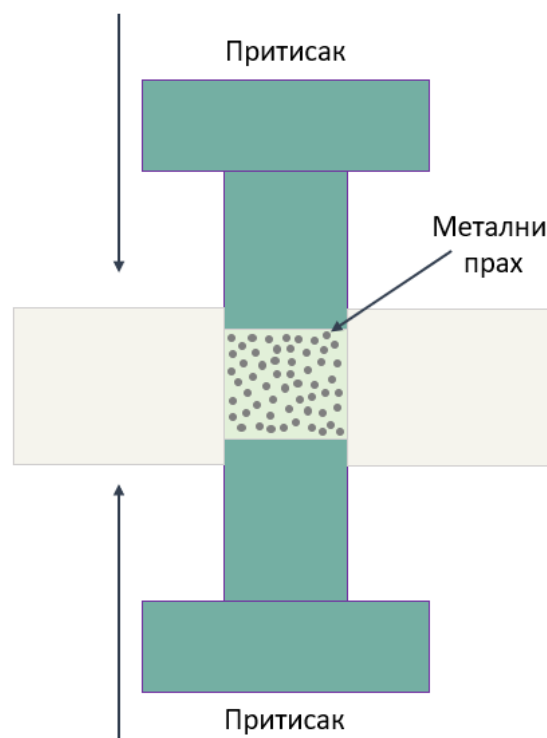
Већ је речено да је процес МЛ једноставан, и ако се узме у обзир да је и економски исплатив, онда он има више предности у односу на друге методе [93,94].

Уколико процес механичког легирања поредимо са процесом ливења, приликом МЛ, процес синтезе се одвија у чврстом стању [52,92]. Уколико би се упоредили механичко легирање са техником брзог очвршћавања, долази се до закључка да се приликом МЛ могу добити веће количине материјала у једној шаржи [95]. Такође се омогућава синтеза нових легура помоћу елемената који нису генерално мешљиви [95]. Помоћу МЛ могуће је подстицање хемијске реакције у смеси праха на много нижим температурама од иначе захтеваних [96,97]. Такође је могуће исто постићи и на собној температури. Већ је напоменуто али треба сумирати да се помоћу процеса механичког легирања смањује величина металних зрна и то до нано величина [93]. Помоћу процеса МЛ могуће је и добијање аморфне фазе [45].

2.5.1.2. Хладно пресовање

Важно је напоменути одмах на почетку да је приликом обликовања прахова практично немогуће добити високе вредности густине код добијених производа [52]. Густина се повећава тек након деловања спољашњег притиска. Такође је важно истаћи процесе који се одвијају приликом пресовања и то: реорганизација честица, хомогена деформација и локална дифузија на местима контакта [52,98]. На почетку пресовања, између честица су присутне празнине, другим речима, густина је приближно једнака насипној густини. Како се притисак повећава, тако долази и до смањења броја празнина и долази до реорганизације честица. Са даљим повећањем притиска, порозност наставља да се смањује и настају нови контакти између честица [52].

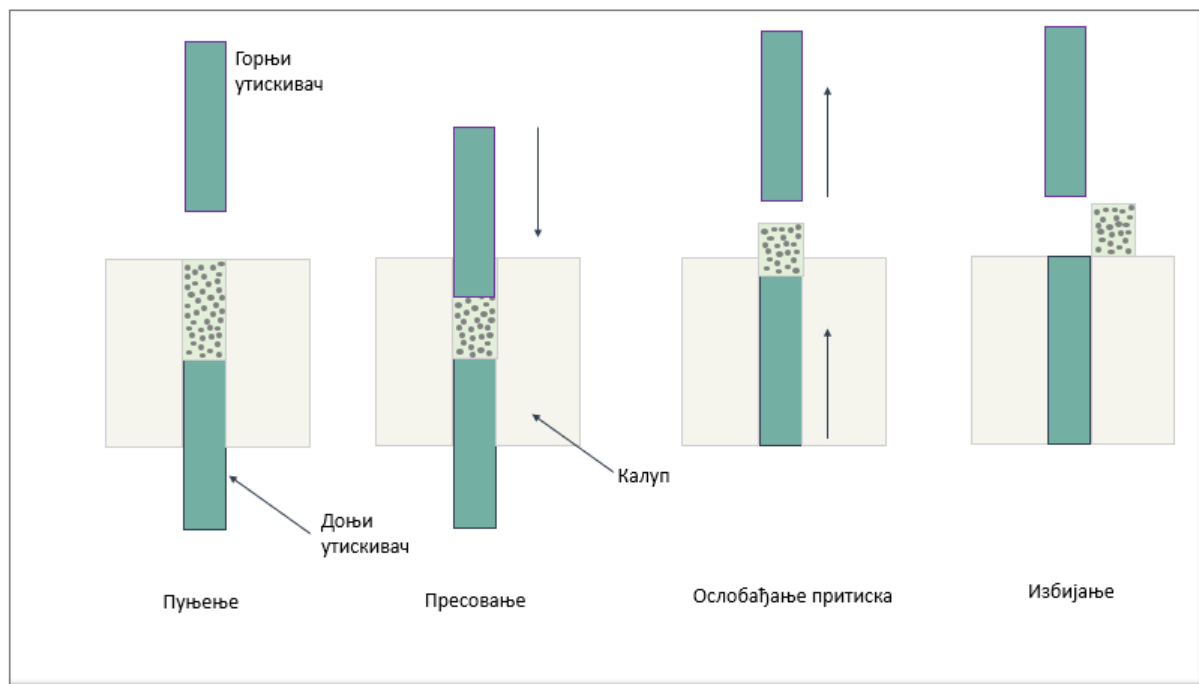
На овим местима је нагомилана заостала еластична енергија. Дејством притиска повећава се густина тако што се повећава број контаката, пластичном деформацијом. Услед притиска, долази до локалне деформације на контактима, што доводи до ојачавања материјала, и стварања нових контаката. Нови контакти се овде стварају услед лома честица.



Слика 19. Процес двостраног хладног пресовања [99].

Најважнији процеси који се одвијају током пресовања су паковање, деформација и лом честица [52]. У зависности од доминантног процеса, зависиће и карактеристике финалног производа. Ови процеси се такође могу преклапати. Постоји читав спектар фактора који могу утицати на ове процесе као што су: величина и облик честица, расподела величине честица, тврдоћа честица, количина гасова у честицама и др. [52,99].

Хладно пресовање представља један од основних и најчешће коришћених поступака обликовања (компактирања) у технологији металургије праха. У почетној фази пресовања, честице се само прераспоређују и гушће пакују, што доводи до брзог пораста густине. Како притисак расте, честице почињу да се деформишу, чиме се повећава контактна површина између њих и јављају се први облици хладног заваривања, што омогућава стварање кохезивне структуре унутар компакта. Ова метода је дисконтинуална и користи се широк опсег притиска (100 до 800 МПа) на прах. Хладно пресовање може бити једнострано и двострано (слика 19). Кретање клипа је релативно споро. Двостраним пресовањем се добија хомогенија структура јер се при једностраном пресовању добија нехомогена расподела густине [100]. На слици 20 могу се видети циклуси процеса хладног пресовања.



Слика 20. Схематски приказ циклуса процеса хладног пресовања [52,101].

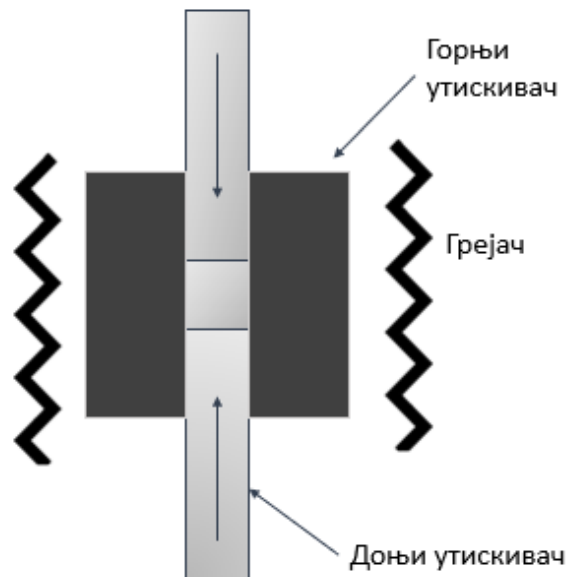
Један од главних изазова хладног пресовања јесте неуједначена расподела притиска током процеса, нарочито код сложенијих геометрија. Трење између честица праха и зидова матрице узрокује пад притиска у дубљим зонама компакта, што резултира варијацијом густине. Ови градијенти густине се касније могу манифестовати као неуједначено скупљање током синтеровања, што доводи до унутрашњих напрезања, деформација или чак пукотина у финалном производу [101,102].

Степен постигнуте густине после хладног пресовања има директан утицај на карактеристике синтерованог производа. Виша густина испреска омогућава бољу термичку проводљивост током синтеровања, смањује време потребно за потпуну дифузију и омогућава мање укупно скупљање материјала [103]. Међутим, потребно је пажљиво оптимизовати вредност примењеног притиска, јер прекомерно пресовање може довести до пуцања компакта, оштећења алата или формирања унутрашњих напрезања која се могу испољити током касније

термичке обраде [104]. Из тог разлога, у савременој производњи се све више користе техника двостраног пресовања, изостатичког пресовања (CIP – Cold Isostatic Pressing), као и праћење процеса преко симулација расподеле притиска, са циљем постизања контролисаних и поузданих резултата [102,105].

2.5.1.3. Топло пресовање

Топло пресовање представља технику сабијања праха која се одвија на повишеним температурама, најчешће у затвореном калупу, под истовременим дејством топлоте и притиска [106]. За разлику од хладног пресовања, где се процес врши на собној температури, топло пресовање омогућава истовремено компактирање (пресовање) и синтеровање материјала у праху, у једном кораку. Температуре током процеса су најчешће у опсегу од 60% до 90% температуре топљења материјала а притисци се најчешће крећу између 20 МПа и 100 МПа, у зависности од врсте материјала и жељених својстава. Топлота смањује отпор деформацији, убрзава дифузионе процесе и омогућава формирање јачих металуршких веза између честица већ у фази сабијања [104]. На слици 21 приказан је процес топлог пресовања.



Слика 21. Схематски приказ процеса топлог пресовања [52,101].

Главна предност топлог пресовања јесте могућност постизања високе густине и ниске порозности финалног производа, што је нарочито важно код материјала који се тешко синтерују традиционалним методама [107]. Овај процес омогућава добијање компоненти са побољшаним механичким и термичким својствима, као што су висока чврстоћа, жилавост и стабилност на високим температурама [107]. Овај процес захтева специјалну опрему, попут вакуум или заштићене атмосфере, грејача (индукционих или графитних), као и термички отпорних алата (нпр. графитни калупи), што значајно повећава трошкове производње [103]. У поступку топлог пресовања, време задржавања означава трајање током којег се материјал

држи под одређеним притиском и температуром, како би се постигао одређени циљ, најчешће у смислу повећања густине и чврстоће. Ово време обично траје од неколико минута до неколико сати, у зависности од природе материјала и захтева процеса.

Топлим пресовањем је могуће обрадити широк спектар различитих материјала који захтевају високу чврстоћу и густину. Најчешћи материјали код којих се ова техника користи су: керамике (силицијум-карбид (SiC), силицијум-нитрид (Si₃N₄), цирконијум-диоксид (ZrO₂)), композити са металном матрицом (бакар, алуминијум, титан ојачани честицама), и тврди метали (волфрам-карбид (WC), титан-карбид (TiC)).

Топло пресовање се користи у различитим индустријским секторима, посебно тамо где се захтевају делови са високом структурном чврстоћом и минималном порозношћу. У машинској и алатној индустрији, ова техника се користи за производњу алата отпорних на хабање, као што су сечива направљена од тврдих материјала попут волфрам-карбида. У електронској индустрији, топло пресовање омогућава синтеровање материјала као што је берилијум-оксид, који се користи као супстрат због својих изолаторских својстава и добре топлотне проводљивости. Значајну примену налази и бакар, нарочито у облику композита као што су Cu-Zr и Cu-W легуре, које се обрађују топлим пресовањем ради постизања fine микроструктуре, побољшане тврдоће и очувања добре електропроводности [105,107].

Табела 1. Поређење топлог и хладног пресовања.

Карактеристика	Хладно пресовање	Топло пресовање
Температура процеса	Собна температура	Повишена температура (обично 500–2000°C)
Примена топлоте	Нема	Да, синтеровање се врши под топлотом и притиском
Притисак	Висок (често 200–800 МПа)	Средњи до висок (20–50 МПа, али уз топлоту)
Време задржавања (holding time)	До неколико минута	Неколико минута до неколико сати, у зависности од материјала
Тип материјала	Метали са добром пластичношћу	Керамике, композити, метални прахови
Густина компактата	Нижа, потребно додатно синтеровање	Висока густина већ током самог процеса
Накнадна термичка обрада	Обавезна (синтеровање у пећи)	Често није потребна – процес интегрисан
Микроструктура	Хетерогена, са присутним порозностима	Фина и хомогена структура
Опрема	Једноставна хидраулична преса	Комплекснија опрема са системом за грејање
Цена процеса	Нижа	Виша (енергија, опрема)
Примена	Масовна производња металних делова	Високофункционални делови, лабораторијски узорци

2.5.1.4. Синтеровање

На тему синтеровања до данас је објављено више од милион научних радова. Скоро половина од тог броја односи се на радове презентоване на конференцијама, док се остатак састоји од научних чланака у часописима и патената [91].

Синтеровање представља процес термичке обраде у коме се прашкасти или порозни материјал, који је већ обликован у жељену форму, претвара у чврст, функционалан предмет [108,109]. Корени овог поступка сежу у далеку прошлост, до древних цивилизација које су пре више хиљада година користиле сличне технике [110]. Ипак, тек почетком двадесетог века постигнута је контрола над процесом синтеровања метала и керамике, чиме је постављена технолошка основа за развој модерне теорије и индустријске примене. Од средине 1940-их, овај процес доживљава значајан развој, како у научном, тако и у практичном смислу [111].

Сам термин „синтеровање“ (немачка реч) појављује се у 19. веку, али своју ширу примену доживљава тек средином 20. века [111,112]. У општем смислу, синтеровање се дефинише као термичка обрада материјала у праху у циљу стварања компактне и углавном чврсте структуре, путем транспортних механизма на атомском нивоу [113]. Ови механизми омогућавају повезивање честица, што доводи до повећане механичке чврстоће и смањења укупне енергије система [111]. Синтеровање се постиже загревањем компактне масе честица, познате као „зелено тело“ или прашкасти компакт, на температуру која се креће у распону од приближно 50% до 80% тачке топљења основног материјала [110].

Међу најзначајнијим појмовима за разумевање процеса синтеровања налазе се густина и порозност. Густина представља однос масе и запремине (g/cm^3 или kg/m^3) и често служи као индикатор степена синтеровања. Теоријска густина одговара густини материјала без пора. Ради лакше упоредивости различитих система, често се користи фракциона или процентуална густина, која изражава однос измерене густине у односу на теоријску [111].

Теоријски модели синтеровања најпрецизније описују случајеве синтеровања једнофазних прахова који се везују путем дифузије у чврстом стању. Ипак, ова врста синтеровања представља само ограничен део индустријске праксе. У реалним условима, знатно чешће се примењују сложеније технике које укључују више фаза, укључујући и присуство течне фазе током процеса [111].

Савремене методе синтеровања могу се класификовати према томе да ли укључују спољашњи притисак. Већина индустријских поступака синтеровања одвија се без примене притиска, тј. као такозвано „притиском непотпомогнуто“ синтеровање. Са друге стране, технике синтеровања са применом притиска – као што су топло изостатичко пресовање (HIP – Hot Isostatic Pressing), топло пресовање (HP – Hot Pressing) и спарк плазма синтеровање (SPS – Spark Plasma Sintering) – омогућавају достизање високог степена густине јер комбинују топлоту и притисак у исто време. Примењени притисци у овим методама могу варирати од 0.1 МПа до чак 6 GPa [111].

Иако се за карактеризацију процеса синтеровања и еволуције микроструктуре компактне масе честица могу користити различити параметри, најчешће се прате густина (или скупљање) и величина зрна. Методе за одређивање густине, скупљања и величине зрна

детално су описане у посебним поглављима литературе [114]. Напредак процеса синтеровања обично се прати у зависности од времена или температуре термичке обраде, преко вредности густине или линеарног скупљања прашкастог компакта.

Запреминска густина (bulk density) дефинише се као однос масе и спољашњег волумена тела. Међутим, погоднији параметар за анализу јесте релативна густина (ρ), која представља однос између запреминске (bulk) и теоријске густине чврсте фазе. Са релативном густином повезана је порозност (P), при чему важи однос:

$$\rho = 1 - P \quad (2)$$

Однос између релативне густине (ρ) и линијског скупљања ($\Delta L/L_0$) у случају изотропног скупљања (тј. када се материјал равномерно скупља у свим правцима) описује се следећом једначином:

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1 + \Delta L/L_0)^3} \quad (3)$$

где је:

ρ_0 – почетна релативна густина,

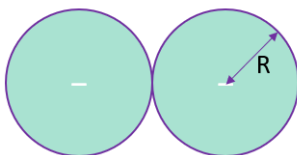
$\Delta L/L_0$ – релативно (линијско) скупљање,

$\Delta L = L - L_0$ – разлика између тренутне и почетне дужине.

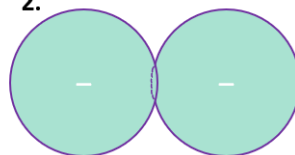
Пошто се у синтеровању скупљање дефинише као негативна вредност (ΔL је негативно), ова једначина показује како повећање скупљања (тј. смањење дужине) доводи до повећања густине.

Синтеровани производи су чврсти и издржљиви, али такозвано "зелено тело" — компактна маса честица пре процеса синтеровања, релативно је слабе механичке чврстоће. Управо је повећање чврстоће једна од најзначајнијих промена која се јавља током синтеровања [115]. Поред тога, често долази и до димензионалних промена, најчешће у виду скупљања (линијског скупљања) узрокованог термичком обрадом. Иако се ради о променама у макроскопским својствима, наука која објашњава ове појаве фокусира се на ниво појединачних честица. Од суштинске је важности формирање и раст синтерованих "вратова" (necks) (слика 22) између контактних честица, јер управо ови микроструктурни детаљи пружају највећи увид у механизам и ефикасност процеса синтеровања [111,116].

1.

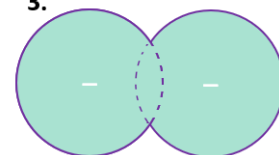


2.



Формирање врата
дифузијом

3.



Честице су се повезале услед
смањења растојања
између њихових центара

Слика 22. *Схематски приказ механизма синтеровања металних прахова – транспорт материјала у чврстом стању [101].*

Природа и јачина везе између честица, као и коначна чврстоћа синтерованог компакта, зависе од сложених механизма као што су дифузија, пластични ток, испаравање испарљивих компоненти, рекристализација, раст зрна и смањење порозности [101,117,118].

Главни параметри који утичу на процес синтеровања су температура, време задржавања и атмосфера у пећи. Температура синтеровања обично износи између 70% и 90% тачке топљења метала или легуре [101]. Време синтеровања варира, од око 10 минута, па све до 8 сати у случају материјала као што је волфрам [110].

Са порастом температуре, суседне честице почињу да формирају везу механизмом дифузије (синтеровање у чврстој фази), што доводи до повећања чврстоће, густине, жилавости и топлотне и електричне проводљивости. Истовремено се јавља скупљање компакта, па се мора предвидети компензација у димензијама, слично као у процесима ливења [114].

Фазе синтеровања представљају геометријску прогресију у трансформацији компактног праха мале чврстоће у стабилан објекат одговарајуће чврстоће. У зависности од услова под којима се синтеровање покреће, процес може почети са распоређеним честицама које су слободне или са већ деформисаним честицама. Први случај је типичан за процесе као што су ливење из суспензије (slip casting), ливење траке, екструзија, ињекционо бризгање и компактирање под ниским притиском; све технике у којима се обликовање одвија без значајне примене притиска. Са друге стране, деформација честица ради постизања високе почетне густине повезана је са процесима као што су пресовање у калупима под високим притиском, хладно изостатичко пресовање и методама у којима се притисак примењује пре фазе синтеровања.

У моделима синтеровања полази се од идеализације у којој су честице сферне и додирују се у тачкама (слика 22). Под таквим (идеалним теоријским) условима могу се разликовати све фазе синтеровања. Међутим, ако је почетна густина висока, ране фазе синтеровања могу изостати [111,117].

Синтеровање се уобичајено дели на четири фазе [111,119]:

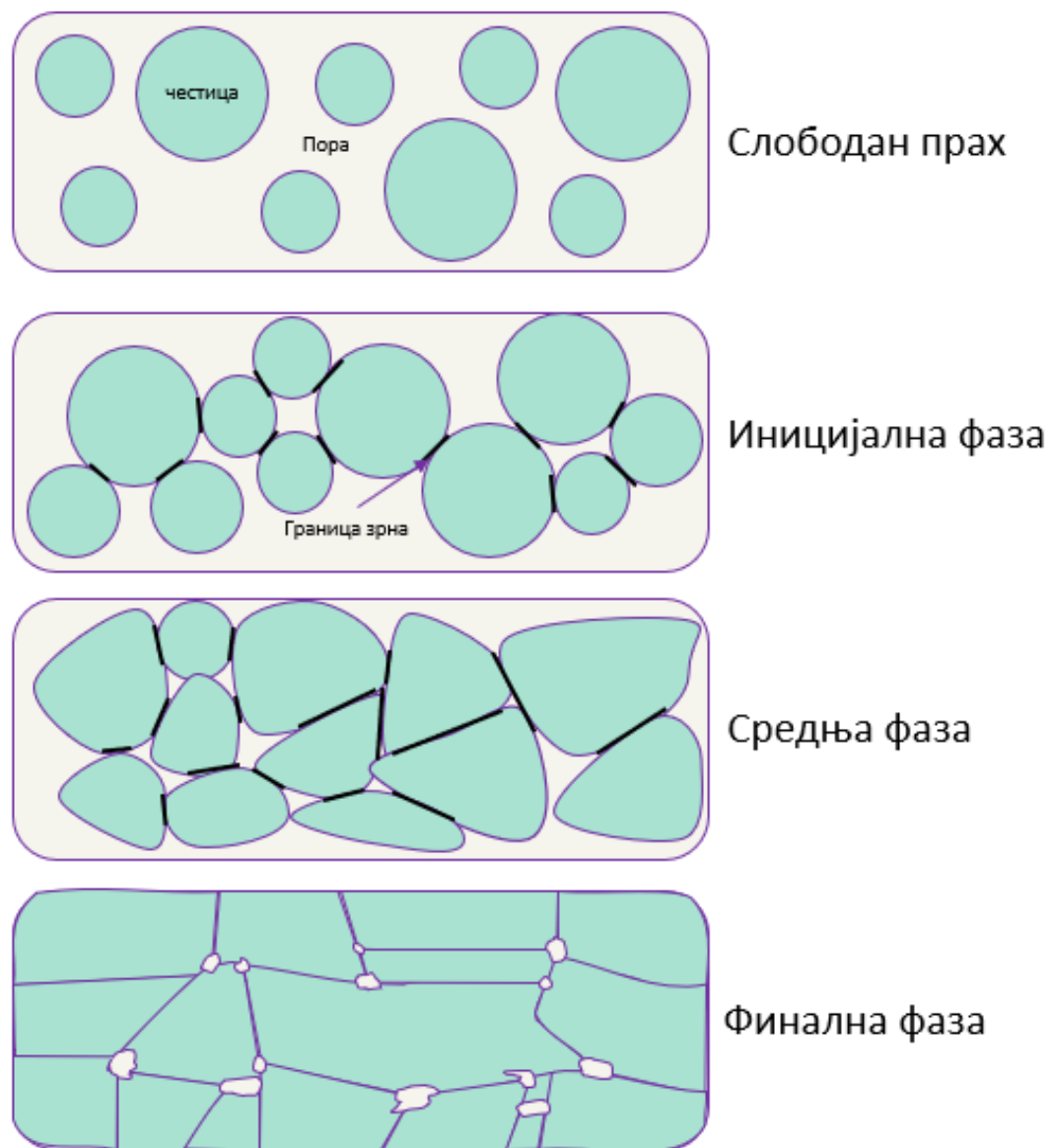
1. Формирање контакта – честице се држе заједно захваљујући слабим атомским силама у тачкама контакта пре самог синтеровања.
2. Раст вратова (neck growth) – почетна фаза у којој се везе између честица проширују без утицаја суседних контаката.
3. Заобљавање пора – средња фаза у којој се растући вратови сусрећу и формирају мрежу цевастих пора.
4. Затварање пора – завршна фаза у којој се цевасте поре стежу и трансформишу у изоловане сферичне поре.

На почетку синтеровања (слика 23), честице долазе у контакт, а вратови почињу да расту краткодметном атомском дифузијом. Истовремено, у области врата се формира граница зрна, јер честице имају различиту оријентацију кристалне решетке. Површине вратова имају карактеристичну „седласту“ геометрију због мешавине конкавних и конвексних закривљености. До момента када врат достигне отприлике трећину пречника честице, раст се дешава изоловано, без међусобног утицаја вратова [111,120].

Пречник врата који настаје између честица током синтеровања обележава се као X , док се пречник саме честице означава као D . Почетна фаза синтеровања одговара односу $X/D \approx 0.33$, што значи да је врат приближно трећина пречника честице [111]. У овој фази поре су и даље отворене, па је материјал пропустљив за гасове.

У средњој фази синтеровања (слика 23), вратови настављају да расту и почињу да се преклапају, што доводи до заобљавања пора. Истовремено, долази до ширења граница зрна у пределу врата и њиховог међусобног судара. Иако поре остају отворене и тело још увек није ваздушно непропустљиво, структура постаје чвршћа и уједначенија [121]. Зрна попримају полигонални облик, са равним границама на контактним површинама, док поре формирају тродимензионалну мрежу дуж ивица зрна. За ову фазу карактеристичан је однос X/D у опсегу од отприлике 0.33 до 0.50.

Ове промене представљају природну прогресију у процесу синтеровања, где се поре постепено смањују и материјал добија већи степен компактности, механичке чврстоће и структурне стабилности [122].



Слика 23. Фазе синтеровања при почетном контакту сферних честица: формирање врата, денсификација, заобљавање пора и развој граница зрна доводе до стварања јаке и компактне структуре [111].

Кључ код синтеровања је да се контролише густина/порозност производа, уз постизање што мање величине зрна. Што је величина зрна крупнија, то су механичка својства синтерованог дела лошија [67].

2.5.1.4.1. Синтеровање плазмом - Spark Plasma Sintering (SPS)

За разлику од класичних метода синтеровања код којих су механизми синтеровања добро проучени и дефинисани, у случају Spark Plasma Sintering (SPS) процеса механизми који доводе до синтеровања још увек нису у потпуности разјашњени и предмет су бројних научних истраживања [123]. Једна од најшире прихваћених хипотеза је микро-варнична или плазма теорија, која објашњава процес на основу електричног пражњења између честица у прашкастом материјалу [124]. Према овој теорији, краткотрајни електрични лукови настају у микроскопским празнинама између честица услед нисконапонских импулсних струја, што доводи до ослобађања изузетно велике енергије у малом простору [125].

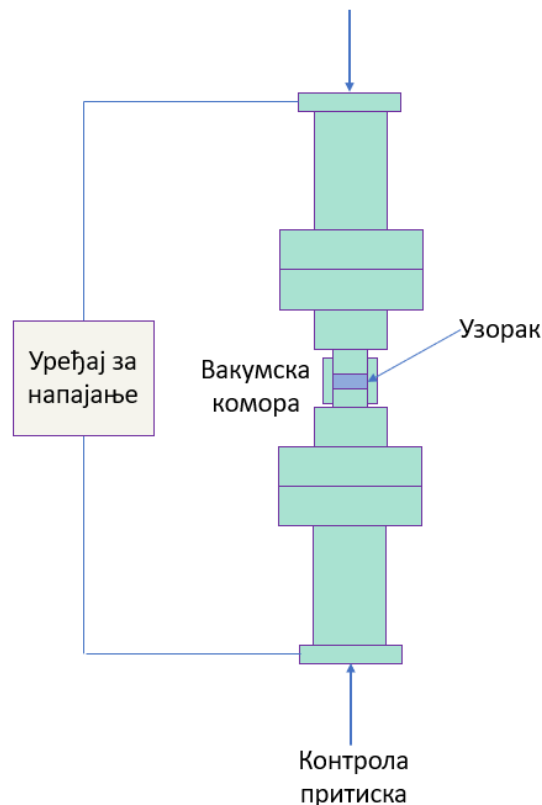
Последица овог феномена је локално нагло загревање на контактним тачкама честица, што доводи до делимичног топљења и испаравања њихових површинских слојева. Како процес одмиче, на овим контактним местима формирају се "вратови" који повезују честице [123]. Истовремено, јавља се и пластични ток материјала, што омогућава постизање веома високе густине, чак и до 99% теоријске вредности [123].

Још једна значајна карактеристика SPS процеса је екстремно брзо загревање и хлађење, што омогућава бољу контролу микроструктуре у односу на традиционалне методе синтеровања [126,127]. Управо због краткотрајних високих температура, ограничено је огрубљавање зрна и омогућено је синтеровање наноструктурисаних материјала, што је веома тешко постићи класичним методама. Захваљујући овим предностима, SPS се издваја као изузетно ефикасна техника за производњу материјала са побољшаним физичко-механичким својствима [123].

Примена електричне струје у циљу синтеровања прашкастих материјала појавила се још почетком 20. века, а први озбиљни експерименти спроведени су у Немачкој око 1910. године [126]. Званично, метод отпорног заваривања лимова од метала патентирао је Тејлор (Taylor) у САД 1933. године. Прва генерација онога што данас познајемо као Spark Plasma Sintering (SPS) процес потиче из Јапана, где је 1962. године Кијоши Иноуе (Kiyoshi Inoue) из компаније Jарах Inc. регистровао патент под именом „spark sintering (SS)“ [128]. Неколико деценија касније, 1986. године, Иноуе и његова нова компанија Jарах Research Inc. представили су другу генерацију под називом „plasma-activated sintering (PAS)“ [129]. Трећа генерација SPS опреме почела је да се развија након истека Иноуе-ових патената, а кључну улогу у њеној индустријализацији одиграла је јапанска компанија Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., која је 1989. године почела са производњом модернијих SPS уређаја. Период између 2001. и 2009. обележила је тзв. четврта генерација развоја SPS процеса, када је ова технологија проширила своју примену и постепено почела да замењује класичне методе синтеровања у индустријској производњи [126]. У том периоду, обим производње се значајно повећао и то од средњих ка масовним серијама [125]. SPS је, осим за класично синтеровање, почео да се користи и за спајање материјала дифузијом у чврстом стању, модификацију површине, па чак и за синтезу монокристала. Пета генерација, која се развија након 2010. године, доводи до још већег технолошког напретка. SPS опрема постаје све више прилагођена специфичним потребама производње, а ова фаза се данас често назива „напредни SPS“ (advanced SPS), због флексибилности и прецизности коју нуди у модерној индустријској примени [126].

Са фундаменталне тачке гледишта, SPS процес подразумева синтеровање прашкастих материјала кроз које се пропушта електрична струја, док су истовремено подложни примени једноосне механичке силе [123]. Ипак, услови синтеровања у овом процесу значајно зависе од више фактора као што су: величина честица праха, атмосфера током синтеровања, температура, и други [130]. Међу њима, највећи утицај на крајњи резултат синтеровања обично имају брзина загревања, температура и притисак. Како се ова три параметра примењују истовремено, није увек лако утврдити који од њих има доминантну улогу. То често зависи од врсте материјала који се обрађује [131]. Током последње три деценије, SPS је привукао велико интересовање, не само у академским круговима и истраживањима, већ и у производњи компоненти на индустријском нивоу, посебно у случајевима где је технологија базирана на прашкастим материјалима [123]. Употребом SPS процеса успешно су синтеровани различити типови материјала, укључујући метале и њихове легуре, керамику, па чак и композите са полимерном матрицом [132].

Поред класичних материјала, SPS омогућава производњу и нових генерација напредних материјала као што су: наноструктурисани материјали, нанокомпозити, функционално градирано материјали (FGMs - Functionally Graded Materials), биоматеријали, као и термоелектрични полупроводници са високом и хомогеном густином. Развој SPS опреме из академских и истраживачко-развојних лабораторија прешао је у индустријску употребу, нарочито у секторима аутомобилске индустрије, алатних машина и електронике [129,133]. На слици 24 дат је схематски приказ процеса синтеровања плазмом.



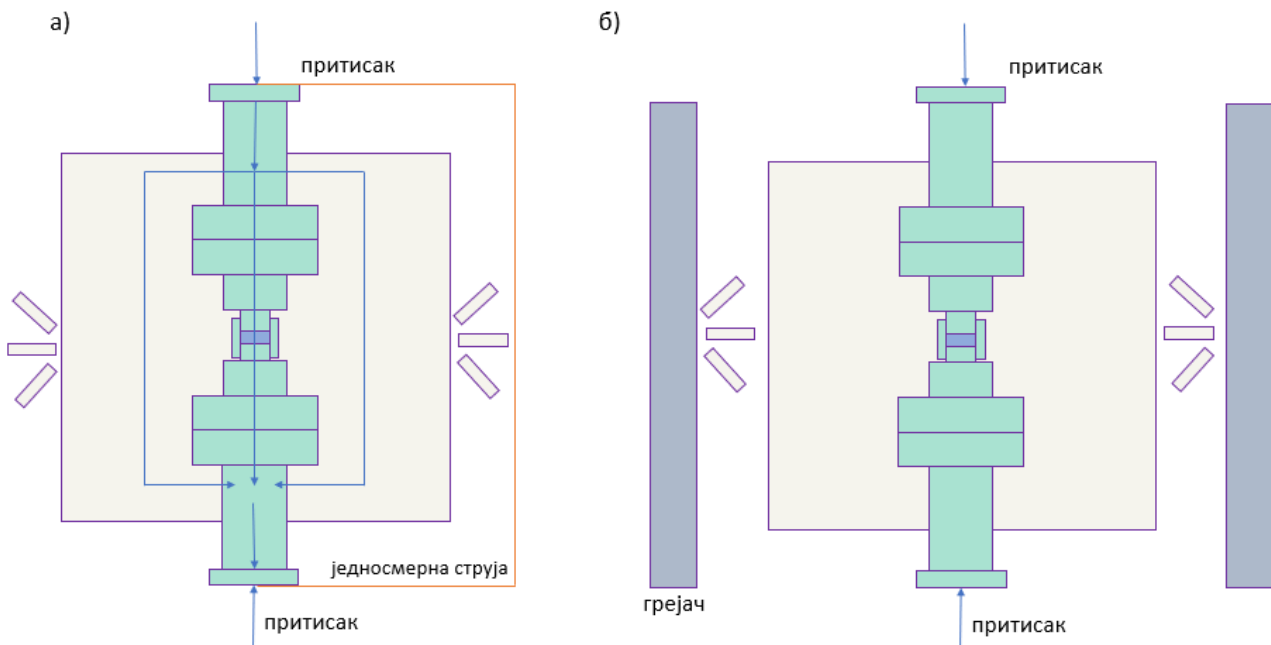
Слика 24. Схематски приказ процеса синтеровања плазмом [125].

Како је већ наведено, процес SPS обухвата синтеровање прашкастих материјала под истовременим дејством електричне струје и механичког притиска [123]. Прах се поставља у калуп, који је обично направљен од графита, док се загревање постиже пропуштањем електричне струје (најчешће импулсне једносмерне струје) кроз калуп, а у случају проводљивих материјала и кроз сам узорак. Истовремено се на узорак примењује осна сила.

Основне карактеристике овог процеса укључују: веома високу брзину загревања, примену притиска, и утицај електричне струје на ток синтеровања [134]. Иако поједини аспекти SPS процеса подсећају на класично топло пресовање, кључне разлике су управо у убрзаном загревању и директном дејству струје на материјал, што доводи до боље контролисаних структура и краћег времена процеса [124].

Једна од значајних разлика између конвенционалног топлог пресовања и SPS-а огледа се у брзини загревања током процеса. Док код класичних метода загревање обично иде постепено, SPS омогућава постизање екстремно високих стопа загревања - и до 1000 °C у минути.

Ова карактеристика произилази из самог начина на који се калуп и узорак загревају. Наиме, уместо спољашњег извора топлоте као код конвенционалних техника (слика 25б), у SPS процесу струја директно пролази кроз калуп и, у случају проводљивих материјала, и кроз узорак, што доводи до веома брзог локалног пораста температуре (слика 25а). Овај приступ омогућава не само убрзано синтеровање већ и бољу контролу структуре материјала уз минимални раст зрна.



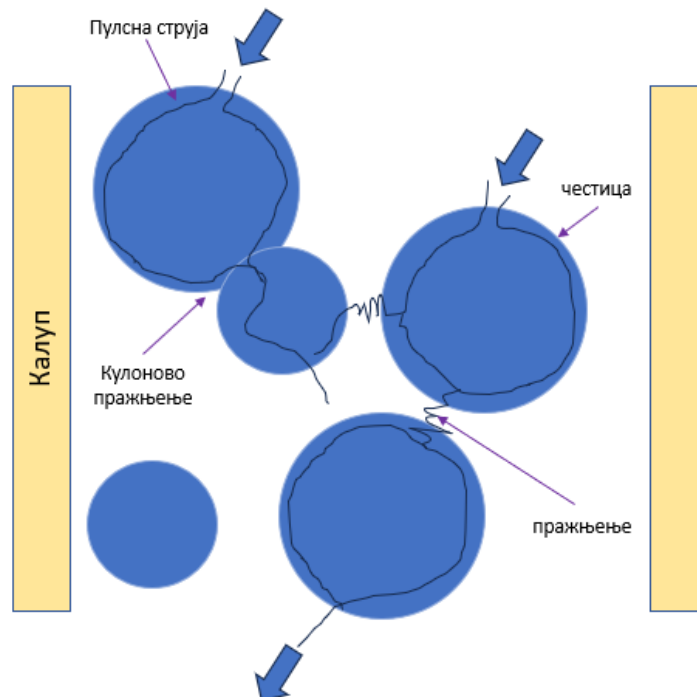
Слика 25. Загревање и синтеровање у (а) SPS и (б) конвенционалном топлом пресовању [131].

За разлику од класичних техника синтеровања као што су топло пресовање (Hot Pressing – HP) и топло изостатичко пресовање (Hot Isostatic Pressing – HIP), где се топлота добија преносом електричне струје кроз грејне елементе, SPS не захтева употребу посебних грејача [135,136]. Уместо тога, у SPS процесу топлота се генерише директним проласком импулсне једносмерне струје високе јачине кроз графитну матрицу и узорак који се синтерује [134].

Захваљујући овом начину загревања, који се одвија путем локализованих електричних пражњења унутар самог компакта, постиже се изузетно висока термална ефикасност [135]. Као резултат, синтеровање се одвија знатно брже – често у року од неколико минута – и при температурама које су за 200 до 500 °C ниже у односу на оне које се користе у традиционалним техникама.

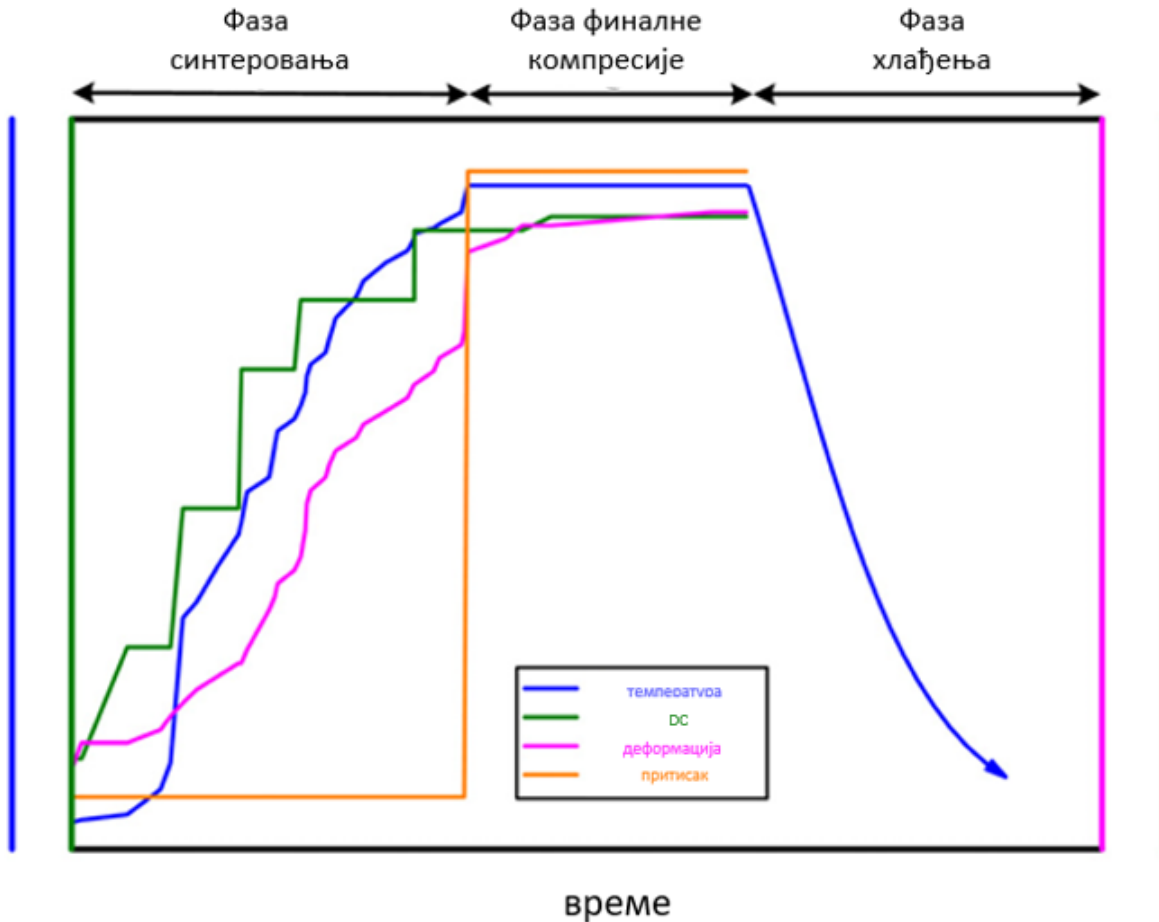
Пречишћавање и активација површина честица у SPS процесу су знатно ефикаснији у поређењу са конвенционалним методама синтеровања које користе електричну енергију [134]. Ова предност омогућава подстицање преноса масе и на макро и на микро нивоу, што доводи до добијања компактног материјала високог квалитета, са скоро потпуном густином, при нижим температурама и за краће време синтеровања у поређењу са класичним методама [137].

На слици 26 је илустрован смер кретања импулсне једносмерне струје током SPS процеса. Чим дође до варничења (искре) у микроразмацама или контактним зонама између честица праха, формира се локална зона високе температуре; такозвана колона пражњења, која може достићи температуре и до 10.000 °C у трајању од делића секунде [135]. Последица овог интензивног испуштања енергије је топљење и испаравање нечистоћа, као и делимично топљење самих површина честица [123].



Слика 26. Смер проласка импулсне једносмерне струје (DC) у SPS процесу [123].

Импулсни рад струје, са укљученим (ON) и искљученим (OFF) фазама, доводи до ослобађања електрона током укључења и стварања делимичног вакуума током искључења. Ова два ефекта заједно убрзавају апсорпцију растопљених зона и подстичу формирање синтер вратова (necking) у контактним тачкама између честица, што значајно доприноси консолидацији материјала [123]. На слици 27 дат је приказ типичног радног профила SPS апаратуре.



Слика 27. Типичан радни профил SPS апаратуре [123,131,132,136].

SPS тренутно представља једну од технолошки најнапреднијих и најефикаснијих метода синтеровања за добијање легура, керамике, композита и биоматеријала [123,132,135,136].

Треба напоменути и објаснити и изборе направљене у овој докторској дисертацији, који се ослањају на литературу и претходни рад а који се тичу одабира материјала, металургије праха, и процеса консолидације прахова.

Избор бакра као матрице заснива се на његовој високој електричној и топлотној проводљивости, доброј обрадивости и широкој примени у електро-контактним и термички оптерећеним компонентама. Међутим, основно ограничење чистог бакра представља релативно ниска механичка чврстоћа и тврдоћа, због чега се у савременим истраживањима све више развијају композити са бакарном матрицом ојачани стабилним керамичким честицама. ZrB_2 је посебно погодан као ојачавајућа фаза због високе тврдоће, термичке стабилности и доброг потенцијала за побољшање механичких својстава уз прихватљиво очување проводљивости. У литератури је показано да повећање садржаја ZrB_2 доводи до значајног повећања тврдоће и отпорности на хабање, али истовремено може смањити густину и електричну проводљивост, што указује да је неопходна оптимизација садржаја ојачавајуће фазе и параметара процесирања [138,139]. Због тога је *in situ* формирање ZrB_2 у Cu матрици од посебног значаја, јер омогућава финију и равномернију расподелу ојачавајућих честица што омогућава формирање финодисперзних честица између матрице и ојачавајуће фазе, за разлику од композита добијених директним додавањем претходно синтетисаних керамичких честица, где је често присутна агломерација честица. Ранија истраживања $Cu-ZrB_2$ система показала су да се ови композити могу успешно добити применом механичког легирања и накнадне консолидације, при чему се ZrB_2 формира током термичке обраде, док механичко легирање обезбеђује хомогенизацију полазних компоненти, повећање броја дефеката и активацију праха [14,33,83,140]. У том контексту, поређење различитих метода консолидације, као што су конвенционално хладно пресовање праћено синтеровањем, топло пресовање и SPS, има кључни значај, јер омогућава разумевање односа између денсификације, порозности, микроструктурне стабилности и финалних механичких својстава. Посебно је показано да SPS консолидација $Cu-ZrB_2$ композита добијених механичким легирањем омогућава испитивање утицаја температуре и притиска на густину, порозност и еластична својства, док топло пресовање представља релевантну основу за поређење због ефикасне дифузионе консолидације под притиском [141,142].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Експериментални део ове дисертације бави се материјалима и методама добијања и карактеризације композитних материјала, Cu-ZrB_2 . Синтеза је извршена помоћу припреме и хомогенизације полазних прахова, праћеним механичким легирањем и различитим процесима консолидације и то: хладним пресовањем у комбинацији са синтеровањем, топлим пресовањем и SPS методом. Полазни прахови и испресци су анализирани помоћу рендгенске дифракционе анализе (XRD) и скенирајуће електронске микроскопије (SEM) укључујући и примену Вилиамсон-Хол (Williamson–Hall) методе за процену величине кристалита, микронапрезања, и густине дислокација. Специфична површина механички легираних прахова одређена је Брунауер-Емет-Телеровом (Brunauer–Emmett–Teller), скраћено БЕТ методом на основу N_2 адсорпционо-десорпционих изотерми. Механичка својства процењена су мерењем Викерсове макротврдоће, као и нанотврдоће и редукованог модула еластичности инструменталном индентацијом, док је електрична проводљивост одређена индуктивном методом. Експериментални рад био је усмерен на развој и оптимизацију, али и утврђивање утицаја параметара механичког легирања и поступка консолидације на микроструктуру, фазни састав и однос механичких и електричних својстава Cu-ZrB_2 композита. Корелација између процесних параметара, развијене микроструктуре и постигнутих функционалних својстава је кључна за оптимизацију синтезе и применљивост Cu-ZrB_2 композита у инжењерској пракси.

3.1. Карактеризација полазних прахова

Карактеризација елементарних прахова обухватала је гранулометријску, микроструктурну и рендгеноструктурну анализу.

Полазни прахови коришћени за израду ове дисертације су следећи:

- Бакар, чистоће 99,5%, са средњом величином честица $30 \mu\text{m}$ – Пометон, ТИР, д.о.о, Бор, Србија
- Цирконијум, чистоће 99,5%, са средњом величином честица $2 \mu\text{m}$ – произвођача Herman C. Starck, Берлин, Немачка
- Аморфни Бор, чистоће 97%, са средњом величином честица $0,08 \mu\text{m}$ – произвођача Heraeus, Ханау, Немачка

3.1.1. Рендгеноструктурна анализа (XRD) елементарних прахова

Рендгенска дифракциона анализа извршена је применом дифрактометра RIGAKU Ultima IV (Јапан) уз коришћење Ni-филтрираног $\text{CuK}\alpha$ зрачења ($\lambda = 0,1540 \text{ nm}$). Напон и струја генератора износили су 40 kV и 40 mA. Континуално снимање дифракционих спектра извршено је у интервалу 2θ угла од 20 до 80° , са кораком снимања од $0,02^\circ$ и брзином скенирања од $10^\circ/\text{min}$. Анализа добијених дифрактограма, одређивање фазног састава и структурних параметара узорака извршени су применом софтверског пакета PDXL2 (верзија 2.0.3.0), уз коришћење базе података International Centre for Diffraction Data (ICDD).

3.1.2. Микроструктурна анализа елементарних прахова

Микроструктурна и морфолошка анализа механички легираних прахова извршена је применом скенирајућег електронског микроскопа са емисијом поља MIRA3 TESCAN XMU (Oxford, UK) при струји од 5 mA и напону од 20 kV.

3.2. Хомогенизација елементарних прахова

У циљу добијања композитног материјала састава Cu-3,5 mas.% ZrB₂ помешани су елементарни прахови и то са садржајем 97,4 mas.% бакра, 2,71 mas.% цирконијума и 2,27 mas.% бора у трајању од 1 h у миксеру Turbula Shaker Mixer Type T2C (Artisan Technology Group, Базел, Швајцарска).

3.3. Механичко легирање елементарних прахова

За механичко легирање елементарних прахова коришћена су два уређаја и то Netzsch Атритор миксер и Turbula Shaker Mixer са челичним куглама при једнаким брзинама мешања од 330 rpm. Кугле које су коришћене су од нерђајућег челика, различитих пречника, mm, а испитивана су и два односа кугле : прах и то 10:1 и 15:1. Коришћена су и различита времена механичког легирања и то 2,4,6,8,10,20,30 и 40 сати у инертној атмосфери аргона. Механичко легирање спроведено је ради постизања равномерне расподеле Zr и В честица унутар Cu матрице и њихове структурне активације. Поред тога, овај механо-хемијски поступак примењен је са циљем интензивног уситњавања честица и формирања фино-зрнасте микроструктуре основног метала. За даљу анализу одабрани су прахови механички легирани у трајању од 20 сати, јер су у том временском интервалу постигнуте најповољније микроструктурне и структурне карактеристике. Иако су узорци након 20 сати механичког легирања показали веома сличне резултате, уочене разлике биле су минималне и нису указивале на значајно побољшање даљим продужавањем процеса.

3.4. Карактеризација механички легираних прахова

Карактеризација механички легираних прахова обухватала је микроструктурну, морфолошку и рендгеноструктурну анализу у циљу одређивања величине и облика честица, фазног састава и структурних параметара. Поред тога, квантитативна анализа морфологије и величине честица механички легираних прахова извршена је применом MIPAR™ (Materials Image Processing and Automated Reconstruction) софтвера за анализу слике. Анализа је спроведена на SEM снимцима уз претходну калибрацију скале и подешавање параметара сегментације ради прецизног издвајања појединачних честица из позадине. Након бинаризације и оптимизације прага контраста одређени су параметри као што су површина честица, калипер пречник, минимални пречник и еквивалентни пречник. За сваки прах анализиран је статистички релевантан број честица, а добијени резултати коришћени су за

одређивање расподеле величине и морфолошких карактеристика полазних прахова. Такође одређена је специфична површина BET методом, а хемијски састав и елементарна хомогеност потврђени су EDS анализом. Структурни параметри као што су величина кристалита, параметар кристалне решетке и издужење решетке одређени су применом Вилиамсон–Хол методе док је густина дислокација одређена формулом:

$$\rho = 100 \times 2 \sqrt{\frac{3 \times e}{D \times b}} \quad (4)$$

Где је e микронапрезање (%), D величина кристалита (nm) и b бургерсов вектор (nm).

3.5. Коришћене методе консолидовања механички легираних прахова

У овом раду коришћене су три различите методе консолидације прахова и то: I - хладно пресовање праћено конвенционалним синтеровањем; II – топло пресовање и III - спарк плазма синтеровање (SPS). Све три методе рађене су на истим праховима у серијама од по 3 узорка.

3.5.1. Хладно пресовање и синтеровање механички легираних прахова

Прахови су најпре хладно пресовани под притиском од 350 МПа, уз време задржавања од 5 минута, у циљу формирања компактата довољне механичке стабилности за даљу термичку обраду. Пресовано је по 3 g претходно механички легираног праха у калупу пречника 12 mm. Користило се двострано пресовање како би се добила хомогенија структура јер се при једностраном пресовању добија нехомогена расподела густине [100].

Након тога, добијени компакти су синтеровани у цевастој пећи Protherm PTF 16/38/250 (Анкара, Турска) у инертној атмосфери (аргон) на температури од 1030 °C у трајању од 2 h при брзини загревања од 15 °C/min.

3.5.2. Топло пресовање механички легираних прахова

Механички легирани прахови су консолидовани поступком топлог пресовања, такође у инертној атмосфери аргона. Топло пресовање извршено је у преси марке ASTRO (Санта Барбара, Калифорнија, САД) на температури од 950 °C, уз време задржавања од 2 h и максимално примењени притисак од 40 МПа. Брзина загревања износила је 15 °C/min. За сваки узорак коришћено је по 4 g механички легираног праха, који је пресован у графитном калупу пречника 10 mm.

3.5.3. Синтеровање плазмом (Спарк плазма синтеровање) механички легираних прахова

Консолидација механички легираних прахова извршена је и применом спарк плазма синтеровања у преси Dr Fritsch DSP 507, GmbH, Немачка, на температури од 750 °C у трајању од 5 min, при притиску од 35 МПа у вакууму. Почетно оптерећење износило је 8 МПа, док су режим загревања и хлађења били дефинисани брзинама од 100 °C/min и 50 °C/min, респективно, при чему је време задржавања на радној температури износило 5 min. Наведени процесни параметри били су константни за све испитиване узорке (3 узорка у серији).

3.6. Карактеризација испресака

Утицај времена механичког легирања као и различитих метода консолидовања на структурна и механичка својства испресака анализиран је применом више различитих метода карактеризације. Испитивања су спроведена на металографски припремљеним узорцима. Металографска припрема обухватала је поступак постепеног брушења и полирања површине испресака. Брушење је вршено употребом брусних папира различите гранулације (од 600 до 1000), у циљу уклањања неправилности и постизања равне површине. Након тога, извршено је фино полирање на филцу уз примену дијамантске пасте гранулације 1–9 μm. Рендгеноструктурна (XRD) и микроструктурна (SEM) анализа испресака спроведене су под истим условима као и код механички легираних прахова. Хемијски састав испресака, као и потврда фаза идентификованих XRD методом, извршени су применом енергетски дисперзивне спектроскопије рендгенског зрачења (EDS). Ова метода је коришћена ради процене утицаја параметара механичког легирања на микроструктуру, морфологију и хемијску хомогеност система Cu–Zr–B.

3.6.1. Одређивање густине испресака

Густина испресованих узорака одређена је применом Архимедове методе у води, коришћењем аналитичке ваге високе тачности. Теоријска густина композита израчуната је применом закона меша.

3.6.2. Одређивање механичких својстава испресака

Макротврдоћа испресака одређена је применом Vickers методе на уређају Buehler Vickers Hardness Tester, модел 1114, Lake Bluff, IL, САД, при оптерећењу од 1 kg за све испитиване узорке. Испитивање је извршено коришћењем дијамантског утискивача у облику правилне четворостране пирамиде са квадратном основом. За сваки узорак извршено је по пет отисака, а као коначна вредност приказана је средња вредност измерених резултата. Тврдоћа је изражена у Vickers јединицама (HV).

Нанотврдоћа и редуковани модул еластичности испресака одређени су применом уређаја TI 950 Hysitron Triboindenter, опремљеног Берковичевим дијамантским утискивачем. Испитивања су спроведена при максималном оптерећењу од 3 mN, уз време задржавања од 10 s на максималном оптерећењу, као и константне брзине оптерећивања и растерећивања од 300 $\mu\text{N/s}$. За сваки испресак извршено је по 12 мерења, а добијене вредности нанотврдоће и редукованог модула еластичности представљене су као средње вредности измерених резултата.

3.6.3. Одређивање електричне проводљивости испресака

Електрична проводљивост (σ) испресака одређена је применом уређаја Forester Sigma Test 2069, Reutlingen, Немачка при фреквенцији од 240 kHz. Добијене вредности специфичне проводљивости конвертоване су у процентуалне вредности у односу на International Annealed Copper Standard (%IACS), применом релације:

$$\%IACS = \sigma \times 1,7241 \times 10^{-6} \quad (5)$$

Према међународним стандардима, електрична проводљивост жареног бакара у меко жареном стању износи најмање 58 MS/m (односно 58 Sm/mm²), а ова вредност се узима као референтна и означава се као 100% IACS (International Annealed Copper Standard). Познато је да се електрична проводљивост бакара значајно смањује са повећањем концентрације легирајућих елемената, као и услед присуства структурних дефеката, дислокација, граница зрна и порозности. Из тог разлога, синтеровани бакар, услед присутне резидуалне порозности и структурне нехомогености, показује нешто ниже вредности електричне проводљивости у односу на ковани бакар у меко жареном стању.

3.6.4. Одређивање топлотне проводљивости испресака

На основу измерених вредности електричне проводљивости израчуната је и топлотна проводљивост применом Видеман–Францовог закона, према релацији:

$$\sigma \cdot k = T \cdot L \quad (6)$$

где је k топлотна проводљивост ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), σ електрична проводљивост ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), T апсолутна температура, а L Лоренцова константа ($2,44 \times 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$). Прорачун је извршен за собну температуру ($T = 298 \text{K}$).

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Цирконијум-диборид (ZrB_2) представља керамички материјал који се одликује изузетно високом температуром топљења (преко $3000\text{ }^\circ\text{C}$), значајном тврдоћом, добром електричном и топлотном проводљивошћу, као и израженом отпорношћу на термички шок и корозију. Он је изабран као ојачавајућа фаза пре свега због своје повољне комбинације високе тврдоће и релативно добре електричне и топлотне проводљивости у односу на већину класичних керамичких материјала. За разлику од оксидних ојачивача, ZrB_2 показује мањи негативан утицај на проводна својства бакарне матрице, што је од кључног значаја за примене у којима је неопходно задржати висок ниво електричне и термичке проводљивости. Захваљујући оваквој комбинацији својстава, ZrB_2 се сврстава у групу материјала намењених за рад у екстремним условима експлоатације. Поред тога, његова висока термодинамичка стабилност и добра компатибилност са бавром доприносе стабилности микроструктуре при повишеним температурама [143].

Додатни разлог за избор ZrB_2 лежи у могућности његовог *in situ* формирања реакцијом између цирконијума и бора унутар бакарне матрице. Оваквим приступом постиже се фина и равномерна дисперзија честица ојачавача, што омогућава ефикаснији механизам ојачавања и бољу контролу величине честица у односу на додавање већ формираног керамичког праха [144].

Како би се добио композитни материјал $Cu-ZrB_2$ оптималних механичких и електричних својстава, потребно је испитати и анализирати најважније параметре у свакој фази процеса израде. Овај рад има за циљ да представи прву свеобухватну анализу целокупног процеса металургије праха, при добијању ових композитних материјала. Поред процеса механичког легирања, биће анализирана три процеса консолидације у циљу одређивања оптималног поступка добијања $Cu-ZrB_2$ композитног материјала оптималних својстава.

4.1. Избор легирајућих елемената композитног материјала

У уводном делу овог поглавља приказане су основне физичко-хемијске и структурне карактеристике цирконијум-диборида (ZrB_2), као и разлози његовог избора као ојачавајуће фазе у бакарној матрици. ZrB_2 испуњава кључне услове који се у теорији честицама ојачаних композита сматрају пожељним за стабилно и ефикасно ојачавање металне основе [45].

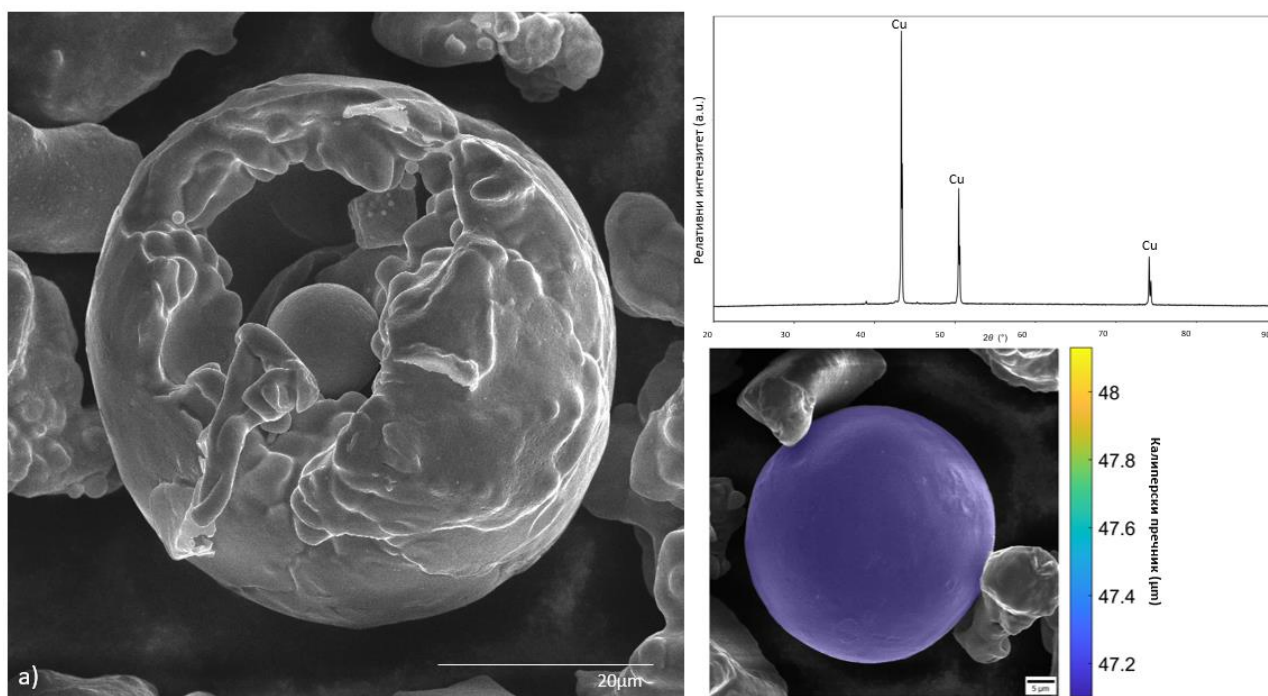
Пре свега, између ојачавача и матрице постоји кристалографска некохерентност, будући да ZrB_2 кристалише у хексагоналној решетки, док бакар поседује површински центрирану кубну (FCC) кристалну структуру. Ова структурна разлика доприноси стварању дислокационих баријера и ометању клизања, што резултира повећањем чврстоће материјала. Такође, ZrB_2 је практично потпуно нерастворљив у баку у читавом температурном интервалу, чиме се обезбеђује стабилност дисперзне фазе током термичке обраде и експлоатације. Значајна разлика у температурама топљења ($T_f(ZrB_2) \approx 3246\text{ }^\circ\text{C}$, $T_f(Cu) \approx 1083\text{ }^\circ\text{C}$) омогућава очување интегритета ојачавајућих честица током консолидације, без њиховог растварања или деградације. Поред тога, претпоставља се формирање адекватне механичке везе између ZrB_2 честица и бакарне матрице, што је предуслов за ефикасан пренос напрезања [45].

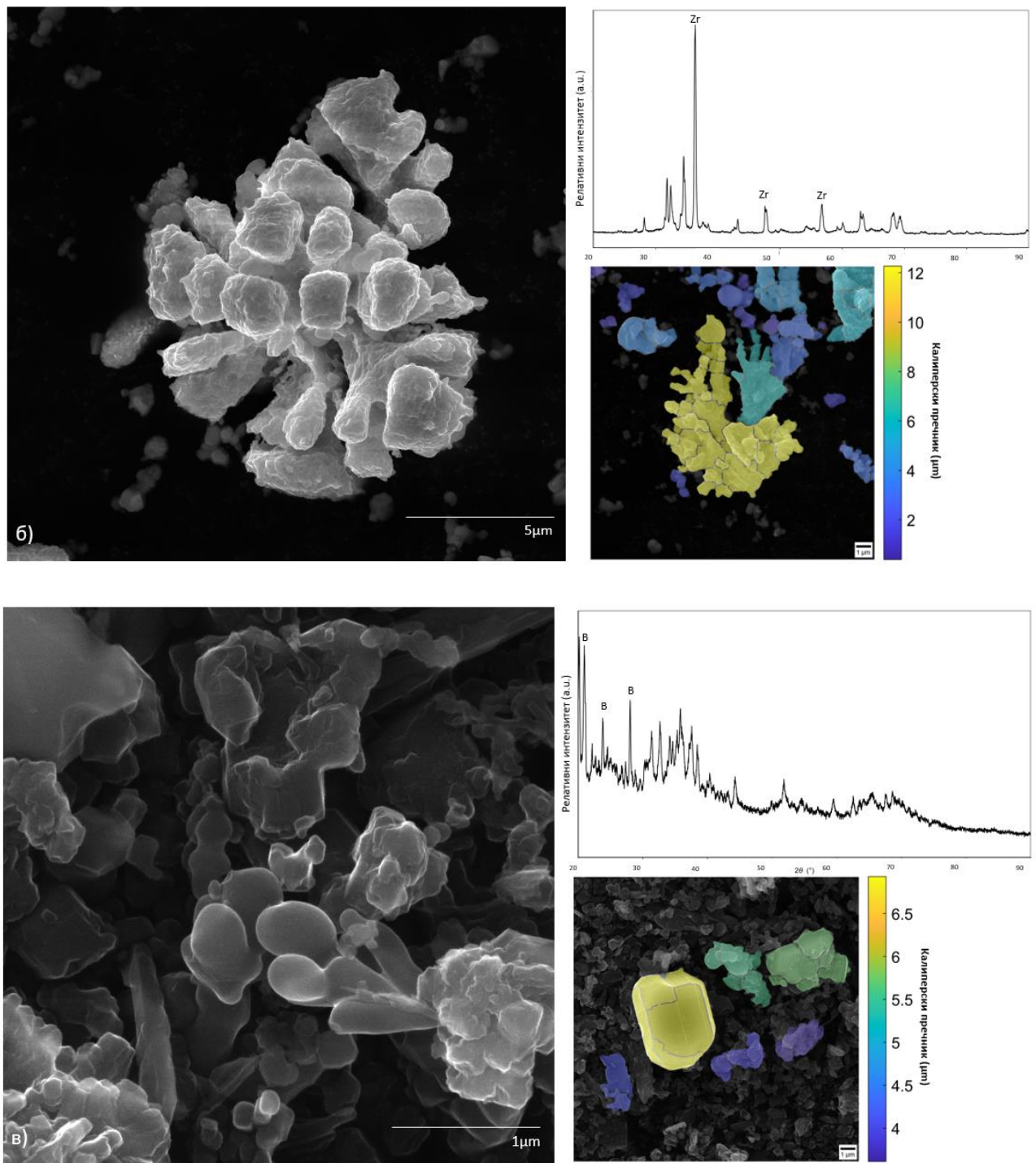
Полазни састав Cu-2Zr-0,6B (mas.%), изабран је са циљем да се током процеса консолидације обезбеди *in situ* формирање приближно 3,5 vol.% ZrB₂. Ова количина ојачавајуће фазе одабрана је као компромис између повећања механичке отпорности и очувања високих вредности електричне и топлотне проводљивости бакарне матрице.

Познато је да повећање запреминског удела керамичке фазе доводи до интензивнијег ојачавања, али истовремено значајно умањује проводна својства [145]. Са друге стране, сувише низак удео ојачивача не обезбеђује довољан допринос механичком ојачавању [146]. Из тог разлога, вредност од око 3,5 vol.% ZrB₂ омогућава мерљиво повећање тврдоће и чврстоће, уз задржавање проводљивости на нивоу прихватљивом за високопроводне бакарне композите [141].

4.2. Карактеризација елементарних прахова

Расподела величине честица, морфологија и структурне карактеристике полазних елементарних прахова Cu, Zr и B анализиране су применом метода ласерске дифракције, скенирајуће електронске микроскопије (SEM) и рендгенске дифракције (XRD). Одређен је и калиперски пречник коришћењем MIPAR софтвера. Добијени резултати приказани су на слици 28.





Слика 28. Морфолошке и структурне карактеристике полазних прахова, а) бакар, б) цирконијум и в) бор.

На слици 28 приказане су SEM микрофотографије полазних елементарних прахова Cu, Zr и B, као и карактеристичне величине кристалита одређене XRD анализом. Морфологија и димензије честица значајно се разликују у зависности од хемијске природе материјала, што је било од пресудног значаја за планирање параметара механичког легирања.

Бакарни прах (Cu) карактерише знатно крупнија, углавном сферична морфологија честица, са просечном величином око 30 μm . Карактеристична величина кристалита износила је приближно 935 Å, што указује на добро кристалисану структуру полазног материјала. Избор крупнијих честица бакра био је свестан, јер током механичког легирања долази до њихове интензивне пластичне деформације и ламелирања, што омогућава постепено уграђивање и равномерну расподелу ситнијих честица легирајућих елемената.

Цирконијум (Zr) је присутан у облику агломерисаних честица неправилне, блокасте морфологије, просечне величине око 2 μm . Величина кристалита одређена XRD методом износила је око 349 Å. Присуство субмикронских и микронских честица цирконијума омогућава ефикасно дисперговање у бакарној матрици током процеса механичког легирања.

Праш бора (B) одликује се веома ситним честицама неправилног облика, са просечном величином честица реда 0,08 μm , док је карактеристична величина кристалита одређена XRD анализом износила приближно 39 Å. Овако изражена финодисперзна структура пружа велику специфичну површину и повећану реактивност, што погодује интензивном контакту са честицама цирконијума током механичке активације.

Сви полазни прахови показали су релативно уску расподелу величине честица, што представља повољан почетни услов за контролисан процес механичког легирања. Комбинација крупнијих, пластично деформабилних честица бакра и веома ситних честица Zr и B омогућава ефикасну механичку активацију, повећан степен контактне површине и услове за *in situ* формирање нано- и субмикронских честица ZrB_2 током касније консолидације.

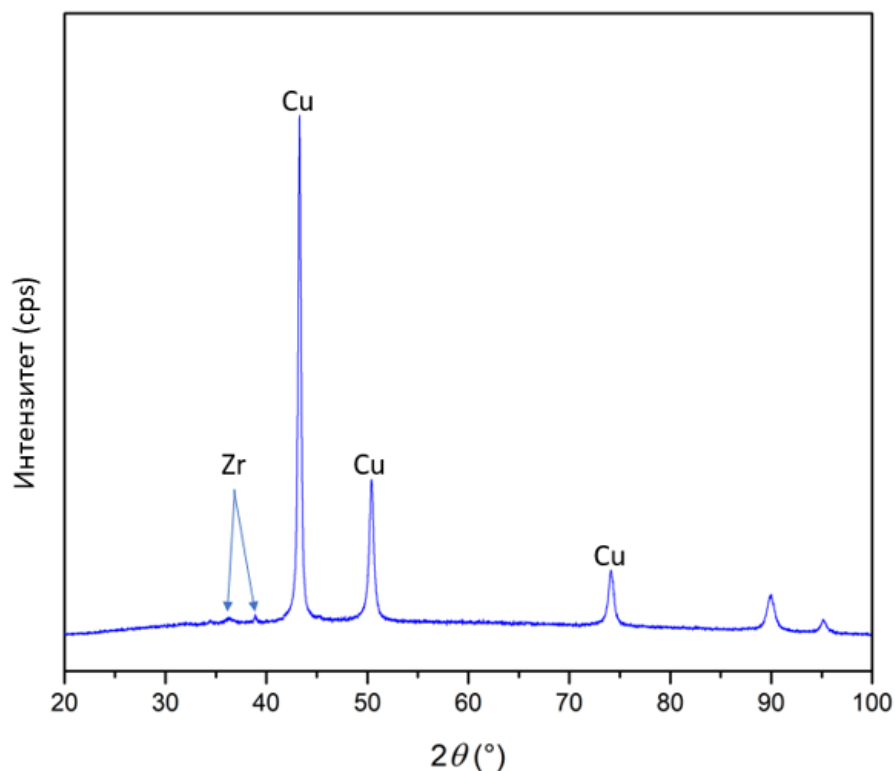
Анализа дифрактограма показује да полазни прахови не садрже детектабилне оксидне фазе и да поседују изражену кристалну структуру, без присуства аморфних компоненти.

4.3. Карактеризација механички легираних прахова

4.3.1. Микроструктурна анализа механички легираних прахова

Структурне промене у механички легираним праховима анализирани су применом рендгеноструктурне (XRD) анализе. Као што се може уочити са дифрактограма (слика 29), полазни прахови не садрже детектабилне оксидне фазе и не показују карактеристике аморфних материјала. Дифракциони спектри одликују се јасно израженим и високог интензитета пиковима који одговарају бакру (PDF 00-004-0836), док пикови мањег интензитета припадају фази CuZr_3 (PDF 03-065-2803). Бор није детектован XRD методом, што се може приписати његовом малом запреминском уделу и ограничењима инструменталне осетљивости.

Такође, резултати показују да процес механичког легирања није довео до формирања ZrB_2 фазе у прашкастом стању, што указује да се реакција образовања ојачавајуће фазе одвија током накнадне термичке консолидације, а не у фази механичке активације.

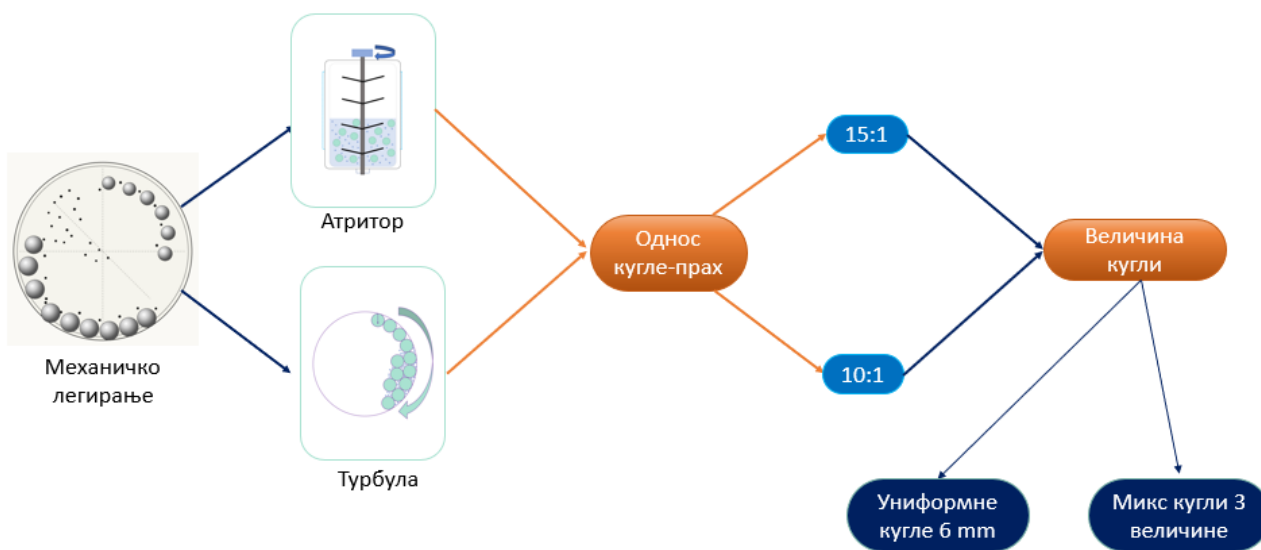


Слика 29. Карактеристичан дифрактограм механички легираних прахова након 20 h.

Механичко легирање представља кључну фазу у процесу израде ових материјала. Истовремено, реч је о веома комплексном поступку на чији исход утиче велики број процесних параметара. Параметри укључују тип млина, време млевења, брзина млевења (брзина обртања – RPM), масени однос кугла и праха (BPR), врста и величина кугли, атмосфера млевења, као и употреба процесних контролних адитива (PSA).

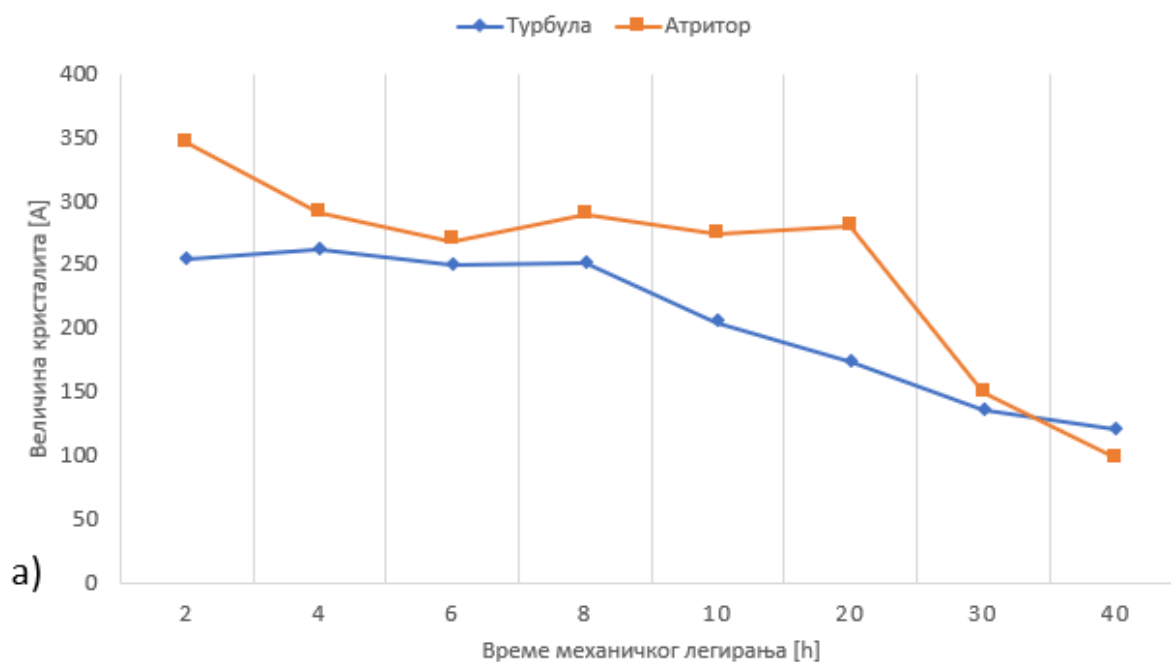
У овом раду, у циљу одређивања оптималних услова процеса механичког легирања, анализирани су скоро сви поменути параметри. Ово се може видети на слици 30. Прво је анализиран тип уређаја. За процес механичког легирања, коришћени су миксери који раде на различитим принципима мешања. Атритор омогућава интензивне ударне и смицајне интеракције између кугли и праха, што доводи до изражене пластичне деформације, хладног заваривања и уситњавања честица. Са друге стране, Турбула функционише на принципу просторног мешања у сложеној путањи кретања („осмица“), при чему се остварује равномерна расподела компоненти уз умеренији ниво унесене механичке енергије. Иако се високоенергетски млинови често користе за интензивну механичку активацију, у овом раду су бољи резултати постигнути применом Турбуле. Умеренији режим механичког оптерећења омогућио је контролисанију еволуцију микроструктуре, мању агломерацију и равномернију дисперзију легирајућих елемената у бакарној матрици. Овакви услови довели су до

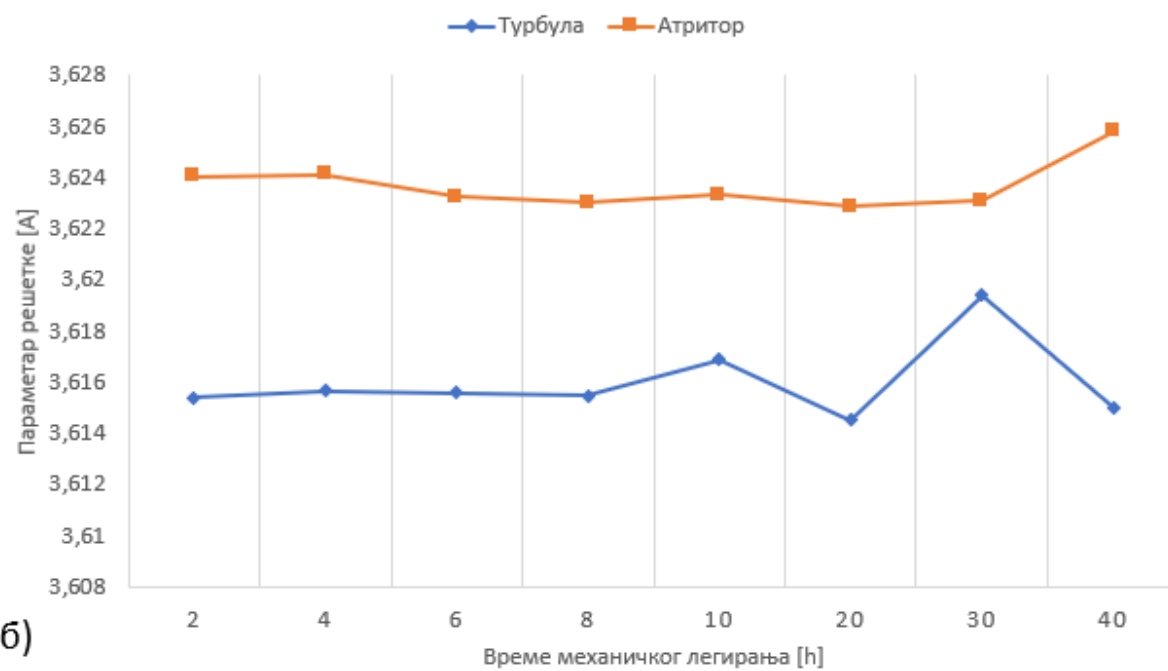
повољнијег односа између структурне стабилности и функционалних својстава композита, те је Турбула изабрана као примарни уређај за даљи ток истраживања.



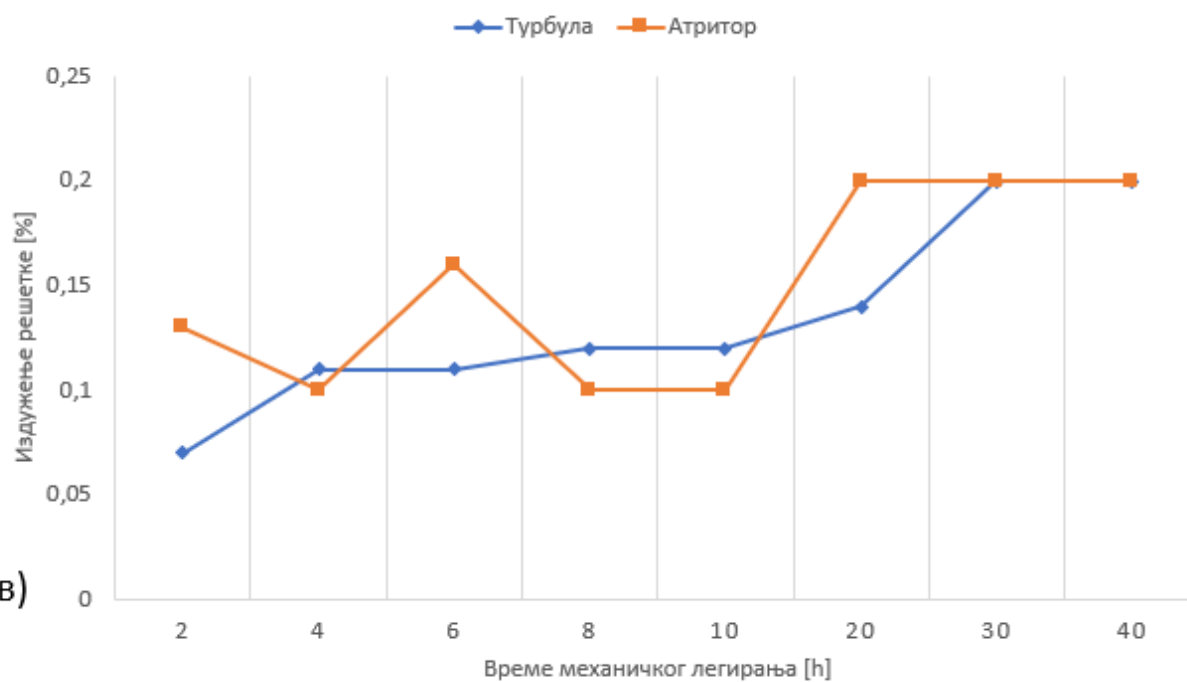
Слика 30. Скица процесних параметара који су анализирани у циљу одређивања оптималних параметара механичког легирања.

За оба уређаја, коришћена су иста времена механичког легирања (2h,4h,6h,8h,10h,20h,30h и 40h).

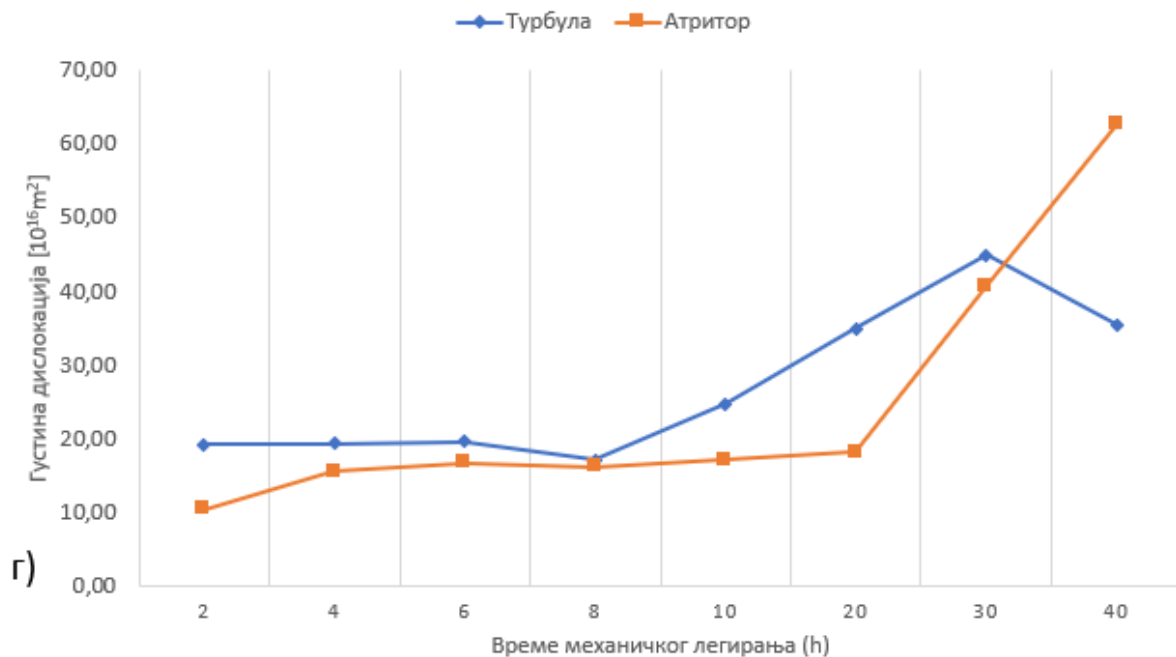




б)



в)



Слика 31. Промене структурних параметара МЛ прахова у зависности од времена млевења за оба уређаја при константним условима осталих параметара (BPR 10:1, микс кугли): а) величина кристалита, б) параметар решетке, в) издужење решетке и г) густина дислокација.

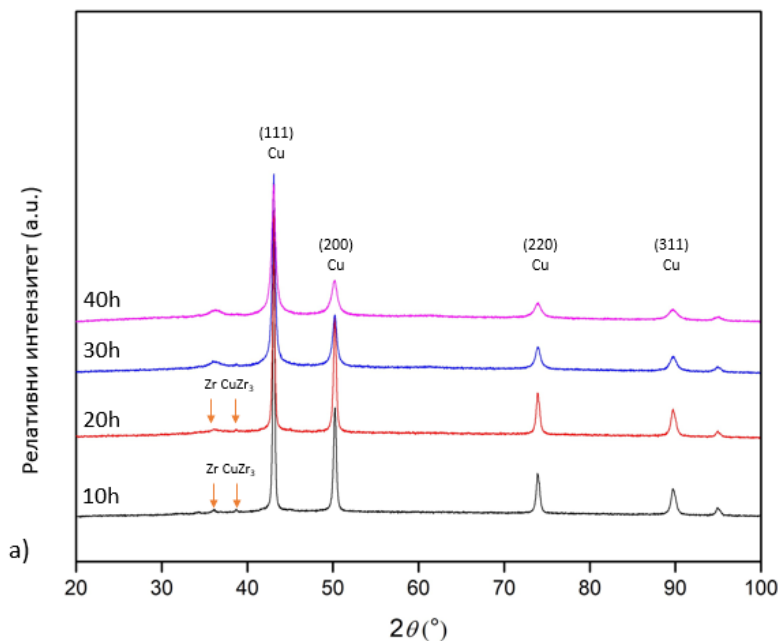
На основу приказаних промена структурних параметара (слика 31) може се уочити различит утицај два типа млинова на микроструктуру током процеса механичког легирања. Величина кристалита (слика 31а) се смањује са временом легирања код оба система, иако не на исти начин. У раној фази процеса (2–10 h), оба уређаја дају сличне вредности величине кристалита, а значајна разлика се јавља тек након 20 h, када атритор показује нагло убрзање уситњавања. Величина кристалита пада са $\sim 280 \text{ \AA}$ при 10 h на испод 100 \AA при 40 h. При механичком легирању у Турбула миксеру, задржавају се вредности у опсегу $120\text{--}170 \text{ \AA}$. Ова разлика одражава интензивнији карактер механичке обраде у атритору у касној фази процеса, што је видљиво и на XRD дифрактограмима (слика 32): криве атритора (слика 32а) показују прогресивно и нагло проширење пикова Си фазе са временом легирања, нарочито изражено при 30 h и 40 h, што такође потврђује нагло уситњавање кристалита. Код прахова легираних у Турбули (слика 32б), проширење пикова је постепеније и равномерније кроз цео период легирања, што потврђује стабилнију микроструктурну еволуцију. SEM микрографије (слика 33) потврђују ове разлике. Честице атритора при 30 h и 40 h (Слика 33 в,г) показују ситну, збијену морфологију са израженом реагломерацијом, док честице Турбуле (Слика 33 д-ж) задржавају угласту форму и добру сепарацију кроз цео период легирања.

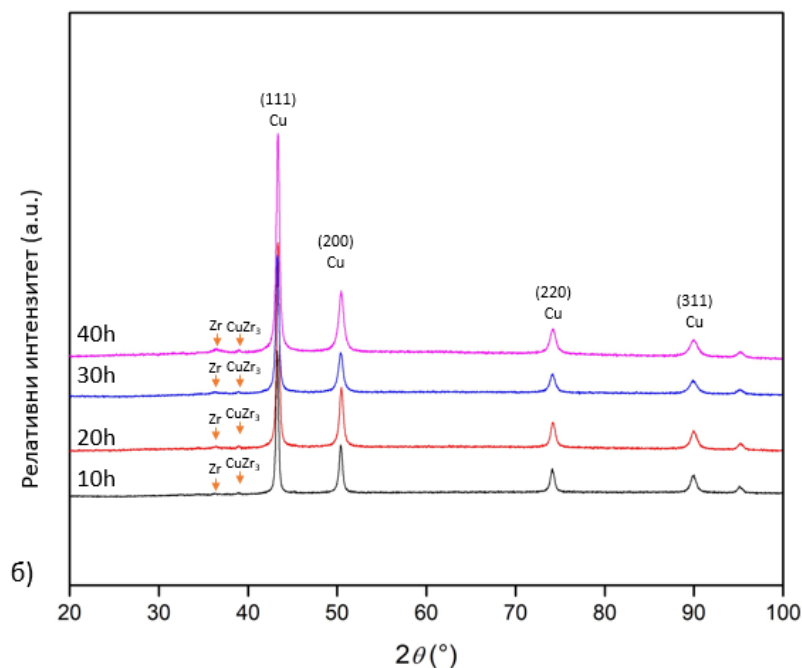
Промене параметра кристалне решетке (слика 31б) показују релативно мале варијације током целог процеса механичког легирања код оба уређаја, са нешто стабилнијим вредностима за механичко легирање у Турбули ($\sim 3,614\text{--}3,620 \text{ \AA}$) у поређењу са атритором ($\sim 3,622\text{--}3,626 \text{ \AA}$). Виши параметар решетке атритора указује на нешто већи степен инкорпорације легирајућих елемената услед интензивнијих ударних процеса, међутим квалитативна фазна XRD анализа открива да ова интензивнија обрада има и нежељену последицу. На XRD дифрактограмима

атритора (Слика 32а) уочава се да пик на $\sim 36^\circ$ (Zr/CuZr₃ фаза), јасно видљив на кривама при 10 h и 20 h, није јасно видљив при 30 h и 40 h легирања, што може указивати на уситњавање ових фаза испод границе детекције методе. Насупрот томе, на XRD дифрактограмима Турбуле (Слика 32б) овај пик остаје јасно видљив на свим кривама кроз цео период легирања од 10 h до 40 h, што потврђује стабилно присуство Zr фазе и контролисано постепено укључивање легирајућих елемената без разградње реактивних компонената неопходних за накнадну синтезу ZrB₂.

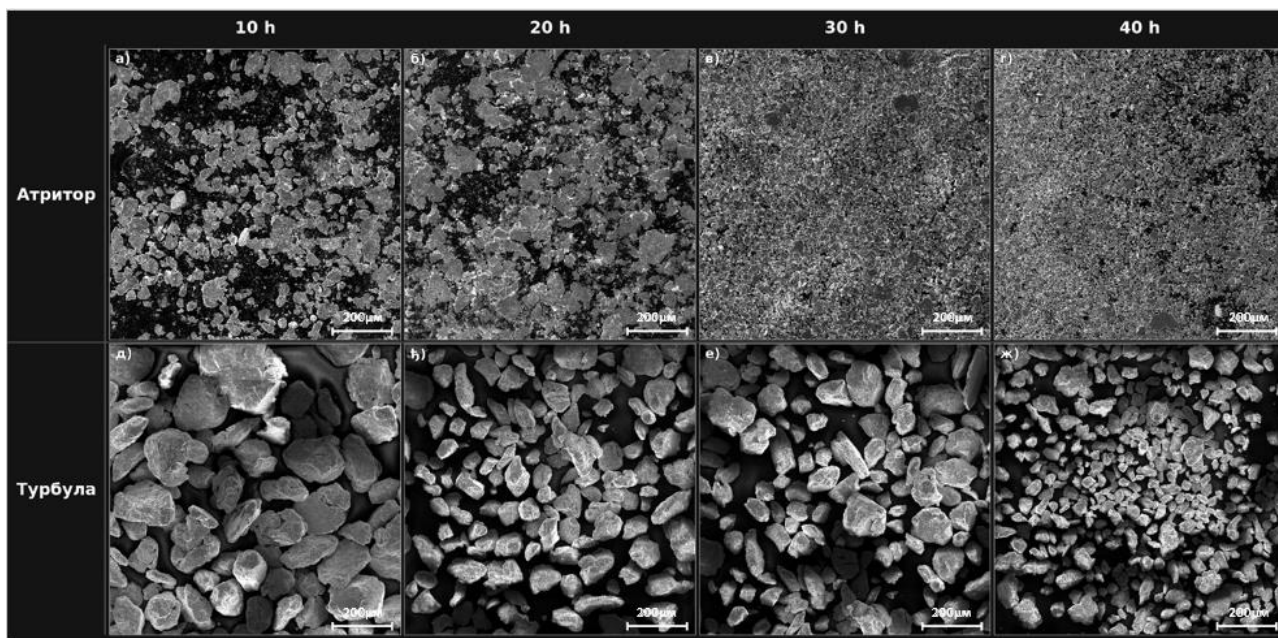
Пораст издужења решетке (слика 31в) и густине дислокација (слика 31г) са временом легирања потврђује акумулацију дефеката у кристалној структури код оба уређаја, при чему је ово проширење пикова на XRD дифрактограмима директно видљиво. Базна линија постаје шири и интензитет пикова опада са продужењем времена легирања, нарочито изражено код атритора при 30 h и 40 h. На први поглед, атритор при 40 h достиже значајно вишу густину дислокација ($\sim 60 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$) у поређењу са Турбулом ($\sim 30 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$), што би могло да сугерише да атритор уноси више енергије корисне за реактивну синтезу ZrB₂. Међутим, ова висока вредност мора се сагледати у контексту осталих резултата: управо у том тренутку атритор производи масивно реагломерисане честице и систем у коме CuZr₃ интерметална фаза није детектабилна XRD методом, што потврђују и XRD дифрактограми (слика 31г), па је акумулирана енергија дислокација последица прекомерне и неконтролисане деформације која истовремено деградира морфологију и фазни састав прахова. Турбула при 20 h достиже умерену густину дислокација ($\sim 20 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$) која је довољна за активацију граница зрна као места будуће реакције, уз истовремено очување свих потребних реактивних фаза и повољне морфологије честица, што је потврђено SEM микрографијама, XRD фазном анализом и дифрактограмима.

Стога је управо комбинација умерене акумулације дефеката, стабилног фазног састава и добре дисперзије честица, а не максимална густина дислокација сама по себи, кључни критеријум за избор оптималних услова механичког легирања. Турбула миксер обезбеђује оптималан баланс свих наведених параметара, и стога је изабрана као оптималан уређај за даље механичко легирање у оквиру овог истраживања.





Слика 32. XRD дифрактограми прахова *Cu-Zr-B* система добијених механичким легирањем у трајању од 10 h, 20 h, 30 h и 40 h при односу кугле:прах 10:1 за: а) Атритор и б) Турбула миксер.



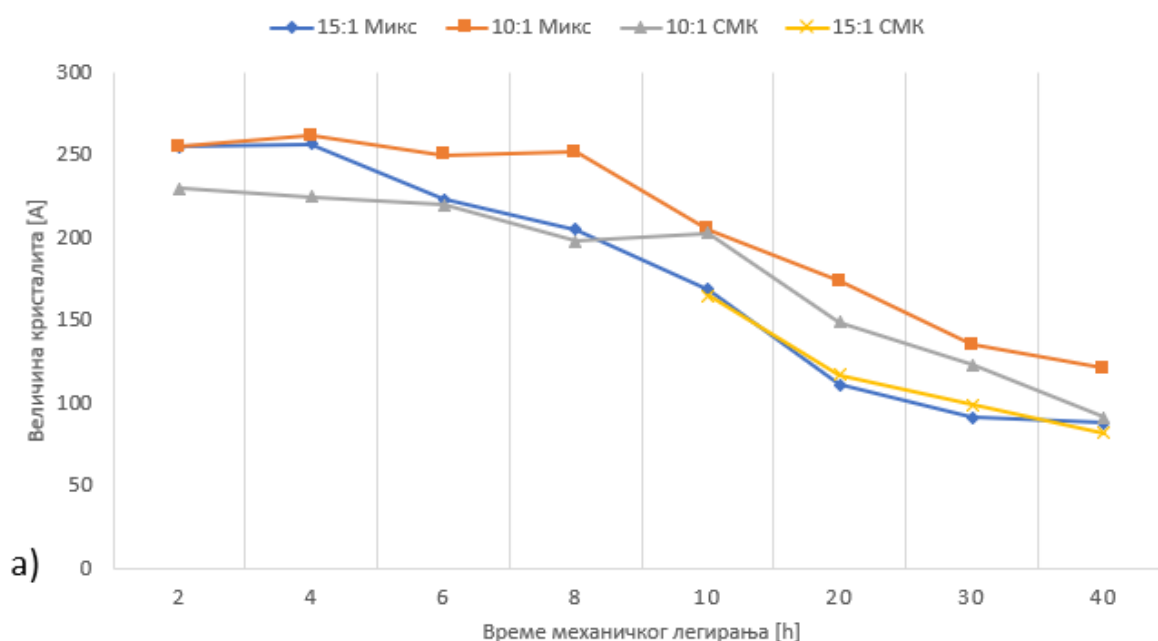
Слика 33. SEM микрографије механички легираних прахова *Cu-Zr-B* система у атритору (а-д) и Турбула миксеру (е-ж) у трајању од 10 h, 20 h, 30 h и 40 h, при односу кугли и праха 10:1.

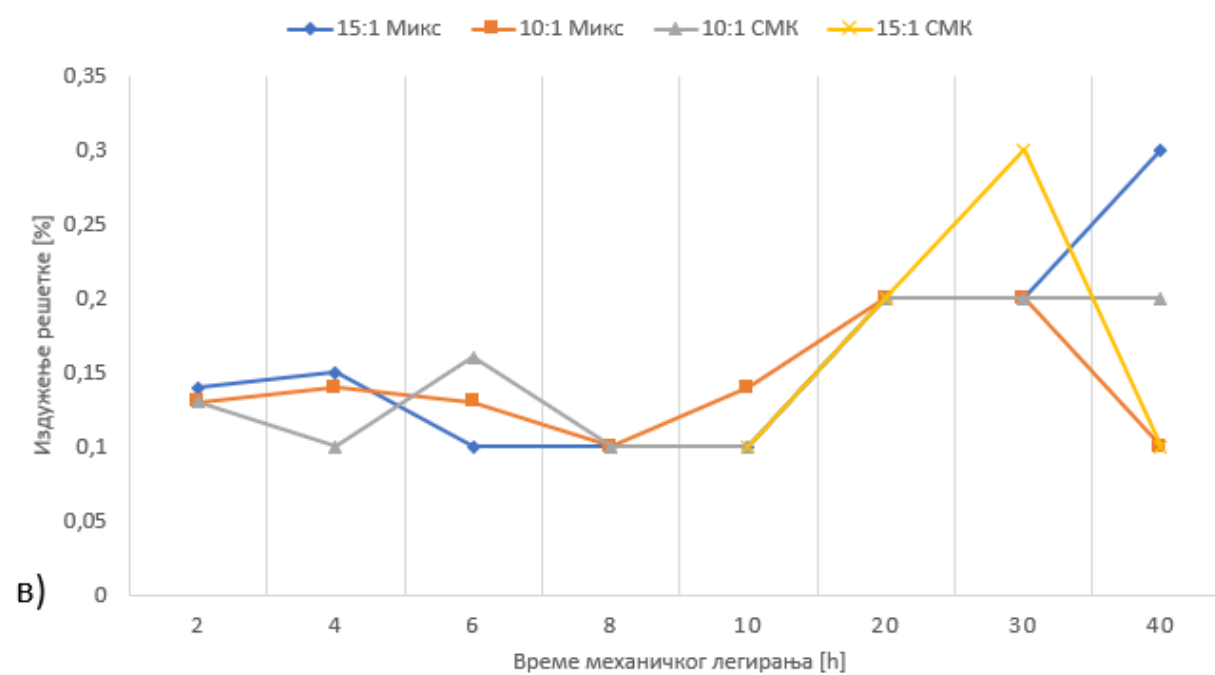
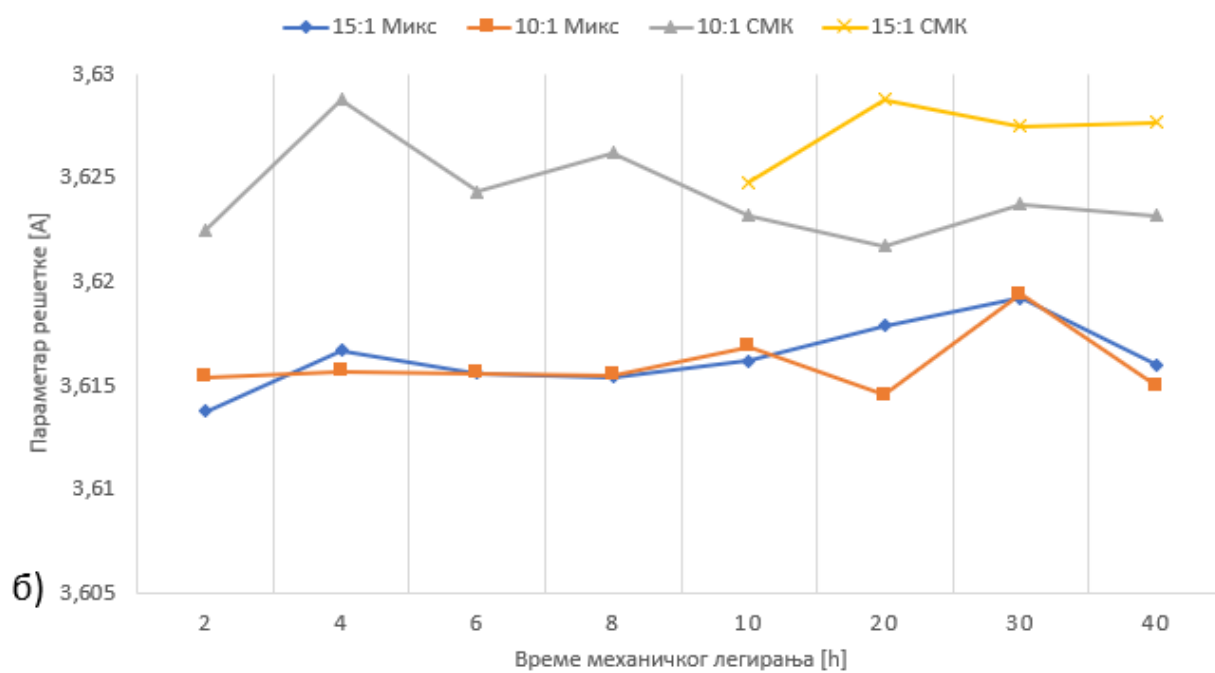
Следећи параметар који је анализиран у процесу механичког легирања у Турбула миксеру био је масени однос кугла и праха (BPR), као и расподела величина кугли. У литератури се користе различити односи кугле:прах. [33,81,147-151]. Најчешће коришћени односи за овај и сличне системе су 5:1, 10:1 и 15:1. У овој дисертацији су одабрана два односа кугли и праха, 10:1 и 15:1, док су за сваки од ових односа примењене две конфигурације кугли: мешавина различитих величина (6 mm, 10 mm и 25 mm пречник) и систем који је садржао искључиво мале кугле (6 mm пречник). На тај начин анализирани су четири различите комбинације параметара механичког легирања. Познато је да повећање BPR доводи до већег броја судара између кугли и честица праха, чиме се повећава укупна енергија пренета на систем и интензитет пластичне деформације, уситњавања и хладног заваривања честица. Са друге стране, нижи BPR обезбеђује умеренији режим млевења и стабилнију еволуцију структуре. Због тога су у овом истраживању изабране вредности 10:1 и 15:1 као репрезентативни услови за поређење утицаја енергије механичког легирања на структурне параметре и својства добијених прахова.

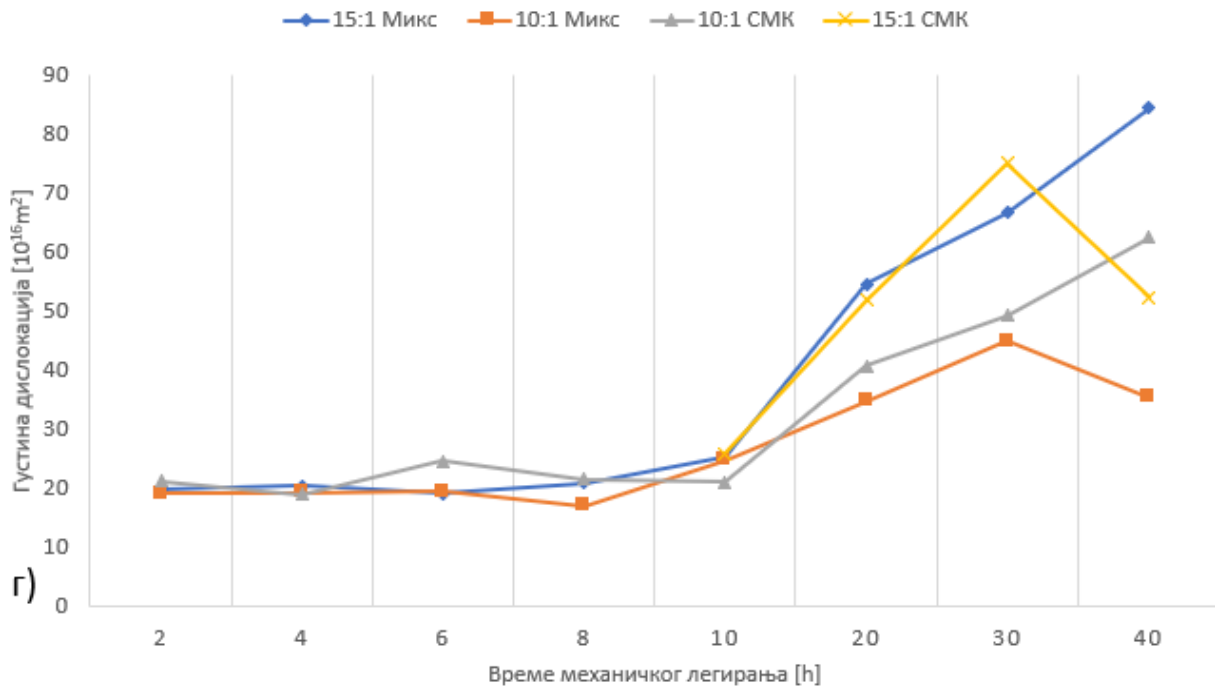
Класификација узорака са ова четири параметра, дата је у табели 2.

Табела 2. Скраћени називи узорака, за различите односе величина кугли и односе кугле : прах.

Величина кугли (пречник)	Однос кугле : прах	Скраћеница
Мале кугле (6 mm)	10:1	10:1 СМК
Мале кугле (6 mm)	15:1	15:1 СМК
Микс кугле (6 mm, 10mm и 25mm)	10:1	10:1 Микс
Микс кугле (6 mm, 10mm и 25mm)	15:1	15:1 Микс







Слика 34. Промене структурних параметара МЛ прахова у зависности од времена млевења за 4 различита узорка са различитим односом кугле : прах и различитим односом величина кугли, а) величина кристалита, б) параметар решетке, в) издужење решетке и г) густина дислокација.

На основу приказаних промена структурних параметара (слика 34) и SEM микрографија прахова (слика 35) може се уочити различит утицај односа кугле:прах и расподеле величине кугли на еволуцију микроструктуре током механичког легирања.

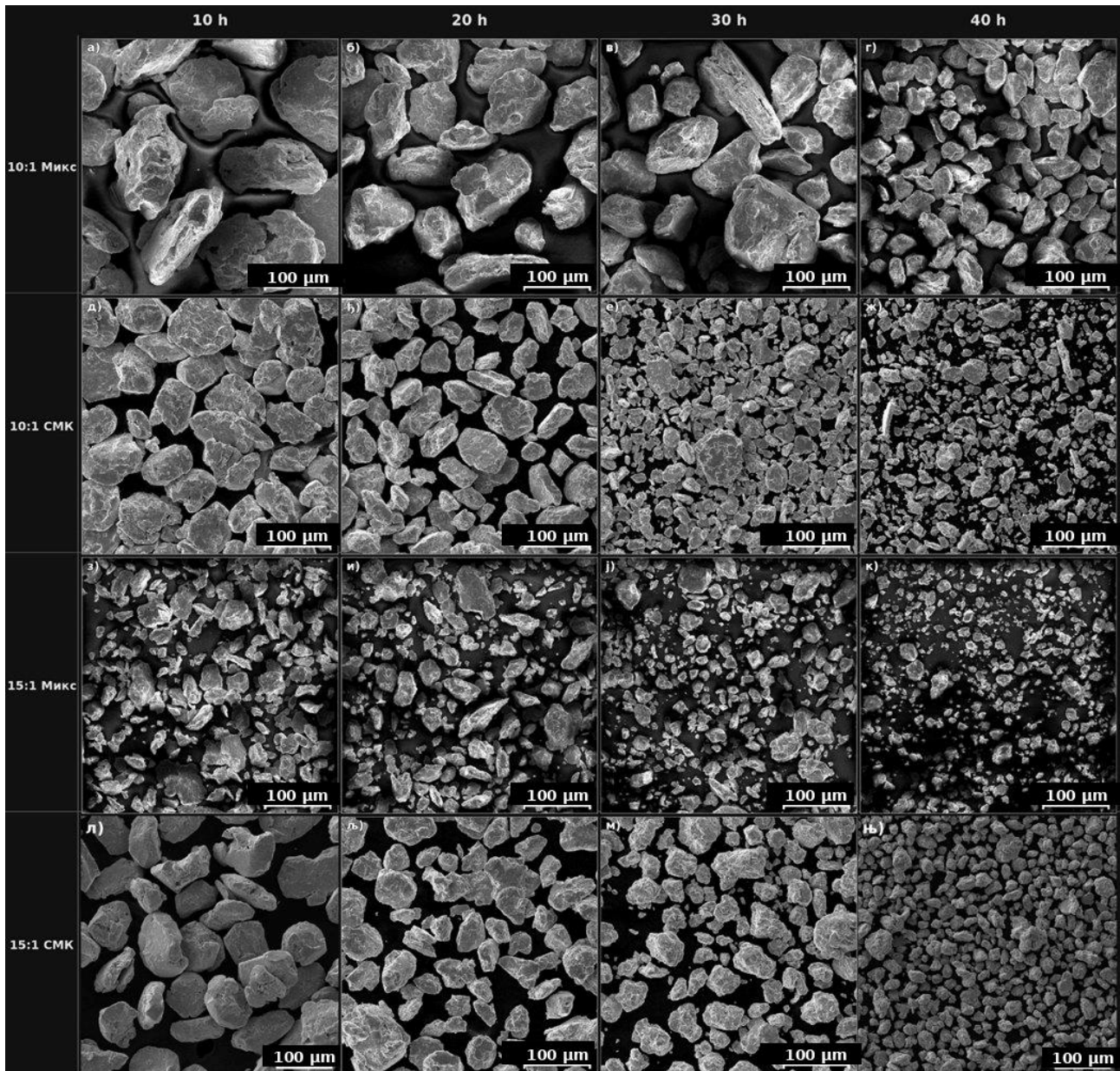
Смањење величине кристалита (Слика 34а) представља један од најважнијих ефеката механичког легирања. Са повећањем времена легирања код свих испитиваних комбинација долази до постепеног уситњавања кристалита, при чему све четири конфигурације достижу сличне финалне вредности у опсегу 90-120 Å при 40 h. SEM микрографије (слика 35) потврђују овај тренд и пружају додатни увид у морфолошке разлике између система. Код конфигурација са мешавином кугли (слика 34а-г и 34и-л) честице показују израженију хетерогеност величина кроз цео период легирања. Видљиво је присуство крупних угластих агрегата поред ситних фрагмената, нарочито у раним фазама (10 h и 20 h). Ова неуједначеност морфологије директна је последица удара тела различитих маса и пречника, који производе широк спектар енергија удара и неравномерну деформацију честица. Насупрот томе, системи са малим куглама (слика 35д-з и 35м-њ) показују равномернију дистрибуцију величина честица кроз цео процес легирања, са прогресивним и уједначеним уситњавањем које је нарочито изражено при 30 h и 40 h код 10:1 СМК конфигурације.

Промене параметра кристалне решетке (слика 34б) указују на важну разлику између испитиваних система. Код конфигурација са мешавином кугли, као и код система 10:1 СМК, вредности параметра решетке остају релативно стабилне у опсегу $\sim 3,615\text{-}3,620$ Å током целог

процеса легирања, што указује на равномерну инкорпорацију легирајућих елемената у бакарну матрицу. Насупрот томе, систем 15:1 СМК показује више вредности параметра решетке ($\sim 3,625\text{-}3,630 \text{ \AA}$) са израженим осцилацијама, што указује на неравномернију расподелу легирајућих елемената при 15:1 односу кугле:прах.

Анализа издужења решетке (слика 34в) и густине дислокација (слика 34г) открива значајне разлике између испитиваних конфигурација. Систем 15:1 Микс достиже највишу финалну густину дислокација ($\sim 83 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$), праћен системом 10:1 СМК ($\sim 63 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$), затим 15:1 СМК ($\sim 50 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$), а најнижу вредност показује 10:1 Микс ($\sim 33 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$). Важно је напоменути да однос кугле:прах има израженији утицај на финалну густину дислокација него тип расподеле величина кугли. Виши однос (15:1) генерално доводи до веће акумулације дефеката. Системи са мешавином кугли показују израженије флукуације густине дислокација и издужења решетке током процеса, нарочито при прелазу са 10 h на 20 h легирања, што указује на периодичне процесе хладног заваривања и ломљења честица карактеристичне за удар тела различитих маса. Ова неуједначена деформација видљива је и на SEM микрографијама система са мешавином кугли (слика 35б,в и 35ј,к), где се уочавају честице са знацима локалне деформације, ламеларним структурама и израженом хетерогеношћу морфологије. Са друге стране, код система са малим куглама раст густине дислокација је постепенији и стабилнији, а SEM микрографије потврђују да ова контролисанија акумулација дефеката прати равномернију морфолошку еволуцију честица без масивних агломерата.

Иако систем 15:1 микс достиже највишу густину дислокација, прахови добијени употребом искључиво малих кугли показали су у даљем процесу консолидације повољније резултате. Контролисанија акумулација структурних дефеката, хомогенија расподела легирајућих елемената у бакарној матрици и равномернија морфологија честица потврђена SEM анализом, а не максимална густина дислокација сама по себи, представљају кључне предуслове за ефикасно *in situ* формирање дисперзних честица ZrB_2 током термичке консолидације. Из тог разлога је у даљем делу истраживања као оптимална конфигурација изабран систем са малим куглама за оба испитивана односа кугле:прах (10:1 и 15:1).



Слика 35. SEM микрографије прахова Cu-Zr-B система добијених механичким легирањем у Турбула миксеру у трајању од 10 h, 20 h, 30 h и 40 h, за четири различите конфигурације кугли: 10:1 микс (а–г), 10:1 СМК (д–з), 15:1 микс (и–л) и 15:1 СМК (м, њ), при односу кугле:прах 10:1 и 15:1.

Анализа утицаја времена механичког легирања показала је да се са повећањем времена процес уситњавања кристалита и акумулације дефеката интензивира до око 20 h, након чега се уочава успоравање промена структурних параметара. Конкретно, код оптималне конфигурације (10:1 СМК) величина кристалита при 20 h износи $\sim 110 \text{ \AA}$, што представља преко 80% укупног уситњавања достигнутог при 40 h ($\sim 90 \text{ \AA}$), уз занемарљиву додатну промену у периоду 20–40 h. Слично, издужење решетке и густина дислокација при 20 h достижу вредности које одговарају платоу. Даљи пораст ових параметара до 40 h је умерен и не оправдава значајно продужење времена процеса. Параметар кристалне решетке показује

стабилне вредности $\sim 3,616 \text{ \AA}$ већ од 10 h, што указује да је инкорпорација легирајућих елемената у бакарну матрицу у суштинској мери завршена до 20 h легирања. При дужим временима легирања (30-40 h) долази до стабилизације или осцилација појединих параметара, што указује да је достигнут степен структурне засићености система. Ово је потврђено и у литератури [45,152,153]. Имајући у виду да је након 20 h постигнута довољно изражена механичка активација и значајно уситњавање кристалита, без појаве прекомерне агломерације или нестабилности структуре, а уз економску оправданост краћег времена процеса, ово време механичког легирања изабрано је као оптимално за даљи ток експерименталног истраживања.

Након свеобухватне анализе параметара механичког легирања, даљи експерименти ће су рађени за два односа кугле : прах (10:1 и 15:1), користећи све мале кугле (пречник 6 mm) у Турбула миксеру.

4.3.2. Морфологија и анализа величине честица механички легираних прахова

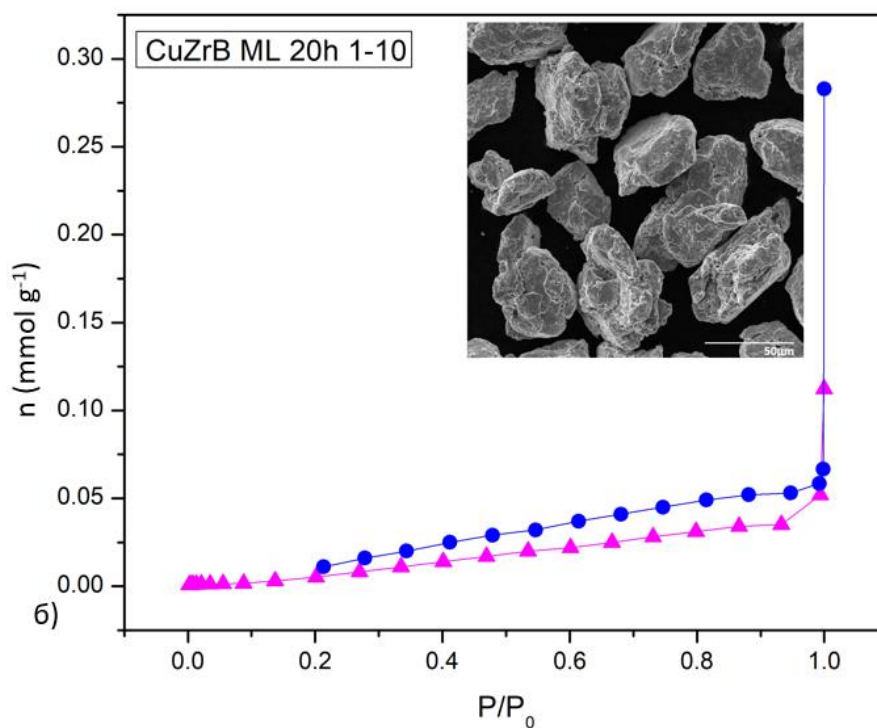
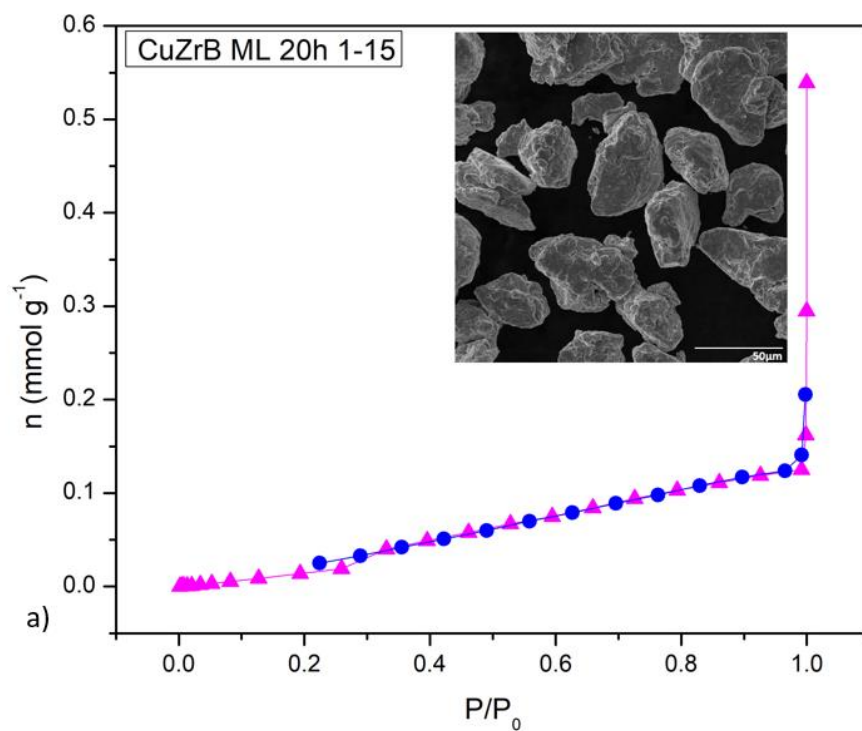
Слика 36. приказује изотерме адсорпције азота за узорке Cu-2Zr-0,6B (mas. %) са односом кугли и праха BPR 10:1 и BPR 15:1. Специфичне површине (SBET), одређене применом BET једначине, износиле су $2,42 \text{ m}^2/\text{g}$ и $3,74 \text{ m}^2/\text{g}$, респективно. Профили изотерми указују да узорак Cu-2Zr-0,6B (mas. %) BPR 10:1 показује нешто већу порозност у поређењу са узорком Cu-2Zr-0,6B (mas. %) BPR 15:1. Овај тренд, који се одликује повећањем вредности SBET уз истовремено смањење порозности, у складу је са SEM микрофотографијама. Уочене разлике могу се објаснити морфолошким карактеристикама узорака: Cu-2Zr-0,6B (mas. %) BPR 10:1 састоји се од већих агломерисаних честица, које формирају макропоре између себе, док Cu-2Zr-0,6B (mas. %) BPR 15:1 садржи компактније и ситније честице, што резултује већом специфичном површином, али мањом укупном порозношћу.

SEM микрофотографије механички легираних прахова Cu-2Zr-0,6B (мас. %) након 20 h млевења за односе кугли и праха BPR 10:1 и BPR 15:1 такође су приказане на Слици 36. Уочава се да прахови поседују јако деформисану и уситњену морфологију, што је карактеристично за продужено механичко легирање. Честице су неправилног облика са изражено храпавом површином, што указује на интензивну пластичну деформацију током процеса млевења.

За оба BPR односа честице показују знаке фрагментације и делимичног хладног заваривања, што доводи до формирања неправилних агломерата, типичних за поновљене процесе ломљења и заваривања који се јављају током механичког легирања. Већина честица има величину приближно у опсегу 50–70 μm , што указује да је током млевења успостављена динамичка равнотежа између процеса заваривања и ломљења честица.

Изражена храпавост површине и неправилна морфологија уочене на SEM снимцима у складу су са високим механичким енергетским уносом током процеса млевења. Овакве структурне карактеристике указују на високу густину дефеката у кристалној решетки, укључујући дислокације и границе зрна.

У циљу детаљније анализе разлика између прахова добијених при ВРР 10:1 и ВРР 15:1, извршена је квантитативна анализа SEM снимака применом МIPAR софтвера, као и одређивање специфичне површине ВЕТ методом.



Слика 36. Дијаграм изотерме адсорпције азота за узорке Cu-2Zr-0,6B (mas.%) са односима кугли и праха а) BPR 15:1 и б) BPR 10:1 након 20 h механичког легирања. Љубичасти троуглови означавају адсорпцију, док плави квадрати представљају десорпцију.

Квантитативна анализа SEM снимака механички легираних прахова Cu-2Zr-0,6B (mas.%) након 20 h механичког легирања извршена је применом MIPAR софтвера, при чему су одређени калиперски пречник, еквивалентни пречник, минимални пречник и пројектована површина честица. Они су приказани кроз мапе расподеле и одговарајуће хистограме, како би се детаљније сагледали утицаји односа кугли и праха на морфологију и величину честица.

Анализа калиперског пречника показује да прахови добијени при BPR 15:1 имају ситнију и уједначенију расподелу величине честица у односу на прахове добијене при BPR 10:1 (слика 37а-г). На мапама расподеле за BPR 15:1 доминирају честице мањих димензија, док се код BPR 10:1 уочава присуство већег броја крупнијих и издуженијих честица. Ово је потврђено и хистограмима, где је код узорка BPR 15:1 највећи број честица концентрисан у нижим интервалима калиперског пречника, приближно у опсегу од 20 до 60 μm , док је код BPR 10:1 расподела померена ка већим вредностима, са доминантним учешћем честица у интервалу 60-120 μm и присуством појединачних честица величине до око 180 μm . Овакво понашање указује да већи BPR доводи до интензивнијег уситњавања честица и ефикаснијег превазилажења процеса хладног заваривања.

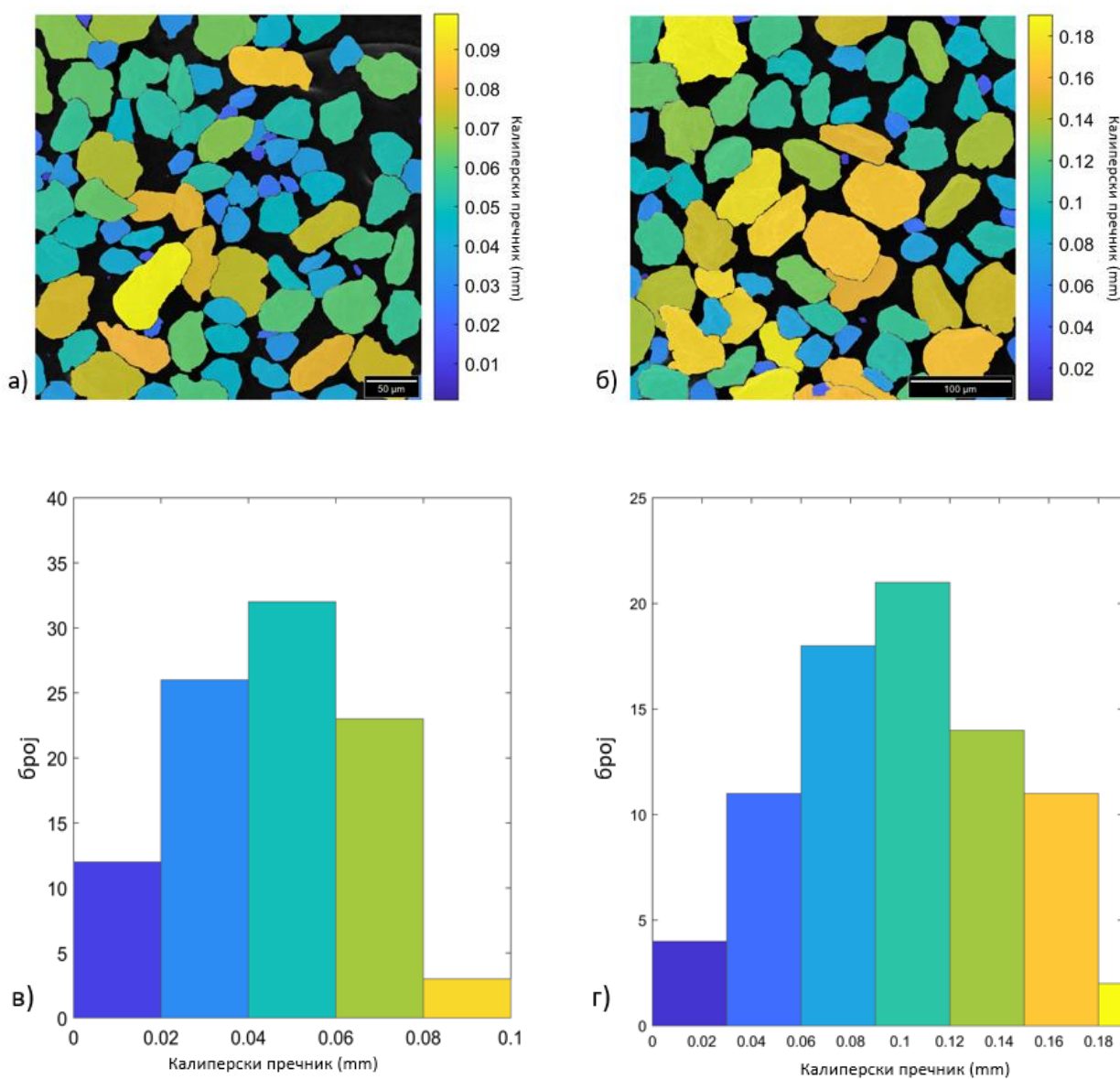
Сличан тренд уочава се и код еквивалентног пречника, који представља пречник круга исте површине као анализирана честица. Код прахова добијених при BPR 15:1 већина честица показује вредности еквивалентног пречника у нижим интервалима, најчешће до око 40-50 μm , док код BPR 10:1 расподела има шири карактер и померена је ка већим вредностима, са значајним бројем честица у опсегу 60-100 μm и појединачним честицама до око 150 μm . Ово потврђује да већи однос кугли и праха омогућава интензивнију фрагментацију и формирање ситнијих честица, док мањи BPR фаворизује задржавање грубље морфологије.

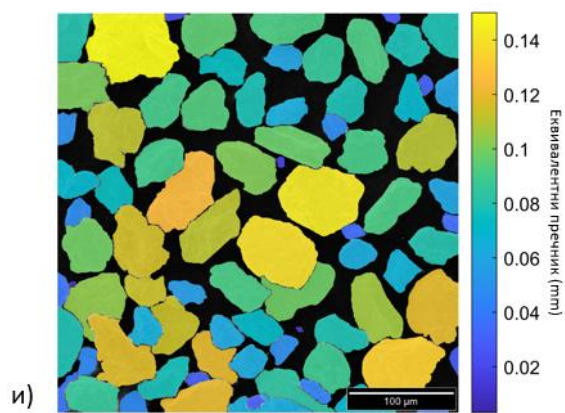
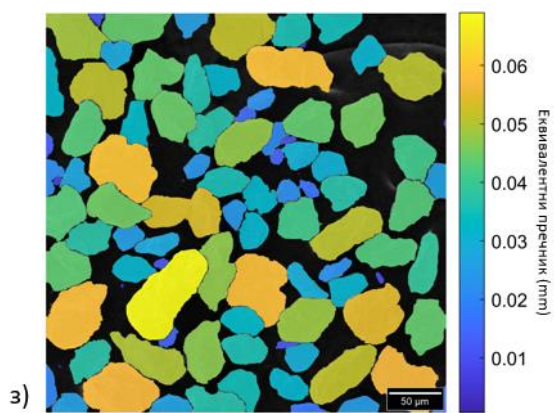
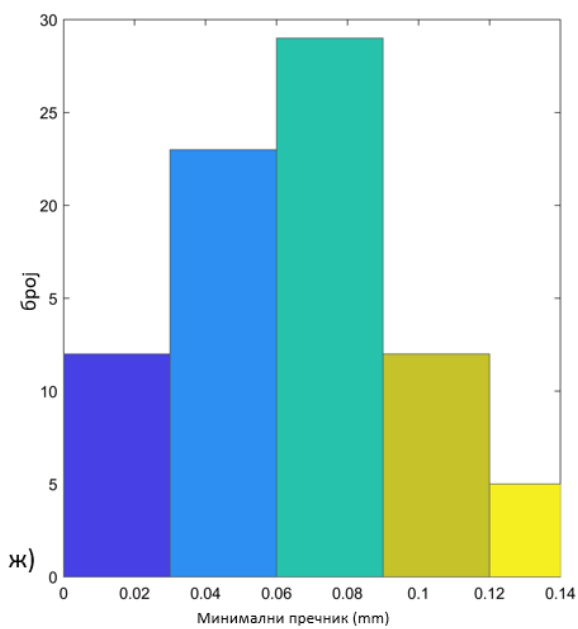
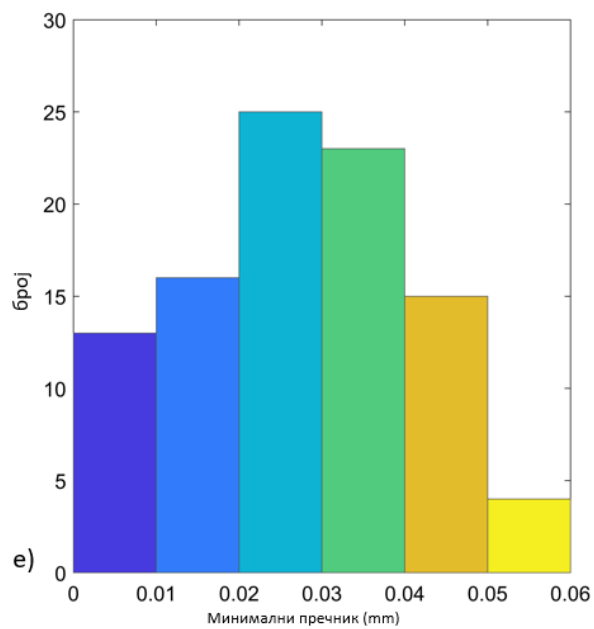
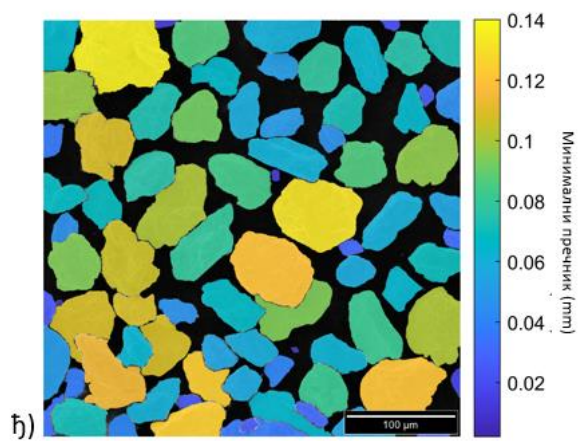
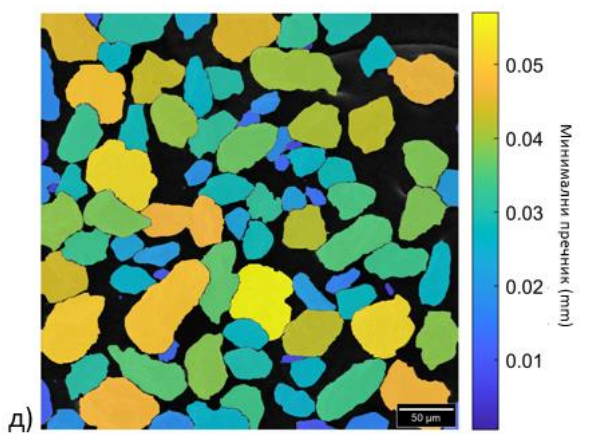
Минимални пречник, као параметар који добро одражава најмању карактеристичну димензију честице, такође показује јасну разлику између испитиваних прахова. Код BPR 15:1 доминирају честице са минималним пречником у опсегу 10-40 μm , док је код BPR 10:1 расподела померена ка већим вредностима, најчешће у интервалу 40-80 μm , са појединачним честицама које достижу и веће димензије (слика 37д-ж). Ово указује да код већег BPR долази до израженијег уситњавања не само у погледу највеће димензије честице, већ и у погледу њене укупне геометријске компактности.

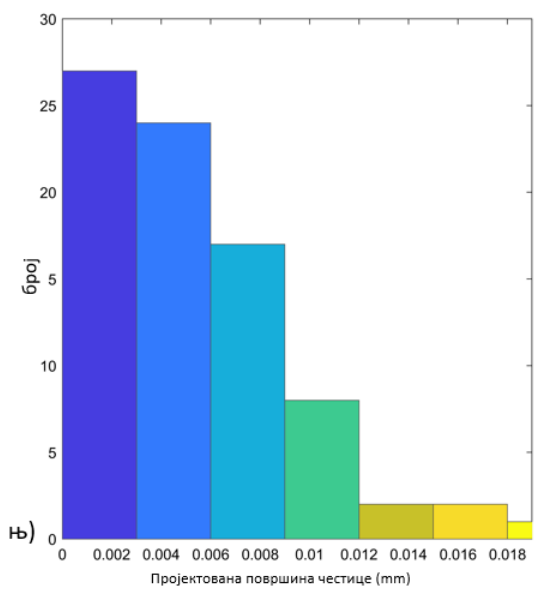
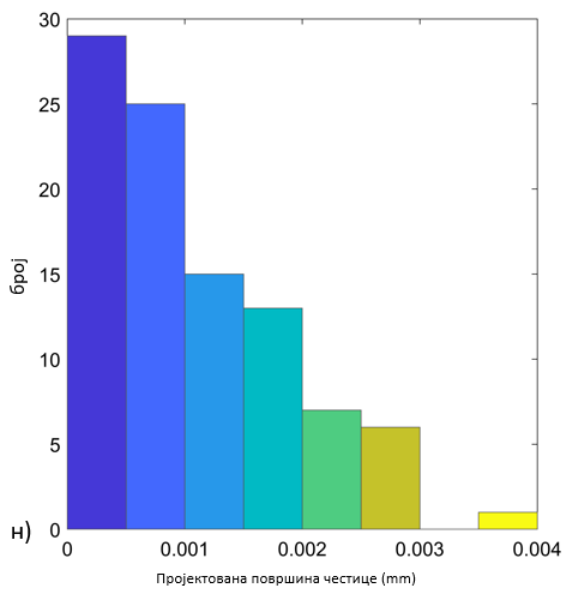
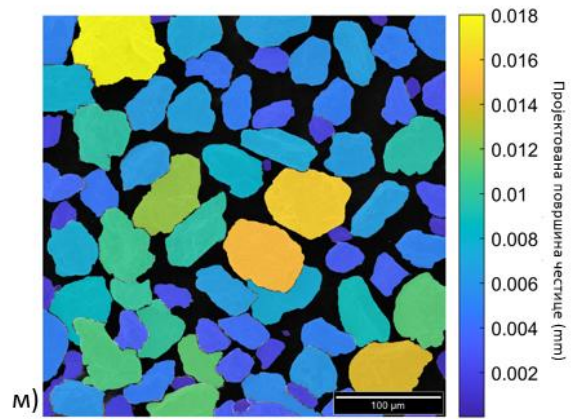
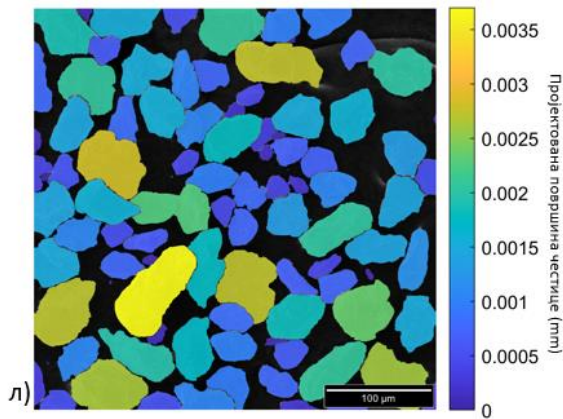
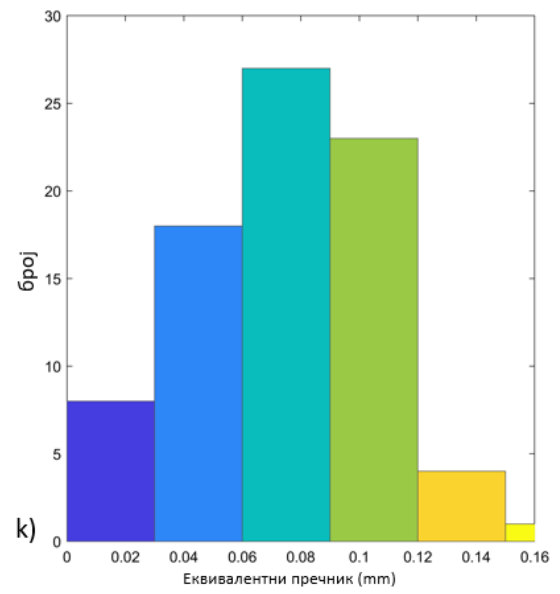
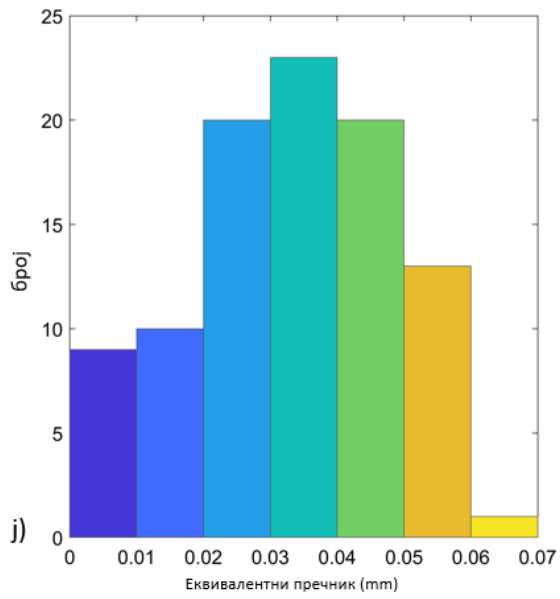
Најизраженије разлике између два испитивана система добијене су анализом пројектоване површине честица (слика 37 з-к). Код прахова механички легираних при BPR 15:1 већина честица има малу пројектовану површину, углавном испод 4000 μm^2 , што указује на ситнију и равномернију структуру праха. Насупрот томе, код BPR 10:1 уочава се шира расподела пројектоване површине и присуство честица са знатно већим вредностима, које достижу и око 18000 μm^2 . Оваква разлика јасно показује да је код BPR 10:1 присутно више крупних агломерисаних честица, док BPR 15:1 доводи до ефикасније редукције величине и добијања уједначеније структуре.

Посматрано у целини, сви анализирани параметри показују исти тренд: повећање односа кугли и праха са 10:1 на 15:1 доводи до формирања ситнијих, уједначенијих и морфолошки хомогенијих честица. Ово се може објаснити већом учесталошћу судара и већим енергетским уносом у систему са BPR 15:1, што резултира интензивнијом пластичном деформацијом, ломљењем и поновним заваривањем честица. Иако су процеси хладног заваривања и даље присутни, код већег BPR механизам ломљења ефикасније ограничава раст честица, што доводи до укупно финије и стабилније микроструктуре праха.

Оваква морфологија је повољна за даље процесе консолидације, јер мање и равномерније честице омогућавају боље паковање праха, већу контактну површину између честица и ефикасније *in situ* формирање ZrB_2 фазе током термичке обраде.





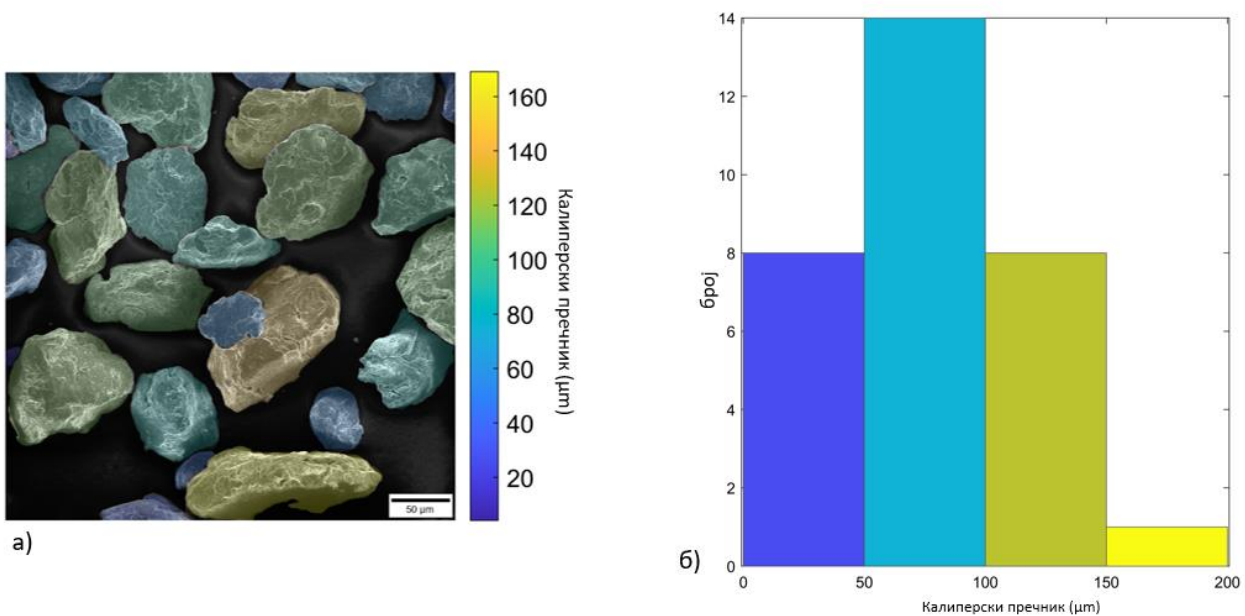


Слика 37. Резултати MIPAR анализе засновани на SEM снимцима и хистограмима расподеле величине честица приказани у односу на калиперски пречник а), б), в) и г), минимални пречник д), њ), е) и ж), еквивалентни пречник з), и), ј) и к) као и пројектовану површину честице л), м), н) и њ) за прахове Cu-2Zr-0,6B након 20 h механичког легирања. Сlike а), в), д), е), з), ј), л) и н) односе се на узорке са односом кугли и праха BPR 15:1, док слике б), г), њ), ж), и), к), м) и њ) представљају узорке са BPR 10:1. Сви узорци су легирани само са СМК.

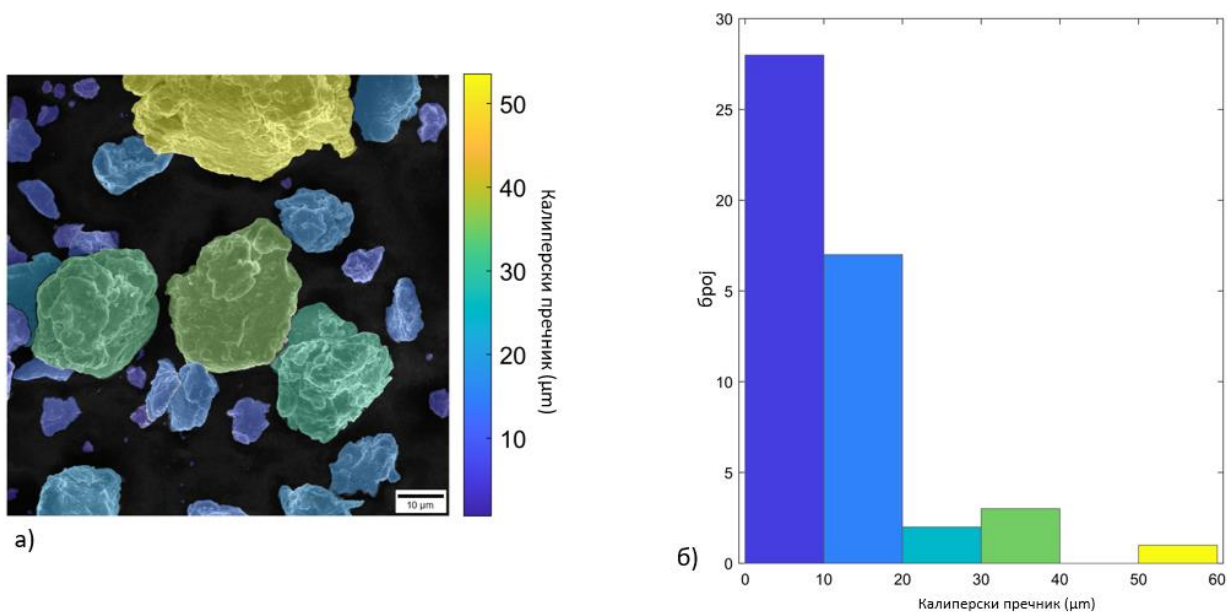
Поред структурних параметара, оправданост избора времена легирања од 20 h и конфигурације са свим малим куглама (СМК) додатно је потврђена компаративном MIPAR анализом калиперског пречника честица праха добијених при различитим експерименталним условима. MIPAR анализа прахова механички легираних 20 h са миксом кугли показала је да већи однос кугли и праха (BPR 15:1) доводи до ситније и уједначеније расподеле величине честица у поређењу са BPR 10:1, при чему су код 15:1 микс честице доминантно концентрисане у опсегу 20-60 μm , а код 10:1 микс у знатно ширем опсегу 60-120 μm , са појединачним честицама до $\sim 180 \mu\text{m}$. Анализа праха добијеног у СМК конфигурацији при 20 h показује да коришћење искључиво малих кугли обезбеђује уједначену расподелу величине честица, са доминантним учешћем у опсегу до $\sim 50 \mu\text{m}$ и максималним вредностима које не прелазе $\sim 90 \mu\text{m}$. Иако систем 15:1 микс постиже најситнију расподелу величине честица, претходна SEM и рендгенска анализа показале су да овај систем, као и сви системи са миксом кугли, карактеришу изражене флукуације структурних параметара током процеса легирања и неуједначена морфологија са локалним зонама израженије деформације и хетерогених ламеларних структура, што указује на периодичне циклусе хладног заваривања и ломљења услед удара тела различитих маса. Насупрот томе, СМК конфигурација обезбеђује постепенију и стабилнију еволуцију микроструктуре, са равномернијом расподелом легирајућих елемената у бакарној матрици и хомогенијом морфологијом честица, без присуства масивних агломерата. Геометрија и број кугли имају пресудни утицај на ефикасност фрагментације јер већи број малих кугли обезбеђује знатно више контактних тачака и учесталије сударе, што резултира равномернијом пластичном деформацијом и доследнијим ломљењем честица. Продужење времена легирања на 30 h при истој СМК конфигурацији не доводи до даљег значајног уситњавања јер расподела остаје у сличним границама, што потврђује да је структурни плато, уочен и код рендгенске анализе, праћен и стабилизацијом морфолошких карактеристика праха. Слично, ни код узорака добијених са миксом кугли (10:1 микс и 15:1 микс) продужење времена легирања са 20 на 30 h не доводи до уочљивог уситњавања, при чему расподела калиперског пречника остаје померена ка већим вредностима, са доминантним учешћем честица у опсегу 50-100 μm и до 200 μm . Ово додатно потврђује да у конфигурацијама са миксом кугли доминира механизам хладног заваривања, а да присуство крупнијих кугли не обезбеђује довољан локални енергетски унос за ефикасну фрагментацију честица, без обзира на трајање процеса. На основу овакве компаративне анализе, као и раније приказаних резултата, конфигурација са свим малим куглама (СМК) уз време легирања од 20 h обезбеђује најповољнији компромис између ефикасности уситњавања, хомогености морфологије праха и економичности процеса.

Визуелна потврда наведених закључака јасно је уочљива и на сликама 38-42, које приказују MIPAR анализу SEM снимака са одговарајућим хистограмима расподеле калиперског пречника. На слици 38 (20 h, 10:1 микс) уочава се широка расподела са значајним учешћем крупних честица у опсегу 50-100 μm и појединачним честицама до 200 μm , док слика 39 (20 h, 15:1 микс) потврђује да већи однос праха и кугли помера расподелу ка значајно

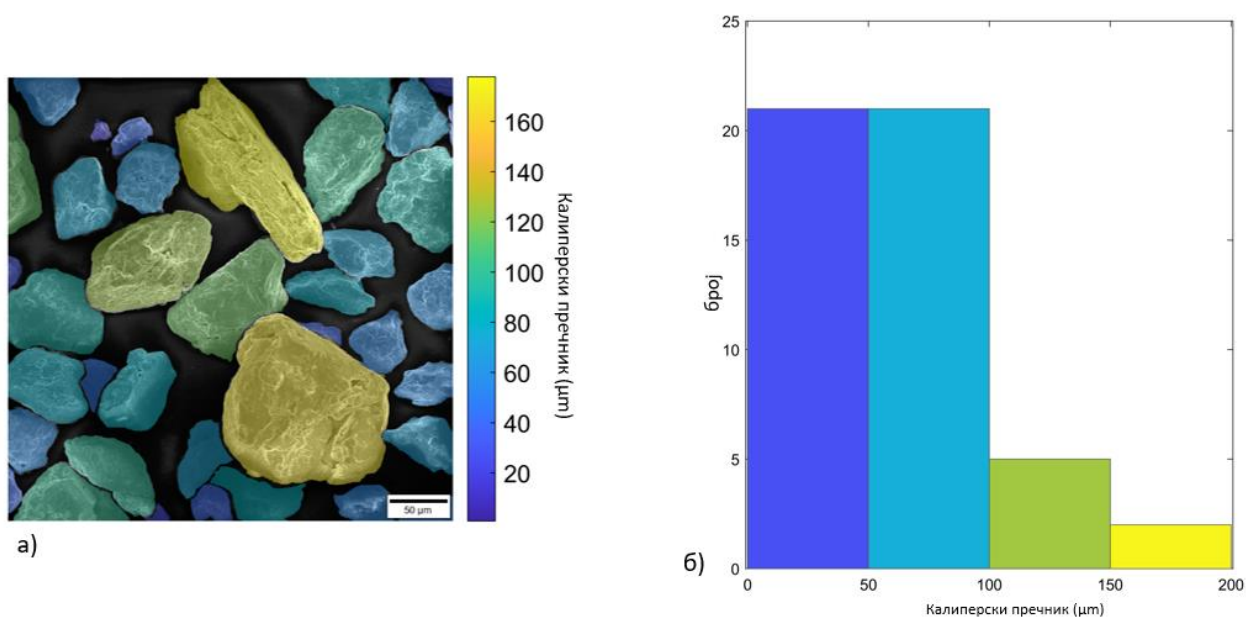
мањим вредностима, са доминацијом честица калиперског пречника мањег од 10 μm . Поређењем слика 40 и 41, које одговарају продуженом времену легирања од 30 h при односима 10:1 и 15:1 микс, уочава се да продужење процеса не доводи до суштинског уситњавања, расподеле остају у сличним границама као при 20 h, чиме се потврђује да додатних 10 h млевења не доноси морфолошку корист која би оправдала продужење процеса. На слици 42 (30 h, 15:1 СМК), детектован је већи укупан број честица са изразитим максимумом у опсегу 5-15 μm и континуалним опадањем учесталости ка крупнијим фракцијама, што указује на ефикасност конфигурације са свим малим куглама у постизању ситне и уједначене расподеле. Међутим, будући да је раније показано да СМК конфигурација достиже структурни плато већ након 20 h, а да продужење на 30 h не доноси даље побољшање ни у погледу структурних параметара ни у погледу морфологије честица, додатно је закључено да је 20 h оптимално време легирања, довољно дуго за постизање жељеног степена уситњавања и хомогенизације, а истовремено економично у погледу утрошка енергије и времена.



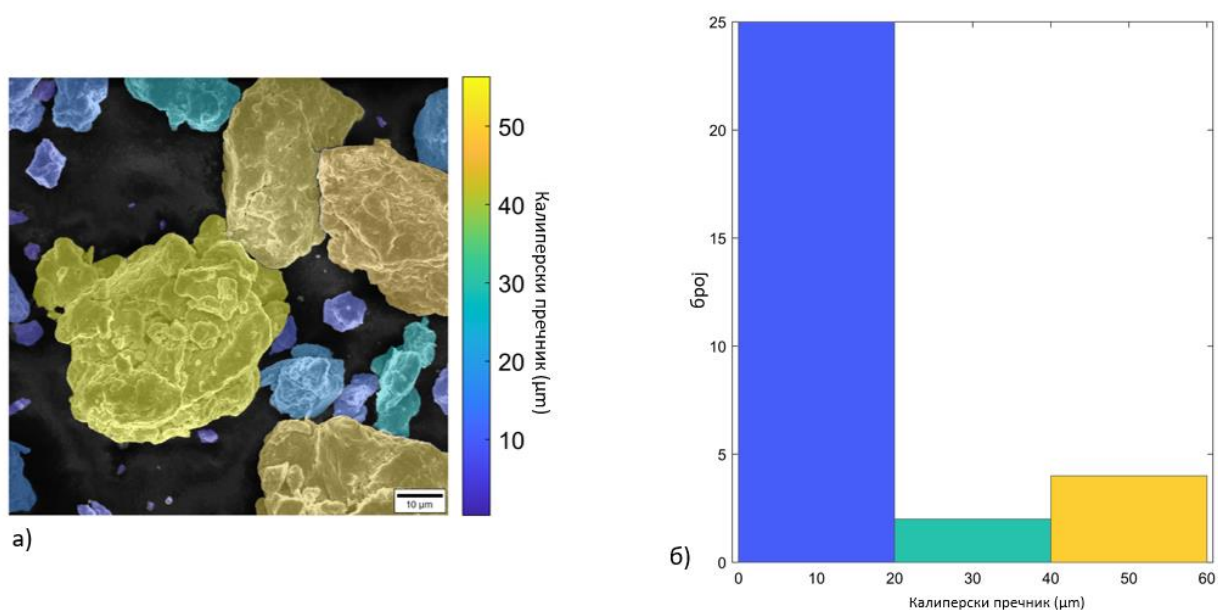
Слика 38. Резултати MIPAR анализе засновани на SEM снимцима и хистограмима расподеле величине честица приказани у односу на калиперски пречник за прахове Cu-2Zr-0,6B након 20 h механичког легирања где је коришћен микс кугли уз однос 10:1.



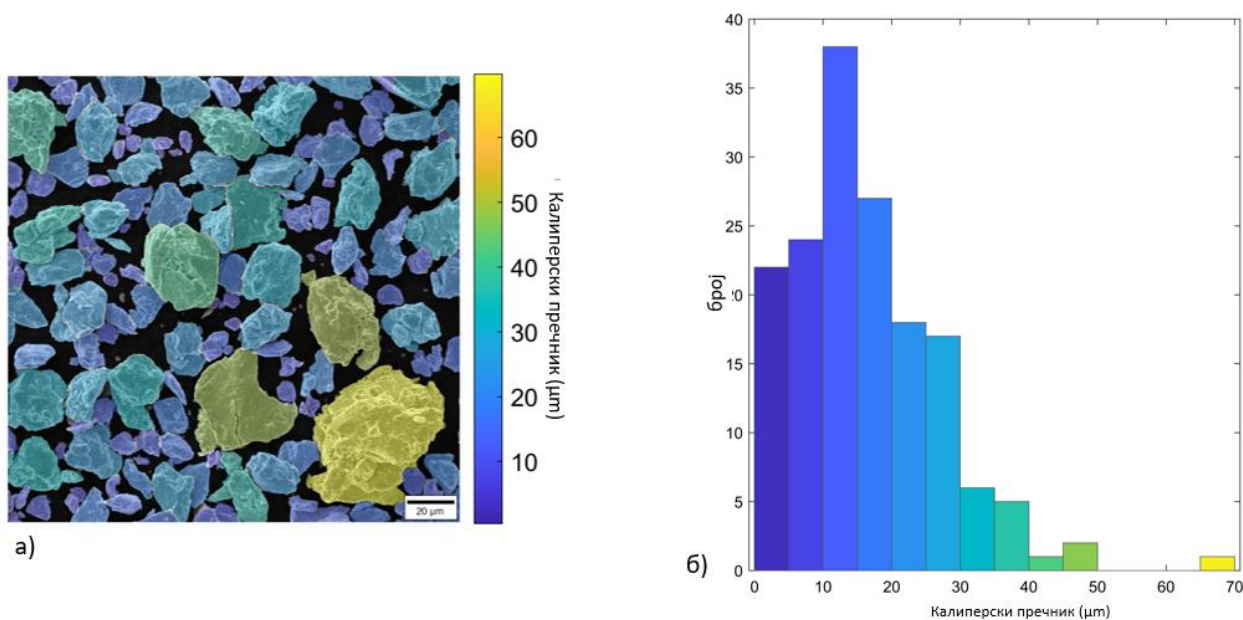
Слика 39. Резултати MIPAR анализе засновани на SEM снимцима и хистограмима расподеле величине честица приказани у односу на калиперски пречник за прахове Cu-2Zr-0,6B након 20 h механичког легирања где је коришћен микс кугли уз однос 15:1.



Слика 40. Резултати MIPAR анализе засновани на SEM снимцима и хистограмима расподеле величине честица приказани у односу на калиперски пречник за прахове Cu-2Zr-0,6B након 30 h механичког легирања где је коришћен микс кугли уз однос 10:1.



Слика 41. Резултати MIPAR анализе засновани на SEM снимцима и хистограмима расподеле величине честица приказани у односу на калиперски пречник за прахове Cu-2Zr-0,6V након 30 h механичког легирања где је коришћен микс кугли уз однос 15:1.



Слика 42. Резултати MIPAR анализе засновани на SEM снимцима и хистограмима расподеле величине честица приказани у односу на калиперски пречник за прахове Cu-2Zr-0,6V након 30 h механичког легирања где су коришћене све мале кугле уз однос 15:1.

4.4. Карактеризација Cu-ZrB₂ композита

Уједначен контраст и одсуство великих, јасно издвојених честица указују на то да је легирање између Cu, Zr и В успешно постигнуто. Оваква микроструктура је повољна за *in situ* формирање ојачавајућих фаза, као што је ZrB₂, током процеса синтеровања.

Параметри синтеровања механички легираних прахова Cu-2Zr-0,6В (мас.%) за све испитиване конфигурације, узорке добијене при односима кугли и праха ВРР 10:1 и ВРР 15:1, како након 20 h тако и након 30 h механичког легирања, са свим малим куглама (СМК) и са миксом кугли приказани су у Табели 3. Важно је нагласити да теоријска густина композита, израчуната применом закона меша, износи 8.86 g/cm³. Како је удео Cu и ZrB₂ у смеши 96.5% и 3.5% а типичне вредности густине из литературе: 8,96 g/cm³ за бакар и 6,09 за ZrB₂, можемо искористити формулу: $\rho_{theoretical} = V_{Cu}\rho_{Cu} + V_{ZrB_2}\rho_{ZrB_2}$, како бисмо прерачунали густину меше. $\rho_{th} = (0.965)(8.96) + (0.035)(6.09) = 8.86 \text{ g/cm}^3$. Ова вредност коришћена је као референтна основа за израчунавање релативне густине и оцену ефикасности појединих метода консолидације.

На основу приказаних резултата може се уочити да методе SPS и НР обезбеђују значајно више вредности густине у поређењу са конвенционалним хладним пресовањем праћеним синтеровањем (CPS), при чему је овај тренд доследан за све испитиване конфигурације праха, без обзира на однос кугли и праха, време механичког легирања или тип расподеле кугли. Узорци Cu-ZrB₂ синтеровани SPS методом достигли су релативно високе вредности густине, и то 8,15 g/cm³ (≈92 %) за СМК конфигурацију при ВРР 10:1 и 20 h легирања, односно 8,00 g/cm³ (≈90 %) за СМК конфигурацију при ВРР 15:1 и 20 h. Након 30 h легирања, вредности густине код SPS узорака благо опадају — на 8,14 g/cm³ за 10:1 микс, 7,92 g/cm³ за 15:1 СМК и 7,70 g/cm³ за 15:1 микс, што указује да продужено време механичког легирања, а нарочито у комбинацији са миксом кугли при већем ВРР, доводи до благог пада ефикасности. Овакав тренд може се повезати са акумулираним структурним дефектима, повећаном тврдоћом и смањеном пластичношћу честица праха након 30 h легирања, што отежава њихово међусобно паковање и пластичну деформацију током кратког SPS циклуса.

Узорци консолидовани методом топлог пресовања (НР) показали су генерално највише вредности густине међу свим испитиваним методама. При 20 h легирања постигнуте су густине од 8,30 g/cm³ (≈94 %) и 8,27 g/cm³ (≈93 %) за односе ВРР 10:1 и ВРР 15:1, респективно, што је нешто више од вредности добијених SPS методом и значајно више у односу на конвенционално синтеровање. Након 30 h легирања, НР узорци показују благо смањење густине на 7,89 g/cm³ за ВРР 10:1 и 8,10 g/cm³ за ВРР 15:1, што је и даље у границама задовољавајуће консолидације. Овакво понашање у складу је са дужим временом дејства притиска и температуре код НР методе.

Насупрот томе, узорци добијени конвенционалним хладним пресовањем праћеним синтеровањем (CPS) показали су знатно ниже вредности густине у поређењу са SPS и НР методама. При 20 h легирања остварене густине износе свега 6,43 g/cm³ (≈73 %) и 6,29 g/cm³ (≈71 %) за ВРР 10:1 и 15:1, респективно, што представља значајан пад у односу на теоријску густину. Занимљиво је да CPS узорци добијени из праха легираног 30 h показују благо повећање густине 6,80 g/cm³ за ВРР 10:1 и 6,82 g/cm³ за ВРР 15:1, што се може објаснити финијом структуром и већом активацијом површина честица након дужег времена легирања,

што донекле олакшава дифузионе процесе током синтеровања, иако укупне вредности густине остају знатно ниже од оних постигнутих SPS и HP методама. Пошто сви испресци показују сличне вредности отворене порозности, може се закључити да узорци добијени методом CPS имају највећи укупни садржај порозности.

Разлике у постигнутој густини између ових метода могу се објаснити фундаменталним разликама у механизмима и условима процеса [121,123,132,134,142].

SPS процес заснива се на комбинованом дејству високог притиска и импулсне електричне струје која директно пролази кроз прашкасти материјал [134]. Ово доводи до брзог и локализованог загревања на контактним местима између честица (Џулово загревање), уз појаву варничења или плазма пражњења. Кратко време синтеровања (5 минута) у комбинацији са релативно високим притиском (35 МПа) ограничава раст зрна и смањује формирање дефеката, што резултује већом густином и мањом порозношћу добијених узорака.

Код топлог пресовања (HP) збијање материјала се постиже истовременим деловањем повишене температуре и притиска током дужег временског периода (2 h на 950 °C и 40 МПа). Ова комбинација омогућава интензивнију атомску дифузију и прераспodelу честица, чиме се побољшава међучестично везивање и смањује заостала порозност у односу на конвенционално синтеровање [142]. Иако процес не укључује директну електричну активацију као код SPS-а, континуирано деловање притиска и продужено термичко излагање омогућавају ефикасну консолидацију и постизање густине блиске теоријској. Због тога узорци добијени топлим пресовањем показују нешто веће густине у односу на SPS, уз истовремено очување релативно fine микроструктуре и мањи број дефеката.

Са друге стране, конвенционално хладно пресовање праћено синтеровањем (CPS) ослања се искључиво на термичку дифузију при повишеним температурама током дужег времена (2 h), без директног деловања електричне струје [142]. Иако се приликом хладног пресовања примењује значајно већи притисак (350 МПа), одсуство електричне активације и спорија дифузиона кинетика током синтеровања ограничавају паковање честица и степен збијања. Због тога овај поступак у потпуности зависи од релативно спорих механизма термичке дифузије, што доводи до ниже укупне густине и већег степена порозности.

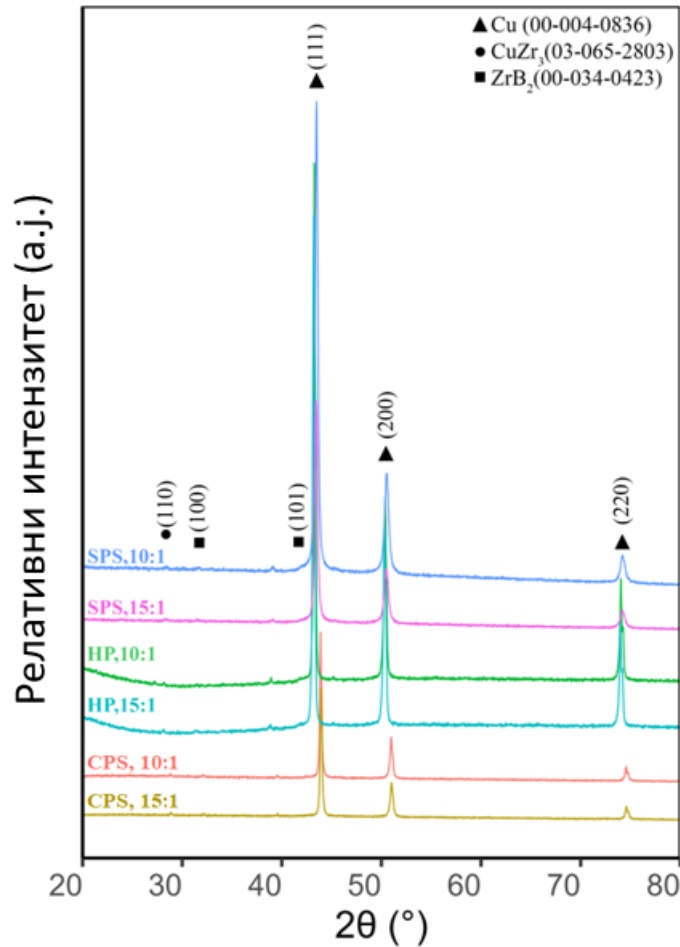
Свеукупно посматрано, поређење три испитиване методе консолидације јасно показује да SPS и HP методе обезбеђују значајно повољније услове за добијање густих Cu-ZrB₂ композита, при чему HP метода даје нешто веће вредности густине, док SPS метода нуди предност у виду знатно краћег времена процеса и боље контроле раста микроструктуре. CPS метода, упркос примени високог притиска током хладног пресовања, остаје знатно мање ефикасна због инхерентних ограничења конвенционалног синтеровања без истовременог дејства притиска. Ова запажања представљају важну основу за избор оптималне методе консолидације у даљем току истраживања, при чему ће детаљна анализа микроструктуре, механичких и електричних својстава добијених узорака омогућити коначну оцену утицаја сваке од испитиваних метода на финална својства композитног материјала.

Табела 3. Параметри синтеровања узорка Cu–ZrB₂ са односима BPR 10:1 и BPR 15:1 након синтеровања плазмом (SPS), топлог пресовања (HP) и конвенционалног хладног пресовања праћеног синтеровањем (CPS) са различитим односима кугле:прах, за 20h и 30h механичког легирања.

Композитни материјал	Температура [°C]	Време	Притисак [MPa]	Отворена порозност [%]	Густина [g/cm ³]
SPS, 10:1, 20h	750	5min	35	0,5907	8,15
SPS, 15:1, 20h				0,5932	8,0
SPS, 15:1, 30h				0,5981	7,92
SPS, 10:1, 30h, микс				0,5907	8,14
SPS, 15:1, 30h, микс				0,6041	7,7
HP, 10:1, 20h	950	2h	40	0,5768	8,3
HP, 15:1, 20h				0,5741	8,27
HP, 10:1, 30h				0,5901	7,89
HP, 15:1, 30h				0,5820	8,1
CPS, 10:1, 20h	1030	2h	350	0,6243	6,43
CPS, 15:1, 20h				0,6267	6,29
CPS, 10:1, 30h				0,6124	6,8
CPS, 15:1, 30h				0,6201	6,82

4.4.1. Микроструктурна анализа Cu-ZrB₂ композита

XRD анализа испресака Cu-ZrB₂ (слика 43.) показала је формирање ZrB₂ честица у количини од приближно 3,5 vol.%, што је одређено применом софтвера PDXL2 (у оквиру кога је извршена и Rietveld-ова рафинација). Добијени резултати потврђују да је реакција у потпуности завршена, јер израчуната количина формираног ZrB₂ добро одговара очекиваној вредности. Такође је уочено повећање интензитета и сужење дифракционих пикова бакра, што указује на раст кристалита. Пик CuKβ може се уочити при углу од око 39° (2θ), који одговара рефлексiji [111], и присутан је како код механички легираних прахова, тако и код синтерованих узорка.



Слика 43. XRD дифрактограми узорка Cu-ZrB_2 , приказани редом одоздо ка горе: узорак хладно пресован и синтерован са BPR 15:1 након 20 h механичког легирања; узорак хладно пресован и синтерован са BPR 10:1 након 20 h механичког легирања; узорак добијен топлим пресовањем са BPR 15:1 након 20 h механичког легирања; узорак добијен топлим пресовањем са BPR 10:1 након 20 h механичког легирања; SPS узорак са BPR 15:1 након 20 h механичког легирања; SPS узорак са BPR 10:1 након 20 h механичког легирања. Сви узорци су легирани само са СМК.

Структурни параметри за сва три поступка након механичког легирања приказани су на слици 44. У свим случајевима, повећање односа куглица и праха (BPR) доводи до смањења величине кристалита и повећања густине дислокација, што представља очекивану последицу повећане енергије млевења. Поред тога, узорци синтеровани методом SPS показују значајно веће величине кристалита (нпр. 221 Å при BPR 10:1) у поређењу са узорцима добијеним конвенционалним синтеровањем (нпр. 107 Å при BPR 10:1), што указује на то да SPS процес ефикасније чува кристалну структуру материјала.

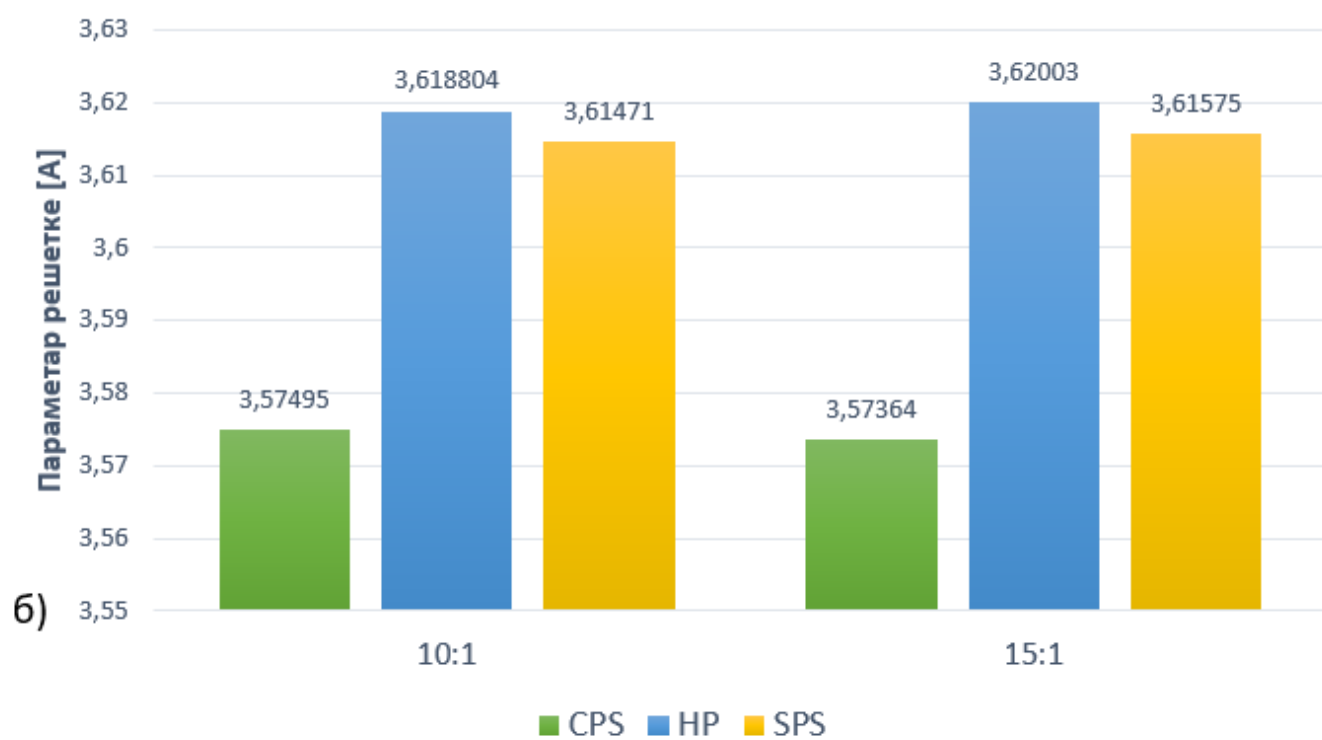
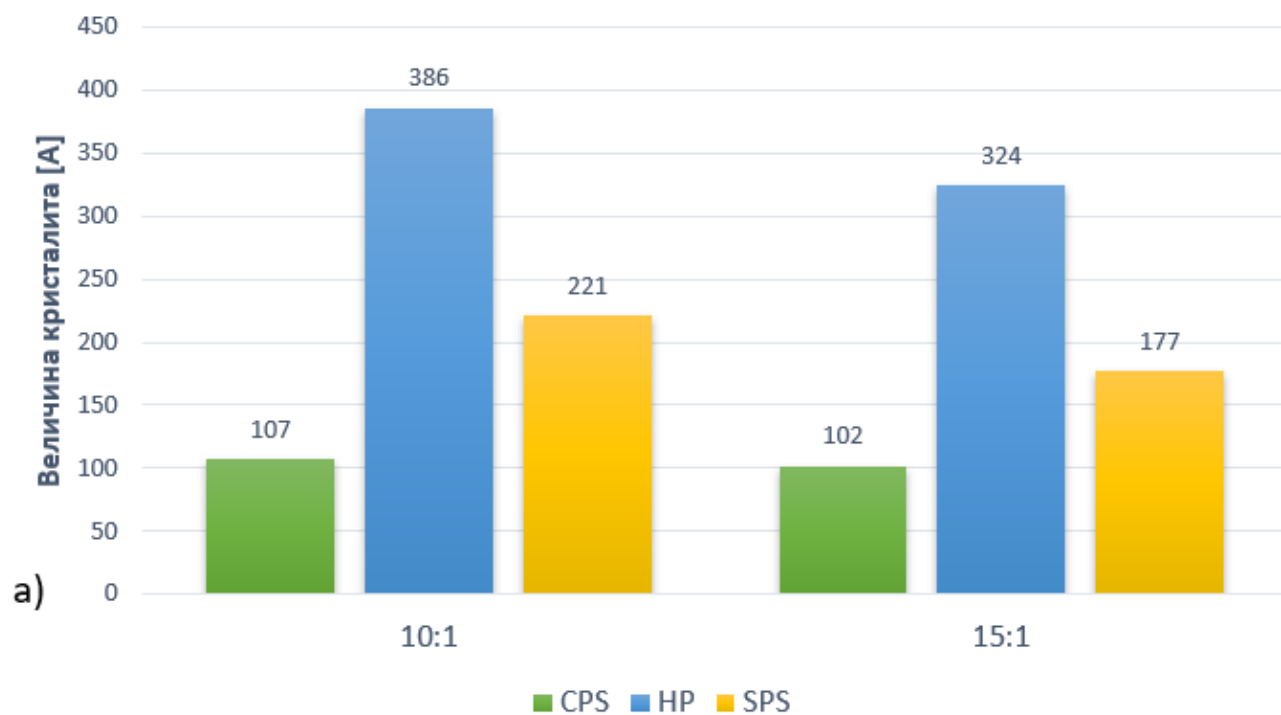
Даље, повећањем BPR са 10:1 на 15:1 код SPS компаката долази до смањења величине кристалита са 221 Å на 177 Å, што је последица ефикасне консолидације доминантно мањих фрагмената насталих услед већег уноса механичке енергије. Као резултат тога, густина

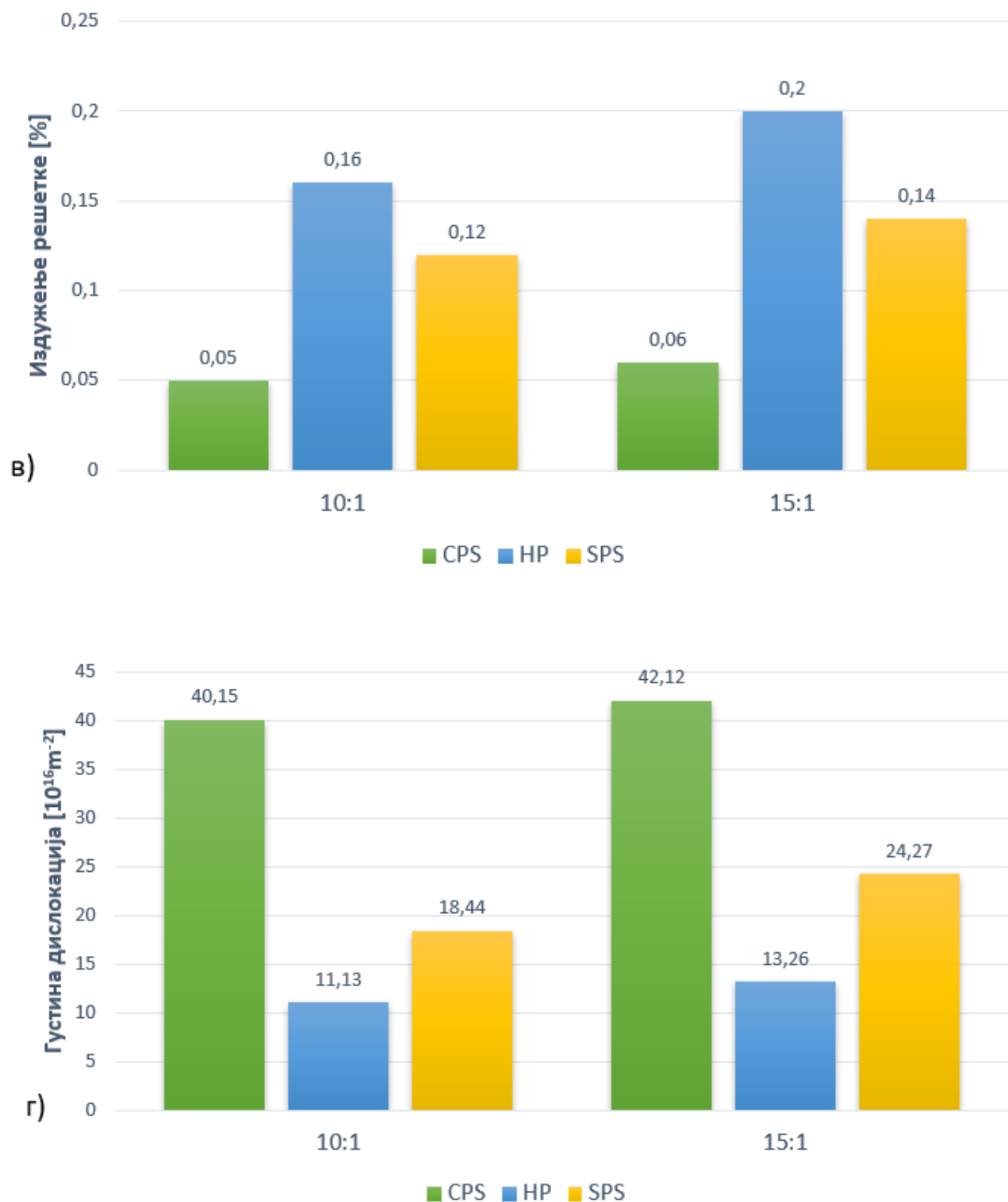
дислокација се повећава са $21,29 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ на $28,72 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$, услед већег броја дефеката насталих интензивнијим млевењем. Параметар кристалне решетке показује благо повећање са $3,61471 \text{ \AA}$ на $3,61575 \text{ \AA}$, што је у складу са деформацијом решетке изазваном акумулираним напрезањима и дислокацијама услед *in situ* формирања и равномерније расподеле ојачавајућих ZrB_2 честица. Вредност деформације решетке такође се повећава са 0,12% на 0,14%, што додатно потврђује да већа енергија млевења доводи до повећаног степена унутрашње деформације пре синтеровања.

Слично томе, густине дислокација имају нешто ниже вредности код SPS узорака ($21,29$ - $28,72 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$) у односу на узорке добијене конвенционалним синтеровањем ($28,39$ - $32,62 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$), што указује на могућност ефикаснијег опоравка дислокација и дефеката током SPS процеса. Параметар кристалне решетке показује благо повећање са интензитетом млевења код SPS узорака, док се код узорака добијених конвенционалним синтеровањем уочава његово смањење, што указује на различите механизме релаксације заосталих напрезања и ефекте термичког третмана. Истовремено, вредности деформације решетке су више код SPS узорака за оба BPR односа, 10:1 и 15:1 (0,12% и 0,14%), у поређењу са CPS узорцима (0,05% и 0,06%).

Може се закључити да SPS процес омогућава боље очување величине кристалита и смањење густине дефеката у поређењу са конвенционалним синтеровањем, највероватније услед брзе денсификације и локализованих ефеката загревања. Анализом узорака добијених топлим пресовањем (HP) утврђено је да њихове вредности заузимају средњи положај између SPS и CPS узорака. Величина кристалита је нешто мања у односу на SPS, али остаје значајно већа од оне добијене конвенционалним пресовањем и синтеровањем. Такође, густине дислокација код HP компаката налазе се између вредности карактеристичних за SPS и CPS узорке, што указује на побољшан опоравак дефеката услед продуженог излагања повишеној температури и притиску.

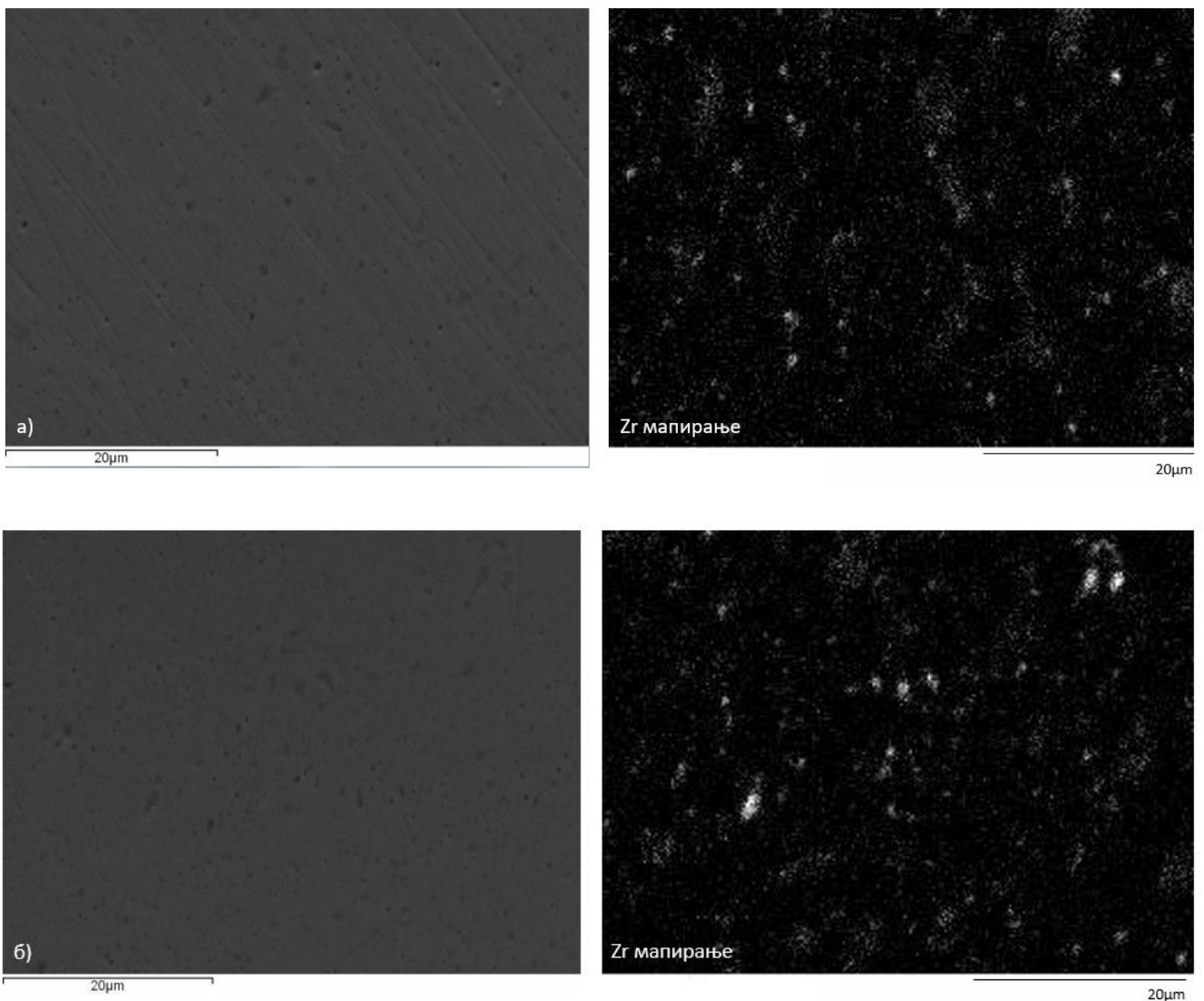
Параметар кристалне решетке показује благо повећање са интензитетом млевења код SPS узорака, док се код CPS узорака уочава његово смањење, што указује на различите одговоре на заостала напрезања и термички третман. Топло пресовање поново показује средње вредности, што се може приписати побољшаној кинетици дифузије током дужег временског периода. Истовремено, деформација решетке показује нешто више вредности код HP узорака (0,16% и 0,2%) у поређењу са SPS (0,12% и 0,14%) и CPS (0,05% и 0,06%) за оба BPR односа, 10:1 и 15:1.



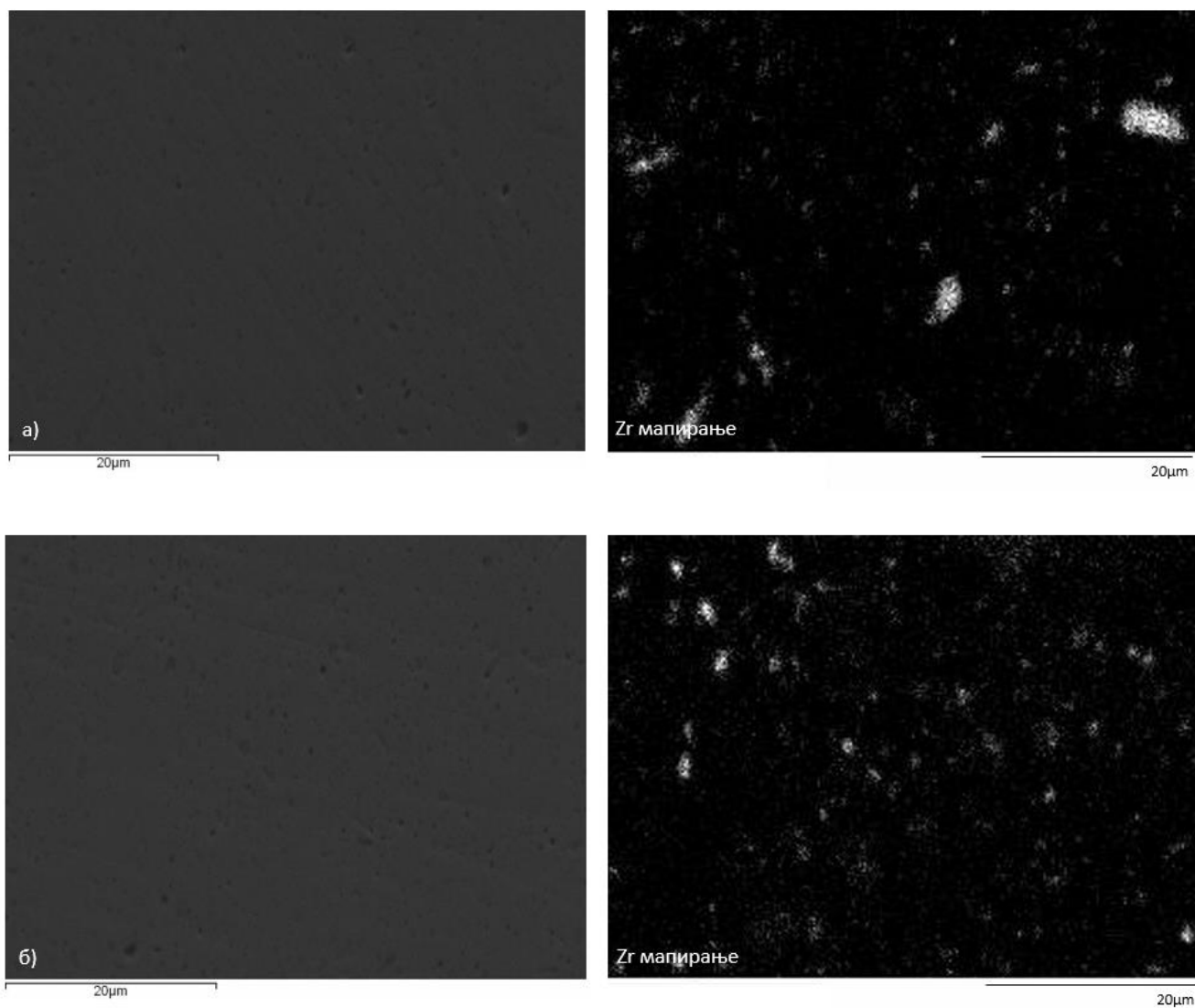


Слика 44. Структурни параметри узорка $Cu-ZrB_2$, након CPS, HP и SPS поступака: а) величина кристалита, D (Å), б) параметар решетке, a (Å), издужење решетке, ε (%), в) и г) густина дислокација, ρ ($10^{16} m^{-2}$).

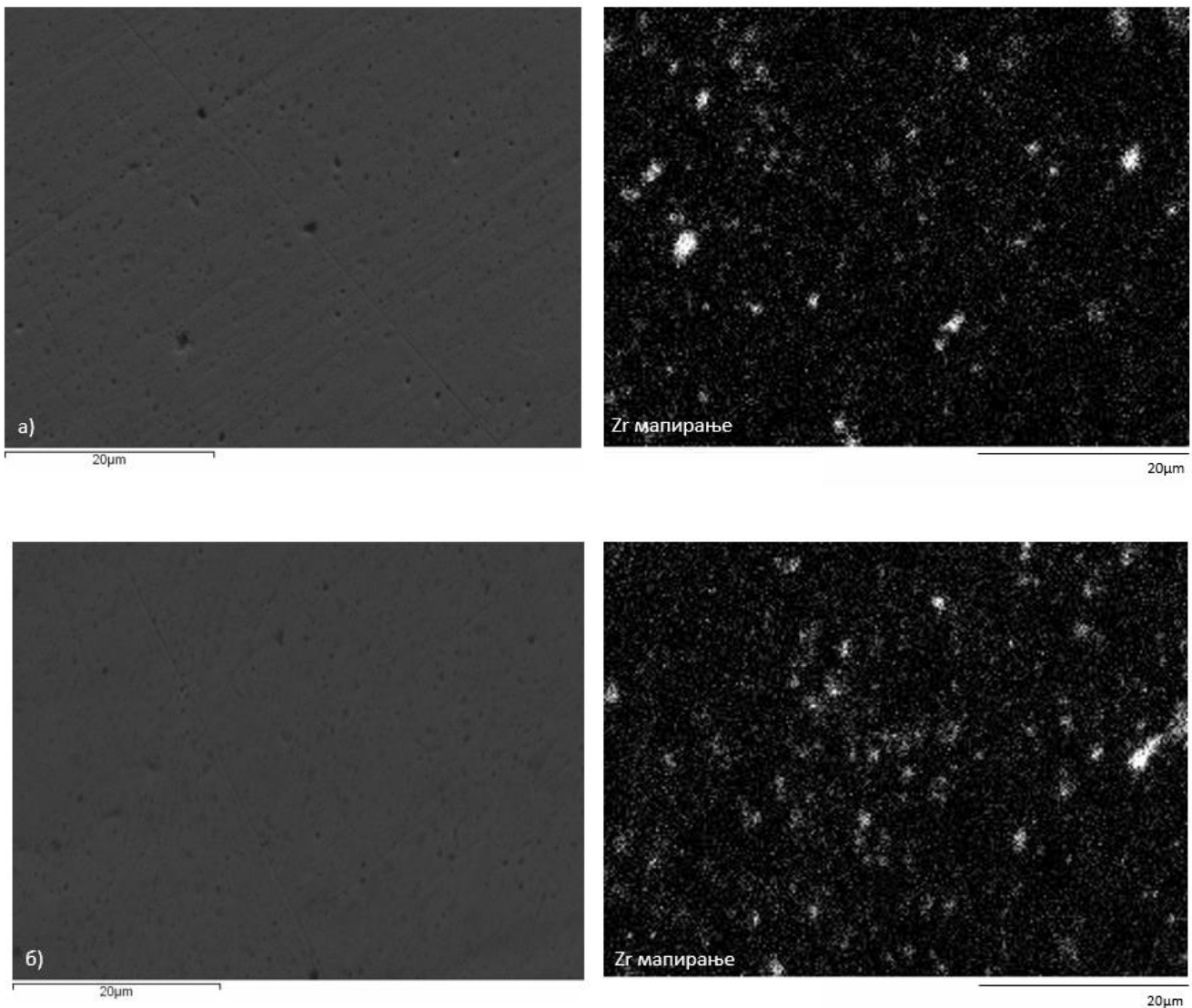
Микроструктурна и елементарна анализа Cu-ZrB_2 компаката извршена је применом SEM-EDS методе (слика 45, слика 46 и слика 47). На основу резултата XRD анализе може се претпоставити да је највећи део Zr учествовао у формирању ZrB_2 честица током процеса консолидације, тако да расподела Zr честица представља расподелу ZrB_2 честица унутар Cu матрице. Као што се може уочити, најбоља расподела Zr честица постигнута је након SPS поступка (слика 47), што указује на најравномернију расподелу ојачавајућих ZrB_2 честица у бакарној матрици у поређењу са HP (слика 46) и CPS поступком (слика 45). Најнеповољнија расподела Zr честица уочена је код CPS узорака, где је присутна неуједначена расподела унутар зрна услед високе порозности добијених компаката (слика 45). SEM-EDS анализа компакта високе густине (HP и SPS) показује равномернију расподелу Zr у Cu матрици, која је постигнута код узорака добијених из механички легираних прахова са BPR 15:1 у сва три случаја, док је присуство агломерисаних Zr честица било израженије код компаката добијених из прахова са BPR 10:1.



Слика 45. SEM-EDS анализа Cu-ZrB_2 узорака добијених хладним пресовањем и синтеровањем након 20 h механичког легирања (MA): а) BPR 10:1 и б) BPR 15:1.



Слика 46. SEM-EDS анализа Cu-ZrB_2 узорака добијених топлим пресовањем након 20 h механичког легирања (МА): а) BPR 10:1 и б) BPR 15:1.



Слика 47. SEM-EDS анализа Cu-ZrB_2 узорака добијених SPS методом након 20 h механичког легирања (MA): а) BPR 10:1 и б) BPR 15:1.

4.4.2. Електрична и топлотна проводљивост Cu-ZrB_2 композита

Електрична проводљивост (%IACS) и топлотна проводљивост за Cu-ZrB_2 композите добијене са два различита односа куглица и праха (BPR 10:1 и 15:1), применом три различите технике консолидације (CPS, HP и SPS) и за два времена механичког легирања (20 h и 30 h), приказане су на сликама 48 и 49. Cu-ZrB_2 компакти добијени хладним пресовањем и синтеровањем (CPS) показују најниже вредности електричне проводљивости, и то $21,23 \pm 0,12$ %IACS и $21,27 \pm 0,03$ %IACS за BPR 10:1 и 15:1 након 20 h механичког легирања, што се може приписати непотпуној денсификацији, заосталој порозности и ограниченом међучестичном везивању карактеристичним за овај поступак консолидације. Продужење времена механичког легирања на 30 h доводи до благог повећања електричне проводљивости CPS узорака, на $26,81$

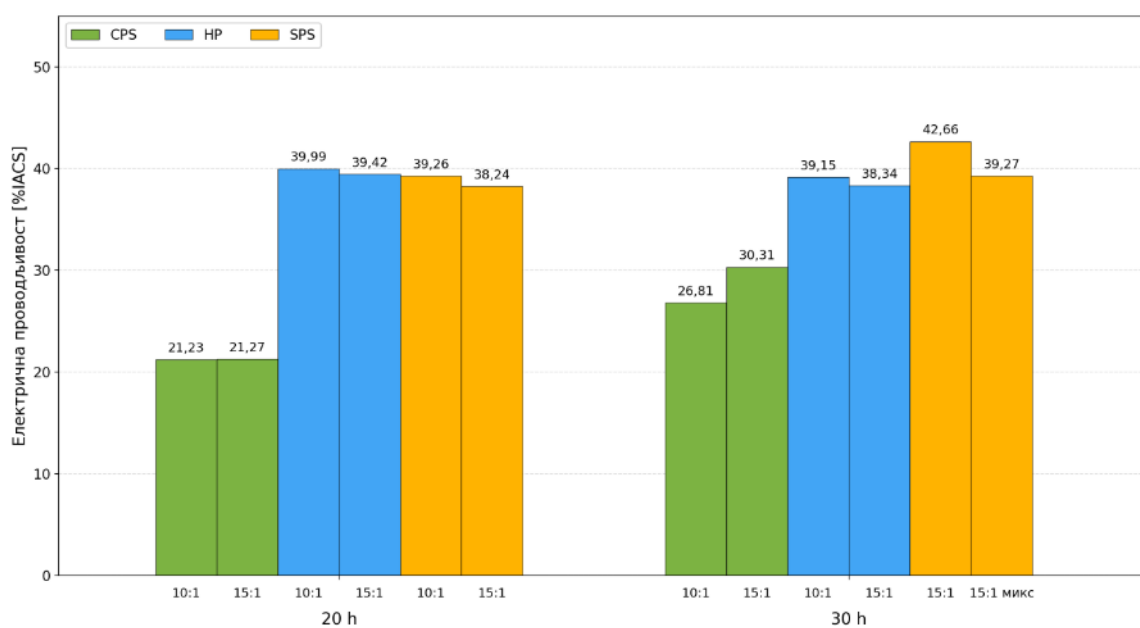
%IACS за BPR 10:1 и 30,31 %IACS за BPR 15:1, што се може повезати са финијом структуром и већом активацијом површина честица након дужег легирања, чиме се донекле олакшавају дифузиони процеси током синтеровања. Међутим, упркос овом побољшању, CPS узорци остају знатно испод вредности постигнутих другим методама консолидације, што потврђује да термичка дифузија без истовременог дејства притиска не може у потпуности компензовати ограничења овог поступка.

Насупрот томе, и топло пресовање (HP 10:1 $39,99 \pm 0,03$ %IACS и HP 15:1 $39,42 \pm 0,06$ %IACS) и синтеровање плазмом (SPS 10:1 $39,26 \pm 0,41$ %IACS и SPS 15:1 $38,24 \pm 0,12$ %IACS) доводе до значајног повећања електричне проводљивости након 20 h легирања, достижући приближно 40 %IACS у свим испитиваним условима. Ово побољшање је првенствено последица повећане денсификације, боље кохезије честица и смањене порозности које се постижу истовременим дејством температуре и притиска током консолидације. Након 30 h механичког легирања, HP узорци показују практично непромењене вредности електричне проводљивости ($39,15$ %IACS за BPR 10:1 и $38,34$ %IACS за BPR 15:1), што указује да продужено време легирања нема значајан утицај на коначну проводљивост узорака добијених топлим пресовањем. Код SPS узорака након 30 h легирања, узорак SPS 15:1 30 h са СМК конфигурацијом постиже највишу вредност електричне проводљивости од $42,66$ %IACS, што представља благо побољшање у односу на 20 h, док SPS 15:1 30 h са миксом кугли показује $39,27$ %IACS, што је у складу са вредностима добијеним при 20 h. Овакви резултати показују да и SPS и HP методе доследно дају високе вредности електричне проводљивости без обзира на време механичког легирања, при чему СМК конфигурација уз дуже легирање може додатно допринети побољшању перформанси код SPS методе. Добијени резултати такође указују на повећање електричне проводљивости у поређењу са вредностима пријављеним у литератури [149], што наглашава значај оптимизације параметара механичког легирања пре синтеровања.

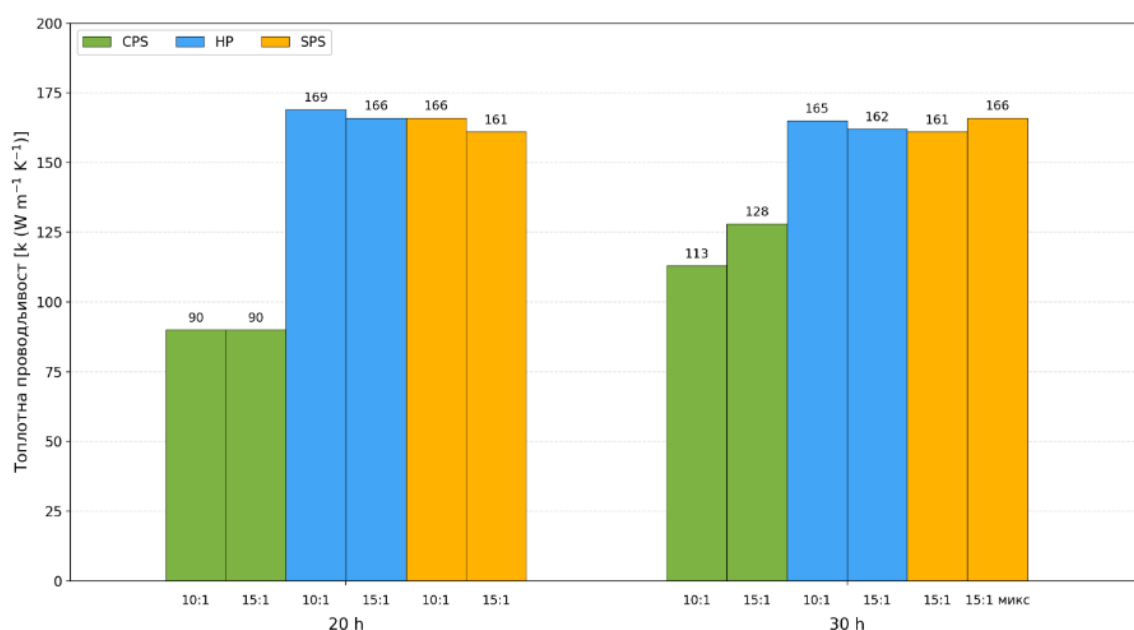
Слично понашање уочава се и код топлотне проводљивости испитиваних композита. Компакти добијени хладним пресовањем и синтеровањем показују релативно ниску топлотну проводљивост, са вредностима од приближно $90 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за оба односа BPR 10:1 и 15:1 након 20 h легирања, што је у складу са претходно описаним ниским вредностима електричне проводљивости и заједничким узроком у виду непотпуне денсификације и присуства порозности. Након 30 h механичког легирања, CPS узорци показују благи пораст топлотне проводљивости на $113 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за BPR 10:1 и $128 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за BPR 15:1, што прати исти тренд уочен и код електричне проводљивости и потврђује да дуже време легирања побољшава дифузионе услове током синтеровања, али без могућности да у потпуности превазиђе ограничења овог поступка консолидације.

Значајно повећање топлотне проводљивости уочено је код узорака добијених топлим пресовањем, при чему су након 20 h легирања постигнуте вредности од $169 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за BPR 10:1 и $166 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за BPR 15:1. Након 30 h легирања, HP узорци задржавају високе вредности топлотне проводљивости од $165 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за BPR 10:1 и $162 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за BPR 15:1, што показује да продужено време механичког легирања нема значајан утицај на топлотну проводљивост узорака добијених овом методом, слично понашању уоченом и код електричне проводљивости. Узорци добијени SPS методом такође показују високе вредности топлотне проводљивости од $166 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за BPR 10:1 и $161 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ за BPR 15:1 након 20 h легирања. Након 30 h легирања SPS узорак 15:1 са СМК конфигурацијом задржава вредност од 161 W m^{-1}

$^1 \text{ K}^{-1}$, док SPS 15:1 30 h са миксом кугли постиже $166 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, што показује да време легирања има минималан утицај на коначну топлотну проводљивост SPS узорака.



Слика 48. Електрична проводљивост Si-ZrB_2 узорака са односом куглица и праха (BPR) 10:1 и 15:1 након механичког легирања од 20h и затим хладног пресовања и синтеровања, топлог пресовања и синтеровања плазмом.



Слика 49. Топлотна проводљивост Si-ZrB_2 узорака са односом куглица и праха (BPR) 10:1 и 15:1 након механичког легирања од 20h и затим хладног пресовања и синтеровања, топлог пресовања и синтеровања плазмом.

4.4.3. Механичка својства Cu-ZrB₂ композита

Механичка својства (модул еластичности, макро- и нанотврдоћа) Cu-ZrB₂ композита добијених при различитим односима куглица и праха (BPR) и техникама консолидације приказана су у Табели 4.

Најниже вредности тврдоће забележене су код узорак добијених хладним пресовањем праћеним синтеровањем, при чему су измерене вредности износиле 78,75 HV1 за BPR 10:1 и 81,97 HV1 за BPR 15:1. Значајно повећање тврдоће уочено је код узорак добијених топлим пресовањем, где су постигнуте вредности од 152,63 HV1 (10:1) и 158,47 HV1 (15:1). Највеће вредности тврдоће постигнуте су код узорак добијених методом синтеровања плазмом (SPS), и то 169,15 HV1 за BPR 10:1 и 176,70 HV1 за BPR 15:1.

Узорци добијени хладним пресовањем и синтеровањем показују најнижу тврдоћу услед ограниченог дифузионог везивања и присуства највеће порозности. Насупрот томе, топло пресовање повећава тврдоћу захваљујући побољшаном прераспоређивању честица и делимичној пластичној деформацији, што доводи до већих вредности густине и ниже порозности. Највеће вредности тврдоће постигнуте након SPS-а могу се приписати ситнозрнастој микроструктури и дисперзији ZrB₂ честица која настаје током брзог загревања и кратких циклуса синтеровања. Ови услови подстичу ојачавање границама зрна и равномерну расподелу ојачавајуће фазе, што значајно доприноси повећању тврдоће.

Добијени SPS компакти показују значајно већу тврдоћу у поређењу са вредностима пријављеним у литератури [142,139,140,154]. Ови резултати указују да се оптимизацијом параметара механичког легирања може постићи повећана тврдоћа чак и при нижим температурама синтеровања применом SPS методе.

Табела 4. Вредности Викерсове макротврдоће, нанотврдоће и редукованог модула еластичности са стандардним девијацијама за Cu-ZrB₂ узорке са односом куглица и праха (BPR) 10:1 и 15:1 након синтеровања плазмом, топлог пресовања и конвенционалног хладног пресовања праћеног синтеровањем.

Композитни материјал	Макротврдоћа, HV1	Нанотврдоћа, H[GPa]	Редуковани модул еластичности, E _r [GPa]
SPS, 10:1	169,15 (±7,67)	2,69 (±0,12)	91,83 (±8,66)
SPS, 15:1	176,70 (±1,95)	2,93 (±0,51)	105,77 (±5,52)
HP, 10:1	152,63 (±3,66)	2,57 (±0,03)	115,60 (±2,99)
HP, 15:1	158,47 (±4,40)	2,38 (±0,38)	92,31 (±7,11)
CPS, 10:1	78,75 (±4,22)	2,86 (±0,84)	102,14 (±11,02)
CPS, 15:1	81,97 (±2,55)	2,24 (±0,08)	105,71 (±3,43)

Када су у питању вредности нанотврдоће и редукованог модула еластичности, SPS узорци су показали највећу нанотврдоћу од $2,93 \pm 0,51$ GPa за BPR 15:1 и $2,69 \pm 0,12$ GPa за BPR 10:1, затим следе HP и CPS узорци, што је у складу са резултатима макротврдоће, како је и очекивано. HP узорци, са вредностима нанотврдоће од $2,57 \pm 0,03$ GPa за BPR 10:1 и $2,38 \pm 0,38$ GPa за BPR 15:1, показали су нешто ниже вредности нанотврдоће у поређењу са SPS узорцима. Боља расподела честица доводи до веће отпорности на пластичну деформацију. Сходно томе, субмикронске ZrB_2 честице, делујући као препреке кретању дислокација, повећавају густину дислокација и тиме доводе до повећања нанотврдоће [(44)]. Највећа вредност редукованог модула еластичности забележена је код узорка HP 10:1 ($115,6 \pm 2,99$ GPa), што указује на снажну кохезију зрна. Иако су CPS узорци показали упоредиве вредности нанотврдоће услед високе густине дислокација, њихове ниже вредности макротврдоће последица су веће порозности запреминског материјала, што доводи до смањених укупних механичких својстава.

Један од главних изазова при пројектовању високоперформансних композита са Cu матрицом јесте развој материјала који истовремено поседује високу проводљивост и побољшана механичка својства. Примена ојачавајућих ZrB_2 честица у Cu матрици представља веома ефикасан начин за постизање оптималне комбинације електричних и механичких својстава, што Cu- ZrB_2 композите чини погодним за захтевне примене.

Последњих година, истраживања материјала у области композита са бакарном матрицом често су усмерена на превазилажење проблема смањења проводљивости услед повећања тврдоће Cu матричних композита, применом иновативних техника које омогућавају контролу микроструктуре и *in situ* формирање нано-ојачања.

Главни циљ ове дисертације био је испитивање утицаја параметара механичког легирања и различитих метода консолидације на електрична својства и механичко понашање добијених композитних материјала Cu- ZrB_2 . У оквиру истраживања анализиран је утицај различитих односа куглица и праха (BPR 10:1 и 15:1), различита времена као и уређаји током процеса механичког легирања на формирање хомогене микроструктуре и равномерну расподелу ојачавајућих ZrB_2 честица у Cu матрици. Резултати су показали да оптимизација параметара механичког легирања омогућава формирање ситнодисперзних и равномерно распоређених ојачавајућих честица, што значајно утиче на повећање отпорности на пластичну деформацију и побољшање механичких својстава композита.

Даље, испитан је утицај различитих метода консолидације, укључујући конвенционално хладно пресовање праћено синтеровањем, топло пресовање (HP) и синтеровање плазмом (SPS), на густину, порозност и укупна функционална својства добијених материјала. Добијени резултати показали су да су и SPS и HP методе погодне за производњу Cu- ZrB_2 композита са високом електричном и топлотном проводљивошћу, услед повећаног степена денсификације и побољшане кохезије честица. При томе, SPS метода омогућава формирање ситнозрне микроструктуре и равномернију дисперзију ZrB_2 честица, што резултује нешто бољим механичким својствима, укључујући повећане вредности макро- и нанотврдоће, као и редукованог модула еластичности.

Поред тога, утврђено је да повећана густина дислокација и присуство субмикронских ZrB_2 честица, које делују као препреке кретању дислокација, доприносе ојачавању материјала

и повећању тврдоће. Са друге стране, узорци добијени конвенционалним хладним пресовањем и синтеровањем показали су ниже вредности механичких својстава и проводљивости, што се може приписати већој порозности и непотпуној денсификацији материјала. Добијени резултати такође су показали да оптимизација параметара механичког легирања, у комбинацији са напредним техникама консолидације, омогућава постизање повољног односа између механичких својстава и електричне проводљивости, што је од кључног значаја за примену Cu-ZrB₂ композита у условима који захтевају високу проводљивост и механичку стабилност.

Ови резултати указују на значај даљих истраживања усмерених на оптимизацију параметара механичког легирања и примену напредних метода консолидације у циљу развоја композита са бакарном матрицом са контролисаном микроструктуром и побољшаним функционалним својствима.

5. ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове докторске дисертације извршена је свеобухватна анализа процеса добијања Cu-ZrB₂ композита путем металургије праха, обухватајући оптимизацију параметара механичког легирања, карактеризацију прахова и испитивање три различита поступка консолидације (хладно пресовање које прати конвенционално синтеровање, топло пресовање и синтеровање плазмом). Детаљно је испитан утицај услова механичког легирања на микроструктуру и својства прахова Cu-2Zr-0,6B (mas.%), као и то како оптимизација ових услова утиче на финалне компакте.

У првој фази истраживања извршена је оптимизација кључних параметара механичког легирања, и то избора уређаја за легирање, конфигурације кугли и односа кугле:прах. Поређење атритора и Турбула миксера показало је да, иако атритор обезбеђује интензивнију финалну фрагментацију честица, са наглим падом величине кристалита са ~280 Å при 10 h на испод 100 Å при 40 h, ова интензивна механичка обрада не доноси добре резултате када се узму у обзир финални компакти. XRD дифрактограми атритора потврдили су да при 30 h и 40 h легирања CuZr₃ интерметална фаза није детектабилна конвенционалном XRD методом, те се у систему идентификују искључиво Cu и Zr фазе, што указује на потешкоће приликом образовања ZrB₂. Насупрот томе, Турбула миксер при свим временима легирања од 10 h до 40 h одржава стабилно присуство све три фазе, Cu, Zr и CuZr₃, и то уз равномернију морфологију честица што је потврђено и SEM микрографијама. Стога је Турбула миксер при времену легирања од 20 h изабран као оптималан уређај и оптимално време процеса, будући да при тим условима систем садржи све потребне реактивне фазе у добро диспергованом стању, уз умерену густину дислокација (~20×10¹⁵ m⁻²) довољну за активацију граница зрна као места будуће реакције.

Додатно је испитан утицај продуженог времена механичког легирања на 30 h, како би се проценио потенцијал даљег уситњавања и активације праха. Резултати су показали да продужено време легирања доводи до благог побољшања појединих својстава код узорака добијених конвенционалним хладним пресовањем и синтеровањем, што се може повезати са финијом структуром и већом активацијом површина честица. Међутим, код узорака добијених топлим пресовањем и SPS методом није уочено значајно додатно побољшање густине, проводљивости и механичких својстава у односу на узорке легиране 20 h, што указује да је већ након 20 h достигнут висок степен структурне хомогенизације и активације праха. Поред тога, продужење времена механичког легирања на 30 h повећава временску и енергетску захтевност процеса без пропорционалног повећања финалних својстава материјала, због чега је време од 20 h дефинисано као оптимално са аспекта технолошке ефикасности и економичности процеса.

У другој фази испитан је утицај конфигурације кугли и односа кугле:прах на развој микроструктуре прахова у Турбула миксеру. Анализа четири конфигурације (10:1 микс, 10:1 СМК, 15:1 микс, 15:1 СМК) показала је да однос кугле:прах има израженији утицај на финалну густину дислокација него тип расподеле величина кугли при чему виши однос (15:1) генерално доводи до веће акумулације дефеката. Систем 15:1 микс достиже највишу финалну густину дислокација (~83×10¹⁵ m⁻²), праћен системом 10:1 СМК (~63×10¹⁵ m⁻²), 15:1 СМК (~50×10¹⁵ m⁻²) и 10:1 микс (~33×10¹⁵ m⁻²). SEM микрографије потврдиле су да системи са малим куглама обезбеђују равномернију дистрибуцију величина честица и хомогенију морфологију

кроз цео период легирања у поређењу са системима са мешавином кугли, код којих су уочене израженије флукуације параметара и периодични процеси хладног заваривања и ломљења честица. Иако системи са мешавином кугли у одређеним конфигурацијама достижу високе вредности густине дислокација, прахови добијени употребом искључиво малих кугли показали су у даљем процесу консолидације повољније резултате услед контролисаније акумулације структурних дефеката и хомогеније расподеле легирајућих елемената. Из тог разлога изабран је систем са малим куглама за оба испитивана односа кугле:прах (10:1 и 15:1) као оптималан.

На основу анализе структурних параметара у зависности од времена легирања утврђено је да се процес уситњавања кристалита и акумулације дефеката интензивира до око 20 h, након чега долази до успоравања промена и стабилизације структурних параметара, што указује да је достигнут степен структурне засићености система. Код конфигурације 10:1 СМК величина кристалита при 20 h износи $\sim 110 \text{ \AA}$, шт представља преко 80% укупног уситњавања достигнутог при 40 h ($\sim 90 \text{ \AA}$), уз занемарљиву додатну промену у периоду 20–40 h. Такође је утврђено да прахови легирани при односу 10:1 показују нешто веће вредности величине кристалита у поређењу са праховима легираним при односу 15:1, при чему је густина дислокација код 15:1 виша, што је у складу са очекиваним понашањем при вишем уносу механичке енергије. Анализа изотерми и МIPAR анализа потврдиле су да прахови са односом 10:1 показују нешто већу порозност и веће честице у поређењу са 15:1, што је потврђено и SEM анализом.

У финалној фази истраживања, механички легирани прахови 20 h и 30 h, консолидовани су путем три производна поступка: хладно пресовање и синтеровање (CPS), топло пресовање (HP) и спарк плазма синтеровање (SPS). Резултати јасно показују да HP и SPS обезбеђују знатно боље резултате у поређењу са CPS за оба времена механичког легирања. Узорци добијени SPS и HP поступцима показују значајно нижу порозност ($\sim 0,57-0,59$) и вишу густину ($\sim 8,0-8,3 \text{ g/cm}^3$) у поређењу са CPS узорцима, будући да SPS и HP примењују притисак и топлоту истовремено, омогућавајући бољу денсификацију и елиминацију пора, док CPS искључиво употребом топлоте омогућава раст зрна и задржавање пора у структури. За механички легиране прахове, однос кугле:прах 10:1 показује веће вредности величине кристалита у поређењу са односом 15:1, што је очекивано с обзиром на то да однос 15:1 показује и веће вредности густине дислокација. Посматрано кроз сва три поступка консолидације, повећање односа кугле:прах доследно смањује величину кристалита и повећава густину дислокација, при чему SPS има највеће кристалите и најниже густине дефеката услед брзог локализованог загревања, CPS узорци показују најрафинисаније али дефектима богате структуре, а HP узорци поседују вредности структурних параметара који се налазе између ова два поступка као резултат продуженог излагања повишеној температури и притиску.

Макротврдоћа показује највише вредности за SPS узорке (169-177 HV1), следе HP узорци (153-158 HV1), док CPS узорци имају значајно ниже вредности (79-82 HV1), што наглашава супериорну денсификацију и ојачавање граница зрна постигнуто путем SPS и HP поступка. Резултати нано-индентације генерално прате исти тренд као и макротврдоћа, при чему SPS и HP узорци показују веће вредности нано-тврдоће у складу са бољом денсификацијом и нижом порозношћу. HP и SPS узорци такође показују значајно вишу топлотну (161-169 W/m·K) и електричну проводљивост (38-40% IACS) у поређењу са CPS

узорцима ($\sim 90 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ и $\sim 21\% \text{ IACS}$), захваљујући супериорној денсификацији и нижој порозности која смањује расипање фотона и електрона, унапређујући тиме транспортна својства.

Добијени резултати потврђују потенцијал комбинације механичког легирања са SPS и HP поступцима за производњу финозрних Cu-ZrB₂ композита са највишом густином и побољшаним електро-механичким својствима, чиме се отварају могућности за широку примену ових материјала у ваздухопловној, електро-електронској, војној и аутомобилској индустрији.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jamwal A, Mittal P, Agrawal R, Gupta S, Kumar D, Sadasivuni KK, et al. Towards sustainable copper matrix composites: Manufacturing routes with structural, mechanical, electrical and corrosion behaviour. *Journal of Composite Materials*. 2020;54(19):2635–2649. doi:10.1177/0021998319900655
- [2] Martin JW. *Materials for engineering*. Cambridge: Woodhead Publishing; 2006.
- [3] Zhao J, Wang X, Shu F. Thermo-mechanical processing for in-situ Cu-based composites. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;2125:012057. doi:10.1088/1742-6596/2125/1/012057
- [4] Clyne TW, Hull D. *An introduction to composite materials*. Cambridge: Cambridge University Press; 2019.
- [5] Sai MKS. Review of composite materials and applications. *International Journal of Latest Trends in Engineering and Technology*. 2016;6(3):12–18.
- [6] Saravanan M, Kumar DB. A review on navy ship parts by advanced composite material. *Materials Today: Proceedings*. 2020;27:6072–6077. doi:10.1016/j.matpr.2020.10.074
- [7] Chung D. D. L. *Composite materials for electrical applications*. 2003.
- [8] Mangalgi PD. *Composite materials for aerospace applications*. *Bulletin of Materials Science*. 1999;22:657–664
- [9] Setlak L, Kowalik R, Lusiak T. Practical use of composite materials used in military aircraft. *Materials*. 2021;14(17):4812. doi:10.3390/ma14174812
- [10] Robinson M, Matsika E, Peng Q. *Application of composites in rail vehicles*. Lausanne: EPFL Press; 2017.
- [11] Ramakrishna S, Mayer J, Wintermantel E, Leong KW. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites Science and Technology*. 2001;61(9):1189–1224.
- [12] JEC Group, *JEC Observer: Overview of the Global Composites Market 2022–2027*, Paris, France, 2023. [Online]. Available: <https://www.jeccomposites.com/press/press-kit-jec-observer-overview-of-the-global-composites-market-2022-2027/>
- [13] Shaik MA, Golla BR, Khaple S. Effect of powder processing and alloying additions (Al/ZrB₂) on the microstructure, mechanical and electrical properties of Cu. *Advanced Powder Technology*. 2021 Sep 1;32(9):3314–23. doi:10.1016/j.appt.2021.07.012
- [14] Ružić J, Stašić J, Rajković V, Božić D. Synthesis, microstructure and mechanical properties of ZrB₂ nano and microparticle reinforced copper matrix composite by in situ processings. *Mater Des*. 2014;62:409–15. doi:10.1016/j.matdes.2014.05.036

- [15] Wu WW, Zhang GJ, Sakka Y. Nanocrystalline ZrB₂ powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2013;1(3):304–7. doi:10.1016/j.jascer.2013.08.002
- [16] Wang RM, Zheng SR, Zheng YP. Elementary mechanical properties of composite materials. In: *Polymer Matrix Composites and Technology*. Elsevier; 2011. p. 357–548. doi:10.1533/9780857092229.3.357
- [17] Bayraktar E. Composite materials. In: *Reference module in materials science and materials engineering*. Oxford: Elsevier; 2017. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.04108-4
- [18] Vasiliev VV, Morozov EV. *Advanced mechanics of composite materials*. Oxford: Elsevier; 2013.
- [19] Gupta PK, Trivedi AK, Gupta MK, Dixit M. Metal matrix composites for sustainable products: A review on current development. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. 2024 Oct 26;238(10):1827–64. doi:10.1177/14644207241238197
- [20] Pooja K, Tarannum N, Chaudhary P. Metal matrix composites: revolutionary materials for shaping the future. *Discover Materials*. 2025;5:35. doi:10.1007/s43939-025-00226-624 – Boston, MA, USA: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [21] Mortensen A, Llorca J. Metal matrix composites. *Annual Review of Materials Research*. 2010;40:243–270. doi:10.1146/annurev-matsci-070909-104511
- [22] Park SJ, Seo MK. Composite Characterization. *Interface Science and Technology*. 2011. 631–738 p. doi:10.1016/B978-0-12-375049-5.00008-6
- [23] Prokić Cvetković R, Popović O. *Mašinski Materijali*. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Mašinski Fakultet; 2012.
- [24] Evans AG, San Marchi C, Mortensen A. *Metal matrix composites in industry: An introduction and a survey*. Kluwer Academic Publishers; 2003.
- [25] Miracle DB. Metal matrix composites—From science to technological significance. *Composites Science and Technology*. 2005;65(15–16):2526–2540. doi:10.1016/j.compscitech.2005.05.027
- [26] Callister WD Jr, Rethwisch DG. *Materials science and engineering: An introduction*. Wiley; 2018.
- [27] Davis JR. *Metals handbook: Desk edition*. ASM International; 1998.
- [28] Ashebir DA, Mengesha GA, Sinha DK. An insight into mechanical and metallurgical behavior of hybrid reinforced aluminum metal matrix composite. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2022;2022:7843981. doi:10.1155/2022/7843981

- [29] Rajak DK, Pagar DD, Kumar R, Pruncu CI. Recent progress of reinforcement materials: A comprehensive overview of composite materials. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(6):6354–6374. doi:10.1016/j.jmrt.2019.09.068
- [30] Behera MP, Dougherty T, Singamneni S. Conventional and additive manufacturing with metal matrix composites: A perspective. *Procedia Manufacturing*. 2019;30:159–166. doi:10.1016/j.promfg.2019.02.023
- [31] Ostolaza M, Arrizubieta JI, Lamikiz A, Plaza S, Ortega N. Latest developments to manufacture metal matrix composites and functionally graded materials through AM: A state-of-the-art review. *Materials*. 2023;16:1746. doi:10.3390/ma16041746
- [32] Society of Automotive Engineers. *Composite materials handbook, volume 4: Metal matrix composites*. Warrendale (PA): SAE International; 2013.
- [33] Ružić J, Stašić J, Marković S, Raić K, Božić D. Synthesis and characterization of Cu-ZrB₂ alloy produced by PM techniques. *Science of Sintering*. 2014;46(2):217–24. doi:10.2298/SOS1402217R
- [34] Shaik MA, Golla BR. Mechanical, tribological and electrical properties of ZrB₂ reinforced Cu processed via milling and high-pressure hot pressing. *Ceramics International*. 2020;46(12):20226–20235. doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.104
- [35] Norasethekul S, Eubank PT, Bradley WL, Bozkurt B, Stucker B. Use of zirconium diboride–copper as an electrode in plasma applications. *J Mater Sci*. 1999;34:1261–1270. doi:10.1023/A:1004529527162
- [36] Simić M, Radović N, Gordić M, Ružić J. Effect of process parameters on the phase transformation kinetics in copper-based alloys and composites. *Metallurgical and Materials Engineering*. 2020;26(4):365–373. doi:10.30544/571
- [37] Lv X, Zhan Z, Cao H, Guo C. Microstructure and properties of the laser clad in-situ ZrB₂–ZrC/Cu composite coatings on copper substrate. *Surface and Coatings Technology*. 2020;396:125937. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125937
- [38] Kováčik J, Emmer Š, Bielek J, Keleši L. Effect of composition on friction coefficient of Cu–graphite composites. *Wear*. 2008;265(3–4):417–421. doi:10.1016/j.wear.2007.11.012
- [39] Khanra AK, Sarkar BR, Bhattacharya B, Pathak LC, Godkhindi MM. Performance of ZrB₂–Cu composite as an EDM electrode. *Journal of Materials Processing Technology*. 2007;183(1):122–126. doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.09.034
- [40] Zhang Z, Sheng Y, Xu X, Li W. Microstructural features and mechanical properties of in situ formed ZrB₂/Cu composites. *Advanced Engineering Materials*. 2015;17(9):1338–1343. doi:10.1002/adem.201400532

- [41] Gupta S, Singh G. Copper graphite composite material fabrication and its mechanical properties. *International Journal of Advance Research and Innovative Ideas in Education*. 2016;2.
- [42] Gautam YK, Somani N, Kumar M, Sharma SK. A review on fabrication and characterization of copper metal matrix composite (CMMC). *AIP Conference Proceedings*. 2018. doi:10.1063/1.5058254
- [43] Panda S, Dash K, Ray BC. Processing and properties of Cu based micro- and nano-composites. *Bulletin of Materials Science*. 2014.
- [44] Arsenault RJ, Wang L, Feng CR. Strengthening of composites due to microstructural changes in the matrix. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1991.
- [45] Ružić JĐ. Sinteza i karakterizacija kompozita sa osnovom bakra ojačanog nano- i mikro česticama ZrB₂ Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet; 2014.
- [46] Šuman H. Metalografija. Beograd: TMF; 1989.
- [47] Malaki M. An insight into metal matrix composites with nano size reinforcement. In: *Encyclopedia of Materials: Composites*. Elsevier; 2021. p. 42–51. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11798-9
- [48] Cottrell AH. *Dislocations and plastic flow in crystals*. Oxford: Oxford University Press; 1953.
- [49] Jovanović V, Lazić D, Adamović N, Ratković M. *Mašinski materijali*. Kragujevac; 2003.
- [50] Groza JR, Gibeling JC. Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper. *Materials Science and Engineering A*. 1993;171:115–125. doi:10.1016/0921-5093(93)90398-X
- [51] Drobnjak D. *Fizicka Metalurgija, Fizika Cvrstoce i Plasticnosti 1*. 1990.
- [52] Mitkov M, Božić D. *Metalurgija praha*. Belgrade: Zavod za udžbenike; 1998.
- [53] Božić D, Stašić J, Ružić J, Vilotijević M, Rajković V. Synthesis and properties of a Cu-Ti-TiB₂ composite hardened by multiple mechanisms. *Materials Science and Engineering A*. 2011;528(28):8139–8144. doi:10.1016/j.msea.2011.07.061
- [54] Barabash V, Peacock A, Fabritsiev S, Kalinin G, Zinkle S, Rowcliffe A, et al. Materials challenges for ITER—current status and future activities. *Journal of Nuclear Materials*. 2007;367–370:21–32. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.03.017.
- [55] Dieter GE, Bacon DJ. *Mechanical metallurgy*. McGraw-Hill; 1988.
- [56] Srivatsan TS, Narendra N, Troxell JD. Tensile deformation and fracture behavior of an oxide dispersion strengthened copper alloy. *Materials & Design*. 2000;21(3):191–198. doi:10.1016/S0261-3069(99)00096-5

- [57] Bartsch M, Messerschmidt U, Reppich B. HVTEM in situ observations of dislocation motion in the oxide dispersion strengthened superalloy MA 754. *Acta Materialia*. 2001;49(18):3647–3657. doi:10.1016/S1359-6454(01)00285-3
- [58] Dostan CA. *Engineered materials handbook: Composites*. 1988.
- [59] Rees DWA. Deformation and fracture of metal matrix particulate composites under combined loadings. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1998;29(1–2):171–182. doi:10.1016/S1359-835X(97)00050-X
- [60] Daniel IM, Ishai O. *Engineering mechanics of composite materials*. Oxford University Press; 2006.
- [61] Koch CC. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review. *Nanostructured Materials*. 1993;2(2):109–129.
- [62] Angelo PC, Subramanian R, Ravisankar B. *Powder metallurgy: Science, technology and applications*. 2nd ed. PHI Learning Private Limited; 2023.
- [63] Upadhyaya GS. *Powder metallurgy technology*. Cambridge International Science Publishing; 2002.
- [64] Herić M. *Metalurgija praha i sinterovanje alatnih čelika*. Tuzla: Univerzitet u Tuzli, Mašinski fakultet
- [65] Tsukerman SA. *Powder metallurgy*. Pergamon Press; 1965.
- [66] Slokar L. *Metalurgija praha i sinter materijali*. Sisak; 2015.
- [67] Ruys A, Gingu O, Sima G, Maleksaeedi S. Powder processing of bulk components in manufacturing. In: *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*. Springer; 2013. p. 1–69. doi:10.1007/978-1-4471-4976-7_48-4
- [68] Sopicka-Lizer M. *High-energy ball milling: Mechanochemical processing of nanopowders*. CRC Press; 2010.
- [69] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001;46(1–2):1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9
- [70] Prasad Yadav T, Manohar Yadav R, Pratap Singh D. Mechanical milling: A top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2012;2(3):22–48. doi:10.5923/j.nn.20120203.01
- [71] Benjamin JS. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*. 1970;1(10):2943–2951.

- [72] Benjamin JS. Consolidated composite materials by powder metallurgy. US Patent 3,785,801; 1974 Jan 15.
- [73] El-Eskandarany MS. Mechanical alloying: For fabrication of advanced engineering materials. New York: William Andrew Publishing; 2001.
- [74] Olanipekun AT, Maledi NB, Mashinini PM. The synergy between powder metallurgy processes and welding of metallic alloy: A review. *Powder Metallurgy*. 2020;63(4):254–267. doi:10.1080/00325899.2020.1807712
- [75] Thompson JR, Politis C. Formation of amorphous Ti-Pd alloys by mechanical alloying methods. *Europhysics Letters*. 1987;3:199–205.
- [76] Suryanarayana C, Al-Aqeeli N. Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*. 2013;58(4):383–502. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.10.001
- [77] Sherif El-Eskandarany M, Al-Hazza A, Al-Hajji LA, Ali N, Al-Duweesh AA, Banyan M, et al. Mechanical milling: A superior nanotechnological tool for fabrication of nanocrystalline and nanocomposite materials. *Nanomaterials*. 2021;11:2484. doi:10.3390/nano11102484
- [78] Liu ZY, Xu SJ, Xiao BL, Xue P, Wang WG, Ma ZY. Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012;43(12):2161–2168. doi:10.1016/j.compositesa.2012.07.026
- [79] Wan B, Liu Y, Chen W, Lu T, Jin S, Xu X, et al. Effect of reinforcement types on the ball milling behavior and mechanical properties of 2024Al matrix composites. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;23:268–283. doi:10.1016/j.jmrt.2023.01.024
- [80] Sandoval SS, Silva N. Review on generation and characterization of copper particles and copper composites prepared by mechanical milling on a lab-scale. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023;24:97933. doi:10.3390/ijms24097933
- [81] Simić M, Ružić J, Božić D, Stašić J. The effect of ball-powder ratio on the mechanical and structural properties of Cu–ZrB composite materials fabricated by powder metallurgy. *Metallurgical and Materials Data*. 2023;1(1):19–24. doi:10.30544/mmd4
- [82] Maurya P, Kota N, Gibmeier J, Wanner A, Roy S. Review on study of internal load transfer in metal matrix composites using diffraction techniques. *Materials Science and Engineering A*. 2022;839:142973. doi:10.1016/j.msea.2022.142973
- [83] Shang W, Wang H, Zhao S, Zhao X, Xu H, Lu H, et al. Processing and properties of ZrB₂–Cu composites sintered by hot-pressing sintering. *Key Engineering Materials*. 2014;602–603:447–450. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.602-603.447

- [84] Taha MA, Youness RA, Zawrah MF. Review on nanocomposites fabricated by mechanical alloying. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2019;26(5):626–642. doi:10.1007/s12613-019-1827-4
- [85] Koch CC, Scattergood RO, Youssef KM, Chan E, Zhu YT. Nanostructured materials by mechanical alloying: New results on property enhancement. *Journal of Materials Science*. 2010;45(17):4725–4732. doi:10.1007/s10853-010-4252-7
- [86] Akhtar S, Saad M, Misbah MR, Sati MC. Recent advancements in powder metallurgy: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(9):18649–18655. doi:10.1016/j.matpr.2018.06.210
- [87] Kumar N, Bharti A, Dixit M, Nigam A. Effect of powder metallurgy process and its parameters on the mechanical and electrical properties of copper-based materials: Literature review. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2020;59(7–8):401–410. doi:10.1007/s11106-020-00174-1
- [88] Gilman PS, Benjamin JS. Mechanical alloying. *Annual Review of Materials Science*. 1983;13:279–300. doi:10.1146/annurev.ms.13.080183.001431
- [89] Suryanarayana C. Mechanical alloying: A critical review. *Materials Research Letters*. 2022;10(10):619–647. doi:10.1080/21663831.2022.2075243
- [90] Suryanarayana C, Al-Joubori AA, Wang Z. Nanostructured materials and nanocomposites by mechanical alloying: An overview. *Metals and Materials International*. 2022;28(1):41–53. doi:10.1007/s12540-021-00998-5
- [91] Suryanarayana C. Mechanical alloying: A novel technique to synthesize advanced materials. *Research*. 2019;2019:4219812. doi:10.34133/2019/4219812
- [92] Suryanarayana C, Ivanov E, Boldyrev VV. *The science and technology of mechanical alloying*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing; 2001.
- [93] L. Lü and M. O. Lai, *Mechanical alloying*. New York, NY, USA: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [94] Bloor D, Brook RJ, Flemings MC, Mahajan S, DiSalvo F. The encyclopedia of advanced materials. *Physics Today*. 1995;48(11):90. doi:10.1063/1.2808264
- [95] Soni PR. *Mechanical alloying*. London: Chapman & Hall; 1999.
- [96] Suñol JJ. Mechanical alloying: Processing and materials. *Metals*. 2021;11(5):798. doi:10.3390/met11050798
- [97] Shuai C, He C, Peng S, Qi F, Wang G, Min A, et al. Mechanical alloying of immiscible metallic systems: Process, microstructure, and mechanism. *Advanced Engineering Materials*. 2021;23(5):2001098. doi:10.1002/adem.202001098

- [98] Chang I, Zhao Y, editors. *Advances in powder metallurgy: Properties, processing and applications*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing; 2013.
- [99] Alshataif YA, Sivasankaran S, Al-Mufadi FA, Alaboodi AS, Ammar HR. Manufacturing methods, microstructural and mechanical properties evolutions of high-entropy alloys: A review. *Metals and Materials International*. 2020;26(8):1099–1133. doi:10.1007/s12540-019-00565-z
- [100] ASM International. *Powder metal technologies and applications*. ASM Handbook, Vol. 7. Materials Park, OH: ASM International; 1998.
- [101] Kalpakjian S, Schmid SR. *Manufacturing engineering and technology*. 6th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall; 2010.
- [102] German RM. *Powder metallurgy science*. 2nd ed. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation; 1989.
- [103] Thümmler F, Oberacker R. *Introduction to powder metallurgy*. London: The Institute of Materials; 1993.
- [104] German RM. *Powder metallurgy and particulate materials processing*. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation; 2005.
- [105] Pfeifer M. Manufacturing process considerations. In: Ashby MF, Bréchet YJM, Cebon D, Salvo L, editors. *Materials enabled designs*. Oxford: Elsevier; 2009. p. 115–160. doi:10.1016/B978-0-7506-8287-9.00005-7
- [106] Vikas KSR, Raghu Ram N, Sai Charan B, Indrakanti SS. Hot pressing of copper and copper-based composites: Microstructure and suitability as electrodes for electric discharge machining. *Materials Today: Proceedings*. 2019;18:1001–1007. doi:10.1016/j.matpr.2020.06.069
- [107] Seetharaman S. *Fundamentals of metallurgy*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing; 2005.
- [108] Rahaman MN. *Sintering of ceramics*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2008.
- [109] Thümmler F, Thomma W. *The sintering process*. New York: Academic Press; 1967.
- [110] Rahaman MN. *Ceramic processing*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press; 2017.
- [111] German RM. *Sintering: from empirical observations to scientific principles*. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2014.
- [112] Upadhyaya GS. Sintering fundamentals: Historical aspects. *Materials Science Forum*. 2016;835:1–49. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.835.1

- [113] Kang SJL, editor. *Advances in sintering science and technology II*. Ceramic Transactions, Vol. 232. Hoboken, NJ: Wiley-American Ceramic Society; 2012.
- [114] Stojanović B. *Advanced science and technology of sintering*. Boston, MA: Springer US; 1999. doi:10.1007/978-1-4419-8666-5
- [115] Lakshmanan A, editor. *Sintering of ceramics—New emerging techniques*. Rijeka, Croatia: InTechOpen; 2012.
- [116] Lakshmanan A, editor. *Sintering techniques of materials*. Rijeka, Croatia: InTech; 2015.
- [117] German RM, Messing GL, Cornwall RG, editors. *Sintering technology*. New York (NY): Marcel Dekker; 1996.
- [118] Fang Z, editor. *Sintering of advanced materials*. Boca Raton (FL): CRC Press; 2010.
- [119] German RM, Suri P, Park SJ. Liquid phase sintering: a review. *J Mater Sci*. 2009;44(1):1–39. doi:10.1007/s10853-008-3008-0
- [120] Mishra R, Ningthoujam RS. High-temperature ceramics. In: *Materials under extreme conditions: Recent trends and future prospects*. Oxford: Elsevier; 2017. p. 377–409. doi:10.1016/B978-0-12-801300-7.00011-5
- [121] Onyishi HO, Oluah CK. An overview of the state of the art and applications of sintered metals. *IOSR J Mech Civ Eng*. 2020;17(4):1–10. doi:10.9790/1684-1704030110
- [122] Banerjee S, Joens CJ. Debinding and sintering of metal injection molding (MIM) components. In: *Handbook of metal injection molding*. Oxford: Elsevier; 2019. p. 129–171. doi:10.1016/B978-0-08-102152-1.00009-X
- [123] Khoshghadam-Pireyousefan M, Mohammadzadeh A, Heidarzadeh A, Brabazon D. Fundamentals of spark plasma sintering for metallic, ceramic, and polymer matrix composites production. In: *Encyclopedia of Materials: Composites*. Oxford: Elsevier; 2021. p. 822–836. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11907-1
- [124] Munir ZA, Anselmi-Tamburini U, Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J Mater Sci*. 2006;41:763–777. doi:10.1007/s10853-006-6555-2
- [125] Munir ZA, Quach DV, Ohyanagi M. Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process. *J Am Ceram Soc*. 2011;94(1):1–19. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x
- [126] Tokita M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems, and applications. In: *Handbook of advanced ceramics*. Oxford: Elsevier; 2013. p. 1149–1177. doi:10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5

- [127] Golla BR, Mukhopadhyay A, Basu B, Thimmappa SK. Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Prog Mater Sci.* 2020;111:100651. doi:10.1016/j.pmatsci.2020.100651
- [128] Inoue K. Electric-discharge sintering. US Patent US3241956A; March 22, 1966.
- [129] Tokita M. Recent progress of spark plasma sintering (SPS) method and industrial use of functionally graded materials (FGMs). In: *Proceedings of the 13th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials*. São Paulo: Blucher; 2014. p. 98–98.
- [130] Adesina OT, Sadiku ER, Jamiru T, Ogunbiyi OF, Beneke LW, Adegbola AT. Optimization of SPS processing parameters on the density and hardness properties of graphene reinforced polylactic acid nanocomposite. *Int J Adv Manuf Technol.* 2019;102:4047–4058. doi:10.1007/s00170-019-03530-7
- [131] Low IM. Advances in ceramic matrix composites: Introduction. In: *Advances in ceramic matrix composites*. 2nd ed. Oxford: Elsevier; 2018. p. 1–7. doi:10.1016/B978-0-08-102166-8.00001-3
- [132] Sharma N, Alam SN, Ray BC. Fundamentals of spark plasma sintering (SPS): An ideal processing technique for fabrication of metal matrix nanocomposites. In: *Spark plasma sintering of materials*. Cham: Springer; 2019. p. 21–59. doi:10.1007/978-3-030-05327-7_2
- [133] Omori M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Mater Sci Eng A.* 2000;287(2):183–188.
- [134] Mitra S, Maiti T. Thermoelectric materials synthesized by spark plasma sintering (SPS) for clean energy generation. In: *Spark plasma sintering of materials*. Cham: Springer; 2019. p. 493–514. doi:10.1007/978-3-030-05327-7_17
- [135] Low IM. Advances in ceramic matrix composites: An introduction. In: *Advances in ceramic matrix composites*. Oxford: Woodhead Publishing; 2014. p. 1–6. doi:10.1533/9780857098825.1
- [136] Olevsky EA. Spark-plasma sintering and related field-assisted powder consolidation technologies. *Materials.* 2017;10(10):1214. doi:10.3390/ma10101214
- [137] Saheb N, Khan MS, Hakeem AS. Effect of processing on mechanically alloyed and spark plasma sintered Al-Al₂O₃ nanocomposites. *J Nanomater.* 2015;2015:609824. doi:10.1155/2015/609824
- [138] Fan X, Huang X, Liu Q, Ding H, Wang H, Hao C. The microstructures and properties of in-situ ZrB₂ reinforced Cu matrix composites. *Results Phys.* 2019;14:102494. doi:10.1016/j.rinp.2019.102494
- [139] Sulima I, Kowalik R, Stępień M, Hyjek P. Effect of ZrB₂ content on the properties of copper matrix composite. *Materials.* 2024;17(24):6105. doi:10.3390/ma17246105

- [140] Sulima I, Boczkal G. Processing and properties of ZrB₂–copper matrix composites produced by ball milling and spark plasma sintering. *Materials*. 2023;16(23):7455. doi:10.3390/ma16237455
- [141] Wang C, Lin H, Zhang Z, Li W. Fabrication, interfacial characteristics and strengthening mechanisms of ZrB₂ microparticles reinforced Cu composites prepared by hot-pressed sintering. *J Alloys Compd*. 2018;748:546–552. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.169
- [142] Li C, Shi J, Li B, Ren W, Cao Z, Wei L, et al. Interfacial characteristics, electrical conductivity, mechanical performance and tribological behavior of ZrB₂/Cu composites. *Mater Des*. 2025;256:114366. doi:10.1016/j.matdes.2025.114366
- [143] Zhu SZ, Gong DL, Fang Z, Xu Q. Preparation and properties of ZrB₂–Cu composites by spark plasma sintering. In: *Key Engineering Materials*. 2012;512–515:739–743. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.739
- [144] Brochu M, Gauntt BD, Boyer L, Loehman RE. Pressureless reactive sintering of ZrB₂ ceramic. *J Eur Ceram Soc*. 2009;29(8):1493–1499. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.032
- [145] Şap S, Uzun M, Usca ÜA, Pimenov DY, Giasin K, Wojciechowski S. Investigation on microstructure, mechanical and tribological performance of Cu base hybrid composite materials. *J Mater Res Technol*. 2021;15:6990–7003. doi:10.1016/J.JMRT.2021.11.114
- [146] Wu J, Li Z, Gao Z, Wen G, Zhao Y, Li Y, et al. Analysis of the mechanical, thermal and frictional behavior of Cu-sepiolite composite materials. *Appl Clay Sci*. 2024;250:107288. doi:10.1016/J.CLAY.2024.107288
- [147] Simić M, Ružić J, Božić D, Stoimenov N, Gyoshev S, Karastoyanov D, et al. The influence of boron addition on properties of copper–zirconium alloys. *Sci Sinter*. 2023;55(2):205–219. doi:10.2298/SOS220421003S
- [148] Pethő D, Kurusta T, Kristály F, Mikó T, Gácsi Z. The effect of ball-to-powder ratio on the processing of a novel Mo–Cu–Al₂O₃ composite. *Int J Refract Met Hard Mater*. 2021;101:105657. doi:10.1016/j.ijrmhm.2021.105657
- [149] Khalajhedayati A, Rupert TJ. High-temperature stability and grain boundary complexion formation in a nanocrystalline Cu–Zr alloy. *Acta Mater*. 2015;85:307–314. doi:10.1016/j.actamat.2014.11.055
- [150] Kul M, Özer A, Öksüz KE, Kurt N. The effect of ball milling speed on the penetration of Cr and Zr into Cu for production of Cu1CrZr alloy powder. *Machines Technologies Materials*. 2019;(8):362–366.
- [151] Mutlu A, Akkan LÖ, Çavdar U. A review on electrical conductivity of Cu–graphene nanocomposites in terms of production methods and reinforcement ratios. *OPS J*. 2025;3:51–65. doi:10.5281/zenodo.14876610

- [152] Simić M, Nidžović E, Butulija S, Radovanović Ž, Vuksanović M. Correlation between manufacturing conditions, microstructure and electrical-mechanical properties of Cu matrix composites. *Materials*. 2026;19(7):1347. doi:10.3390/ma19071347
- [153] Simić M, Luković A, Jovanović G. Quantitative analysis of mechanically alloyed CuZrB powders. *Metall Mater Data*. 2024;2(4):147–152. doi:10.56801/MMD44
- [154] Sulima I, Stępień M, Hyjek P, Boczkal S, Kowalik R. Mechanical, corrosion and wear characteristics of Cu-based composites reinforced with zirconium diboride consolidated by SPS. *Metals*. 2024;14(9):974. doi:10.3390/met14090974

Биографија

Марко Симић, мастер инжењер металургије, рођен је 16.08.1994. године у Београду. Основну и средњу школу завршио је у Београду. Школске 2013/2014. године уписао је основне академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на студијском програму Металуршко инжењерство. Дипломирао је у септембру 2017. године на катедри за Металуршко инжењерство, са завршеним радом на тему „Рециклажа групе платинских метала из нежелезних шљака пирометалуршким поступком таложења”, под менторством професора др Карла Раића, са оценом 10,00. Средња оцена током основних студија била је 8,45.

У октобру исте године, уписао је мастер академске студије на студијском програму Металуршко инжењерство, на Технолошко-металуршком факултету. Завршни мастер рад на тему „Добијање Скандијума (Sc) лужењем црвеног муља”, одбранио је у септембру 2018. године на катедри за Металуршко инжењерство, под менторством професора др Карла Раића, са оценом 10,00. Просечна оцена током мастер студија била је 8,88.

Општа просечна оцена (ОПО) Марка Симића је 8,54.

У периоду од септембра до новембра 2017. године, био је на стручној пракси на Националном Техничком Универзитету у Атини (NTUA).

Докторске академске студије уписао је школске 2019/2020. године на Технолошко-металуршком факултету, студијски програм Металуршко инжењерство, под менторством професорке др Татјане Волков Хусовић, редовног професора Технолошко-металуршког факултета.

У јуну 2020. године као студент докторских академских студија, прикључује се као истраживач приправник под менторством др Јоване Ружић, вишег научног сарадника, Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“ – Института од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду. Од 2021. године учествује у раду на истраживачкој теми под називом „In situ образовање нано и микрочестица ојачивача код металних композита добијених ласерским топљењем и техникама металургије праха“, (ев.бр.1702204) која се у Институту за нуклеарне науке „Винча“ реализује под руководством др Јелене Сташић, научног саветника, у оквиру Програма: Нови материјали и нано науке. Члан је центра изузетних вредности “СЕХТРЕМЕ ЛАВ”. Такође је ангажован на DisSFusionMat пројекту под називом “Development of dispersion-strengthened metal-based materials for applications in fusion reactor”, број гранта 7365, који финансира Фонд за науку Републике Србије у оквиру програма PRIZMA.

Марко Симић је до сада као аутор или коаутор објавио 7 научних публикација. Говори енглески, италијански и немачки језик.

Списак публикованих радова коришћених у дисертацији

1. **Simić M.**, Radović N., Gordić M., Ružić J. Effect of process parameters on the phase transformation kinetics in copper-based alloys and composites. *Metallurgical and Materials Engineering*. 2020;26(4):365–73. doi:10.30544/571
2. **Simić M.**, Ružić J., Božić D., Stašić J. The Effect of Ball-Powder Ratio on The Mechanical and Structural Properties of CuZrB Composite Materials Fabricated by Powder Metallurgy. *Metallurgical and Materials Data*. 2023 Mar 31;1(1):19–24. doi:10.30544/mmd4
3. **Simić M.**, Ružić J., Božić D., Stoimenov N., Gyoshev S., Karastoyanov D., et al. The Influence of Boron Addition on Properties of Copper-Zirconium Alloys. *Science of Sintering*. 2023;55(2):205–19. doi:10.2298/SOS220421003S
4. **Simić M.**, Nidžović E., Butulija S., Radovanović Ž., Vuksanović M. Correlation between manufacturing conditions, microstructure, 2 and electrical-mechanical properties of Cu matrix composites 3. *Materials*. 2026;18. doi:10.3390/xxxxx
5. **Simić M.**, Luković A., Jovanović G. Metallurgical and Materials Data Quantitative analysis of mechanically alloyed CuZrB powders. *Metallurgical and Materials Data*. 2024;2(4):147–52. doi:10.56801/MMD44

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Марко Симић

Број индекса 4002/2019

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Развој композитних материјала са основом бакра

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Марко Симић

Број индекса 4002/2019

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Развој композитних материјала са основом бакра

Ментор Др Тајјана Воклов Хусовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета

Универзитета у Београду и Др Јована Ружић, виши научни сарадник Института

за нуклеарне науке „Винча“ – Института од националног значаја за Републику Србију

Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Развој композитних материјала са основом бакра

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.