

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

МАШИНСКИ ФАКУЛТЕТ

Владимир Д. Павков

**СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА  
КОМПОЗИТНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ  
МЕТАЛ-СТАКЛО-КЕРАМИКА**

Докторска дисертација

Београд, 2023

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

Vladimir D. Pavkov

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  
METAL-GLASS-CERAMIC  
COMPOSITE MATERIALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

## ПОДАЦИ О МЕНТОРИМА И ЧЛАНОВИМА КОМИСИЈЕ ЗА ОДБРАНУ

- Ментор 1:** др Гордана Бакић, редовни професор  
Универзитет у Београду – Машински факултет
- Ментор 2:** др Весна Максимовић, научни саветник  
Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног  
значаја за Републику Србију – Универзитет у Београду
- Чланови комисије:** др Оливера Поповић, редовни професор  
Универзитет у Београду – Машински факултет
- др Милош Ђукић, редовни професор  
Универзитет у Београду – Машински факултет
- др Ненад Митровић, редовни професор  
Универзитет у Београду – Машински факултет
- др пер. нат. Бранко Матовић, научни саветник  
Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног  
значаја за Републику Србију – Универзитет у Београду
- др Ивана Цвијовић-Алагић, виши научни сарадник  
Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног  
значаја за Републику Србију – Универзитет у Београду

Датум одбране: \_\_\_\_\_

## ЗАХВАЛНИЦА

Током израде докторске дисертације пружена ми је драгоцену помоћ и подршка научних установа, професора и колега, при чему се посебно захваљујем:

- менторкама, др Гордани Бакић и др Весни Максимовић, које су ми пружиле велику подршку у свим фазама израде докторске дисертације. Захваљујем се на уложеном времену, стручним сугестијама, финансијској подршци као и несебичној моралној подршци током докторских студија;
- члановима комисије др Оливери Поповић, др Милошу Ђукићу, др Ненаду Митровићу, др Ивани Цвијовић-Алагић и др рер. нат. Бранку Матовићу на корисним саветима и сугестијама током писања докторске дисертације;
- др рер. нат. Бранку Матовићу, Руководиоцу Центра изузетних вредности СЕХТРЕМЕ LAB, на указаном поверењу при доласку у истраживачку групу којом руководи, као и на стручним саветима и финансијској подршци при изради наменске опреме за докторску дисертацију;
- др Душану Бучевцу, Руководиоцу Лабораторије за материјале у Институту за нуклеарне науке „Винча“ – Институту од националног значаја за Републику Србију – Универзитета у Београду, који ми је безрезервно пружао помоћ и стручне савете током докторских студија;
- др Ивани Цвијовић-Алагић, Лабораторија за материјале, за мерење тврдоће;
- др Марији Прекајски Ђорђевић, Лабораторија за материјале, на помоћи у тумачењу резултата и дискусији рендгеноструктурне анализе;
- др Миловану Стоиљковићу, Лабораторија за физичку хемију, на помоћи у тумачењу резултата и дискусији ICP-OES методе;
- др Смиљи Марковић, Институт техничких наука САНУ, за мерење расподеле величине честица праха методом дифракције ласерске светлости;
- др Звездани Башчаревић, Институт за мултидисциплинарна истраживања – Универзитета у Београду, и др Жељку Радовановићу, Иновациони Центар Технолошко-металуршког факултета – Универзитета у Београду, на изради слика применом скенирајућег електронског микроскопа;
- колегама из Лабораторије за материјале, Машинског факултета и Технолошко-металуршког факултета – Универзитета у Београду, на несебичној помоћи и лепим заједничким тренуцима;
- Владимиру Аћину, СЗР „Аћин“ из Зрењанина, на изради наменски конструисаног лабораторијског алата за потребе докторске дисертације;
- на крају, по значају не и на последњем месту, захваљујем се родитељима, пријатељима и девојци на великој подршци, многим одрицањима и разумевању током студирања.

*Владимир Павков*

## САЖЕТАК

Истраживања у докторској дисертацији посвећена су оптимизацији параметара металургије праха у циљу синтетисања и карактеризације нових композитних материјала високе густине за индустријску примену. Синтетисање композитних материјала имало је за циљ повећање жилавости лома и спречавање катастрофалног лома у стакло-керамичким материјалима уз присуство металног ојачавача као и добијање материјала постојаних у корозионој средини попут воде и киселе кише.

Експериментална истраживања се састоје из три дела према групи синтерованих материјала од којих сваки као полазну сировину користи андезит базалт из Републике Србије. У првом делу је приказана синтеза материјала на бази стакло-керамика од андезит базалта. У другом делу је приказана синтеза композитних материјала на бази стакло-керамика-метал, са стакло-керамичком матрицом од андезит базалта и ојачавачем од нерђајућег челика 316L. У трећем делу је приказана синтеза композитних материјала на бази метал-стакло, са металном матрицом од челика 316L и стакластим ојачавачем од андезит базалта. Укупно је синтетисано 20 различитих материјала.

Методе коришћене за карактеризацију материјала су: одређивање хемијског састава применом енергијске дисперзионе спектрометријске анализе, фазна анализа применом методе рендгенске дифракције, расподела величине честица праха применом методе дифракције ласерске светлости и ситовне анализе, густина праха применом пикнометарске методе, релативна густина синтерованих узорака применом Архимедове методе, микроструктурна карактеризација применом оптичке и скенирајуће електронске микроскопије, мерење тврдоће и одређивање жилавости лома Викерсовом методом, док је концентрација отпуштених металних јона у раствору киселе кише одређена оптичком емисионом спектрометријом са индуктивно спрегнутом плазмом.

**Кључне речи:** композитни материјали, андезит базалт, нерђајући челик 316L, металургија праха, стакло-керамика, стакло-керамика-метал, метал-стакло, жилавост лома, киселе кише.

**Научна област:** Машинство

**Ужа научна област:** Технологија материјала – машински материјали, заваривање и сродни поступци

**УДК број:** 66.017/.018:621.762: 620.172.2(043.3)

## ABSTRACT

The research in the doctoral dissertation is focused on the optimization of the powder metallurgy parameters with the aim of synthesising new high-density composite materials and their characterization for industrial applications. The synthesis of the composite materials aimed to increase fracture toughness and prevent catastrophic fracture in the glass-ceramic materials with metal reinforcement, as well as to obtain materials resistant to corrosive environments such as water and acid rain.

The experimental research consists of three parts according to the group of sintered materials, with each of them using andesite basalt from the Republic of Serbia as a starting material. In the first part, the synthesis of the materials based on glass-ceramic from andesite basalt was presented. In the second part, the synthesis of the composite materials based on glass-ceramic-metal, with a glass-ceramic matrix of andesite basalt and the reinforcement of stainless steel 316L was presented. In the third part, the synthesis of the composite materials based on metal-glass with a metal matrix of the stainless steel 316L and a glassy reinforcement of the andesite basalt was presented. A total of 20 different materials were synthesised.

The methods used for material characterization were: the determination of chemical composition by energy dispersive spectrometric analysis, phase analysis by the X-ray diffraction method, powder particle size distribution by the laser light diffraction method and the sieve analysis, the powder density using the pycnometer method, the relative density of sintered samples using the Archimedes' principle, microstructural characterization by optical and scanning electron microscopy, hardness measurement and determination of fracture toughness by the Vickers method, while the concentration of released metal ions in the acid rain solution was determined by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma.

**Keywords:** composite materials, andesite basalt, stainless steel 316L, powder metallurgy, glass-ceramic, glass-ceramic-metal, metal-glass, fracture toughness, acid rain.

**Scientific field:** Mechanical engineering

**Scientific subfield:** Material technology - engineering materials, welding and related processes

**UDC number:** 66.017/.018:621.762: 620.172.2(043.3)

# САДРЖАЈ

<b>1. УВОД</b> .....	1
<b>2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО</b> .....	7
2.1. Композитни материјали .....	8
2.1.1. Базалт .....	11
2.1.1.1. Стакло, керамика и стакло-керамика .....	12
2.1.2. Нерђајући челици .....	14
2.2. Металургија праха .....	17
2.2.1. Добијање праха .....	17
2.2.2. Млевење .....	20
2.2.3. Ситовна анализа .....	20
2.2.4. Компактирање праха .....	21
2.2.5. Синтеровање .....	23
2.2.5.1. Синтеровање у чврстој фази .....	26
2.2.5.2. Синтеровање у присуству течне фазе .....	29
2.2.6. Порозност .....	32
2.3. Отпорност на пропагирање прелина у керамичким материјалима .....	33
2.3.1. Жилавост лома .....	35
2.4. Корозија .....	41
2.4.1. Атмосферска корозија .....	44
2.4.1.1. Киселе кише .....	44
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО</b> .....	48
3.1. План експеримента .....	49
3.2. Методе карактеризације .....	53
3.2.1. Мерење расподеле величине честица методом дифракције ласерске светлости .....	53
3.2.2. Ситовна анализа .....	54
3.2.3. Микроструктурна карактеризација .....	54
3.2.4. Рендгеноструктурна анализа .....	55
3.2.5. Мерење густине, димензија и масе синтерованих узорака .....	56
3.2.6. Мерење тврдоће .....	57
3.2.7. Одређивање жилавости лома .....	57
3.2.8. Експериментална поставка за испитивање постојаности материјала у кључалој води .....	58
3.2.9. Експериментална поставка за испитивање постојаности материјала у киселој киши .....	59
3.2.10. Оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом .....	60

3.3. Карактеризација полазних материјала .....	61
3.3.1. Андезит базалт .....	61
3.3.2. Нерђајући челик 316L .....	63
3.3.3. Везиво .....	65
3.4. Припрема полазних материјала за синтеровање и њихова карактеризација .....	66
3.5. Пресовање и синтеровање узорака .....	70
3.5.1. Синтеза материјала на бази стакло-керамика .....	71
3.5.2. Синтеза композитних материјала на бази стакло-керамика-метал.....	72
3.5.3. Синтеза композитних материјала на бази метал-стакло.....	72
<b>4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....</b>	<b>73</b>
4.1. Карактеризација синтерованих узорака стакло-керамичких материјала.....	74
4.1.1. Оптимизација параметара синтеровања за добијање високо густе СК.....	74
4.1.2. Одређивање фазног састава синтерованих СК узорака .....	77
4.1.3. Скупљање током синтеровања СК узорака.....	78
4.1.4. Релативни губитак масе током синтеровања СК узорака.....	79
4.1.5. Тврдоћа и одређивање жилавости лома СК узорака.....	80
4.2. Композитни материјали на бази стакло-керамика-метал .....	82
4.2.1. Одређивање релативне густине композита СКМ.....	82
4.2.2. Одређивање фазног састава синтерованих СКМ узорака.....	85
4.2.3. Скупљање током синтеровања СКМ узорака .....	85
4.2.4. Релативни губитак масе СКМ узорака након синтеровања.....	86
4.2.5. Тврдоћа и одређивање жилавости лома СКМ узорака .....	87
4.2.6. Постојаност материјала у корозионој средини.....	91
4.2.6.1. Постојаност у кључалој води.....	91
4.2.6.2. Постојаност у раствору киселе кише .....	92
4.3. Композитни материјали на бази метал-стакло .....	96
4.3.1. Оптимизација садржаја андезит базалта у МС узорцима .....	96
4.3.2. Одређивање фазног састава синтерованих МС узорака .....	101
4.3.3. Тврдоћа .....	102
<b>5. ЗАКЉУЧАК .....</b>	<b>105</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>109</b>
<b>ПРИЛОГ .....</b>	<b>129</b>



# 1. УВОД

Цивилизацијски напредак кроз историју увек је био повезан са развојем материјала што важи и данас. Многе индустрије захтевају материјале са специфичним својствима, као што су војна, авио и грађевинска индустрија, који не могу задовољити конвенционални метални, керамички и полимерни материјали. У циљу постизања што бољих својстава, истраживачи свакодневно синтетишу нове материјале који имају унапређена својства у односу на постојеће.

Сложени системи, као што су постројења у енергетској, прехранбеној, хемијској и петрохемијској индустрији, као и у грађевинарству, представљају значајан изазов у погледу одржавања и постизања задовољавајућих перформанси, као што су: поузданост, безбедност и расположивост, уз све већи захтев за задовољење еколошких критеријума и економске исплативости. За постизање високих перформанси машинских елемената и конструкција у овако сложеним системима, једну од најзначајнијих улога има радни век у условима деловања различитих механизма оштећења. За различите механизме оштећења непрестано се развијају системи заштите у погледу развоја и израде нових материјала. У претходних педесет година, велики број истраживања у свету као и објављених научних радова из области материјала, допринео је значајном помаку у циљу бољег разумевања релације материјал-механизам оштећења, као и утврђивању својстава материјала у одређеним радним условима.

Композитни материјали заузимају посебно место међу савременим материјалима и представљају комбинацију два или више материјала из основних група (метали, керамике и полимери) са различитим физичко-механичким својствима. Данас, највећи број композитних материјала је развијен и производи се с циљем да се добију материјали са неким новим својствима адекватним за унапред задате услове рада. Генерално, композитни материјали се састоје од матрице и ојачавача. Обично је садржај једног материјала знатно већи у односу на остале (преко 50%) и тај материјал се назива матрица. Матрица може бити: метална, керамичка или полимерна. Композитни материјали попримају најбоља својства својих конституената (матрице и ојачавача), а неретко поседују и својства која не поседују конституенти. Својства композитних материјала зависе од: основних својстава и запреминског удела конституената, интензитета њихове везе, као и облика конституената и њиховог распореда [1], [2].

На основу података из литературе може се рећи да је у задњих тридесет година почела производња композитних материјала чију основу чине керамика и метал, такозвани кермети. Избор матрице и ојачавача, комбинација састава, распореда, облика и удела материјала као и технологија добијања производа, пружају могућност да се оствари широк дијапазон својстава који превазилази могућности ингот металургије. Као пример може се навести војна индустрија, где, да би се повећала ефикасност, односно смањило утрошак енергије код летелица или транспортера у артиљерији, неопходно је смањити њихову масу уз очување механичких својстава, што се успешно постиже применом композитних материјала [1].

Значај челика у развоју цивилизације, огледа се у чињеници да је просечна годишња количина производње у свету око десет пута већа од укупне количине производње свих осталих метала и легура. Такође је познато да је деградација метала и легура услед дејства корозије нарочито изражена код чистог железа и нисколегираних челика. Стварање недовољно компактног оксидног слоја на њиховој површини, не може да штити метал од даљег развоја корозије. Нерђајући челици су метални материјали, који првенствено због добре отпорности на корозију имају врло широку примену у различитим гранama индустрије, од којих се може посебно издвојити: хемијска и петрохемијска, прехранбена, фармацеутска и медицинска, нуклеарна, итд. Примарна својства аустенитних нерђајућих челика су: висока пластичност и жилавост, висок однос чврстоћа/маса, добра жилавост на ниској температури, отпорност на оксидацију и корозију као и немагнетичност [1], [3].

Базалт је магматска стена вулканског типа, настала изливањем магме на површину земље са уделом стакласте фазе. Он припада групи тврдих алуминосиликатних стена. За разлику од базалта у свету, базалт са територије Републике Србије је високе чистоће. Има широку примену у многим гранама индустрије. Својства која базалту омогућавају широку примену су: није канцероген, тврд је, има хомогену грађу, малу густину, поседује високу отпорност на притисак, изванредан је изолатор, има добру отпорност на хабање и корозију, мало упија воду, отпоран је на дејство база и киселина, могућност добијања стакла и стакло-керамике од базалта применом различитих термичких третмана, као и ниска цена. Нека спроведена истраживања су показала да су резерве базалта у Републици Србији значајне. Количина базалта је довољна за вишедеценијску експлоатацију, а олакшавајућа околност је да се он налази на површини земље. Базалт може успешно да се прерађује у високо вредне производе поступцима топљења и ливења, како у металним, тако и у пешчаним калупима, као и поступцима пресовања и синтеровања [4]. Технологија обраде базалтних стена је еколошки прихватљива, што је од посебног значаја за модерну економију, екологију и енергетску ефикасност.

Избор производног процеса нераскидиво је повезан са полазним материјалом, као и са обликом финалног производа. Производни процес мора да обезбеди жељени квалитет, облик, димензије, стање површине и толеранције производа уз минималне трошкове израде. Једна од изузетно важних грана модерне индустрије је металургија праха.

Металургија праха се може дефинисати као технолошки процес производње прахова и финалних производа, загревањем претходно компактираног праха испод тачке топљења. Односно, може се рећи да је металургија праха процес у којем се чврсти метали, легуре или керамика у облику праха преводи у инжењерски производ унапред жељених својстава и облика, најчешће без даље обраде за финалну употребу. Металургија праха се не заснива на топљењу као кључној фази у циљу добијања производа, него путем консолидације полазних прахова и термичким третманом испод тачке топљења, у одговарајућој атмосфери, када долази до обликовања жељеног елемента. Металургија праха се састоји од четири основне технолошке операције: производња праха, хомогенизација праха, компактирање праха и синтеровање праха. Синтеровање, као значајна технолошка операција у процесу металургије праха, може се дефинисати као веома комплексан феномен током којег се више процеса симултано одвија. Синтеровање је процес током којег се компактни прах, једног или више материјала, термичким третманом трансформише у чврст узорак који је праћен повећањем контактне површине, смањењем порозности, као и повећањем чврстоће. Основни циљ синтеровања је добијање чврстог узорка што веће густине на што нижој температури. Израда релативно сложених облика производа, економична израда, масовна производња, као и израда делова од композитних материјала, су само неки од важних фактора велике заступљености металургије праха. Производи добијени металургијом праха имају широку примену у многим гранама индустрији, као што су: аутомобилска, војна, авио, прехранбена, машинска, итд. На основу претходно наведеног, може се закључити да металургија праха није једноставан процес, а као доказ тога је развој науке која се бави изучавањем овог процеса [5], [6]. Међутим, пажљивим изучавањем почетних материјала у облику праха, подацима и резултатима који се могу наћи у литератури, избором уређаја и оптимизацијом притиска за добијање испресака, одабиром одговарајућих услова у којима се врши синтеровање (температура, време, атмосфера, брзина загревања и хлађења, итд.) могу довести до жељених резултата тј. до добијања материјала високе густине који се може користити у различите сврхе. Примена базалта као јефтине сировине у изради композитних материјала представљала би значајан допринос и за српску привреду с обиром да је процењена значајна количина базалта на територији Републике Србије, ако се има на уму да се и у другим земљама користи и испитује базалт са локалних налазишта.

Лом инжењерских материјала увек је непожељна појава, који првенствено може да угрози људске животе, створи економске губитке и доведе до застоја, као и нерасположивости постројења. Главни недостатак који још увек спречава ширу употребу керамичких и стакло-керамичких материјала је склоност ка кртом лому због изразито ниске жилавости. Услед појаве прлина, механичка својства и структура материјала неповратно деградирају, што може довести до катастрофалног лома елемента и конструкције [7]. Овај недостатак се може превазићи синтетисањем нових композитних материјала са стакло-керамичком матрицом и металним ојачавачем са побољшаним својствима.

Делови индустријских машина и конструкција често су изложени дејству агресивне средине, која у релативно кратком временском периоду може проузроковати губитак њиховог интегритета. У зависности од радних услова, површина материјала може бити изложена разним механизмима оштећења, од који се посебно истиче корозија. Проблеми током рада и одржавања опреме у индустрији често су последица разних типова корозије, што доводи до делимичних или чак потпуних обустава процеса, а као резултат тога су велики економски губици. Корозија доводи до деградације материјала, узрокујући губитак материјала и смањење носивости елемента [8]. Готово је немогуће спречити корозију, међутим, могуће је контролисати избором или синтетисањем одговарајућих материјала.

Велики значај за домаћу индустрију био би развој и израда материјала од домаћих сировина, који би могли да се производе код нас са довољно високим карактеристикама отпорности на одређене механизме оштећења. За овакав процес освајања производа неопходна су опсежна истраживања која би обезбедила потпуну синтезу и карактеризацију нових материјала.

**Предмет докторске дисертације** обухвата експериментална истраживања у области металургије праха која се односе на синтезу и карактеризацију нових композитних материјала на бази метал-стакло-керамика, као еколошки прихватљивих материјала, где је акценат стављен на проучавање фаза и оптимизацију параметара металургије праха, као и испитивање физичко-механичких својстава, фазне анализе и корозионе постојаности композитних материјала.

**Општи научни циљ докторске дисертације** је унапређење тренутног стања истраживања у области композитних материјала, као и стварање новог генеричког знања у области металургије праха и композитних материјала из групе метал-стакло-керамика као корозионо постојаних материјала. Поред општих, могуће је дефинисати и више посебних научних циљева:

- развој нових композитних материјала на бази метал-стакло-керамика добијених хомогенизацијом и синтеровањем базалта домаћег порекла и нерђајућег челика кроз експериментални рад у лабораторијским условима,
- истраживање доприноса металне фазе у стакло-керамичкој матрици од домаћег базалта кроз експериментална и теоријска истраживања,
- одређивање својстава новодобијених варијација композитних материјала кроз њихову карактеризацију (експериментална и теоријска истраживања).

## Основне хипотезе

### *Хипотеза 1*

Хомогенизацијом базалта, као свеже здробљене стене, и праха комерцијалног нерђајућег челика уз примену процеса базираних на металургији праха и одговарајућег термичког третмана добијају се композитни материјали на бази метал-стакло-керамика различите структуре.

### *Хипотеза 2*

Нови композитни материјали на бази метал-стакло-керамика различите структуре допринеће развоју групе материјала отпорних на корозију.

### *Хипотеза 3*

Развијени композитни материјали имаће малу специфичну масу и економску исплативост због ниске цене базалта, уз добра механичка својства у поређењу са комерцијалним инжењерским материјалима који се тренутно користе у индустрији.

### *Хипотеза 4*

Развијени композитни материјали ће имати већу отпорност на раст прслине од комерцијалних керамичких материјала. У случају појаве прслине у стакластој или керамичкој фази, њено ширење биће отежано или неутралисано наиласком на жилаву металну фазу која је окружује.

**Научни допринос докторске дисертације** је синтеза нових композитних материјала на бази метал-стакло-керамика добијених применом металургије праха. Научни допринос ове дисертације огледа се у анализи експерименталних резултата и дискусији бројних чинилаца везаних за проблематику науке о материјалима. Рад на докторској дисертацији представља пионирски рад у изради нових комплексних композитних материјала, а добијени резултати истраживања користиће се за даљи развој и унапређење композитних материјала.

Поред остваривања нових научних сазнања, водило се рачуна да се користе релативно једноставне методе, као и домаћа јефтина и широко распрострањена сировина, базалт, како би се добили економски исплативи материјали на бази метал-стакло-керамика за различиту индустријску примену. Поред тога, за потребе докторске дисертације наменски су конструисани и израђени сетови калупа за хладно једноосно пресовање праха и изостатичко пресовање испресака од челика применом машинске обраде, као и носач чврстих узорака за рендгенску дифракциону анализу од полимерног материјала применом 3Д штампача.

Синтеза материјала представљених у докторској дисертацији урађена је у Лабораторији за материјале, Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију – Универзитет у Београду. Највећи део карактеризације материјала је такође извршен у Лабораторији за материјале и Лабораторији за физичку хемију у оквиру Института за нуклеарне науке „Винча“, као и у Институту техничких наука Српске академије наука и уметности, Институту за мултидисциплинарна истраживања (Одсек за науку о материјалима) и на Рударско-геолошком факултету у Београду.

Према садржају, докторска дисертација је подељена у три дела према групи синтерованих материјала на бази стакло-керамика, стакло-керамика-метал и метал-стакло, где је укупно синтетисано 20 различитих материјала:

- У првом делу је приказана синтеза материјала на бази стакло-керамика, где је као полазна сировина коришћен агрегат андезит базалта са локалитета „Доње Јариње“ из Републике Србије у циљу добијања материјала високе густине, при чему је синтетисано 9 материјала. Праћена је првенствено зависност густине узорака у функцији температуре и времена синтеровања, као и карактеризација физичко-механичких својстава и фазна анализа.
- У другом делу је приказана синтеза композитних материјала на бази стакло-керамика-метал високе густине, где је синтетисано 7 материјала. Агрегат андезит базалта је коришћен као полазни материјал за добијање матрице у композитним материјалима на бази стакло-керамика, док је као ојачавач коришћен комерцијални прах аустенитног нерђајућег челика 316L. Карактеризација композитних материјала је извршена са аспекта физичко-механичких својстава, фазне анализе и корозионе постојаности композита у кључалој води и симулираном раствору киселе кише у функцији садржаја праха 316L.
- У трећем делу је приказана синтеза композитних материјала на бази метал-стакло високе густине, где је синтетисано 4 материјала. У овом случају као полазни материјал за матрицу је коришћен прах челика 316L, док је као ојачавач коришћен прах андезит базалта. Праћена је густина синтерованих узорака композитних материјала у функцији садржаја андезит базалта при чему је синтеровање извршено у присуству течне фазе у вакууму. Карактеризација композитних материјала је спроведена са аспекта механичких својстава и фазне анализе.

## **2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО**

## 2.1. Композитни материјали

Материјали имају важну улогу у развоју људске цивилизације као и технолошког напретка. Композитни материјали имају неограничену инжењерску примену где су потребна добра механичка својства, антикорозивност, отпорност на хабање, мала густина и маса, ниска цена и лакоћа израде, што их у поређењу са другим инжењерским материјалима (метали, керамика и полимери) одликује низом бољих својстава за примену у многим гранама индустрије, као што су: аутомобилска, ваздухопловна, енергетска, поморска, грађевинска, индустрија спортске и медицинске опреме, хемијска, као и у домаћинству [9]. Многа техничка решења у индустрији захтевају примену нових материјала од којих се захтевају специфична својства која се могу остварити само применом композитних материјала. Из тог разлога композитни материјали се са правом сматрају материјалима који ће представљати главни правац иновација у будућности.

Појава композитних материјала као посебне класификације материјала почела је средином 20. века. Композитни материјал, у садашњем контексту, је вишефазни материјал који је вештачки направљен, за разлику од оног који се јавља или формира у природи. Поред тога, саставне фазе морају бити хемијски различите са јасно видљивом међуфазном границом. Већина композитних материјала је дизајнирана да побољша комбинације механичких својстава као што су: крутост, жилавост и чврстоћа [1].

Композитни материјали, или композити, представљају комбинацију два или више материјала из основних група: метала, керамике и полимера, са различитим физичко-механичким својствима. Највећи број композитних материјала је направљен у циљу побољшања механичких својстава, као што су чврстоћа, жилавост, високотемпературна постојаност, а да се притом смањи њихова тежина. Сваки композитни материјал се састоји од матрице и ојачавача. Матрица служи као основа и има функцију да заштити ојачавач и да равномерно расподели оптерећење, док ојачавач доприноси чврстоћи и због тога има примаран утицај на својства композитних материјала [1], [10], [11]. Својства композитних материјала зависе од својстава матрице и ојачавача, њихове величине, расподеле, облика, запреминског удела и јачине везе [12].

Према врсти материјала, матрице могу да буду:

- метали (*eng. Metal-Matrix Composite* - ММС),
- керамике (*eng. Ceramic-Matrix Composite* - СМС),
- полимери (*eng. Polymer-Matrix Composite* - РМС) [1].

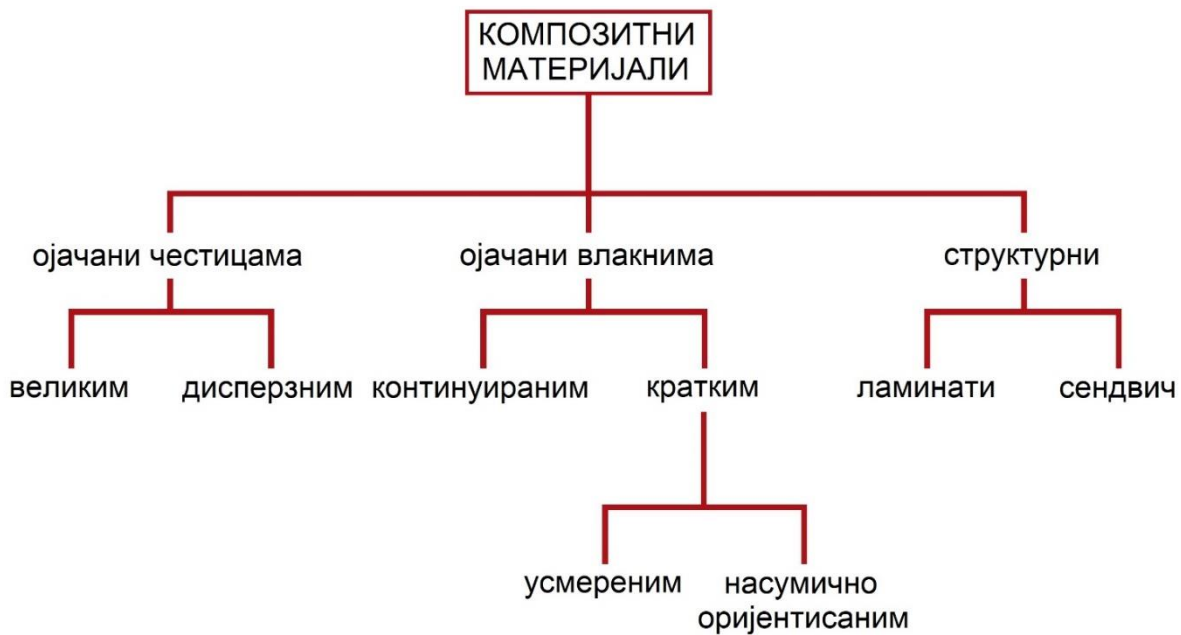
Генерално, метали и полимери се користе као матрице како би се остварила висока дуктилност композита, док се код композитних материјала са керамичком матрицом врши додатно ојачавање у циљу повећања отпорности на нагло пропагирање прелина тј. повећање жилавости лома [1]. Уколико су композити изложени различитим утицајима околине, матрица је та код које прво долази до смањења механичких својстава, те тако њена својства одређују понашање композитних материјала.



Структурна грађа композитних материјала дефинише карактеристике ових материјала, јер примарну улогу у побољшању механичких својстава композитних материјала има ојачавач који највећим делом прима напон услед оптерећења и осигурава чврстоћу [13]. У зависности од облика и оријентације ојачавача у матрици, разликују се три основне врсте композитних материјала:

- честично ојачани композитни материјали,
- влакнасто ојачани композитни материјали,
- слојевити композитни материјали [1], [12].

На слици 1 је приказана шема која представља детаљну класификацију композитних материјала у зависности од ојачавача.



**Слика 1.** Класификација композитних материјала у зависности од ојачавача [1]

Уколико су честице распоређене равномерно, честицама ојачани композитни материјал је изотропан, влакнима ојачан композитни материјал може бити изотропан или анизотропан, док слојевити композити су увек анизотропни [1].

Предност честичних композита је релативно једноставна производња. Композитни материјали са честицама се деле према облику и димензијама честица, при чему честице као ојачавачи могу бити:

- Прахови, који представљају честице већих димензија од 1  $\mu\text{m}$ , са запреминским уделом већим од 20%, при чему матрица и честица заједно учествују у механичким својствима.
- Дисперзије, које представљају честице мањих димензија од 0,1  $\mu\text{m}$ , са запреминским уделом у матрици мањим од 15%, при чему дисперзне фазе утичу на побољшање механичке чврстоће, тако што спречавају и ометају кретање дислокација у матрици [14].

Композити са великим честица се користе за сва три типа материјала (метали, керамика и полимери). Кермети су честицама ојачани композитни материјали на бази керамичких и металних материјала [1]. Удео ојачавача утиче на својства композитних материјала и изражава се преко запреминског или тежинског удела. Хомогеност или униформност композитног материјала је у функцији расподеле и удела ојачавача, док својства као што су крутост, чврстоћа и жилавост зависе од оријентације и величине ојачавајућих честица [15].

Метали представљају главну групу конструкционих материјала, па се својства композита најчешће пореде са својствима метала [16], који поседују велику густину, чврстоћу, жилавост, добра електрична и топлотна својства, као и ниску цену.

Због низа добрих својстава, као што су велика тврдоћа, хемијска стабилност, високотемпературна отпорност и мала густина, керамички материјали налазе велику примену у индустрији. Међутим, главни недостатак керамичких материјала је мала дуктилност која доводи до кртог лома. Код кртог лома потребна је врло мала енергија за ширење прслине. Због мале отпорности на раст прслине керамички материјали се означавају као материјали са ниском поузданошћу [17]. Један од начина за повећање енергије раста прслине код керамичких материјала је додавање ојачавача у керамичку матрицу и синтетисање нових композитних материјала.

Керамичке матрице су најчешће ојачане металним или керамичким честицама које могу бити различитих облика, неправилног и правилног, па до идеалних сфера [18]. Додавање металних честица се често користи за повећање жилавости код керамичке матрице. Прслине при наиласку на честице заустављају се на граничној површини честица-матрица и потребна им је додатна енергија да наставе своје ширење. Међутим, у поређењу са керамичким материјалима, метали имају доста нижу тврдоћу и температуру топљења па њихово присуство негативно утиче на нека својства као што су тврдоћа, стабилност на високим температурама и корозију. Уколико се керамички материјали примењују на температурама изнад 1100 °С у ваздуху, у том случају се користе само керамички ојачавачи [17].

На основу доступне литературе може се пронаћи примена базалта за израду нових композитних материјала. Мешањем честица базалта са полимерном масом добија се честично ојачани композит који се хладним изливањем може обликовати у различите геометријске облике [19]. Такође, мешањем честица базалта и алуминијум оксида као ојачавача у полимерној матрици, добија се хибридни композитни материјал са побољшаном отпорношћу на кавитацију [20]. Поред примене базалта као честица ојачавача, може се наћи његова примена и за израду матрице у композитном материјалу, где је као ојачавач коришћен алуминијум [21]. Такође, патентиран је поступак израде елемената подних облога за унутрашње и спољашње поплочавање, при чему елемент подне облоге представља композитни материјал који се састоји од матрице израђене од праха базалта и челичних влакана као ојачавача [22].

### 2.1.1. Базалт

Базалт је алуминосиликатна стена која припада габро групи. Базалт је магматска стена вулканског порекла која настаје декомпресионим топљењем омотача Земље и због ниске вискозности одмах по изливању на површину Земље брзо се шири и очвршћава у облику танких покрова. Базалт је најчешће ситнозрнаст услед брзог хлађења лаве на површини Земље. Међу магматским стенама, најзаступљенији су базалти, јер заузимају око 70% површине Земље [23]. Највећи део базалта чини силицијум диоксид ( $\text{SiO}_2$ ), затим алуминијум оксид ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), потом оксиди на бази железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ), калцијум оксид ( $\text{CaO}$ ) и магнезијум оксид ( $\text{MgO}$ ). Према садржају  $\text{SiO}_2$ , базалтне стене се деле на: алкалне (до 42%  $\text{SiO}_2$ ), благо киселе (43 - 46%  $\text{SiO}_2$ ) и киселе (преко 46%  $\text{SiO}_2$ ) базалте. За добијање стакласте фазе потребан је висок садржај силицијум диоксида [24].

Базалти постоје као компактне стене и туфови. Стене се формирају током спорог хлађења лаве, што резултује високом кристалношћу и тврдоћом, док базалтни туфови настају интензивном ерупцијом и брзим хлађењем у води или ваздуху, што доводи до стварања чврстих материја високе порозности и ниске кристалности. Подаци из литературе су потврдили да се синтерованем базалтних туфофа у ваздуху, добија стакло-керамичка структура [25].

Базалт има широку примену у различитим гранама индустрије због својих својстава као што су: висока отпорност на хабање, мало упијање воде, постојаност у условима деловања мраза, раствора база и киселина. Базалтни материјали имају високу отпорност на деловање гљивица и микроорганизама [24]. Због велике количине магнезијум и калцијум оксида, а веома мале количине силикатних минерала светлије боје, базалт је углавном тамносиве до црне боје [26]. Тачка топљења базалта одређена је његовим хемијским и минералешким саставом, док се у пракси његово понашање при топљењу може предвидети из процентуалног састава различитих оксида [27]. Због минералног састава, базалт се топи на релативно ниским температурама од око 1140 до 1160 °C и део испарава, при чему се добија хомогени растоп који у кратком времену губи гасовиту фазу [28]. Железо је једини елемент садржан у стенама чије оксидационо стање зависи од услова топљења базалта, и може да се јави у оксидационом стању +3 и +2. Оксиди формирани са различитим оксидационим стањем, односно однос  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ , утиче на вискозност и кристализационо понашање базалтног растопа [29].

Базалт има ниску вискозност, што омогућава производњу поликристалних материјала применом кратких производних циклуса на релативно ниским температурама [30]. Механичка својства попут тврдоће и чврстоће на савијање и притисак, као и хемијска својства попут отпорности на хемијске агенсе, лоше проводљивости струје и топлоте, омогућавају примену андезит базалта за добијање керамичких материјала за компоненте у машинству, електротехници и грађевинској индустрији, као што су електрични изолаторски делови на ниском напону, керамички заптивни прстенови за примену у корозионој средини, чауре, елементи за славине и абразивна тела [31]. Базалт се може користити у производњи ватросталних материјала отпорних на топлоту и ватру због ниске топлотне проводљивости и високе отпорности на оксидацију [32].

Најстарија применама базалтних стена била је у римско доба за израду путева и ознака за путеве [33], а и данас производи од базалта и базалтни агрегати налази највећу примену у грађевинарству. Ојачање грађевинских објеката може се остварити употребом производа од базалтних стена, јер су доступније од осталих сировина, нарочито као алтернатива челичним шипкама у условима где корозија представља значајан проблем [26]. Базалт као сировина се користи за израду елемената за поплочавање путева, тргова, плочника, за облагање фасада, зидова, степеница и за израду подних облога. Такође, од базалта се могу производити разне врсте влакана, вуна, платно, картон, траке, плоче и арматуре.

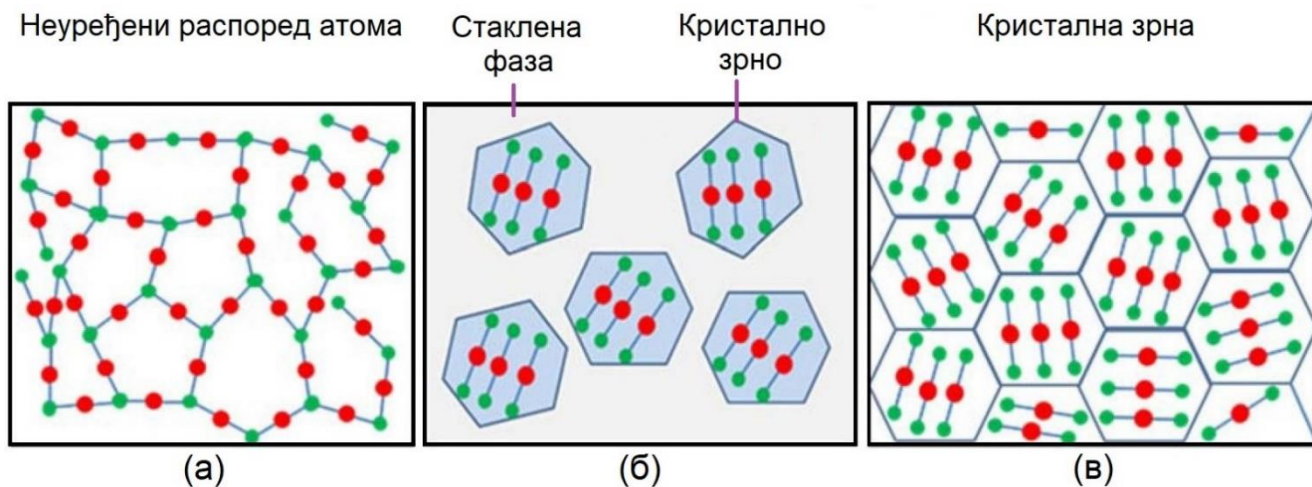
Технолошки поступак прераде базалтних стена је еколошки чист, а добијени производи од базалта нису канцерогени, нити доводе до других ризика по безбедност и здравље људи [34], [35]. Базалти, као и производи од базалта, немају токсично, канцерогено и мутагено дејство, што их чини еколошким материјалима, нпр. погодним за израду хабајућих елеманата у прехранбеној индустрији [36]. Базалтни производи у контакту са ваздухом или водом не производе токсичне материје, нису запаљиви и отпорни су на експлозију. У контакту са другим хемикалијама, не ступају у хемијске реакције које могу нарушити животну средину [37]. Такође, производи од базалта се примењују у условима кавитације [38], [39]. Производи од базалтног стакла као и други материјали у форми стакла представљају адекватне материјале за одлагање нуклеарног и различитог опасног индустријског отпада [40], [41]. Поред индустријске примене, базалт се користи и за израду санитарне и уметничке керамике, порцелана, декоративног намештаја, као и посуда и глазура за декорацију [42].

У Србији постоји више налазишта базалта, као што су: „Врело“ на падинама Копаоника, „Доње Јариње“ у општини Лепосавић, затим „Кркина Чука“ у Луковској Бањи и други, са значајним резервама ове стене, што представља потенцијал за рентабилну и економичну производњу различитих производа. Међутим, недовољна истраженост могућности примене базалта, довела је до тога да се он у Србији користи искључиво као грађевински материјал како у форми дробљеног и просејаног агрегата, тако и у форми одливака. Према подацима из литературе, истражене резерве базалта на локалитету „Врело“ износе око 1.035.000 t, док на локалитету „Доње Јариње“ износе око 816.000 t. Укупне процењене резерве квалитетног базалта у Србији износе око 3.000.000 t, што представља значајан потенцијал за индустријску производњу [36]. Наведена количина базалта је довољна за вишедеценијску експлоатацију, при чему је важно истаћи да се он налази на површини земље, изузетне је чистоће и без јаловине, што у значајној мери смањује трошкове производње, оправдава експлоатацију и повећава профит.

Базалт са локалитета „Доње Јариње“ је класификован као андезит базалт [4], [43]. Андезит базалт је сиве до црне боје, масивне структуре и високе тврдоће. У литератури [4] аутори су одредили да је температура топљења базалта са овог локалитета 1170 °C, док је температура ливења 1470 °C, а густина базалта је 2600 kg/m<sup>3</sup>. Производи од базалта се успешно могу добијати поступцима пресовања и синтеровања, као и топљења и ливења с обзиром да је растопљени базалт веома вискозан [4]. Истраживања су показала да је применом базалта са локалитета „Доње Јариње“ и „Врело“ могућа производња елемената од базалтног стакла, који представља еколошки прихватљив материјал уз добра механичка својства. Треба истаћи да је отпорност на хабање свакако једно од најважнијих својстава базалтног стакла, поред тога што базалтно стакло није порозно, не апсорбује влагу и отпорно је на корозионе агенсе [36].

### ***2.1.1.1. Стакло, керамика и стакло-керамика***

Материјали се могу класификовати, у односу на њихову структуру, на кристалне или аморфне, у зависности од тога како су атоми распоређени. Кристални материјали имају уређену структуру у простору, док аморфни материјали немају уређену структуру [1], [44]. Стакло, керамика и стакло-керамика су подељени према структури, односно стакло има већински неуређену аморфну структуру, керамике имају уређену кристалну структуру, док стакло-керамике имају делом уређену, а делом неуређену структуру [45], слика 2.



Слика 2. Микроструктурна разлика између: (а) стакла, (б) стакло-керамике, (в) керамике [45]

Стакло је аморфни материјал који нема уређену структуру и може се дефинисати као кондензовано, неравнотежно и некристално стање материје која показује релаксационе феномене. Може се сматрати потхлађеним течностима које кристалишу под одређеним термичким третманом [46]. Раст кристала унутар аморфног стакла захтева одговарајући хемијски састав и различите циклусе термичке обраде који обезбеђују контролисану нуклеацију и раст кристала. Раст кристалне фазе зависи од брзине дифузије и температуре на којој се одвија кристализација [47]. Добијени материјали се називају стакло-керамика и генерално имају боља својства од стакла [48], [49].

Вулканско (базалтно) стакло, генерално, настаје при великим брзинама хлађења лаве услед наглог пада температуре при чему лава не може да кристалише него очврсне као стакло. Базалт је главна сировина за добијање стакла богатим железом и стакло-керамичких материјала. Већински садржи: силицијум диоксид, алуминијум оксид, оксиде железа, оксиде калцијума и магнезијума, и у мањим количинама натријум, калијум, титан, манган и фосфор оксиде, као и друге елементе [34]. Базалтно стакло се примењује за производњу плоча отпорних на хабање, висококвалитетног кухињског посуђа, као и машинских и конструкционих елемената [4].

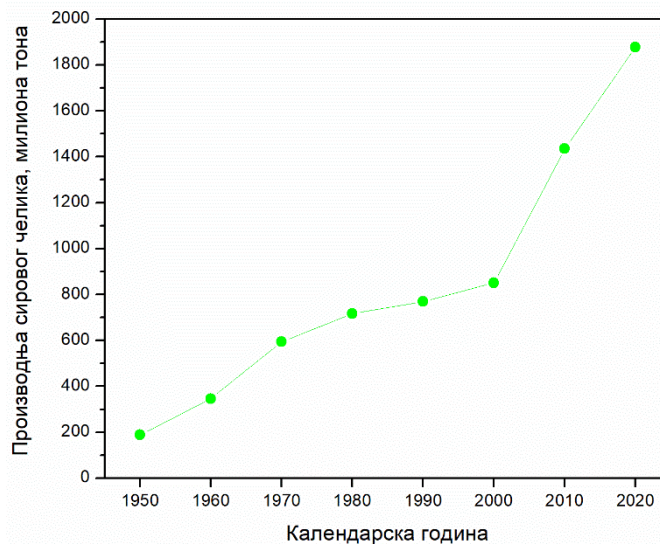
Један од начина производње керамичких материјала од базалта је синтеровање финог праха добијеног мљењем. Према подацима из литературе, синтерована керамика велике густине може се добити на температурама синтеровања од 1080 до 1150 °C. Овакви материјали имају већу отпорност на киселине од природних (нетретираних) и растопљених базалта, и нуде прилично високу отпорност на воду, киселине и алкалне растворе [50]. Производња керамике процесом синтеровања је једноставнија од процеса ливења базалта. Температура синтеровања је нижа од температуре ливења и креће се у опсегу од 1000 до 1100 °C. Затим, базалти различитог хемијског и минералшког састава, имају добру синтерабилност. Такође, није потребна строга контрола температуре како у фази синтеровања тако и у фази хлађења производа, при чему се од базалтног праха могу правити елементи сложених геометријских облика, чија је производња ливењем немогућа. Важно је истаћи да се као сировина за процес синтеровања може користити фина базалтна фракција, која је по правилу, отпадни производ [51].

Стакло-керамички материјали се формирају комбинацијом два типа структуре: кристалне и аморфне, а могу се дефинисати као керамички материјали у којима се кристалне фазе формирају нуклеацијом и контролисаном кристализацијом стакла [48], [52]. Контролисана кристализација се најчешће састоји из две фазе: фазе нуклеације и фазе кристализације [53]–[55], које имају за циљ формирање финозрнасте, униформне структуре, која се састоји од малих насумично оријентисаних кристала повезаних стаклом, без микропрелина и пора [56], [57], са добрим физичким и механичким својствима, као што су висока тврдоћа и чврстоћа на савијање, добра отпорност на корозију и абразију [58]. Тврдоћа стакло-керамике је пропорционална количини и врсти формираних кристалних фаза [59], при чему формиране кристалне фазе имају већу тврдоћу од одговарајућег полазног стакла [60]. Најчешће запремински удео кристалне фазе код стакло-керамике износи 50-95%, а у микроструктури се уочавају једна или више кристалних фаза које се по свом саставу разликују од полазног стакла [52], [61]. Стакло-керамика може да пружи значајне предности у односу на конвенционално стакло или керамичке материјале.

Стакло-керамички материјали су супериорни не само због својих одличних механичких својстава, већ и због могућности прераде природних сировина, као што су стене, у производе са механичким, термичким и хемијским својствима која су боља у односу на полазни материјал [61]. Први патент за добијање стакло-керамичког материјала произведеног од базалтне стене регистрован је 1971. године. Проналазак се односи на производњу стакло-керамичких елемената топљењем базалта у условима оксидације, праћеним брзим хлађењем у циљу добијања стакла које се затим термички обрађује како би се формирали хомогено дисперговани кристали у стакленој матрици [62]. Базалт је јефтина и широко распрострањена сировина која се може користити за производњу стакло-керамике [28], [63]–[66]. Утврђено је да стакло-керамика на бази базалта има хомогену микроструктуру и веома добра својства, као што су: висока абразивност, отпорност на хабање и хемијску отпорност [67]. Због наведених својстава, стакло-керамика на бази базалта могу да се користе: за производњу рударске опреме (транспорт механичких абразивних материјала и млевење), у нискоградњи (фасаде и хемијски абразивни материјали), као и за изолацију од буке и пожара [34]. Због високе хемијске постојаности базалта, стакло-керамички материјали налик базалту користе се за одлагање нуклеарног отпада [68], [69]. Базалтна стакла се често посматрају као природна верзија индустријског алуминоборосиликатног стакла за примену у нуклеарној техници [70] и најчешћи су материјали који се користе за изградњу посуда за подземно складиштење радиоактивних материјала [70], [71]. Такође, стакло-керамике су веома отпорне на кавитационо хабање и могу да се користе у експлоатацији као замена за друге материјале [38].

### 2.1.2. Нерђајући челици

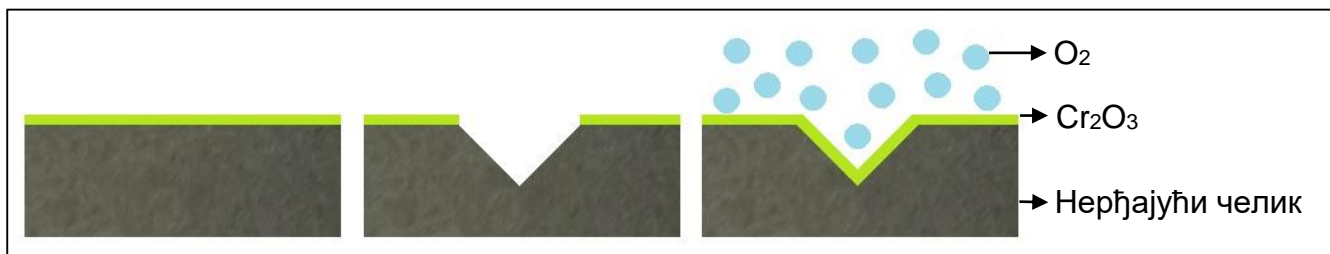
Индустрија челика је у срцу глобалне економије, а исто тако и у сржи одрживог развоја модерног друштва. Челик као материјал може се рециклирати изнова и изнова без губитка својих својстава. На слици 3 је приказана светска производња сировог челика у периоду од 1950. до 2020. године. Светска производња сировог челика 1950. године износила је 189 милиона тона, док је 2020. године производња износила 1.878 милиона тона [72]. Ови подаци недвосмислено указују на значај и потребу челика у савременој индустрији, као и развоју људске цивилизације.



**Слика 3.** Светска производња сировог челика од 1950. до 2020. године [72]

Основно својство нерђајућих челика је отпорност на корозију и оксидацију. Главни легирајући елемент код нерђајућих челика ја хром (Cr), чији садржај треба да буде минимално 12% у чврстом раствору, док је садржај угљеника (C) веома низак, у неким случајевима испод 0,03%. Са повећањем садржаја хрома повећава се и корозиона постојаност челика. Присуство никла (Ni) и молибдена (Mo) повољно утиче на корозиону отпорност челика. Сви нерђајући челици садрже манган (Mn) и силицијум (Si). Према структури, нерђајући челици могу бити: феритни, мартензитни, аустенитни и дуплекс [1], [6].

Због веома танког заштитног слоја оксида хрома  $Cr_2O_3$  (од  $1 \cdot 10^{-9}$  до  $5 \cdot 10^{-9}$  m) који се формира на површини челика и успорава процес корозије до занемарљиве брзине, чини да ови челици буду нерђајући. Формирани слој оксида хрома делује тако да пасивизира површину челика и спречава даље дејство корозије. Уколико се формирани слој оштети, веома брзо се формира нови слој [73], слика 4.



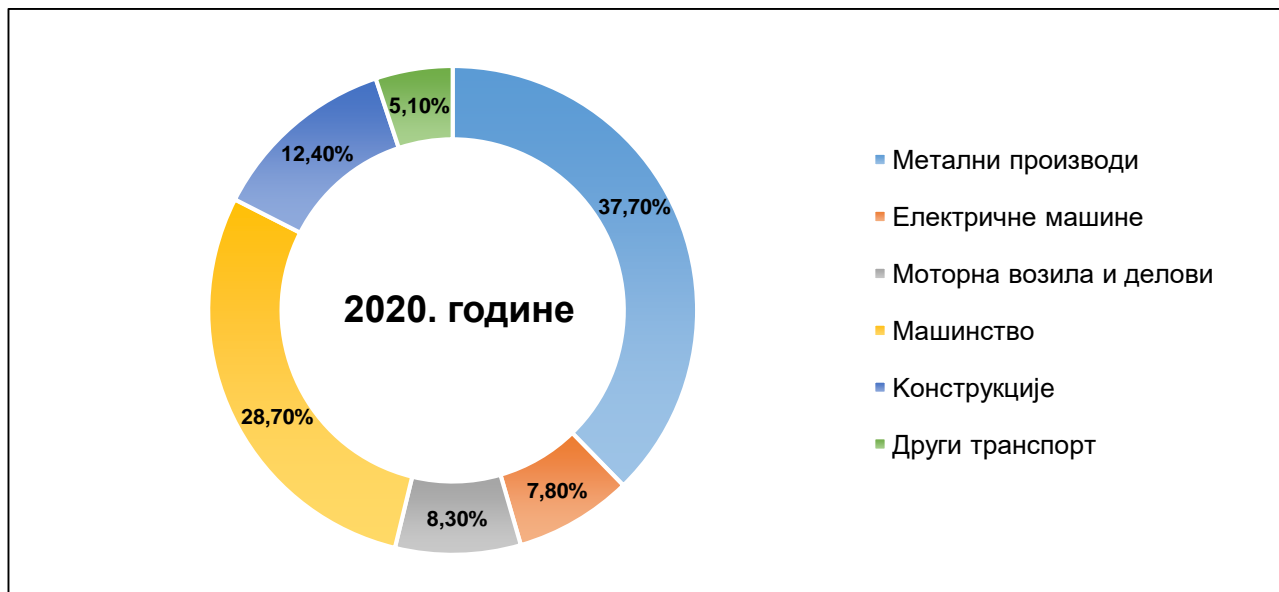
**Слика 4.** Оштећење слоја оксида хрома и његово накнадно формирање

Према садржају легирајућих елемената, нерђајући челици могу да се сврстају у две основне групе:

- нерђајући челици на бази хрома: феритни, мартензитни, мартензитно-феритни и мартензитно-феритно-аустенитни,
- нерђајући челици на бази хрома и никла: аустенитни и феритно-аустенитни (дуплекс) [73].

Најчешће коришћена врста нерђајућих челика су аустенитни нерђајући челици који чине око 70% у односу на све остале нерђајуће челике [73]. Аустенитни нерђајући челици, поред дуплекс челика, имају највећу примену у грађевинарству. Због високог садржаја никла имају добра механичка својства на повишеним температурама [74]. Аустенитни нерђајући челици имају бољу отпорност на корозију у поређењу са феритним и мартензитним нерђајућим челицима. Сви аустенитни нерђајући челици садрже најмање 16% хрома. Легуре које садрже 16 до 19% хрома и најмање 9% никла су претежно аустенитне на собној температури. Мала количина, мање од 15%, делта ферита може бити присутна у аустенитном нерђајућем челику на собној температури [6]. Елементи, који се називају аустенитизаторима, као што су: никл, манган, угљеник, азот и бакар доприносе проширењу подручја аустенита, а смањују подручје ферита [73]. Главна својства аустенитних нерђајућих челика су: отпорност на оксидацију и корозију, немогућност уситњавања зрна, немагнетичност, одлична пластичност, висока жилавост, висок однос чврстоћа/маса, добра својства при ниским температурама, површински центрирана кубна (ПЦК) кристална решетка осигурава високу деформабилност [1]. Аустенитни нерђајући челик класе 316L због своје високе корозионе постојаности нашао је широку примену у хемијској и петрохемијској индустрији [75], [76], нуклеарној индустрији [77], изради импланата [78], [79], постројењима за десалинизацију воде [80], као и изради филтера различите намене [6]. Делови израђени од нерђајућег челика 316L применом металургије праха користе се у различитим индустријама, као што су: аутомобилска, ваздухопловна, пољопривредна и поморска [81], [82].

Према званичним подацима, светска производња нерђајућег челика 1950. године износила је 1 милион тона, док је 2020. године износила чак 50,9 милиона тона. У 2020. години највећи произвођач нерђајућег челика у свету је била Кина са 59,2% од укупне производње. Процентуални удео примене нерђајућих челика у различитим гранама индустрије у 2020. години приказан је на слици 5. Три најзаступљеније области у којима се примењују нерђајући челици су: израда металних производа 37,70%, машинство 28,70% и израда конструкција 12,40% [83].



Слика 5. Процентуални удео примене нерђајућих челика у различитим гранама индустрије у 2020. години [83]



## 2.2. Металургија праха

Данашњи савремени материјали настају оптимизацијом састава и микроструктуре у циљу постизања жељених својстава материјала. Металургија праха пружа велике могућности за производњу различитих материјала и израду машинских елемената од њих. Елементи добијени металургијом праха имају бројну примену у готово свим гранама индустрије. Термин „технологија“ обухвата скуп информација које једнозначно дефинишу технолошке операције за производњу материјала. Металургија праха је технолошки поступак помоћу којег се производе метални и неметални прахови, као и чврсти обликовани метални, неметални или композитни елементи, тако што долази до спајања честица праха једног или више метала односно неметала поступком синтеровања. Металургија праха има бројне предности за израду малих комада комплексних облика, јер омогућава уштеду материјала и енергије, као и тачност димензија [84]–[87].

Предност металургије праха као технолошког процеса у односу на стандардне поступке топљења и ливења је у скоро потпуном одсуству микро и макросегрегације [88]. Предност синтерованих материјала је у томе што се постиже боља хомогеност у односу на исте добијене класичним металуршким поступцима. Такође, важно је истаћи да се постиже и значајна уштеда у материјалу [5].

Металургијом праха могуће је добити групу материјала која се другим техникама не могу произвести, као што су порозни материјали широког спектра порозности који служе за филтрирање течности и гасова, као и спречавање проласка пламена, а тиме и експлозије. За израду филтера са равномерном и униформном величином пора најпогоднији су прахови са сферни честицама [5].

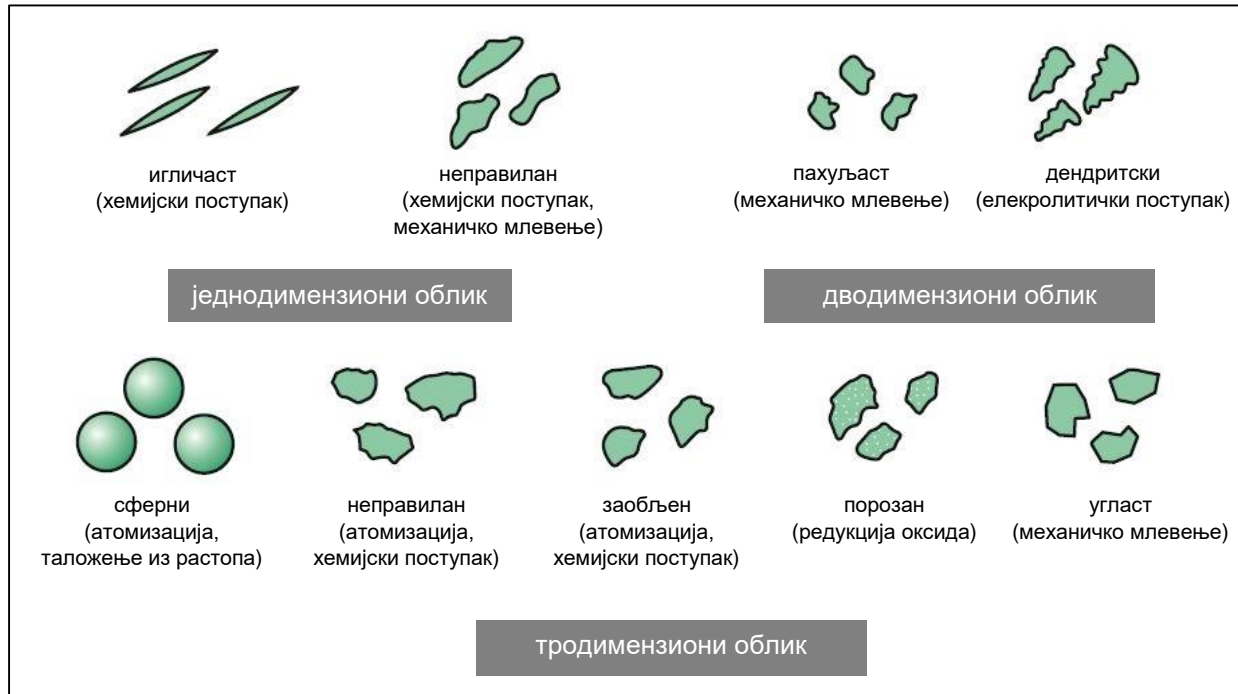
### 2.2.1. Добијање праха

Основу металургије праха чини прах као полазна сировина сваког процеса. Својства праха као што су чистоћа, величина и облик честица значајно утичу на својства синтероване керамике. Облик и величина честица имају ваoma важну улогу током процеса пресовања и синтеровања праха. Генерално, честице керамичких прахова су неправилног облика и не могу се идеално компактирати. Како би се попунио простор између честица, најбоље је да се користе и мешају честице различитих величина у циљу добијања високогусте керамике [89]. Такође, треба узети у обзир доступност и економску исплативост праха.

Прахови могу да садрже честице величине од неколико нанометара до неколико стотина микрометара које су подељене на фракције. Количина честица по запремини, тежини, броју или површини унутар сваке фракције представља дистрибуцију величине честица, обично по Гаусовој расподели, која се истовремено мери са величином честица на истој опреми (нпр. ласерски дифрактометар) [90]. Важно је када се разматра расподела величине честица да се назначи да ли је заснована на тежини честица, запремини или броју унутар сваке фракције. Уколико постоји бимодална расподела величине честица праха, мање честице попуњавају међупросторе које формирају веће честице праха и на тај начин повећавају густину материјала [91]. Честице праха сферног облика имају најмање узајамно трење с обзиром да се контакт остварује у тачки док одсупањем од сферног облика узајамно трење се повећава, јер се контактна површина између честица повећава. Ситније честице праха имају веће узајамно трење што доприноси лошијој течљивости праха [5].

Морфологија честица утичен на својства праха као што су: насипна густина, течљивост и компресибилност [5]. На слици 6 је приказана морфологија честица металних прахова и процеси за њихову производњу при чему се прах може произвести:

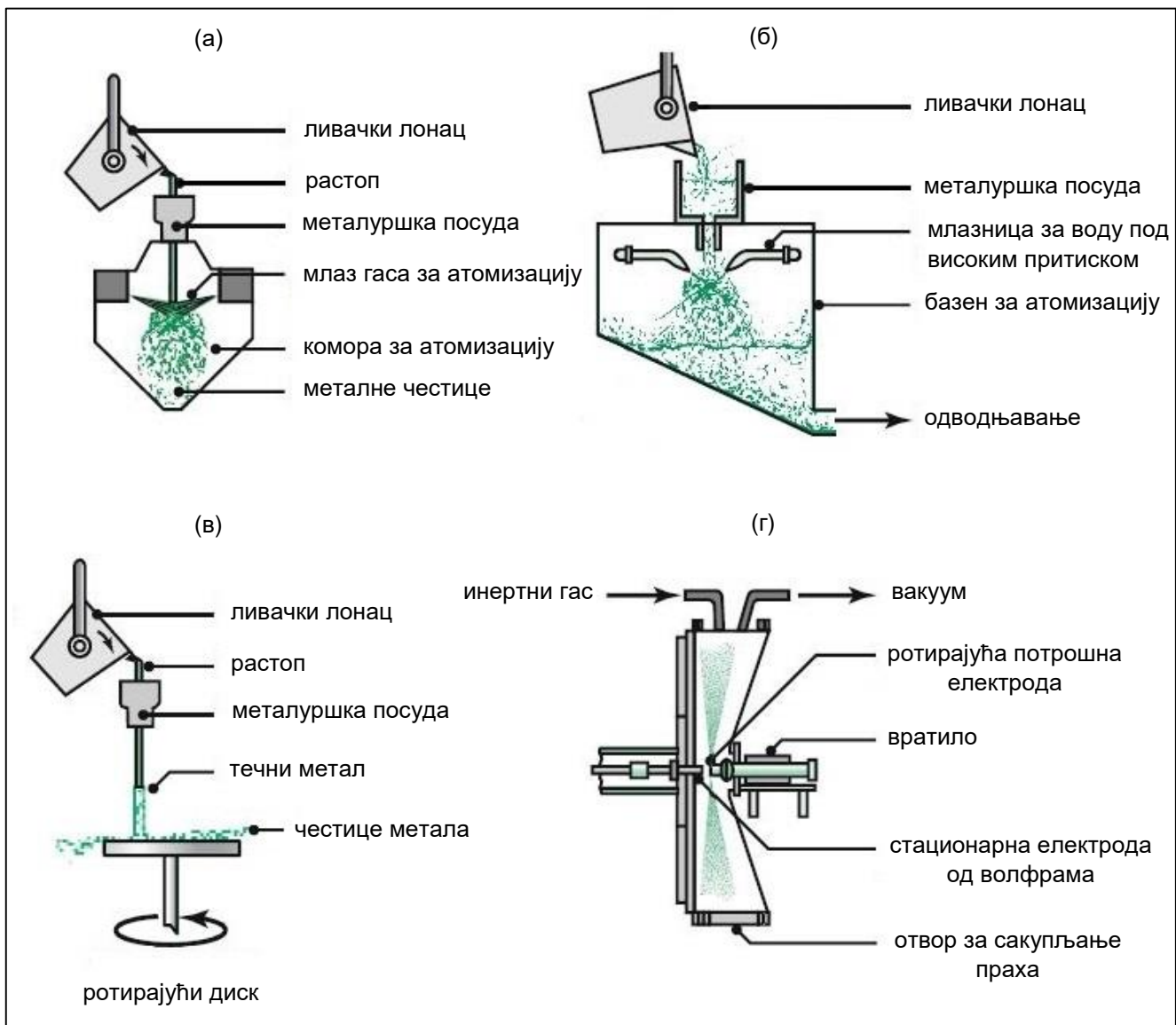
- хемијском методом,
- атомизацијом и
- механичком методом.



**Слика 6.** Морфологија честица металних прахова и процеси за њихову производњу [92]

У данашње време прахови метала и легура највише се добијају процесом атомизације који се дефинише као разградња течног метала или легура у ситне капљице [5]. На слици 7 су приказани поступци производње металног праха атомизацијом. Користе се четири поступка атомизације за добијање металних честица праха:

- гасом,
- водом,
- центрифугални са ротирајућим диском и
- са ротирајућом потрошном електродом.



**Слика 7.** Поступци производње металног праха атомизацијом: (а) гасом, (б) водом, (в) центрифугално са ротирајућим диском, (г) ротирајућом потрошном електродом [92]

Код атомизације гасом као флуид за распршивање односно дезинтеграцију млаза течности метала или легура користи се ваздух, азот, аргон или хелијум. У поређењу са ваздухом и азотом, аргон и хелијум много мање контаминирају метал или легуре. Атомизацијом помоћу гаса добијају се ситне честице, претежно сферног облика и глатке површине. Дендритна морфологија која је карактеристична за структуре добијене ливењем, може бити присутна и код честица прахова произведених атомизацијом. Међутим, у процесу атомизације гасом може доћи до тога да очврсле ситне честице у току лета падну на још неочврсле веће капљице услед чега настају агломерати или сателити. Контролом процеса атомизације могу се елиминисати сателити, што је пожељно приликом паковања честица у процесу консолидације [5].

Честице ојачавача у композитном материјалу могу бити: сферног, призматичног или неправилног облика што је најчешћи случај. Чврстоћа композитних материјала зависи од расподеле честица у матрици, пречника честица, међусобног растојања и њиховог запреминског удела. Правило је да мали запремински удео ојачавача утиче да доминирају својства матрице и обрнуто.

### 2.2.2. Млевење

Једна од најстаријих и често коришћених метода за уситњавање праха је млевење. Ова метода је веома једноставна и применљива је код великог броја материјала. Добијени прах овом методом садржи честице неправилног облика са широком расподелом величине честица. Млевење материјала може бити суво или мокро. У случају сувог млевења, прах се не таложи по зидовима посуде или шоље у којој се меље, док у случају мокрог млевења наталожени прах не подлеже млевењу. Предност сувог млевења је та што се избегава реакција са течностима током млевења и прах се не мора накнадно сушити [89].

Тип млина је у функцији врсте материјала, полазне количине материјала и финалне величине честица праха. У истраживачким испитивањима често се користи вибрациони млин [93]–[95]. Већа брзина млевења доводи до веће енергије у систему и током млевења се мора водити рачуна о брзини млевења и времену млевења. Млевење се остварује дејством радних елемената на материјал, при чему на материјал делују четири врсте сила: удар, трење, смицање и сабијање. У току млевења, дешавају се три процеса: пластична деформација, лом и срастање честица праха [96]. Након млевења, честице се могу класификовати као грубе 100 - 1000  $\mu\text{m}$ , средње 10 - 100  $\mu\text{m}$  и fine < 10  $\mu\text{m}$  [97].

У поступку млевења праха могу да настану и одређени проблеми. Проблем који се јавља током млевења је слепљивање праха на зидове посуде у којој се врши млевење. Такође, уколико се прах третира дужи временски период може доћи до контаминације и настанка нових фаза услед реакције материјала који се меље и елемената за млевење, што представља непожељну појаву. Из тог разлога веома је важно наћи адекватне параметре процеса млевења за сваки појединачни материјал.

### 2.2.3. Ситовна анализа

Ситовна анализа је најстарија, најчешћа и најједноставнија техника за брзо одређивање величине честица праха. Основна карактеристика сваког сита је величина отвора на сити која је изражена у микрометрима или милиметрима. Међутим, често се вредности величине сита означавају према јединици „*mesh number*“. „*Mesh number*“ је дефинисан као број жица по линеарном инчу (*eng. inch*) [98]. Величине отвора сита су обрнуто пропорционалне „*mesh number*“, што је приказано у табели 1. Ситовна анализа се обично примењује када су честице праха веће од 38  $\mu\text{m}$  [5]. Ова анализа се заснива на мерењу најмањег пречник честице праха који може да прође кроз отвор сита. Може се вршити сувом или мокром методом, при чему се сита бирају на основу жељене величине честица материјала [99].

Сита од плетене жице имају квадратне отворе, чвршћа су и јефтинија од електроформираних сита. Електроформирана или прецизна сита имају специјалну мрежу направљену електроталожењем никла, а не ткањем жице. Отвори у електроформираној мрежи су округли, квадратни или правоугаони [99].

Просејавање започиње слагањем сита по редоследу, тако што се на посуду за сакупљање просејаног праха прво поставља сито са најмањим отвором, а затим се на њега постављају сита са већим отвором. Међутим, иако је просејавање врло једноставна и често коришћена метода и ту долази до одређених проблема. Наиме, највећи проблем представља блокирање отвора на сити честицама праха. Такође, дешава се да честице истих димензија и облика у зависности од њихове оријентације прођу односно не прођу кроз отвор на сити [5].

Током просејавања веома је важно оптимизовати време процеса. Дуго време просејавања може довести до дробљења честица праха, док сувише кратко време просејавања спречава да ситне честице праха прођу кроз сита [5].

**Табела 1.** Стандардне величине отвора сита [99]

<i>Mesh number</i>	Отвор сита, mm	<i>Mesh number</i>	Отвор сита, mm
3.5	5,60	40	0,425
4	4,75	45	0,355
5	4,00	50	0,300
6	3,35	60	0,250
7	2,80	70	0,212
8	2,36	80	0,180
10	2,00	100	0,150
12	1,70	120	0,125
14	1,40	140	0,106
16	1,18	170	0,090
18	1,00	200	0,075
20	0,850	230	0,063
25	0,710	270	0,053
30	0,600	325	0,045
35	0,500	400	0,038

#### 2.2.4. Компактирање праха

Пресовање, односно компактирање праха, представља незаобилазну фазу у металургији праха за добијање различитих материјала синтерованем [100], [101]. Пресовање је важна фаза у металургији праха, јер услови пресовања значајно утичу на формирање међучестичних контаката који су важни за процес синтеровања. Компакт који се добија механичким пресовањем праха назива се испресак. Паковање честица праха у испресак, поред примењене силе, зависи и од врсте материјала, облика и расподеле величине честица, јачине међуатомске везе, количине и врсте везива, као и влажности атмосфере и температуре [102], [103]. Током компактирања праха долази до неколико процеса при чему су најважнији: паковање, деформација и лом честица праха [5].

Једноосно, односно униаксијално пресовање праха, је најчешћа метода за компактирање [104]. Деловањем силе притиска утискивача на прах са једне стране представља једнострано пресовање, док деловањем утискивача на прах са обе стране представља двострано пресовање. Код једностраног пресовања сила се преноси на прах преко горњег тј. покретног утискивача, док се код двостраног пресовања сила преноси механичким или хидрауличним преносним механизмом што обезбеђује хомогену расподелу густине испреска. Један циклус једносног пресовања састоји се од: пуњења калуца прахом, пресовања и избијања испреска [5].

Услед разлике у облику и величини честица праха, као и услед појаве трења између честица и зида калуца током униаксијалног пресовања, долази до неједнаког паковања честица, а самим тим и неравномерне густине испреска. Уколико се дода везиво (лубрикант) у прах пре пресовања, може се смањити трење током пресовања. Из тог разлога, током процеса хомогенизације праха или прахова додаје се везиво које смањују трење прилоком пресовања у калуцу и омогућава лакше формирање испреска. Везива могу бити у течном и чврстом стању. Везива у течном стању су уља и масти, док везива у чврстом стању су графитни прахови или парафински восак. Ваома је важно оптимизовати количину везива у праху. Обично се додаје мала

количина органског везива у садржају 0,5-5 теж.% у односу на количину праха. Везиво облаже спољашњу површину честица праха, обезбеђује подмазивање током пресовања и даје испреску чврстоћу и компактност. Након пресовања, испресак се суши, при чему се везиво загрева, разлаже и испарава у виду гасова. Недостатак једносног пресовања огледа се у неравномерном згушњавању и неправилном скупљању испреска током синтеровања. Ови недостаци могу се превазићи хладним изостатичким пресовањем, где се испресак додатно притиска у свим правцима [89].

Хладно изостатичко пресовање широко се користи за формирање керамике [105]–[110], док се за формирање метала много ређе примењује. Зид калупа од еластомера (лубриканта) треба да буде танак како би се обезбедио максималан пренос притиска на испресак. Неке од кључних предности хладног изостатичко пресовања су:

- у односу на друге поступке пресовања постижу се веће вредности густине испреска,
- ниска цена калупа, што га чини идеалним за сложене елементе са малим серијама производње,
- нема ограничења у величини испреска, па је због тога идеалан за веома велике елементе,
- за разлику од једносног пресовања, производи добијени овим поступком имају равномерно скупљање,
- кратко време циклуса пресовања,
- погодан за пресовање композитних прахова [5].

Иако је топло пресовање [111]–[115] и „*Spark Plasma*“ синтеровање [116]–[120] идеалан пример за добијање керамичких материјала високе густине, недостатак ових техника је висока цена као и добијање малог броја узорака једноставног геометријског облика. Из тог разлога, хладно изостатичко пресовање је адекватан избор за масовну производњу напредне керамике сложеног облика или изузетно великих керамичких елемената.

Компактирање материјала има веома значајну улогу на микроструктуру и квалитет финалног материјала. Повећање притиска пресовања до одређене вредности може значајно утицати на повећање густине испреска. Међутим, уколико се користи превелик притисак током пресовања може доћи до раслојавања испреска што негативно утиче на својства материјала. Код метала, већи притисак пресовања доводи до веће консолидације праха, док код керамичких материјала већи притисак пресовања обично узрокује проблеме као што су раслојавање и неуједначено скупљање током синтеровања. Због тога пресовање керамичких материјала укључује ниске до умерене притиске и генерално се користи за добијање танких и једноставних облика, као што су плочице или дискови. Пресовање металних прахова у калупу је у већини случајева једноставан процес, јер пластична деформација честица омогућава одличан проток праха, хладно заваривање, а у неким случајевима и готово потпуну консолидацију хладним заваривањем. Прахови се могу денсификовати и услед пластичног течења у условима када је примењени притисак довољно велик да изазове пластично течење материјала, односно када је већи од напона течења [121].

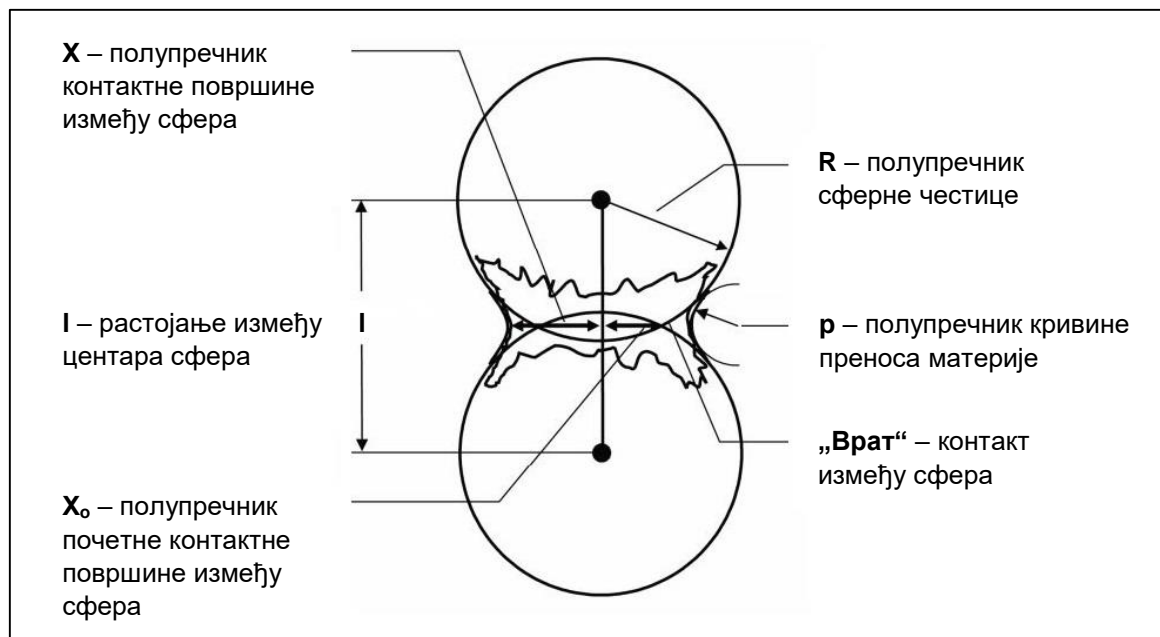
Предгревање је процес који се врши пре синтеровања у циљу уклањања везива из испреска. Предгревање се назива још и делубрикација. Везива која се користе имају веома ниску тачку топљења до 300 °С. Повећање температуре у процесу предгревања је постепен у циљу спречавања разарања испреска. Током предгревања долази до топљења везива и његовог дифундовања кроз поре испреска ка површини након чега долази до испаравања. Обично је време предгревања од 50 до 100% времена синтеровања. Органска везива у испреску морају у што већој мери бити уклоњена, јер непотпуно уклањање везива доводи до појаве површинских прслина и до великих

пора унутар и на површини узорка. Нагло повећање температуре може довести до појаве испаравања везива унутар испреска што проузрокује пуцање.

### 2.2.5. Синтеровање

Средином 20. века започињу фундаментална проучавања синтеровања. Основни и најчешће коришћен процес за добијање монолитне и композитне керамике је синтеровање [122], [123]. Синтеровање је комплексан процес током којег се компактирани прах, испресак, трансформише у гушћи керамички елемент услед загревања. Током синтеровања долази до консолидације компакта услед чега се честице под утицајем температуре стапају, сједињавају једна са другом, формирајући механички чврст поликристал [122]. У циљу добијања густих керамичких материјала синтеровање представља кључну фазу. Синтеровање се може описати и као скуп сложених и међусобно повезаних процеса преноса масе који настају између честица праха и у честицама дисперзног система током консолидације [124]. Синтеровањем материјала може се остварити висока димензиона тачност, као и израда сложених геометријских елемената без накнадне машинске обраде, што је веома важно код тврдих и кртих материјала.

Због изузетно сложеног процеса, као и немогућности посматрања комплексних механизма који настају током синтеровања, предложени су разни модели за његово описивање. Један од првих модел „две сфере“ који је предложио *Frenkel* [125], [126] представљен је на слици 8, где су приказане две сферне честице праха у додиру. У процесу загревања током синтеровања атоми ових сфера постају све покретљивији што изазива процесе преноса масе и сфере се спајају, односно прирастају једна уз другу. На овај начин долази до формирања и раста „врата“ између сферних честица. У зависности од механизма преноса масе током синтеровања, растојање између сферних честица се смањује или остаје непромењено.



Слика 8. Модел „две сфере“ [127], [128]

Најважнији фактори који утичу на процес синтеровања:

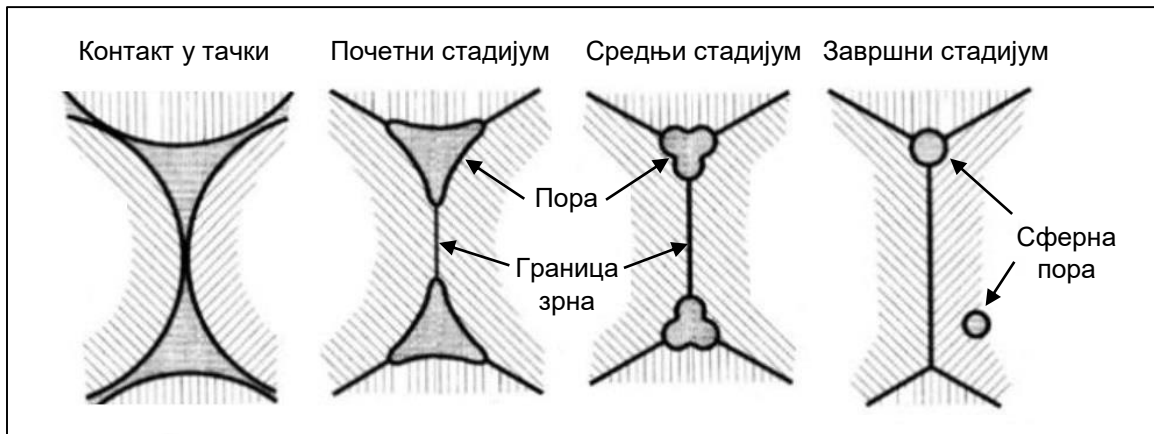
- температура – с обзиром да је дифузија одговорна за процес синтеровања, из тога следи да ће се са повећањем температуре убрзати кинетика синтеровања. Са повећањем температуре синтеровања изражен је механизам запреминске дифузије који обезбеђује денсификацију, јер је активациона енергија запреминске дифузије обично већа од активационе енергије површинске дифузије и дифузије дуж граница зрна,
- време – има веома важну улогу у процесу синтеровања, јер ако се испресак држи кратко на жељеној температури, синтеровани узорак ће бити порозан, док ако се испресак остави предуго на жељеној температури доћи ће до прекомерног раста зрна, што у оба случаја доводи до смањења механичких својстава синтерованог узорка,
- атмосфера – присуство одређеног гаса може да подстиче укрупњавање, јер повећава напон паре и успорава денсификацију,
- компактирање – уколико је циљ добијање узорака велике густине, онда је пожељно да се формира компакт веће густине како би се током синтеровања олакшало уклањање пора,
- микроструктура – важно својство компакта је униформна микроструктура са малим уделом агломерата,
- величина честица – покретачка сила за денсификацију је смањење укупне површине система односно већа специфична површина полазног праха има и већу покретачку силу што указује да су пожељни фини прахови са ситнијим честицама. Међутим, код ситних честица се јавља проблем због повећаног односа површине и запремине па електростатичке и површинске силе постају доминантне и доводе до агломерације праха. Током синтеровања агломерати се групишу у веће честице и негативно утичу на денсификацију. Такође, агломерати доводе до стварања великих пора, које се тешко уклањају током синтеровања [17].

Важни фактори циклуса синтеровања су: брзина загревања, време, температура и атмосфера [129]–[131], јер ови фактори могу утицати на микроструктуру, величину и облик пора, као и коначну густину синтерованог узорка. Синтеровање је процес који захтева термалну енергију како би се остварио пренос масе, очекује се да спорије загревање доводи до равномерније расподеле енергије у испреску, односно да ће се материјал боље синтеровати ако се загрева мањом брзином [132]. Брзина загревања током синтеровања треба да буде спорија за дебље попречне пресеке, посебно за керамику која је топлотни изолатор. Кључ код синтеровања је контрола густине односно порозности добијеног елемента уз постизање мале величине зрна, јер већа зрна доводе до лошијих механичких својстава. Након синтеровања материјала формирају се мање или више порозни узорци. У већини случајева густина испресака расте услед повољних услова температуре и времена синтеровања при чему коначна густина узорка након синтеровања може бити блиска теоријској густини полазног праха.

Иако постоји велики број покушаја да се у потпуности опише синтеровање као комплексан процес, до данас он није јасно дефинисан. Међутим, познато је да се синтеровање састоји из два феномена: адхезије или хладног заваривања површине честица, који представља услов за синтеровање, и промене облика честица што узрокује денсификацију. Важно је истаћи да без адхезије нема синтеровања, док без промене облика честица нема денсификације тј. згушњавања [5], [133].



Процес синтеровања у три стадијума у односу на геометријске промене које се дешавају приликом спајања честица и смањења порозности представио је Coble [134], [135], слика 9. Почетни стадијум се односи на реорганизовање честица (померање и ротација честица у циљу повећања броја контактних тачака) и формирање „врата“ на контактним тачкама између честица. Услед дејства притиска приликом пресовања долази до преуређивања честица које су у функцији специфичне површине и силе трења, лома, као и способности деформације. Овај стадијум се односи на формирање почетних контаката између честица. На контактним тачкама долази до спајања честица праха где је највећа површинска енергија [89], [136]. Потом у следећем стадијуму, средњи стадијум, долази до раста „врата“, раста зрна, скупљања и формирања континуираних канала пора. Величина „врата“ између честица праха расте временом, док се порозност и растојање између центара честица смањује. Скупљање (денсификација) је у функцији смањења порозности. Средњи стадијум траје све док су поре међусобно повезане, односно завршава се када поре постану изоловане, а релативна густина узорка буде око 90% теоријске густине полазног материјала [89], [136]. У последњем стадијуму, завршни стадијум, долази до значајног раста зрна, формирања изолованих сферних пора и делимичне елиминације граница зрна и пора. Завршни стадијум карактерише максимално могућа елиминација пора. Услед дифузије празнина (ваканција) дуж граница зрна долази до постепеног нестанка пора на границама. Овај процес зависи од брзине померања граница зрна, тј. брзине раста зрна, односно са повећањем брзине раста зрна и границе зрна се брже крећу од пора од којих неке остају заробљене унутар зрна [89], [137], [138].



**Слика 9.** Микроструктурне промене током синтеровања [139]

На процес синтеровања утичу карактеристике материјала и услови у којима се врши синтеровање. Под карактеристикама материјала подразумева се хемијски састав, фазни састав, морфологија, величина честица праха и степен агломерације, док услови синтеровања имају термодинамичку природу као што су температура синтеровања, брзина загревања, време синтеровања, атмосфера, брзина хлађења, дејство спољашњег притиска, итд. Покретачка сила процеса синтеровања је смањење укупне површинске енергије. Смањење слободне површине се одвија услед згушњавања и раста зрна [140].

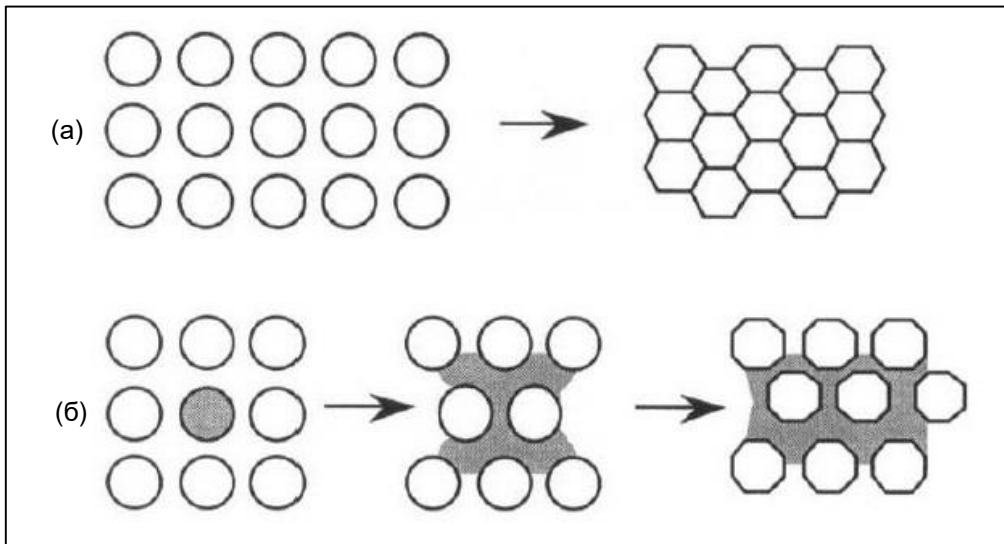
Синтеровање се најчешће разматра кроз притисак  $p$  који се може изразити Лапласовом једначином (1) и представља производ површинског напона и фактора закривљености површине [140]:

$$p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

где су:  $R_1$  и  $R_2$  - радијуси површина од којих се формира контакт између честица праха, изражени у  $m$ ,  $\gamma$  - површински напон (специфична слободна површинска енергија), изражен у  $N/m$ . Из наведене једначине проистиче да у контактної области постоји високи градијент напона синтеровања који је покретачка сила за пренос масе. Сходно томе, са смањењем величине честица закривљеност површине расте па и потенцијал синтеровања, што доводи до закључка да ситније честице праха имају већу покретачку силу за процес синтеровања.

Према присутним фазама, слика 10, синтеровање се дели на:

- (а) Синтеровање у чврстој фази.
- (б) Синтеровање уз присуство течне фазе.



Слика 10. Синтеровање: (а) у чврстој фази, (б) уз присуство течне фазе [136]

### 2.2.5.1. Синтеровање у чврстој фази

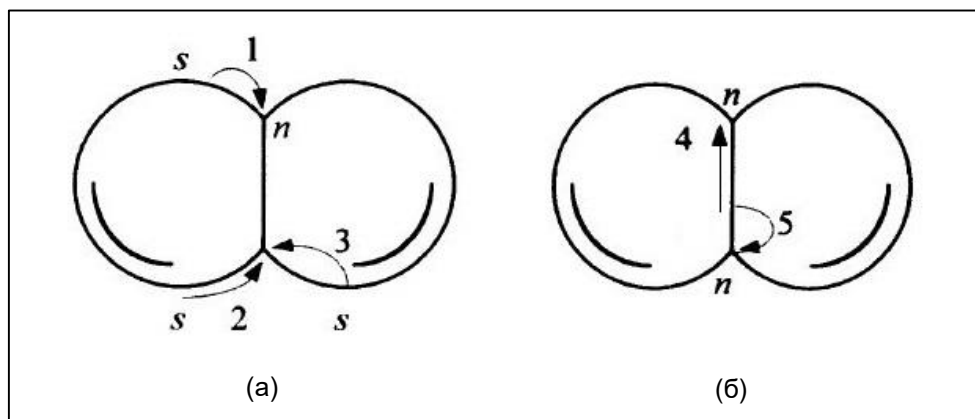
Током синтеровања у чврстој фази, сви конституенти остају у чврстом стању. У процесу синтеровања покретачка сила се може дефинисати као тежња да се смањи укупна површинска енергија система, што се може постићи на два начина:

- денсификацијом – елиминација фазне границе између чврсте и гасовите фазе (поре), и формирање границе између две чврсте фазе, која настаје током формирања зрна,
- укрупњавањем – смањење укупне површине зрна повећањем просечне величине зрна [134], [136].

Покретачка сила денсификације, односно згушњавања, може се дефинисати као тежња ка смањењу површинске енергије система, и последица је велике специфичне површине компактираног праха, односно испреска [141].

Ако посматрамо две честице у контакту, покретачка снага за промену облика се остварује због разлике у површинским напонима. Парцијални притисак тачке  $s$ , слика 11, је већи од парцијалног притиска тачке  $n$  што ће омогућити различите атомске механизме за пренос масе. Пет основних атомских механизма којима може да дође до преноса масе између две честице у компактираном праху, слика 11, су:

- испаравање-кондензација – долази до преноса материје процесом испаравања на тачки  $s$  и кондензације на тачки  $n$  („врату“), путања 1,
- површинска дифузија – дифузија од зоне  $s$  до зоне  $n$  површином честице, путања 2,
- запреминска дифузија – могућа су два пута: пренос масе од површине честице  $s$  до зоне „врата“  $n$  кроз запремину, путања 3, и пренос масе запреминском дифузијом од границе зрна до зоне „врата“, путања 5,
- дифузија дуж границе зрна – пренос масе дуж саме границе до зоне „врата“, путања 4,
- вискозни ток – пренос масе течењем уместо дифузијом на вишим температурама синтеровања код аморфних материјала [136].

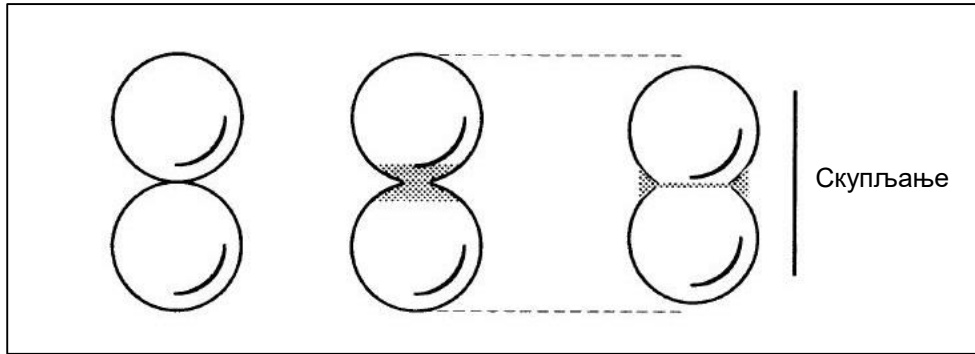


**Слика 11.** Основни атомски процеси преноса масе: (а) укрупњавање и промена облика пора, (б) денсификација [136]

Површинска дифузија је доминантна на нижим температурама, док је запреминска дифузија доминантна на вишим температурама. Дифузија дуж границе зрна и површинска дифузија су доминантне код мањих честица, док је запреминска дифузија доминантна код већих честица [17].

Механизми означени на слици 11 са 1, 2 и 3, доводе до укрупњавања честица праха. Уколико се маса преноси са површине честица у зону „врата“ не долази до денсификације, јер ови механизми не доводе до смањења растојања између центара честица већ само мењају облик празнина између њих (пора). Последица ова три процеса, поред промене облика пора, је повећање величине „врата“ што за последицу има пораст носиве површине и чврстоће. Мање честице због мањег радијуса имају већи потенцијал да буду разложене на рачун раста већих честица [136].

Да би дошло до денсификације потребно је да се активирају други механизми – извор за пренос масе мора да буде граница зрна или област између две честице праха, а понор мора да буде зона „врата“ или поре. Пренос масе из зоне контакта доводи до приближавања центара честица, слика 12, а „вишак“ материјала се транспортује у област пора дифузијом дуж граница зрна и запреминском дифузијом (путање 4 и 5, слика 11) чиме се смањује њихова запремина и долази до скупљања узорка [136].



Слика 12. Скупљање током синтеровања [136]

Релативно скупљање узорка код денсификације може се приказати општом једначином синтеровања (2) [89], [142]:

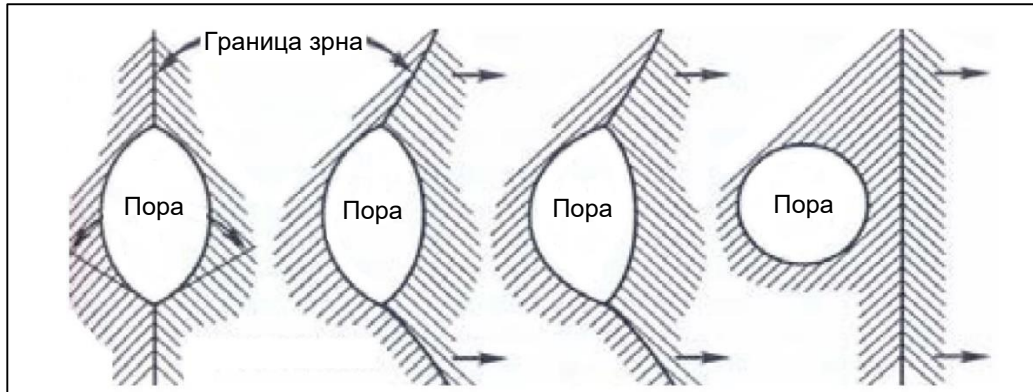
$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^n = K(T)t \quad (2)$$

где је:  $\Delta l$  - апсолутно скраћење ( $\Delta l = l - l_0$ ),  $l$  - тренутна вредност дужине узорка током загревања,  $l_0$  - почетна дужина узорка,  $n$  - параметар чија вредност одговара специфичном начину преноса масе у току синтеровања,  $t$  - време синтеровања,  $K(T)$  - параметар у функцији температуре који је представљен једначином (3) [89], [142]:

$$K(T) = \left(\frac{A D \Omega \Delta}{G^\alpha a^p k T}\right) \quad (3)$$

где је:  $A$  - геометријски облик честице праха,  $D$  - дифузиони коефицијент,  $\Omega$  - запремина дифундујуће врсте,  $\Delta$  - Гибсова слободна енергија,  $G$  - величина кристалита,  $\alpha$  - параметар који дефинише брзину раста зрна,  $a$  - пречник честице праха,  $p$  - однос запремине и пречника честице праха,  $k$  - Болцманова константа,  $T$  - температура загревања. Из ове једначине може се доћи до закључка да величина честице праха значајно утиче на брзину синтеровања, односно што је честица праха мања, то је брзина синтеровања већа. Међутим, уколико су честице издужене, неправилног облика, као и истих димензија, у том случају се тешко остварује компактирање праха и такав испресак ће садржати велике поре које се веома тешко елиминишу током синтеровања. Температура значајно утиче на процес синтеровања, јер са повећањем температуре синтеровања скупљање узорка је веће.

Поре и границе зрна имају одређену енергију везивања. Поре смањују укупну енергију границе зрна. Током синтеровања долази до смањења величине границе зрна што доводи до смањења енергије везе граница зрна - пора. Када површина границе зрна постане довољно велика, тада сила којом поре „коче“ границу зрна није више довољна и долази до одвајања поре од границе зрна, што је приказано на слици 13. Најчешће је покретљивост границе зрна већа од покретљивости пора [140].



**Слика 13.** Процес одвајања поре од границе зрна у завршној фази синтеровања [140]

Пре синтеровања, испресак који се састоји од збијених честица праха има густину од 40 до 50% теоријске густине. Међутим, да би се побољшала механичка својства синтерованог елемента, порозност која се налази између честица мора бити елиминисана што је више могуће [143].

#### 2.2.5.2. Синтеровање у присуству течне фазе

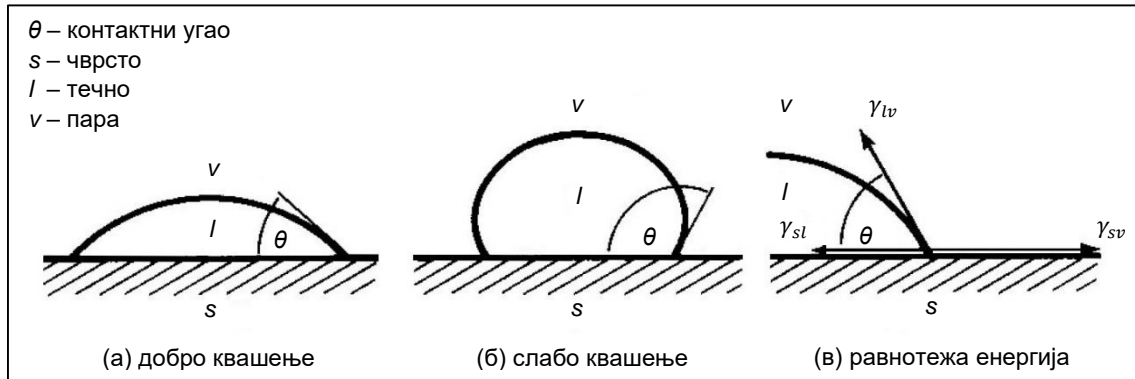
Синтеровање у присуству течне фазе представља процес консолидације материјала где су главне карактеристике нижа температура синтеровања, релативно брзо скупљање и хомогенизација, као и велика густина синтерованих материјала [144]. Синтеровање у присуству течне фазе обезбеђује високе унутрашње напоне, преко капиларног деловања течности, који се могу поредити са деловањем спољашњег притиска [145]. Присуство течности током синтеровања може бити последица топљења једне од компонената смеше или образовање еутектикума. Потпуно згушњавање материјала до теоријске густине је могуће уколико се образује довољна количина течне фазе [5]. Током синтеровања у присуству течне фазе долази до формирања течне фазе која убрзава денсификацију. Брже синтеровање настаје због појачане дифузије атома у присуству течне фазе. Формирана течност најчешће остаје као стакласта фаза на границама зрна. Најважнији фактори који утичу на синтеровање у течној фази су:

- величина честица,
- вискозност и
- површински напон течне фазе.

Механизми који се јављају током синтеровања у присуству течне фазе, а које су детаљно описали *Kingery* [146], [147], *Petzow* [148] и *German* [145], подељени су у три стадијума:

1. реаранжирање (образовање и ширење течности),
2. растварање-поновно таложење (дифузија, раст зрна и прилагођавање облика),
3. чврсто стање (раст зрна и контактних површина, елиминација пора).

У тренутку образовања течне фазе током синтеровања, микроструктура се састоји од три фазе: чврсте, течне и парне. Равнотежу између ових фаза описује квашење. Контактни угао представља физичку карактеристику која описује равнотежу међуповршинских енергија. Да би течна фаза квасила чврсту фазу неопходно је да се укупна слободна енергија смањи [145]. На слици 14 приказано је квашење површине и веза између контактеног угла и три међуповршинске енергије.



**Слика 14.** Равнотежа чврсто-течно-пара за случај: (а) добро квашење, (б) слабо квашење, (в) веза између контактеног угла и три међуповршинске енергије [145]

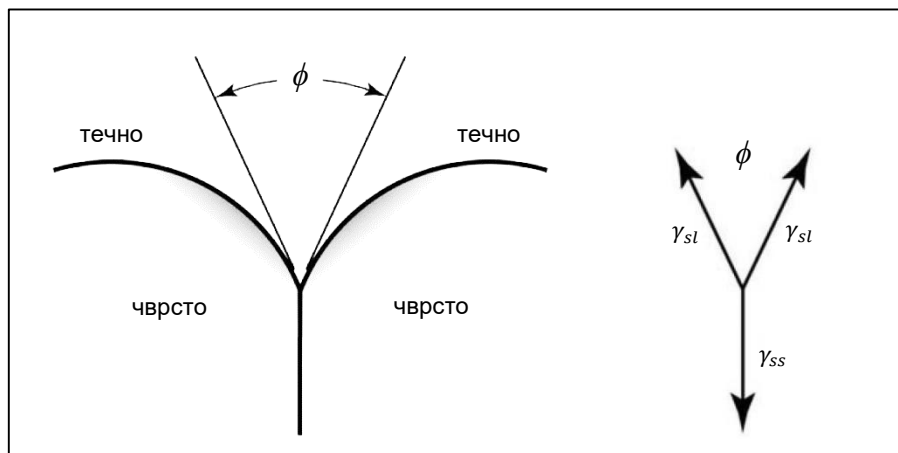
Степен квашења карактерише величина контактеног угла  $\theta$ . Контактни угао  $\theta$  је угао који је садржан у течности и његова величина је у функцији равнотеже површинске енергије. На слици 14 јасно се види да је контактни угао повезан са вектором равнотеже три међуповршинске енергије. У случају равнотеже чврсто-течно-пара, хоризонталне компоненте три вектора морају бити једнаке нули, одакле следи једначина (4) [145], [149]:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (4)$$

где индекси  $s$ ,  $l$ ,  $v$  означавају чврсту, течну и парну фазу, респективно, а  $\gamma$  међуповршинску енергију.

Квашење је повезано са хемијском реакцијом на међуповршини, при чему потпомаже растворљивости чврсте у течној фази, образовање једињења и међудифузију. Течност која кваси чврсту фазу тежи да заузме положај са најнижом слободном енергијом, при чему ће првенствено улазити у мале капиларе које поседују највишу енергију по јединици запремине. Међутим, уколико не постоји довољно течне фазе за попуњавање свих пора, течност ће тежити да приближи честице једне ка другима у циљу смањења слободне енергије. Величина капиларних ефеката зависи од количине течне фазе, величине честица и пора, контактеног угла као и облика честица праха [5], [150].

Дихедрални угао  $\phi$  се формира на пресеку чврсто-чврсте границе зрна и течне фазе, слика 15. Важна карактеристика микроструктуре која садржи поликристална зрна је дихедрални угао, јер од његове величине зависе контакти зрно-зрно у течној фази. Фајно је истаћи да аморфна чврста тела немају дихедрални угао.

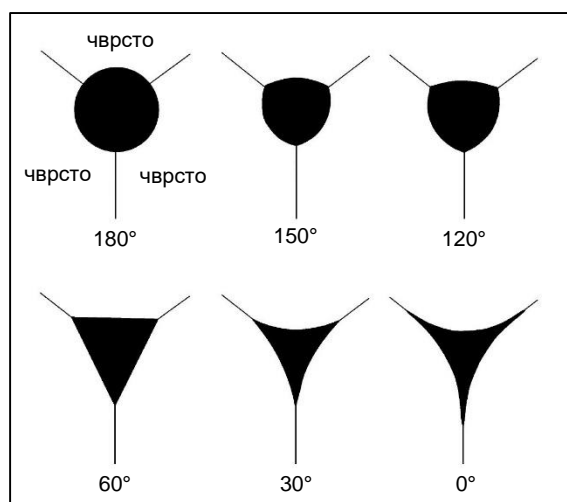


**Слика 15.** Дихедрални угао и равнотежа површинских енергија између два зрна у контакту са течном фазом [150]

Дихедрални угао представља однос енергије између границе зрна и чврсто-течне површине, једначина (5) [145]:

$$\phi = 2 \arccos\left(\frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}}\right) \quad (5)$$

Дихедрални угао утиче како на облик течне фазе тако и на облик зрна која га окружују. На слици 16 су приказани облици течне фазе у функцији дихедралног угла у опсегу од 0 до 180° између три зрна. Боље синтеровање у присуству течне фазе се постиже са смањењем дихедралног угла [5], [150].

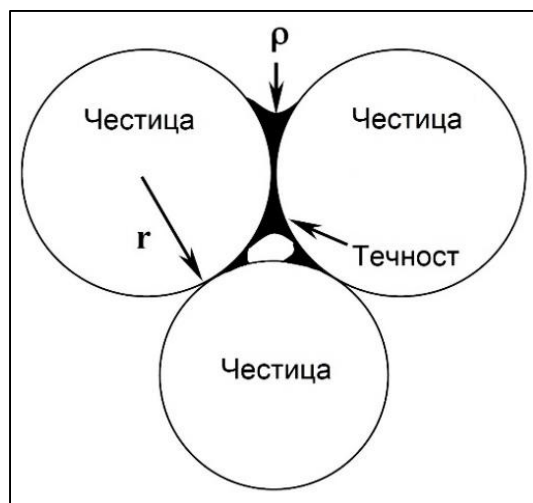


**Слика 16.** Ефекат дихедралног угла на облик течне фазе између три зрна [150]

Приликом синтеровања у течној фази, течност која квази чврсту фазу се концентрише на контактима честица и формира притисак у виду привлачне силе између честица, слика 17. Овај, такозвани капиларни притисак, може се изразити једначином (6) [146]:

$$P = \frac{2 \gamma_{lv}}{\rho} \quad (6)$$

где је:  $P$  - капиларни притисак,  $\gamma_{lv}$  - енергија на међуфазној површини течност-пара,  $\rho$  - полупречник кривине (менискус) течне фазе, приказан на слици 17.



**Слика 17.** Шематски приказ синтеровања у присуству течне фазе између три сферне честице праха [151]

Притисак гаса у порама се повећава како се смањује величина пора, што указује да би висока растворљивост, као и брза дифузија унутрашњих гасова у течности, били корисни за синтеровање, јер ће задржати низак притисак у порама које се скупљају.

### 2.2.6. Порозност

Синтеровани узорци углавном имају заосталу порозност што може да ограничи њихову примену, јер поре негативно утичу на механичка и друга својства материјала, јер нпр. смањују чврстоћу материјала због смањења површине попречног пресека узорка [5]. Поре делују као концентратори напона и представљају потенцијално место за иницијацију прелина.

Поре су лоциране на границама зрна и пожељно је да њихов број и величина буду што мањи. Поре могу да буду отворене и затворене. За разлику од затворених пора, отворене поре су међусобно повезане. Порозност присутна у честицама праха смањује њихову густину. Поре се заобљавају током термичког третмана, јер се на тај начин смањује слободна енергија [5].

Код нерђајућих челика интерчестични оксиди и поре на површинама узорка могу бити места иницијације прелина за лом. Стога, када се прелина иницира, она може лакше да се шири преко граница честица у присуству порозности и оксидације међу честицама [152].

Скоро сва својства елемената од нерђајућег челика добијена металургијом праха се побољшавају како се повећава густина материјала. Порозност има тенденцију да смањи чврстоћу, дуктилност и отпорност на корозију компоненти. Из тог разлога, уложено је много напора како би се смањило ниво порозности делова од синтерованог нерђајућег челика [86], [153].



### 2.3. Отпорност на пропагирање прслина у керамичким материјалима

Лом материјала је био од значаја за човечанство од када је први пут уведено обликовање примитивних оруђа, док је научно разумевање ове теме развијено тек током прошлог века. Стакло, керамика и стакло-керамика су склони кртом лому, који се најчешће дешава на брз и катастрофалан начин. Јасно је да је такво понашање материјала неприхватљиво за многе грађевинске и технолошке примене. Као одговор на овај изазов, последњих деценија уложен је значајан истраживачки напор са циљем да се побољша поузданост и безбедност стакла, керамике и стакло-керамичких материјала. Лом кртих материјала је у функцији више фактора, али су најважнији: величина зрна, величина пора и порозност у материјалу. Лом се може дефинисати као раздвајање тела на делове услед напрезања на температурама испод тачке топљења. Када прслина достигне критичну величину долази до брзог лома материјала.

Велика примена керамика као конструкционих материјала заснива се на њиховој малој густини у комбинацији са отпорношћу на високе температуре, високом тврдоћом, хемијском инертношћу и високом отпорношћу на хабање [100], [136]. Међутим, кртост и незнатна дуктилност керамичких материјала онемогућавају ширу употребу керамике као напредног техничког материјала. Из тог разлога, детаљно разумевање механизма оштећења и процеса лома је неопходно да би се омогућила безбедна и поуздана примена керамичких компоненти у експлоатацији [154].

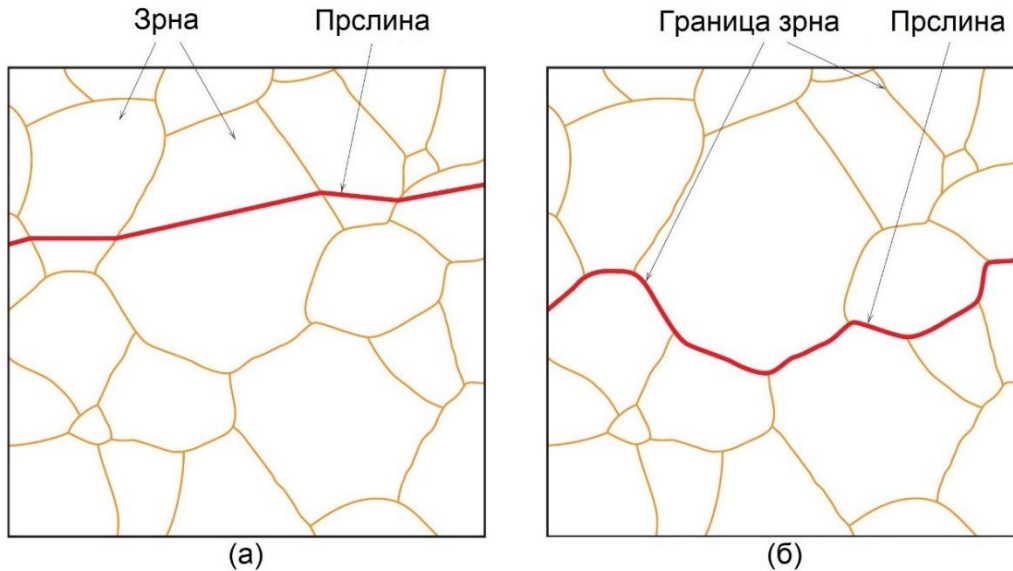
У зависности од способности материјала да се подвргне пластичној деформацији пре лома, могу се дефинисати два начина лома: дуктилни или крти. Код дуктилног лома (већина метала) долази до велике пластичне деформација испред прслине. Прслина је „стабилна“ и отпорна је на даље пропагирање осим ако се примењено напрезање не повећа. Код кртог лома (керамика, стакло, лед) долази до релативно мале пластичне деформације испред прслине. Прслина је нестабилна и брзо пропагира без повећања примењеног напрезања, при чему се овакав тип лома сматра непожељним. Проблем код кртих материјала је у томе што су склони катастрофалном лому, јер се крти лом одвија са мало или без пластичне деформације [7].

Чврстоћа лома крте чврсте супстанце повезана је са силама кохезије између атома. Током лома настају две површине, што се код кртог лома своди на раздвајање по атомским равнима (нема деформације). Површине кртог лома су добри рефлектори светлости па из тог разлога крти лом има сјајну површину док је свеж, док након неког времена губи сјај услед оксидације. Крти лом се много брже шири од дуктилног и зато није пожељан.

Карактеристике кртог лома:

- ограничена покретљивост дислокација,
- нема значајне пластичне деформације,
- ширење прслина великом брзином,
- прслина се шири скоро управно на смер примењеног оптерећења,
- прслина се често шири цепањем - кидањем атомских веза дуж специфичних кристалографских равни (равни цепања).

Крти лом може бити: транскристални (трансгрануларни) и интеркристални (интергрануларни). Код транскристалног лома прслина пропада кроз зрна, а површина прелома има фасетирану текстуру због различите оријентације равни цепања у зрнима. Код интеркристалног лома пропадање прслина је дуж граница зрна (границе зрна су ослабљене или крте нпр. због сегрегације нечистоћа) [1]. На слици 18 је приказан транскристални и интеркристални крти лом.



**Слика 18.** Крти лом: (а) транскристални, (б) интеркристални [1]

Катастрофални лом је најчешћи механизам оштећења техничке керамике узрокован брзим пропадањем једне прслине. Брзина пропадања прслине је толико висока да је заустављање прслине готово немогуће [155]–[158]. Крти лом може напредовати брзином до 1.600 m/s, док дуктилни лом може да напредује брзином до око 500 m/s, иако у неким случајевима може бити и спорији [159]. Из тог разлога кртост и незнатна дуктилност спречавају ширу употребу керамике као напредног техничког материјала [154].

Отпорност на лом керамике је још увек лоша у поређењу са металима и композитима. Из тог разлога, један од циљева тренутног истраживања и развоја керамике је производња чврсте керамике која има бољу отпорност на раст прслина.

У одржавању елемената и виталних конструкција неког техничког система веома је важно на време открити насталу прслину, те зауставити или успорити њену пропацију како би се спречио катастрофални лом који неизбежно доноси како велике материјалне тако и људске губитке. Формирање прслине у конструкцији може имати за последицу отказ њеног елемента или целе конструкције. Прслине се јављају на елементима и конструкцијама из више разлога. Један од њих је да материјал садржи структурне грешке које могу настати током фазе израде или касније као резултат спољашњих утицаја током експлоатације. Присуство прслина може значајно нарушити интегритет елемента или конструкције под дејством примењених оптерећења и радне средине. Зато је веома важно код елемената високе поузданости и конструкција да се још у фази конструисања изабере материјал који је отпорнији на настанак и пропадање прслине, чиме се осигурава да прслине неће угрозити интегритет током експлоатације.

Прслине са оштрим врховима шире се лакше него прслине са тупим (заобљеним) врховима. У дуктилним материјалима, пластична деформација на врху прслине „отупљује“ прслину и на тај начин успорава њену пропацију.

У многим применама, крти лом ограничава употребу керамичких материјала. У овим материјалима се пластична деформација дислокацијским кретањем не дешава или се јавља у толико ограниченој мери да су прслине оштре до атомског нивоа. Отпор на лом обезбеђује сама решетка, а не кретање дислокација. Керамика се може учинити отпорнијом на лом услед модификације микроструктуре чврсте материје тако што би се смањила напрезања у близини врхова прслина. Микроструктурне карактеристике материјала као што су: границе зрна, зрна и укључци имају тенденцију да смање напоне које има чврста материја у близини врха прслине, што захтева повећање примењених сила да би дошло до пропагирања прслине [160]. Изненадни, катастрофални лом је најистакнутији механизам оштећења у техничкој керамици. То је узроковано веома брзим растом једне прслине, која се назива критичном прслином. Брзина раста прслине је толико велика да заустављање готово није могуће, а до лома елемента или конструкције долази готово одмах када се примени критично оптерећење [155]–[158].

### 2.3.1. Жилавост лома

Примена керамике је ограничена ниском жилавошћу лома и варијабилности механичких својстава која се приписују присуству дефеката као што су: поре, прслине или претерани раст зрна. Керамички материјали имају велики део јонских или ковалентних веза. Ово резултира посебним проблемима са њиховом поузданом употребом у инжењерству. У температурном опсегу од техничког интереса, дислокације су релативно непокретне, а дислокацијом индукована пластичност је скоро потпуно одсутна у керамици [155]–[157]. Ово је основни разлог њихове високе тврдоће и инхерентне кртости, док су типичне вредности жилавости лома керамичких материјала у опсегу од 1 до 10 МПа·м<sup>1/2</sup> [158].

Као мера жилавости материјала узима се енергија коју материјал може да апсорбује пре лома. Висока ломна жилавост се заснива на отпору формирања површина лома и отпору пропагирања прслина кроз материјал.

Фактор (коэффициент) интензитета напона  $K$  је основни фактор којим се описује напонско-деформационо стање у околини врха прслине узроковано дејством удаљеног оптерећења или постојањем заосталих напона у структури материјала. Најчешћи случај образовања површина лома је цепањем, облик  $I$ , па се фактор интензитета напона означава са  $K_I$ , јер већина материјала је подложнија лому услед нормалног оптерећења него услед смицајног напона, облици  $II$  и  $III$  [161]. Керамика и стакло се обично леме због начина отварања по моделу  $I$  [7].

Фактор интензитета напона  $K_I$  који с једне стране представља оптерећење и геометрију конструкције при чему укључује облик и величину прслине, док с друге стране његова критична вредност названа жилавост лома  $K_{Ic}$  представља својство материјала односно отпорност материјала на пропагирање прслине [162].

На жилавост лома материјала првенствено утичу:

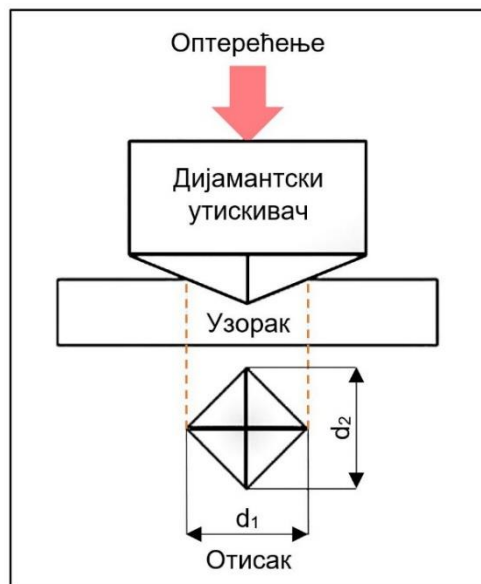
- врста материјала,
- микроструктура,
- температура,
- интензитет напона [161].

Уколико је вредност жилавости лома нижа, у материјалу се јавља крти лом, односно уколико је вредност жилавости лома виша, у материјалу се јавља дуктилан лом. На основу наведеног може се рећи да је жилавост лома квалитативна мера отпорности материјала на појаву кртог лома. Дакле, жилавост лома је карактеристика материјала која је од изузетне важности при пројектовању машинских елемената и конструкција [161]. Такође, жилавост лома је важан параметар потребан за предвиђање механичких својстава конструкционих материјала.

Жилавост лома  $K_{Ic}$  кртих материјала може се одредити на два начина:

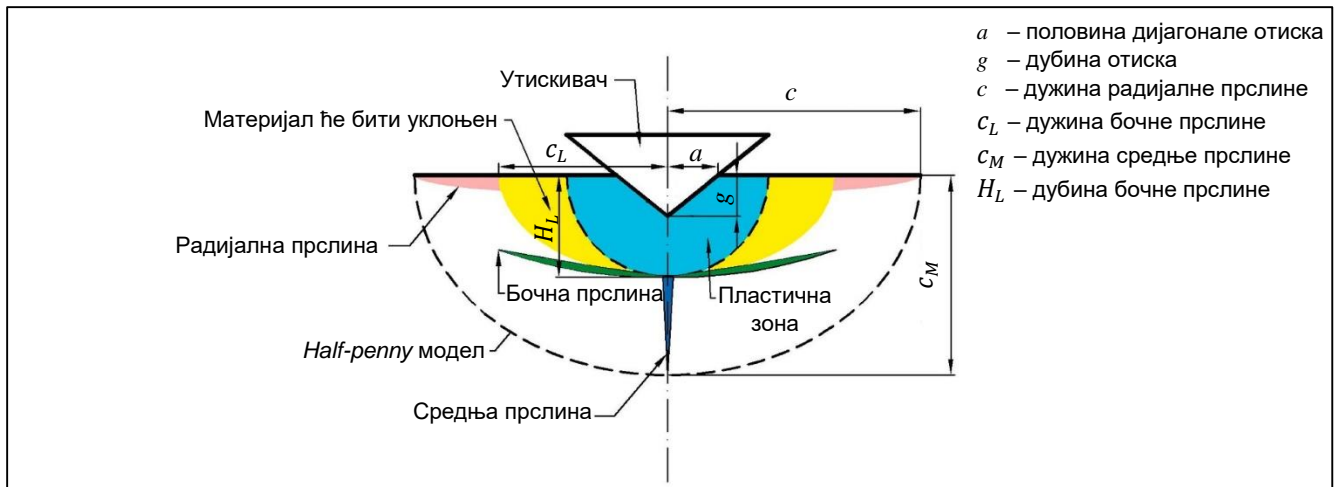
- савијањем узорка у три тачке и
- мерењем дужине прслине услед Викерсовог отиска [163].

Употреба Викерсове методе има велику примену за испитивање жилавости лома кртих материјала попут стакла и керамике [164]–[169]. Због своје једноставности, мале површине материјала потребне за спровођење мерења, неструктивне природе и чињенице да је за припрему узорка потребна минимална машинска обрада, употреба Викерсове методе за мерење жилавости лома керамичких материјала постала је прилично популарна. Међу различитим геометријама утискивача који се користе у испитивању тврдоће, Викерсов утискивач је један од најраспрострањенијих у употреби, јер има релативно оштар врх (сконцентрисано оптерећење на малој површини), израђен је од дијаманта и може да изазове појаву прслина код кртих материјала током утискивања. На слици 19 је приказана шема мерења тврдоће по Викерсу.



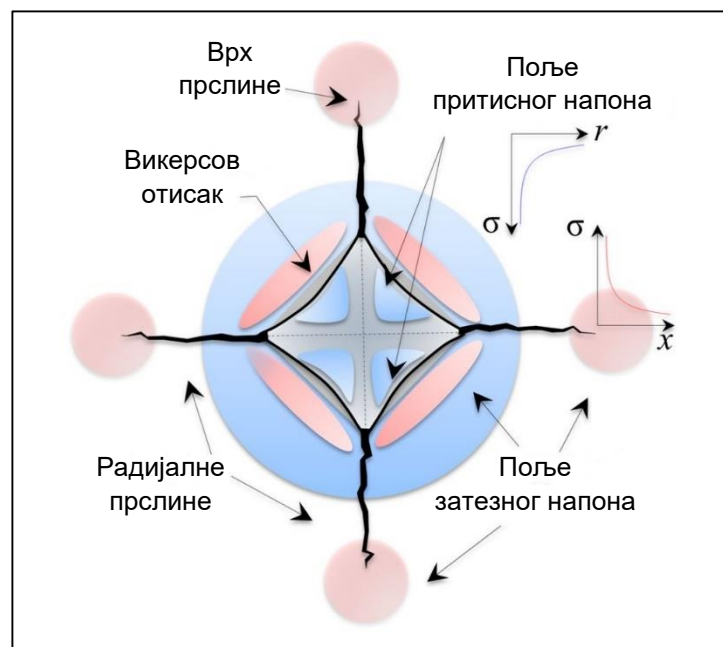
Слика 19. Шема мерења тврдоће Викерсовом методом [170]

Жилавост лома применом Викерсове методе израчунава се на основу дужине прслине, оптерећења утискивача и емпиријске константе. *Half-penny* модел се користи за мерење жилавости лома код стакла [164], док код осталих керамичких материјала за ову методу неопходно је да буде испуњен услов ( $c/a \geq 2$ ), где је  $c$  - дужина прслине мерена од средишта отиска до врха прслине и  $a$  - половина дијагонала отиска [171], [172]. На слици 20 је приказан *Half-penny* модел. Током утискивања на равной керамичкој површини, око места утискивача се формирају прслине чија је дужина обрнуто пропорционална жилавости материјала. Мерењем дужине прслине могуће је проценити жилавост лома керамичких материјала  $K_{Ic}$ .



Слика 20. *Half-penny* модел [173]

Према *Yoffe's* теорији [174], приказаној на слици 21, током испитивања се уносе позитивна и негативна поља заосталог напона у различитим зонама на површини материјала. Поља затезног напона настају услед стварања микропрслина у близини спољних ивица отиска, напона реда величине неколико стотина МПа [175], [176] и на врху главних радијалних микропрслина које се шире из углова отиска тј. црвене области на слици 21. Међутим, радијални напони притиска од неколико GPa остају унутар отиска у областима близу ивица удубљења, плаве области на слици 21, и њихова величина опада са повећањем удаљености од центра отиска. У овим областима, где је пластична деформација мање изражена, могу се мерити еластична поља заосталих напона. Код керамичких материјала, еластична поља заосталих напона могу да се опишу *Yoffe's* теоријом до високог степена прецизности [177].



Слика 21. Шема испитивања утискивањем и поља заосталих напона у различитим зонама на површини материјала: затезна (црвена) и притисна (плава) поља [178]

Керамички материјали су крти односно имају ниску жилавост и малу вредност жилавости лома, па се значајни напори улажу у повећање жилавости лома како ових материјала тако и композитних материјала са керамичком матрицом. Побољшање жилавости лома керамике се може постићи уколико керамика садржи честице друге фазе. Ојачавање керамичке матрице дуктилним честицама су најчешћи механизам који керамици доноси додатну жилавост лома. У композитним материјалима са керамичком матрицом ојачаном дуктилним честицама постоји неколико сценарија за пропагирање прслине:

- прслина може избећи честице и ширити се само у матрици,
- концентрација напона може изазвати пластичну деформацију честица, као и делимично или потпуно одвајање,
- пластично деформисане честице могу да формирају зону заобилажења (премошћавања) и прслина ће пропагирати услед лома деформисаних честица [179].

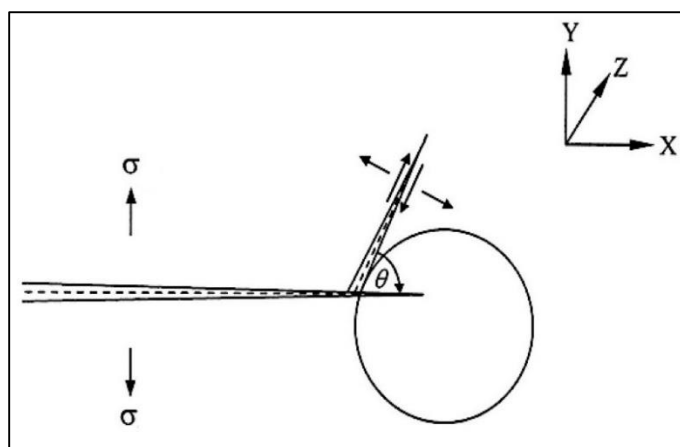
Карактеристике које утичу на повећање жилавости лома у композитним материјалима укључују: запремински удео, морфологију, однос ширине и висине, као и расподелу и размак између честица ојачавача. Честице ојачавајуће фазе, лоциране у пољу блиском врху прслине која се шири, ометају фронт узрокујући смањење интензитета напона. Смањени интензитет напона зависи од карактеристике честица и природе интеракције прслине. Ојачавајућа фаза треба да буде присутна у матрици у количини од 10 до 20 vol.%, јер веће количине могу умањити повећање жилавости лома материјала због честица које се преклапају и додирују [180].

Два најважнија механизма ојачавања композитних материјала са керамичком матрицом и честичним металним ојачавачем су:

- скретање прслине (*eng. Crack deflection*),
- заобилажење (премошћавање) прслине (*eng. Crack bridging*) [181].

Скретање прслине се дефинише као нагиб и увијање фронта прслине између елемената микроструктуре, који смањују интензитет напона на врху прслине. У почетку, након наиласка на честицу, прслина је присиљена да се нагне из равни нормалне на примењени напон и да промени правац пропагирања [182]. Заобилажење тј. премошћавање прслине представља процес у коме микроструктурни елементи повезују обе површине прслине и преносе силу затварања преко површине прслине. Континуирано ширење око честице доводи до увијања фронта прслине. Угао увијања се повећава и тежи ка максимуму како прслина заобилази честицу. Однос дужине нагнуте и увијене прслине се смањује како се увијање развија, што резултира ојачању материјала [180].

Услед недостатка пластичне деформације не долази до релаксације на врху прслине, што изазива цепање међуатомских веза испред прслине. Мала жилавост лома је највећи недостатак керамичких материјала. На слици 22 је приказан механизам дефлексије прслине приликом наиласка на сферну честицу. Дефлексија (скретање) прслине представља доминантан механизам ојачавања керамичких материјала тако што врх прслине скрене са праволинијског правца пропагирања. Напрезање на врху прслине је највеће када је правац силе (оптерећења) нормалан на правац простирања прслине ( $\theta = 0^\circ$ ), јер сила тежи да отвори прслину. Међутим, свако скретање прслине повећава угао  $\theta$  између правца силе и правца простирања прслине, што доприноси смањењу напрезања на врху прслине, односно повећава жилавост лома материјала. Теоријски разматрано, уколико би угао био  $\theta = 90^\circ$ , у том случају би се правац пропагирања прслине поклапао са правцем напрезања и тада не би постојала сила која би тежила да отвори прслину, што није реално код керамичких материјала, јер је код њих угао  $\theta$  знатно мањи од  $90^\circ$ . Значајан утицај на дефлексију има облик зрна материјала [17], [180].



Слика 22. Скретање врха прслине приликом наиласка на сферну честицу [180]

Пропагирање прслине код материјала са малим зрнима је интергрануларно, при чему се прслина шири заобилазећи зрна и тако много брже губи енергију, док код материјала са великим зрнима прслина пропагира кроз зрна односно настаје трансгрануларни лом. Лакше је ширење прслина у стакластој фази услед недостатка граница зрна које природно скрећу прслину, слабећи тако њену енергију. Велика зрна су веома ефикасна у активирању механизма ојачавања стакло-керамичке матрице. Прслина се шири губећи енергију након сваког скретања услед смањења концентрације напона на врху прслине [180].

Такође, веома важан механизам ојачавања честичних композита су заостали напони настали услед хлађења [183]–[185]. *Virkar* и *Johnson* [183] су показали да микромеханичка заостала напрезања могу повећати отпорност на лом керамичко-металних композита. Механизам ојачавања који се не може детектовати микроскопским посматрањем, а који је типичан за композите, је ојачавање услед присуства заосталих напона насталих услед хлађења због разлике у коефицијентима термичког ширења матрице и ојачавача. Уколико се ојачавач скупља више од матрице током хлађења након синтеровања, ствараће се притисни напони у матрици, у зони око ојачавача. Ови заостали напони ако су притисног карактера смањују затезни напон на врху прслине што доводи до отпора ширењу прслине, односно расте жилавост лома композитног материјала [185]. Да би дошло до овог механизма ојачавања, разлика између вредности коефицијента термичког ширења матрице и ојачавача мора бити велика, јер уколико је разлика мала неће доћи до појаве заосталог притисног напона који би побољшао жилавост лома композита, што је потврђено у композитном керамичком материјалу [186]. Ојачавајућа фаза са већим коефицијентом термичког ширења или модулом еластичности од матрице производи тангенцијално притисно напрезање у зони честица-матрица и скреће прслину око честице. Насупрот томе, фаза са нижим коефицијентом термичког ширења од матрице индукује тангенцијална затезна напрезања, узрокујући да прслина скрене ка честици [180].

Код честичних композитних материјала очекује се да ће због велике разлике у коефицијентима термичког ширења честица као ојачавач у керамичкој матрици композита резултирати стварањем заосталих термоеластичних напона у честицама ојачавача, као и у њиховој зони у матрици. Током хлађења од температуре синтеровања, честице ојачавача се скупљају брже од керамичке матрице стварајући затезни хидростатички напон  $P$  у честицама. Овај феномен, односно појаву унутрашњих напона у керамичким материјалима између стакласте и кристалне фазе детаљно је описао *Selsing* [187]. За разлику од честица ојачавача, које су под затезним напоном, околна керамичка матрица је под притисним напоном, који је у интеракцији са пољем напона врха прслине и утиче на жилавост лома односно спречава и/или успорава даље пропагирање прслине. Хидростатички напон  $P$  се може изразити једначином (7) [143], [187]:

$$P = \frac{(\alpha_m - \alpha_p)(T_1 - T_0)}{\frac{1 + \nu_m}{2 E_m} + \frac{1 - 2\nu_p}{E_p}} \quad (7)$$

где су:  $\alpha_m$  и  $\alpha_p$  - коефицијенти термичког ширења матрице и честице ојачавача, респективно,  $T_1$  - температура на којој престаје пластична деформација,  $T_0$  - температура до које се композит хлади,  $E_m$  и  $E_p$  - Јунгов модул еластичности матрице и честичног ојачавача,  $\nu_m$  и  $\nu_p$  - Поасонов коефицијент матрице и честичног ојачавача, респективно.

Током хлађења од температуре синтеровања, заостали термоеластични напон створен у керамичкој матрици изван честица ојачавача може се изразити преко тангенцијалне компоненте  $\sigma_\theta$  и радијалне компоненте  $\sigma_r$  [188], као што је приказано на слици 23, према једначини (8) и (9):

$$\sigma_\theta = - \frac{P}{2} \frac{R^3}{r^3} \quad (8)$$

$$\sigma_r = P \frac{R^3}{r^3} \quad (9)$$

где је:  $P$  - хидростатички напон у честици ојачавача настао услед неусклађености термичког ширења између матрице и ојачавача,  $R$  - полупречник честице,  $r$  - радијално растојање од центра честице (важи за  $r > R$ ).

Када је прслина веома близу честице, поље напона на врху прслине почиње да интерагује са пољем напона око честице. Иако поље напона на врху прслине има вертикалну  $\sigma_y$  и хоризонталну  $\sigma_x$  компоненту, посматраће се само дејство вертикалне компоненте  $\sigma_y$  пошто она делује у правцу отварања прслине, слика 23. Када се прслина креће у правцу  $\theta = 0^\circ$ , долази до интеракције  $\sigma_y$  компоненте поља напона врха прслине, које је по природи затезно, са тангенцијалном компонентом  $\sigma_\theta$  заосталог напона у матрици, које је по природи притисно (компресивно), што ће резултирати смањењем напрезања на врху прслине. Нови, смањени напон на врху прслине ће смањити вредност фактора интензитета напона  $K_I$  на врху прслине за  $\Delta K_I$  [143], [189] према једначини (10):

$$\Delta K_I = 0,47 \frac{PR^3}{t^{5/2}} \quad (10)$$

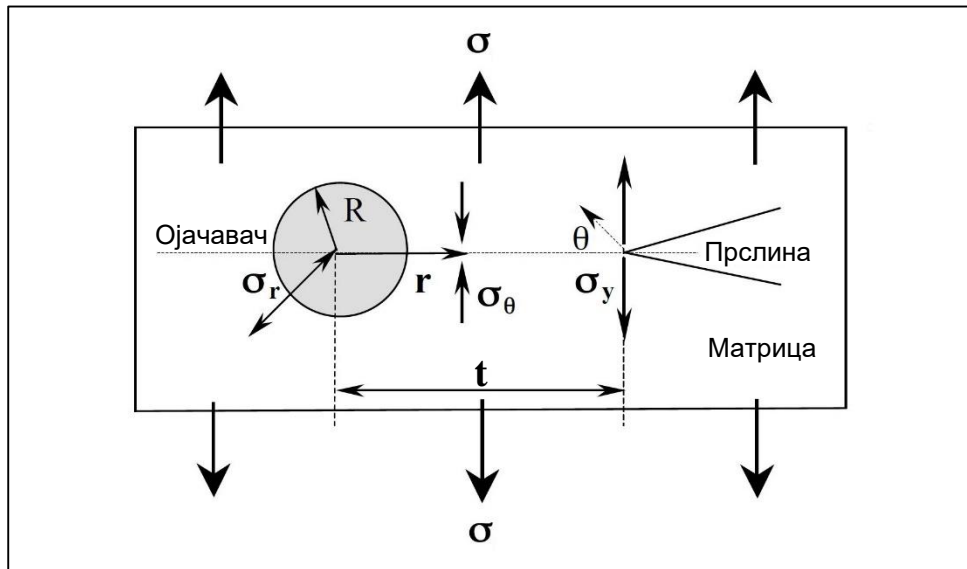
где је:  $t$  - растојање између центра честице ојачавача и врха прслине, слика 23.

На основу наведених једначина, присуство честице ојачавача смањује фактор интензитета напона на врху прслине, што се може изразити као еквивалентно повећању жилавости лома композитног материјала у поређењу са вредностима жилавости лома матрице [143], према једначини (11):

$$K_{thermal} = K_m - 0,47 \frac{PR^3}{t^{5/2}} \quad (11)$$



где је:  $K_{thermal}$  - жилавост лома композита,  $K_m$  - жилавост лома матрице, при чему треба напоменути да је за композит  $P < 0$  пошто је  $\alpha_p > \alpha_m$ .



**Слика 23.** Шема интеракције тангенцијалне компоненте  $\sigma_\theta$  термоеластичног заосталог напона око честице ојачавача и  $\sigma_y$  компоненте поља напона на врху прслине услед спољашњег затезног напона  $\sigma$  [143]

Ојачавање кртих материјала додавањем честица дуктилне фазе привлачи значајну пажњу истраживача у покушају да побољшају жилавост лома композита за керамичком матрицом [179], [190]–[194]. Крти лом може бити спречен присуством дуктилне фазе у кртој матрици. Композитни материјали са керамичком матрицом ојачани металним честицама су обећавајући кандидати за примену на повишеним температурама због знатно више отпорности на раст прслине у односу на монолитну керамику и вишом чврстоћом на повишеним температурама у поређењу са металним легурама [179].

## 2.4. Корозија

Корозија као неповратни процес деградације материјала представља велики проблем у готово свим гранама индустрије [195]–[198] како са аспекта остваривања поуздане експлоатације, тако и са економског аспекта [8]. Проблеми са корозијом су обично повезани са проблемима у раду и одржавању опреме, што доводи до делимичних или чак потпуних заустављања процеса, који стварају високе економске губитке [199]. Корозија као један од најозбиљнијих проблема у индустрији доводи до материјалних губитака сваке године у стотинама милијарди долара [200], [201]. Поред тога, корозија не само да повећава трошкове одржавања, већ може угрозити и људску безбедност. Корозија је површински феномен, односно појављује се на површини материјала. Иако је корозија спор процес она оштећује грађевинске и индустријске машине као и опрему и тако смањује укупну вредност тих производа. Корозиона средина може бити чврста, течна и гасовита [202].

Реч корозија потиче од латинске речи „*Corrodere*“ што у преводу значи нагризати. Корозионом разарању поред метала подлежу и неметали (нпр. бетон, керамика и стакло) као и материјали органског порекла (нпр. дрво и пластичне масе). Корозија је процес који је контролисан дифузијом [203].

Корозија метала подразумева разарање материјала услед физичко-хемијског дејства околине [204], [205]. Након што заштитни слој изгуби своју ефикасност на површини метала почиње корозија, а брзина корозије се смањује услед развоја продуката корозије на површини метала.

Промене настале услед дејства корозије могу се оценити:

- визуелно,
- на основу промене масе и димензија,
- на основу удела површине захваћене корозијом,
- металографском анализом структуре и вида разарања,
- утврђивањем промене физичких, механичких и експлоатационих својстава [198].

Према доступним подацима из литературе, деградација материјала услед дејства корозије праћена је као смањење дебљине елемента израженог у микрометрима [206], као и смањење масе елемента.

Корозија се дефинише као спонтана хемијска или електрохемијска реакција између материјала (углавном метала или легуре) и корозионе средине која доводи до деградације материјала [207]. Најчешћи примери корозије укључују рђање и промену боје [208].

Корозија се може класификовати према: механизму процеса, променама на површини материјала, времену дејства, материјалу који кородира и корозионој средини [198]. Међутим, најважнија подела корозије је према механизму процеса, који се може поделити у две велике групе:

- корозија у неелектролитима (хемијска корозија) и
- корозија у електролитима (електрохемијска корозија) [198], [203].

Хемијска корозија предствља разарање метала услед непосредне реакције са радном средином који је неелектролит (нпр. врели гасови и неводени раствори), услед чега настају једињења метала са неметалима, најчешће оксиди и сулфиди [203].

Међутим, у пракси су чешћи примери разарања метала и металних конструкција услед дејства електрохемијске корозије. Електрохемијска корозија се јавља у растворима електролита услед чега се одвијају два електрохемијска процеса: оксидација и редукција. Важно је истаћи да на брзину електрохемијске корозије не утичу само својства материјала него и електролитичка средина (састав, концентрација, температура, рН вредност, брзина протока радне средине). Електрохемијска корозија настаје у електролитима као што су вода (природна и техничка), у воденим растворима киселина, база и соли, као и у земљишту и атмосфери [198]. Атмосфера није електролит, али се при атмосферским условима корозија одвија у воденом кондензату који има карактер електролита [203].

Иако се термин корозија генерално повезује са металима, керамички материјали као и композитни материјали са керамичком матрицом такође подлежу деградацији у контакту са корозионом средином [209]–[211]. Сматра се да су керамички материјали стабилнији у корозивним срединама од металних материјала, али је важно испитати њихову постојаност. Керамика подлеже корозији када је у контакту са чврстим материјама, течностима или гасовима, или било којом комбинацијом истих [212]. Керамички материјали пролазе кроз процес интердифузије или хемијске дифузије у контакту са чврстим материјама [213]. Хемијска реакција на површини доводи до деградације керамичког материјала. Корозија керамичких материјала у течностима прати механизме растварања. Корозивна средина са течним медијумом подразумева повећање брзине медијума, што изазива корозију [214]. Када је керамика изложена пари, она брзо продире у материјал и изазива корозију. Запремина порозности и дистрибуција величине пора су најважнији фактори који утичу на корозију у гасовима [215]. Керамике нису подложне електрохемијској деградацији због лошег својства проводности, већ због растварања материјала [212].

Америчко друштво за испитивање и материјале (*eng. The American Society for Testing and Materials - ASTM*) је формирано 1898. године да организује стандардне методе испитивања за процену понашања керамичких материјала услед дејства корозије. Једна од једноставних метода за мерење брзине корозије било је одређивање њеног периодичног губитка тежине урањањем материјала у електролит на одређеној температури. Брзина корозије је одређена на основу њеног губитка тежине по јединици површине и времена [212].

Брзина корозије је један од кључних параметара који показује корозиону стабилност материјала и представља битан фактор приликом доношења одлуке о његовој примени у одређеној радној средини. Брзина корозије се најчешће изражава променом масе и димензије узорка, физичким и механичким својствима [203].

Брзина корозије углавном зависи од два фактора:

- природе метала,
- природе кородирајућег окружења [202].

Међутим и други фактори утичу на корозију као што су: чистоћа метала, природа површинског филма, природа корозивног производа, температура, влажност ваздуха и рН електролита [202]. рН је најважнији фактор за одређивање брзине корозије. Генерално важи да нижа рН вредност доводи до интензивније корозије односно да су кисели медији са рН мањим од 7 корозивнији од алкалних или неутралних медија. За индустријску примену користи се природна вода као радни флуид, расхладни флуид и непосредни носилац енергије. С обзиром да природна вода није ни механички ни хемијски чиста неопходно је њено пречишћавање пре индустријске примене.

Конструкциони челици имају тенденцију да природно кородирају због изложености влаги и кисеонику, а годишњи трошкови због корозије челичних конструкција, посебно у приобалним подручјима, могу бити велики. Према извештају Националне асоцијације инжењера корозије из 2016. године, глобални трошак корозије је процењен на око 2,5 билиона долара годишње, што је 3,4% светског бруто домаћег производа [216].

### 2.4.1. Атмосферска корозија

Најраспрострањенију врсту корозије представља атмосферска корозија која настаје услед присуства влажног филма на површини материјала и спољашњих фактора који делују у атмосфери и који имају специфичну улогу у процесу корозије, као што су: температура, влажност ваздуха, брзина ветра, сунчева радијација и загађење ваздуха [198], [203]. Зависност брзине атмосферске корозије је у функцији релативне влажности, нивоа загађења и температуре [217]. На процес атмосферске корозије утичу формирану продукти корозије као нова фаза у систему атмосфера-метал. Релативна влажност и температура веома утичу на брзину процеса корозије, док загађеност атмосфере има пресудну улогу у формирању фазног и хемијског састава продуката корозије [198].

У зависности од дебљине слоја влаге, атмосферска корозија метала се дели на: суву, влажну и мокру [203], [218]. Атмосферска корозија је један од распрострањених облика металне корозије. Многи истраживачи то третирају као електрохемијски процес који се одвија на металној површини прекривеној временски независним танким филмом електролита. Атмосферска корозија је предмет глобалне забринутости због свог утицаја на животни век опреме и конструкција као и постојаности конструкционих материјала [218].

Најчешћи облик корозије код челичних конструкција је атмосферска корозија. Атмосферска корозија може значајно утицати на својства челичних конструкција током дужег временског периода, па је из тог разлога неопходно проценити брзину корозије [219]. Нерђајући челици показују добру отпорност на атмосферску корозију.

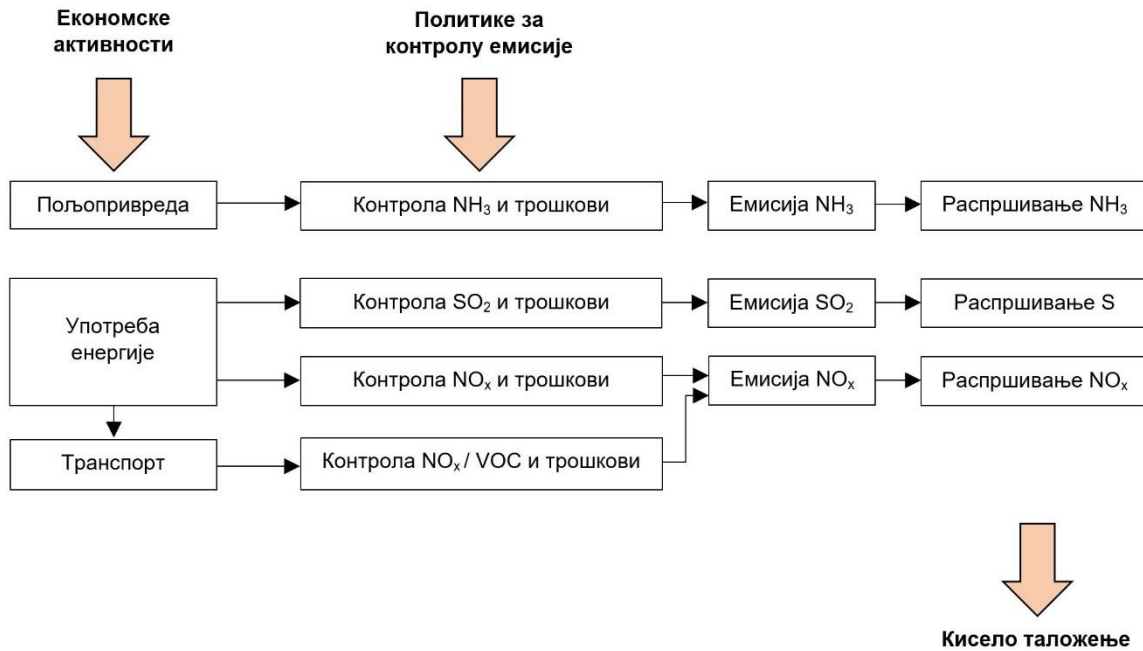
Присуство влажног ваздуха и воде може деловати као непријатељско окружење адсорбујући се на површини керамике која делује као растварач за оксидну керамику и као оксидант за неоксидну керамику. Из тог разлога, неопходно је проучавати својства и поузданост керамике у екстремним условима околине, као што су температура, притисак и агресивни хемијски напад [220].

#### 2.4.1.1. Киселе кише

Киселост воде је последица присуства растворених јона водоника у води. У зависности од количине анјона (-) и катјона (+) у води, вода може бити: кисела, неутрална и базна. рН вредност, степен концентрације водоникових јона у води, је мера киселости воде. Скраћеница рН потиче од енглеских речи „*power*“ и „*Hydrogen*“ [221]. Уколико се у води налази једнака количина анјона и катјона тада је вода неутрална односно  $\text{pH} = 7$ , вода је базна када је  $\text{pH} > 7$ , док је вода кисела када је  $\text{pH} < 7$ . Мала разлика у рН вредностима представља велику разлику у киселости.

Термин киселе кише први је употребио *Robert Angus Smith* 1872. године да опише природу кише око индустријског града Манчестера у Великој Британији [222]. Оне представљају кише или неки други облик падавина попут магле, суснежице, росе, снега или града. Узрок киселости киша су гасови који долазе у контакт са водом, реагују и стварају киселине, као што су сумпор-диоксид, азотни оксиди, угљен-диоксид и друго. Киселе кише имају већи ниво водоникових јона ( $\text{H}^+$ ) због контаминације сумпорном и азотном киселином [223]. Корозија изазвана киселим кишама спада у атмосферску и сматра се једним од најопаснијих фактора локалног загађења.

За настанак киселих киша највише су одговорни продукти сагоревања фосилних горива, првенствено сумпор-диоксид ( $\text{SO}_2$ ) и азотни оксиди ( $\text{NO}_x$ ). У додиру са влагом из атмосфере, услед каталитичког деловања сунчеве светлости, настају сумпорна киселина ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), азотна киселина ( $\text{HNO}_3$ ) и друге киселине [224]. На слици 24 је приказан шематски ток настанка киселог таложења у Европи.



Слика 24. Шематски ток настанка киселог таложења у Европи [225]

Природни извори који доприносе настанку киселих киша су: вулканска ерупција, шумски пожари, деградирајућа вегетација, диметил сулфид ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ ), анаеробне биолошке реакције у земљишту/води и фотохемијске деструкције [226]. Антропогени извори који доприносе настанку киселих киша су: хемијска, петрохемијска, целулозна и папирна индустрија, рафинерија нафте, термоелектране и емисије издувних гасова из моторних возила са унутрашњим сагоревањем, итд [227].

Киселе кише представљају значајан проблем за животну средину. Нагла урбанизација је довела да се у атмосферу из димњака фабрика, термоелектрана, кућних домаћинстава као и из моторних возила са унутрашњим сагоревањем свакодневно избацују на хиљаде тона штетних гасова и честица.

Све кише садрже киселине, па је тако чиста киша, кишница, кисела због присуства раствореног угљен-диоксида ( $\text{CO}_2$ ) у води. Чисте кише имају рН вредност  $\geq 5,6$  док киселе кише имају рН вредност  $\leq 5,5$  [228]–[232].

Сумпор-диоксид је безбојни гас, јаког и непријатног мириса. Током зиме висока концентрација сумпор-диоксида у ваздуху заједно са прашином стварају смог. Три главна извора сумпор-диоксида као последица људске активности су: сагоревање угља, сагоревање нафтних деривата и металопрерађивачка индустрија, док су три главна извора азотних оксида као последица људске активности: термоелектране, издувни гасови од мотора са унутрашњим сагоревањем и хемијска индустрија [233].

Азотни оксиди заузимају значајно место међу аерозагађивачима, при чему су најважнији азот-моноксид (NO) и азот-диоксид (NO<sub>2</sub>). Ови оксиди су отровни, а настају као продукт сагоревања у редукционој атмосфери. Такође, као загађивачи могу да се наведу произвођачи азотне и сумпорне киселине, боја, минералног ђубрива, као и графичка индустрија.

Главни састојак киселих киша је сумпор-диоксид иако азотни оксиди могу изазвати већу штету на животну средину [233]. Истраживања су показала да сумпорна киселина има већи утицај на киселост падавина него азотна киселина [234]. Амонијак, калцијум и магнезијум који реагују са водом повећавају базичност, док сумпор-диоксид и азотни оксиди повећавају киселост воде [233].

Киселе кише се разликују по рН вредностима, хемијском саставу, као и по месту појављивања. У литератури је коришћена серија симулираних киселих киша са вредностима од 2 до 6 рН [232], [234]–[238].

Грађевински објекти (зграде, мостови, бране, путеви, индустријска опрема, цевоводи) и фасаде израђени од метала, стена и бетона услед утицаја киселог таложења у загађеном подручју, које може бити суво или влажно, се мењају и долази до постепене деградације стена и бетона, као и корозије метала. Киселе кише су постале глобални еколошки проблем [239]. Оне угрожавају животну средину, загађују ваздух, негативно утичу на флору и фауни, утичу на биохемијске циклусе, као и на квалитет земљишта [240]. Поред наведеног, киселе кише имају и штетне утицаје на здравље људи [226], [241].

Кисела киша утиче на стене (мермер и кречњак), дрво, бетон и метал (челик, гвожђе, алуминијум, бронза, итд.) кроз два процеса:

- растварањем, у коме киселина раствара чврсте материје у свом присуству и
- променама у којима кисела киша доводи до лома или физички мења чврсту материју [226].

Киселе кише утичу на деградацију бетонских конструкција директно кроз процес промене, чинећи структуру порозном због ниске рН вредности, око 3 рН. Ниску корозиону постојаност према киселим кишама показују челик, бронза, цинк, никл, итд [226].

Ветрови преносе (SO<sub>2</sub>) и (NO<sub>x</sub>) до 2.000 km (у просеку 400 до 1.200 km) за неколико дана пре него што се претворе у киселине [242], што доводи до закључка да једна држава незванично може да извози емисију штетних гасова у друге суседне земље. Киселе кише изазивају загађење ваздуха у многим развијеним и индустријализованим земљама као што су: североисточни део Сједињених Америчких Држава, југоисточни део Канаде, Индија, Јапан, Кина и Централна Европа [243]. Загађен ваздух у Азији убије 2 милиона људи сваке године [244].

Кисела киша се такође назива и киселим таложењем [245], јер овај израз укључује и друге облике киселих падавина. Јављају се две врсте таложења киселина [244]:

- мокро таложење - ако се гасови у ваздуху унесу у области где је време влажно, киселине могу пасти на земљу у облику кише, снега, суснежице и магле [246],
- суво таложење - ако је време суво, гасови се могу везати за прашину или дим и пасти на земљу сувим таложењем, лепећи се за земљу, зграде, куће, аутомобиле и дрвеће. Са ових површина честице се могу испрати кишом [247].

### *Утицај киселих киша на стене*

Вода из кише или земље у великој мери доприноси деградацији стена кроз физичке, хемијске и биолошке процесе. Хемијски састав кишнице зависи од загађења ваздуха, из тог разлога деградација стена је различита у урбаним и руралним срединама [248]–[250].

Деградација стене се не може избећи, али се може ограничити у зависности од климатских услова као што су: киша, снег, влага, сунчева светлост и ветар [251], [252]. У поређењу са металним материјалима, корозиони ефекат киселих киша на неметалне материјале, попут стена, је спор и дуготрајан процес.

Проучавање утицаја киселих киша на грађевинске стене могу се проценити „*in situ*“ мерењима или лабораторијским испитивањима. Различити лабораторијски тестови су показали резултате прогресивне деградације стена услед симулације дејства киселих киша обogaћених сумпорном и азотном киселином при чему су раствори били благо кисели  $pH = 5$  [253].

Истраживања су потврдила да је вештачка стена мање осетљива на дејство киселе кише од природне стене коју најчешће замењује, због ниске повезаности пора и концентрисане дистрибуције оксида гезеза [237].

Историјске грађевине, са изложеним деловима стенских елемената, могу да покажу оштећења услед временских услова као што су: сунчева светлост, ветар, киша и загађење ваздуха. Сви наведени фактори могу бити извор оштећења стена [254]. Опште је познато да је деградација стене у функцији количине и извора влаге, као и њеног хемијског састава [255].

Према спроведеним истраживањима, најбољу отпорност на киселу корозију је показао гранит, затим базалт, а најмању отпорност кречњак [232]. Код базалта, вода богата сумпорном киселином продире кроз базалтни седимент, и тако раствара базалтне фазе (нпр. оливин) и формира јарозит, друге сулфате и оксиде гезеза [256]. Експериментални резултати из литературе показују да базалтна влакна поседују релативно високу отпорност на корозију у води и растворима соли, умерену отпорност у киселом раствору и ниску отпорност у алкалним растворима [257].

### *Утицај киселих киша на аустенитни нерђајући челик*

Сумпорна киселина је веома корозивна чак и за нерђајуће челике [258], [259]. Нерђајући челик 316 је нашао велику примену, јер има изврсну отпорност на корозију у поређењу са другим аустенитним нерђајућим челицима [258]. Висока отпорност на корозију нерђајућег челика 316 произилази из формирања пасивног слоја на његовој површини [260]. Отпорност на корозију аустенитног нерђајућег челика 316 у великој мери зависи од природе и концентрације киселог раствора, иако се пасивни филм нерђајућег челика 316 углавном састоји од оксида и хидроксида Fe (II), Cr (III) и Mo (VI) [261].

На основу података из литературе, резултати су показали да је нерђајући челик 316L веома отпоран на корозију у окружењу киселих киша. На површини нерђајућег челика 316L није било продуката корозије након 2.600 h (око 108 дана) испитивања у симулираном раствору киселе кише са  $pH$  вредношћу 4,5 [238].

### **3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО**



### 3.1. План експеримента

Керамички материјали који се добијају металургијом праха, као финалну могу да имају:

- кристалну структуру,
- кристално аморфну структуру и
- аморфну структуру.

Уобичајено је да се кристално аморфне структуре називају стакло-керамикама, док се већински аморфне структуре називају стаклом.

Циљ истраживања у докторској дисертацији је унапређење тренутног стања у области керамичких и композитних материјала, као и стварање новог генеричког знања у области металургије праха како би се добили економско исплативи и еколошко прихватљиви материјали високе густине, постојани у условима корозионе средине са повећаном отпорношћу на пропагирање прслине у кртој матрици.

Изузетан значај за домаћу индустрију била би израда нових еколошко прихватљивих материјала од домаће, широко распрострањене, и јефтине сировине попут базалта који би могли да се производе у Србији са задовољавајућим физичко-механичким својствима за широку индустријску примену. За освајање нових материјала неопходна су опсежна истраживања у циљу оптимизације параметара технолошког процеса која би обезбедила потпуну синтезу и карактеризацију материјала.

У оквиру овог поглавља посебно су разрађени поступци добијања материјала на бази базалта процесом синтеровања и то:

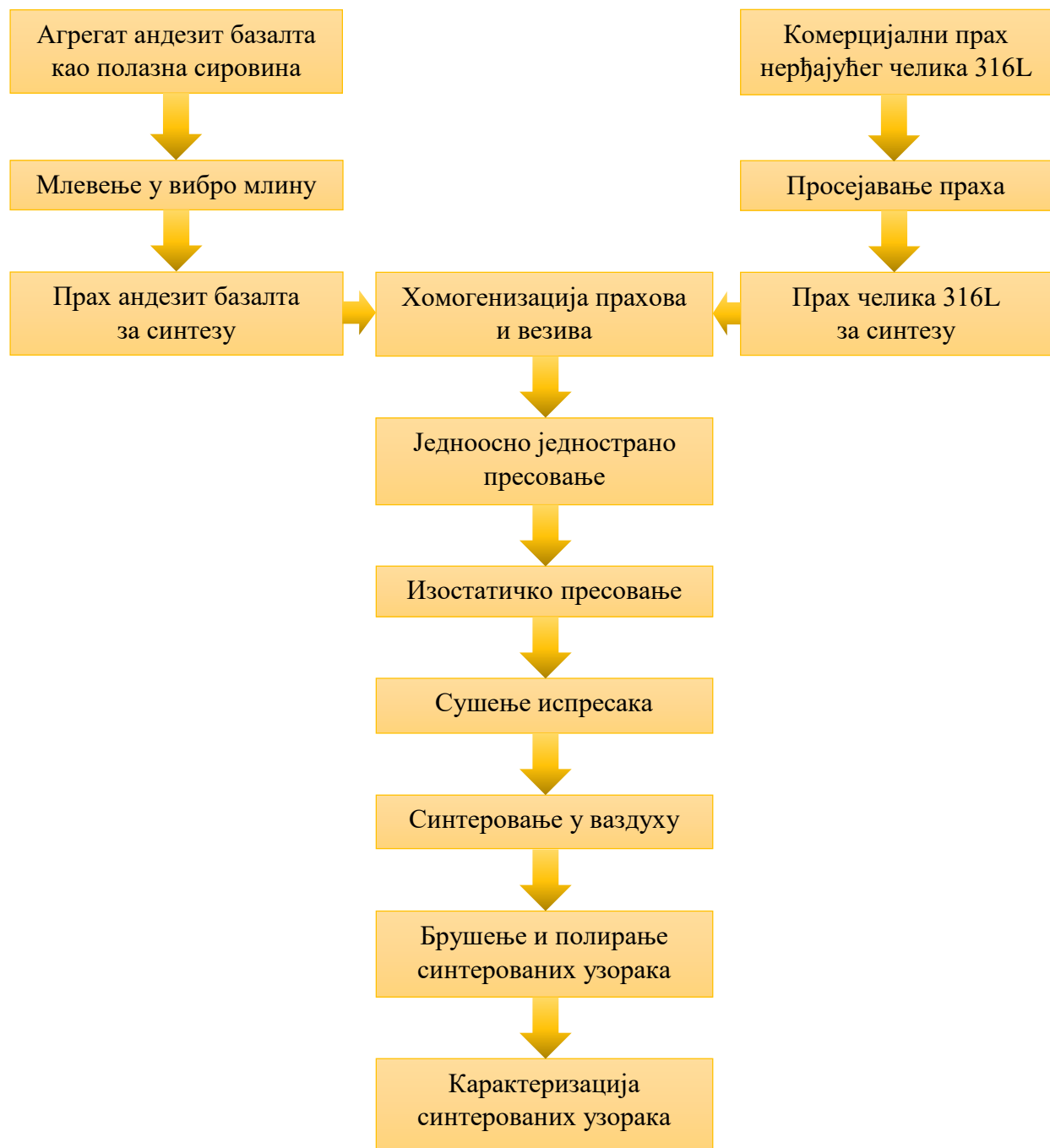
- материјали који су по саставу стакло-керамика (1),
- материјали који су по саставу стакло-керамика са додатком различитог садржаја металног праха (2) и
- материјали чија је основа синтеровани метални прах са додатком базалта у виду стакласте, аморфне фазе (3).

У првом случају циљ истраживања је био дефинисање оптималних параметара металургије праха за добијање јефтине високо густе стакло-керамике од базалтног агрегата са унапређеним физичко-механичким својствима и процена његове потенцијалне индустријске примене као еколошки прихватљивог материјала. На слици 25 је приказан експериментални ток синтезе за добијање високо густе стакло-керамике.



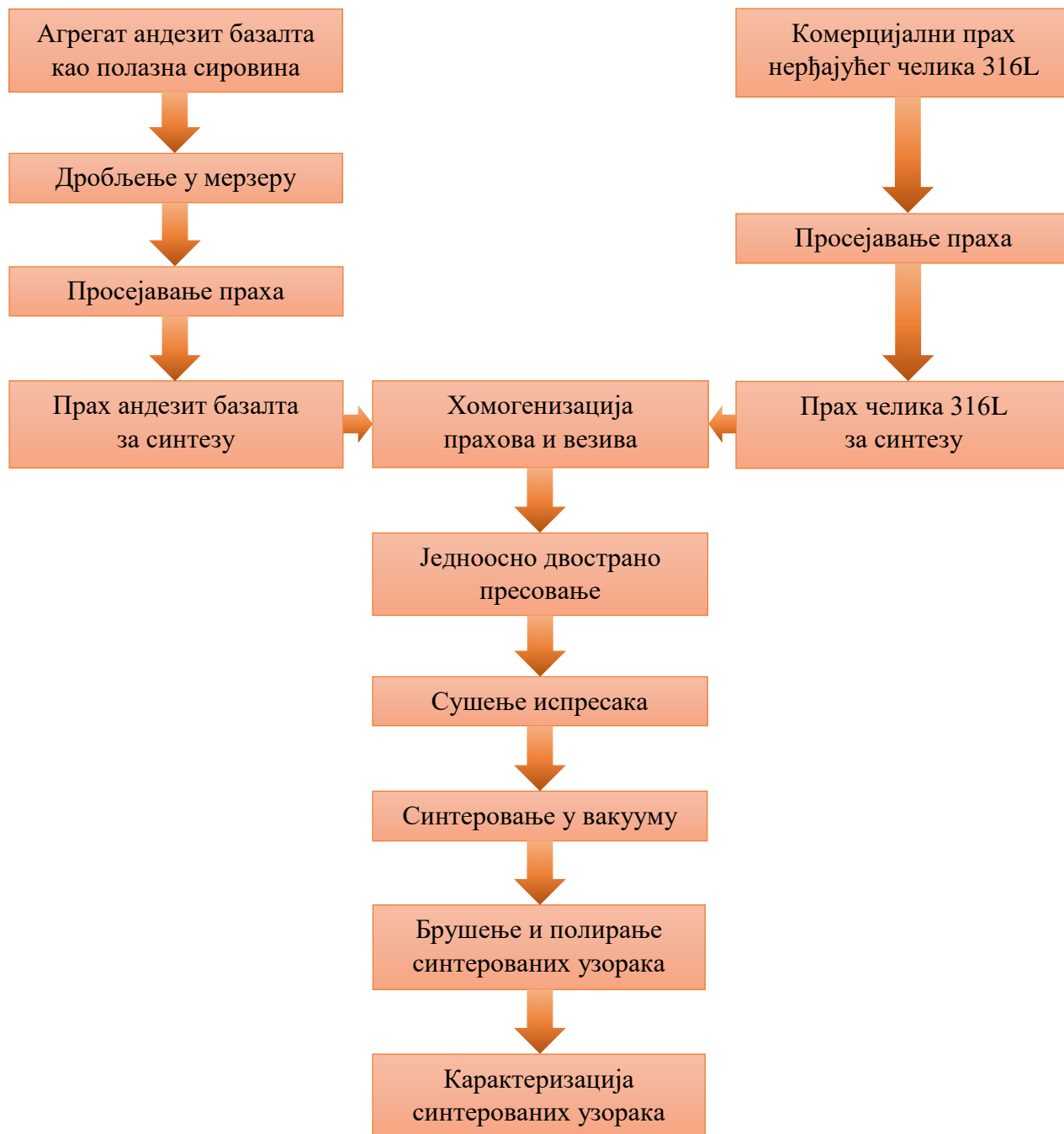
**Слика 25.** Шематски ток синтезе стакло-керамичких материјала

У другом случају примарни циљ је био оптимизација параметара технолошког процеса за синтетисање композитних материјала на бази стакло-керамика-метал са стакло-керамичком матрицом од базалта и нерђајућег челика као ојачавача како би се повећала жилавост лома у односу на високо густу стакло-керамику добијену синтеровањем базалта. На слици 26 је приказан експериментални ток синтезе за добијање композитних материјала на бази стакло-керамика-метал.



**Слика 26.** Шематски ток синтезе композитних материјала на бази стакло-керамика-метал

У трећем случају као матрица коришћен је метални прах нерђајућег челика 316L уз додатак ојачавача од андезит базалта. Циљ експеримента је била оптимизација садржаја андезит базалта као ојачавача у металној матрици од нерђајућег челика 316L како би се добили композитни материјали високе густине услед синтеровања у присуству течне фазе и на тај начин побољшала механичка својства материјала попут тврдоће и жилавости лома. На слици 27 је приказан експериментални ток синтезе за добијање композитних материјала на бази метал-стакло.



Слика 27. Шематски ток синтезе композитних материјала на бази метал-стакло

## 3.2. Методе карактеризације

У табели 2 је приказан преглед коришћених полазних материјала, добијених материјала након синтеровања као и методе за њихову карактеризацију у докторској дисертацији.

**Табела 2.** Полазни и синтеровани материјали као и методе за њихову карактеризацију

Методе карактеризације	Материјали							
	Полазни материјал		Прах андезит базалта после млевења или дробљења			Материјали после синтеровања (20 материјала)		
	Агрегат андезит базалта	Прах челика 316L	Прах 1 млевен 30 min	Прах 2 млевен 60 min	Прах 3 дробљен и просејан	стакло-керамика (СК) Прах 1	стакло-керамика-метал (СКМ) Прах 2 + Прах 316L	метал-стакло (МС) Прах 316L + Прах 3
Број узорака	1	1	1	1	1	9	7	4
Начин пресовања	-	-	-	-	-	једнострано и изостатичко	једнострано и изостатичко	двострано
LD	-	-	x	x	-	-	-	-
Ситовна анализа	-	x	-	-	x	-	-	-
OM	x	x	-	-	-	x	x	x
SEM	-	x	x	x	x	x	x	x
EDS	x	-	x	-	-	-	-	-
XRD	-	x	-	-	-	x	x	x
Одређивање густине	-	-	-	-	-	x <sup>1</sup>	x <sup>1</sup>	-
Димензиона контрола <sup>3</sup>	x	-	-	-	-	x	x	-
Губитак масе <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	x	x	-
Макротврдоћа	x	-	-	-	-	x	x	x
Микротврдоћа	-	-	-	-	-	-	x	x
Жилавост лома	-	-	-	-	-	x	x	-
ICP-OES	x	-	-	-	-	-	x	-

1 – Архимедова метода; 2 – Пикнометарска метода; 3 – након синтеровања, после корозије

### 3.2.1. Мерење расподеле величине честица методом дифракције ласерске светлости

Ласерска дифрактометрија (*eng. Laser Diffraction* - LD) базира се на томе да је просторни распоред дифрактоване светлости у функцији величине честица анализираног узорка [262]. Метода анализе дифракције ласерске светлости на честицама је због једноставности, прецизности и брзине анализе примарна метода за испитивање расподеле величина у дисперзним системима. Код мерења ласерске дифрактометрије, честице морају бити дисперговане у неком флуиду: гасу (најчешће ваздух) или течности (вода, алкохол, итд.). Припрема узорка је веома важан процес, јер уколико се честице међусобно слењују, плутају по површини дисперзионе течности и растварају, резултат ће бити нетачан. Уколико се узорак складишти и користи у сувом стању онда је погодно вршити његову анализу у таквом стању. Пречници честица  $D(v,0.1)$ ,  $D(v,0.5)$  и  $D(v,0.9)$  су стандардни подаци који се приказују као резултат мерења ласерске дифракције. Ознака  $D(v,0.5)$  означава средњи масени пречник запреминске расподеле ( $v$ ), изражава се у микрометрима и значи да је 50% узорка мање од те вредности, док  $D(v,0.1)$  и  $D(v,0.9)$  указују да је 10% односно 90% узорка мање од те вредности, респективно [90]. Ове ознаке се скраћено обележавају са  $d(0.1)$ ,  $d(0.5)$  и  $d(0.9)$ .

Мерење расподеле величине честица андезит базалтног праха након 30 и 60 min млевења извршено је методом дифракције ласерске светлости (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK) у сувом стању с обзиром да се прах складишти и користи у сувом стању.

### 3.2.2. Ситовна анализа

Величина честица праха одређује се преко њених димензија при чему се често користи метода ситовне анализе. Ситовна анализа тј. просејавање је једноставна метода за брзо одређивање величине честица праха и обично се користи када су честице праха веће од 38  $\mu\text{m}$  [5]. Процес просејавања се врши тако што се сита слажу по редоследу тако да се сито са најмањим отвором поставља на посуду за сакупљање праха, а на њега се постављају сита са већим отвором у зависности од жељене величине честица.

За просејавање комерцијалног праха нерђајућег челика 316L и андезит базалтног праха након дробљења у мерзеру (*eng. Impact Mortar and Pestle set*) коришћена је ситовна анализа. На слици 28 је приказан мерзер и чекић који су коришћени за дробљење агрегата андезит базалта. Честице праха, пречника од 45 до 90  $\mu\text{m}$  које су коришћене за синтезу материјала, добијене су ситовном анализом, односно сувим просејавањем уз примену лабораторијског вибрационог уређаја (*Fritsch Analysette 03.502, Fritsch, Germany*) са стандардним ситима пречника 200 mm и отвором сита 45 и 90  $\mu\text{m}$  (*Fritsch, Germany*).



Слика 28. Мерзер и чекић за дробљење агрегата андезит базалта пре ситовне анализе

### 3.2.3. Микроструктурна карактеризација

Основно својство оптичке микроскопије (*eng. Optical Microscopy – OM*) је примена видљивог дела оптичког зрачења за посматрање при чему нема могућност дубинског посматрања. Максимално повећање које се постиже оптичком микроскопијом је око 1.000x док уз дигиталну подршку постижу се увећања и до 2.000x. Значајан напредак у погледу увећања је постигнут када је светлосни зрак замењен снопом електрона. Електронски микроскоп уместо видљиве светлости и оптичких сочива за добијање увеличане слике узорка користи снап електрона који се фокусира и усмерава уз помоћ електромагнетног поља при чему се постижу увећања до 100.000x. Скенирајућа електронска микроскопија (*eng. Scanning Electron Microscopy - SEM*) је техника код које се скенира површина узорка, а слика добија облик детекцијом секундарних и повратних електрона који се емитују са спољашње површине посматраног узорка што даје утисак дубине. Поред секундарних и повратних електрона и емитовани x зраци имају важну улогу, јер имају специфичну таласну дужину и енергију која одговара одређеном хемијском елементу и на тај начин се одређује састав материјала применом технике енергетско дисперзивне спектроскопије (*eng. Energy Dispersive Spectroscopy - EDS*). Како би се спречило расипање електрона и јонизација ваздуха, у кућишту микроскопа где је смештен узорак се формира висок степен вакуума [203].

У циљу испитивања микроструктурних карактеристика и механичких својстава материјала, тврдоће и жилавости лома, синтеровани узорци СК, композитни материјали СКМ и МС су металографски припремљени стандардном методом која се састоји од мокрог брушење силицијум-карбидним (SiC) брусним папиром, гранулације P1000, а након тога полирањем са дијамантском пастом гранулације 1  $\mu\text{m}$  на лабораторијском уређају за брушење и полирање (Beta Grinder/Polisher, Buehler, United States).

Микроструктура синтерованих узорака је посматрана оптичким светлосним микроскопом (ОМ - Zeiss Axioplan LM, Zeiss, Germany). Морфолошка карактеризација андезит базалтног и 316L праха, као и синтерованих узорака СК и композита СКМ и МС извршено је коришћењем скенирајућег електронског микроскопа (SEM - Tescan VEGA TS 5130 MM, Tescan, Czech Republic и Tescan MIRA 3, Tescan, Czech Republic).

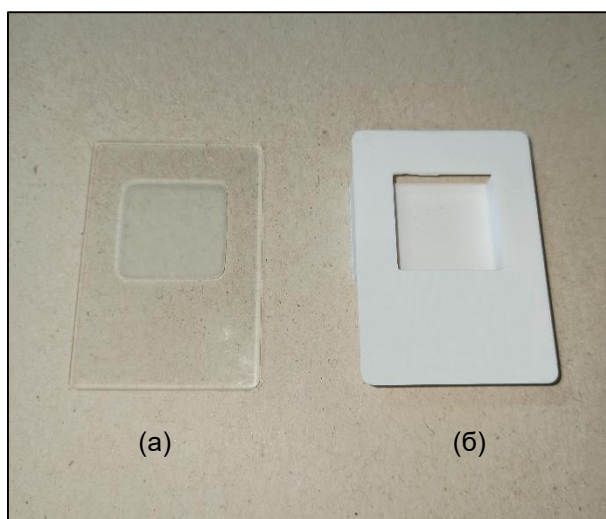
Хемијски састав агрегата андезит базалта одређен је применом енергетско дисперзивне спектрометријске анализе (Oxford INCA 350, Oxford Instruments, UK) уз употребу скенирајућег електронског микроскопа (JSM-6610LV, JEOL, Japan).

### 3.2.4. Рендгеноструктурна анализа

Рендгенска дифрактометрија (*eng. X-Ray Diffraction - XRD*) представља једноставну, тачну, брзу па самим тим и ефикасну методу за идентификацију фазног састава материјала при чему узорак након испитивања остаје сачуван за даљу анализу што указује да је ова метода и недеструктивна. Применом ове методе могу се добити подаци о фазном саставу, структури и микронапрезањима материјала. Овом методом могу се анализирати узорци у облику праха, чврсти узорци и танки филмови од нанометарских до микрометарских величина зрна. Такође, методом рендгенске дифрактометрије могу се анализирати различити материјали попут минерала, стена, метала, легура, керамике, полимера, угљеничних материјала као и композита [263], [264]. Сваки дифрактограм се састоји од низа рефлексија (максимума различитог положаја) приказаних на апсциси и интензитета приказаних на ординати. Положај рефлексија одређен је дифракционим углом  $2\theta$ , $^\circ$  и зависи од таласне дужине употребљеног рендгенског зрачења  $\lambda$ .

Фазна анализа праха и синтерованих узорака спроведена је коришћењем методе рендгенске дифракције (Ultima IV, Rigaku, Japan), са филтрираним  $\text{CuK}\alpha_1$  зрачењем ( $\lambda = 0,154178 \text{ nm}$ ). За млевени прах андезит базалта и синтероване узорке СК подаци о дифракцији рендгенских зрака прикупљени су у опсегу  $5\text{-}70^\circ 2\theta$ , са кораком  $0,02^\circ$  и брзином скенирања  $5^\circ/\text{min}$ . За прах нерђајућег челика 316L и композитне материјале СКМ и МС подаци о дифракцији рендгенских зрака прикупљени су у опсегу  $5\text{-}80^\circ 2\theta$ , са кораком  $0,02^\circ$  и брзином скенирања  $5^\circ/\text{min}$ . За идентификацију фаза и анализу података коришћен је софтвер (PDXL2 v2.0.3.0) са референцом дифракција доступних у Међународном центру за податке о дифракцији (*eng. The International Centre for Diffraction Data - ICDD*).

Димензије стандардног носача узорка за снимање праха на уређају Ultima IV су  $50 \times 35 \times 1,6 \text{ mm}$ , док су димензије постоља за прах  $20 \times 20 \times 0,5 \text{ mm}$ , што означава дужину, ширину и висину, респективно. Стандардни стаклени носач узорка приказан је на слици 29а. За потребе докторске дисертације наменски је конструисан и одштампан уз примену 3Д штампача (Ender-5, Creality, China) носач за снимање чврстих узорака у облику пастиле за уређај Ultima IV, чије су димензије  $50 \times 35 \times 8 \text{ mm}$ , док су димензије постоља за чврсте узорке  $20 \times 20 \times 6 \text{ mm}$ , слика 29б. Штампаче на 3Д штампачу извршено је полимерним материјалом (*eng. Polyethylene Terephthalate Glycol - PETG*, Devil Design, Poland).



Слика 29. Носач за XRD узорке у облику: (а) праха, (б) пастиле

### 3.2.5. Мерење густине, димензија и масе синтерованих узорака

На узорцима СК одређена је релативна густина у % према изразу (12):

$$\text{Релативна густина } (\%TD) = \frac{\rho_m}{TD} \quad (12)$$

где су:  $\rho_m$  – измерена густина и  $TD$  – теоријска густина у  $\text{g/cm}^3$ .

Густина синтерованих узорака је мерена Архимедовом методом. Израз (13) је коришћен за израчунавање густине:

$$\rho_m = \frac{0,997 \cdot G_{dry}}{G_{dry} - (G_{imm} - G_{wire})} \quad (13)$$

где су:  $G_{dry}$  - тежина сувог узорка,  $G_{imm}$  - узорак уроњен у воду и  $G_{wire}$  - жица уроњена у воду, где је за густину воде усвојена вредност од  $0,997 \text{ g/cm}^3$  на температури  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [143].

Вредности теоријске густине материјала не могу се са сигурношћу узети као вредности које одговарају и честицама праха тог материјала. Прахови често у порам садрже релативно висок проценат гасова који смањују вредност теоријске густине што се нарочито односи на прахове добијене гасном и воденом атомизацијом. Из тог разлога се густина честица прахова често одређује уз помоћ пикнометра и назива се пикнометарска густина праха [5]. Пикнометарске густине ( $PD$ ), андезит базалтног праха добијеног након млевења и просејаног 316L праха, измерене су уз помоћ пикнометра, дестиловане воде и аналитичке ваге (KERN ADB 100-4, KERN, Germany). За мерење релативне густине синтерованих узорака композитних материјала СКМ коришћена је Архимедова метода уз примену аналитичке ваге (PL-210, EU instruments, EU) са прецизношћу  $0,0001 \text{ g}$ .



Димензиона контрола синтерованих узорака СК и композитних материјала СКМ мерени су пре и после синтеровања како би се израчунало скупљање узорака, као и након испитивања постојаности синтерованих узорака у корозионој средини воде и раствора киселе кише. Димензиона контрола је извршена уз помоћ дигиталног кљунастог помичног мерила (Digital Caliper 150 mm, Kern, Germany) са прецизношћу 0,01 mm.

Маса узорака СК и композитних материјала СКМ мерена је пре и после синтеровања да би се израчунао губитак масе, као и након испитивања постојаности синтерованих узорака у корозионој средини. Губитак масе је мерен на аналитичкој ваги (PL-210, EUinstruments, EU) са прецизношћу 0,0001 g.

### 3.2.6. Мерење тврдоће

Опште је познато да густина има значајан утицај на тврдоћу материјала и да свако повећање густине доводи до повећања тврдоће. Макротврдоћа синтерованих узорака СК и композитних материјала СКМ и МС мерени су применом Викерсове методе [265] (Buehler Identamet 1114, Buehler, Germany), са примењеним оптерећењем од 3 kgf (29,421 N). Мерење тврдоће по Викерсовој методи је спроведено на сваком узорку на 5 мерних места. Вредности тврдоће су изражене преко просечне вредности у GPa са стандардном девијацијом.

Одређивање макротврдоће полазног андезит базалтног агрегата спроведено је на 5 мерних места са оптерећењем од 1 kgf (9,807 N) на истом уређају који је коришћен за синтероване материјале. Пре испитивања тврдоће, агрегат је металографски припремљен као и синтеровани материјали.

Микротврдоћа је мерена Викерсовом методом (Model Micromet 5101, Buehler, Germany) у стакло-керамичкој матрици композитног материјала СКМ и то у средишту матрице и зони око честица 316L. Мерења микротврдоће су спроведена на 5 мерних места на узорку композитног материјала са садржајем 20% 316L. Примењено је оптерећење од 100 gf (980,67 mN). Такође, микротврдоћа је мерена на 5 мерних места код композитних материјала МС са садржајем од 20% андезит базалта, у матрици и ојачавачу, са оптерећењем од 50 gf (490,3 mN).

### 3.2.7. Одређивање жилавости лома

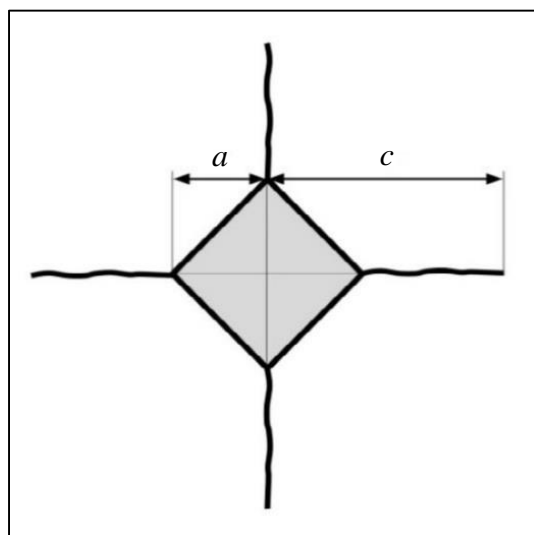
Поред мерења тврдоће, Викерсова метода се може користити и за мерење жилавости лома керамичких материјала, механичко својство које је веома важно за конструкциону керамику и њену примену. Жилавост лома се дефинише као енергија потребна за стварање површинске прслине [266]. Другим речима, жилавост лома одређује отпорност материјала на пропагирање, тј. раст, прслина. Ово је веома погодна техника за одређивање жилавости лома материјала различитог састава, микроструктуре или густине, а посебно је погодна за узорке веће густине [186].

За мерење жилавости лома коришћен је исти Викерсов утискивач који је коришћен за мерење макротврдоће, а примењено је оптерећење од 3 kgf (29,421 N) како би се развиле прслине задовољавајуће дужине. Жилавост лома се одређује мерењем дужине прслине настале утискивањем правилне четворостране пирамиде утискивача на полирану површину узорка. *Half-penny* модел [166], [267], [268] је коришћен за израчунавање жилавости лома, према једначини (14):

$$K_{Ic} = 0,0752 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (14)$$

где је:  $K_{Ic}$  - жилавост лома у  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,  $P$  - оптерећење у N,  $c$  - дужина прслине од центра Викерсовог отиска до врха прслине у m. Ако је  $a$  - половина дијагонале Викерсовог отиска у m и уколико је испуњен услов  $c/a \geq 2$ , онда се жилавост лома одређује применом *Half-penny* модела. *Half-penny* модел је погодан за крте материјале попут СК и СКМ.

Уколико је однос  $c/a < 2$ , онда се жилавост лома рачуна према *Palmqvist* моделу [171], [172]. Општа претпоставка је да прслине у кртим материјалима, које карактерише релативно ниска жилавост лома испуњавају услов *Half-penny* модела, а да прслине настале у материјалима са релативно високом жилавошћу лома испуњавају услов *Palmqvist* модела [269]. На слици 30 је шематски приказан Викерсов отисак на којем је означена половина дијагонале отиска  $a$  и дужина прслине  $c$ , који представљају улазне податке за прорачун жилавости лома кртих материјала.



**Слика 30.** Шематски приказ Викерсовог отиска са половином дијагонале Викерсовог отиска  $a$  и дужином прслине  $c$  [270]

Све експериментално одређене вредности жилавости лома исказане су у виду просечне вредности у  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  са стандардном девијацијом.

### 3.2.8. Експериментална поставка за испитивање постојаности материјала у кључалој води

Експериментално испитивање постојаности синтерованих узорака у кључалој води спроведено је на узорцима СК, као и узорцима СКМ са садржајем од 5, 10, 15 и 20% ојачавача 316L, добијених синтеровањем у ваздуху на температури  $1060\text{ }^\circ\text{C}/60\text{ min}$ .

Експеримент је изведен у лабораторијским условима у стакленим чашама запремине 50 ml на електричном решоу (SP-1445-O, Sapir, China). Стаклене чаше од 50 ml се пуне дестилованом водом, а потом се дестилована вода загрева до тачке кључања на собној температури и атмосферском притиску. Сваки узорак се налазио у засебној чаши како би се избегло оштећење узорака током испитивања сударањем. Испитан је по један узорак од сваког материјала, укупно 5

узорака, на којима је одређен губитак масе и димензиона контрола. Узорци су излагани кључалој води у трајању од 5h, а испитивање масе и димензија је вршено после сваког сата. Након сваког циклуса испитивања, у трајању од 1h у кључалој води, узорци су пребачени на филтер, затим испрани дестилованом водом, а потом осушени у сушници (SU-50, Elektron, Serbia) на температури 105 °C у временском периоду од 18h. Осушени узорци су мерени на аналитичкој ваги да би се утврдио губитак масе. Такође, визуелно је праћена боја узорака и димензије (пречник и висина) мерењем дигиталним кљунастим помичним мерилом.

### **3.2.9. Експериментална поставка за испитивање постојаности материјала у киселој киши**

У експерименту су симулирани услови контакта материјала чија је основа андезит базалт са течношћу ниске рН вредности какве се могу добити у животној и/или радној средини као последица загађености ваздуха издувним гасовима из различитих извора или у радним условима у којима се тај материјал користи, односно током излагања киселим кишама.

Испитивање је изведено у лабораторијским условима на собној температури при атмосферском притиску. Направљен је вештачки симулиран раствор киселе кише са дестилованом водом (H<sub>2</sub>O), сумпорном киселином (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и азотном киселином (HNO<sub>3</sub>), а моларни однос H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> је 9:1 [232]. Помоћу пехаметра (HI 2211, Hanna Instruments, Romania) измерена је рН вредност направљеног раствора која је износила рН 3,13 ± 0,01.

Испитано је 6 узорака у симулираном раствору:

- агрегат андезит базалта,
- синтерована СК (1060 °C/60 min) и
- синтеровани композитни материјали СКМ са садржајем од 5, 10, 15 и 20% челика 316L.

Како би се оптимизовао број испитаних узорака и трајање експеримента, осмишљена је следећа процедура извођења експеримента. Сваки узорак је постављен у засебну пластичну боцу са широким грлом и навојним затварачем, максималне запремине 100 ml. У сваку пластичну боцу са узорком је додато 70 ml раствора. Узорковање 10 ml раствора за анализу је вршено уз помоћ пипете (Manual Pipette 1-10 ml, Lab Logistics Group, Germany) након 7, 14, 21, 28, 35, 70 и 105 дана. Обзиром да се на овакав начин запремина раствора сукцесивно смањује упоредиве концентрације метала се добијају корекцијом измерених вредности за одговарајуће факторе смањења запремине. Коришћена је пасивна метода експеримента, односно узорци су били константно потопљени у раствору без сушења и мешања. После 105 дана проведених у раствору, узорци су уз помоћ филтер папира и дестиловане воде испрани, а потом осушени у сушници (SU-50, Elektron, Serbia) на температури 45 °C током 24h, након чега је извршена њихова карактеризација.

Димензије синтерованих узорака СК и СКМ, пречник и висина, мерени су уз помоћ дигиталног кљунастог помичног мерила пре почетка експеримента и након 105 дана у раствору. Такође, мерена је и маса узорака на аналитичкој ваги пре експеримента и након 105 дана. Концентрације јона метала (Fe, Mn, Ni, Cr) у раствору, након 7, 14, 21, 28, 35, 70 и 105 дана, одређене су техником оптичке емисионе спектрометрије са индуктивно спрегнутом плазмом (ICP-OES).

На основу промене масе узорка може се одредити дубина пенетрације услед дејства корозије према једначини (15) [209]:

$$P = \frac{M}{\rho A t} \quad (15)$$

где је:  $P$  – дубина пенетрације,  $M$  – промена масе,  $\rho$  – густина узорка,  $A$  – површина изложена корозији,  $t$  – временски период корозионог дејства.

Одређивање брзине корозије на основу промене масе узорка представљено је брзином пенетрације корозије (*eng. Corrosion Penetration Rate - CPR*) према једначини (16) [271]:

$$CPR = \frac{K W}{A D T} \quad (16)$$

где је:  $CPR$  - брзина пенетрације корозије или смањење дебљине материјала по јединици времена изражена у mm/god,  $W$  – промена масе током корозионог дејства изражена у mg,  $K$  – константа ( $K = 87,6$ ),  $D$  - густина узорка изражена у g/cm<sup>3</sup>,  $T$  – време корозионог дејства изражено у h,  $A$  – површина узорка изложена утицају корозије изражена у cm<sup>2</sup>. Када је вредност  $CPR$  мања од 0,5 mm/god. брзина корозије је прихватљива [271].

### 3.2.10. Оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом

Концентрације метала (Fe, Mn, Ni, Cr) у раствору киселе кише, одређене су техником оптичке емисионе спектрометрије са индуковано спрегнутом плазмом (*eng. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy - ICP-OES* [272]) (iCAP 7000 Series, Thermo Scientific, United Kingdom). За калибрацију ICP-OES инструмента је употребљен стандардни раствор (ICP multi-element standard solution VIII 24 components, CPAchem, Bulgaria).

Узорци се излажу дејству плазме при проласку кроз индуковану спрегнуту плазму (*eng. Inductively Coupled Plasma - ICP*) на температури од 6.000 до 10.000 K, док је време продуката разградње узорка у зони посматрања 2 ms [273]. Побуђени узорци у плазми аргона емитују зрачења карактеристичних таласних дужина. Квалитативна и квантитативна хемијска анализа се формира на основу емитованог зрачења и његовог интензитета. Узорак мора бити у течном стању, јер се уноси у уређај аспирацијом, при чему се пратећи елементи могу симултано одредити, што представља највећу предност ове методе, поред мале потребне количине узорка за анализу. Додатне предности ICP-OES су једноставан систем за убризгавање течних узорака, способност квалитативне и симултане мултиелементарне анализе, висока осетљивост, низак лимит детекције као и мале хемијске интерференције због чега је ова техника нашла широку примену за одређивање елемената у траговима [274].

Резултати испитивања су представљени и анализирани преко Вејбулове расподеле. Вејбулова расподела има широку примену како у инжењерству тако и у науци о материјалима [275]–[277]. Усклађеност Вејбулове расподеле са експерименталним подацима може се представити помоћу одговарајућег графика емпиријске кумулативне функције расподеле  $F(x)$  према једначини (17) [278]:

$$F(x) = 1 - e^{-(x/\alpha)^\beta} \quad (17)$$

где је:  $\alpha$  - параметар размере,  $\beta$  - параметар облика и  $x$  - време када су измерене концентрације у растворима. Максимална вредност функција  $F(x)$  може бити 1 што значи да је сва количина одређеног елемента из чврстог узорка прешла у раствор. Зато је потребно знати и почетне количине елемената у узорцима. Параметар  $\beta$  дефинише облик функције расподеле (eng. *Shape Parameter*) и његове вредности могу бити  $\beta < 1$ ,  $\beta = 1$  и  $\beta > 1$ . За случај  $\beta > 1$ , брзина отпуштања јона метала није константна већ се мења током времена. У почетку се повећава, а касније, што дефинише параметар размере  $\alpha$  (eng. *Spread Parameter*), се смањује.

Једначина (17) се линеаризује логаритмовањем у два корака:

$$-\ln(1 - F(x)) = (x/\alpha)^\beta \quad (18)$$

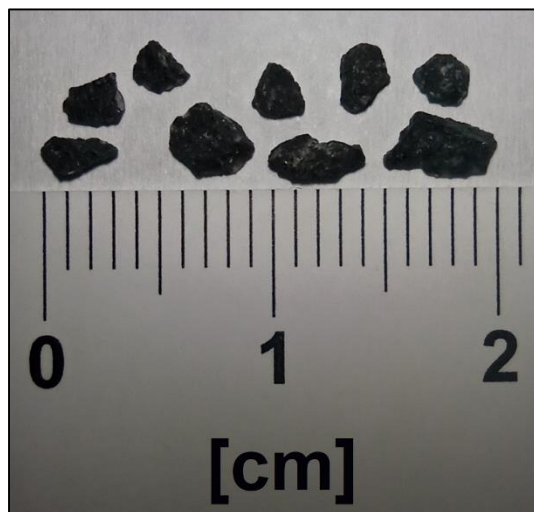
$$\ln(-\ln(1 - F(x))) = \beta \ln x - \beta \ln \alpha \quad (19)$$

тако да график функције  $\ln(-\ln(1 - F(x))) = f(\ln x)$  представља праву линију са нагибом  $\beta$  и одсечком  $\beta \ln \alpha$ . Параметар размере  $\alpha$  се израчунава као  $\alpha = e^{\frac{\beta \ln \alpha}{\beta}}$ .

### 3.3. Карактеризација полазних материјала

#### 3.3.1. Андезит базалт

Као полазни материјал за све три групе материјала (СК, СКМ и МС) коришћен је дробљени базалтни агрегат, величине од 2 до 5 mm, са локалитета „Доње Јариње“, Србија [267]. Базалт са овог локалитета је црне боје, а класификован је као андезит базалт [4], [36]. Измерена вредност макротврдоће андезит базалтног агрегата износи  $6,00 \pm 0,06$  GPa. На слици 31 је приказан агрегат андезит базалта са локалитета „Доње Јариње“.



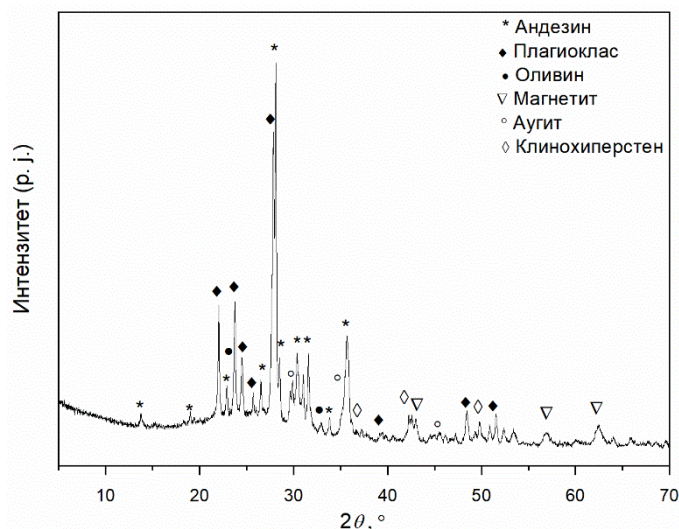
Слика 31. Макро изглед агрегата андезит базалта

Састав стена се обично изражава преко оксида изражених у тежинским процентима [279] (% у даљем тексту). Хемијски састав агрегата андезит базалта коришћеног у овом истраживању анализиран је применом семиквантитативне EDS анализе. Извршено је пет анализа андезит базалта, а добијени резултати су приказани у табели 3. Добијени резултати указују да је утврђени хемијски састав карактеристичан за андезит базалт, односно садржај силицијум диоксида и алуминијум оксида као доминантних једињења у саставу стене износи око 77% [267].

**Табела 3.** Хемијски састав андезит базалта са локалитета „Доње Јариње” [267]

Једињења	Хемијски састав, теж.%				
	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	58,21	57,76	59,98	58,97	58,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,97	19,96	18,34	19,27	18,19
FeO	6,66	5,54	7,36	6,19	7,08
CaO	5,63	7,14	6,91	6,45	7,68
Na <sub>2</sub> O	3,94	3,40	2,68	2,47	2,25
MgO	2,86	3,32	1,50	3,57	3,51
K <sub>2</sub> O	2,79	2,24	2,61	2,19	2,18
TiO <sub>2</sub>	0,95	0,65	0,62	0,87	0,89
Укупно	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Фазна анализа полазног андезит базалтног праха извршена је рендгенском дифракционом анализом (XRD) како би се утврдио главни минералoшки састав магматске стене. Добијени минералoшки састав базалта приказан је на слици 32. На основу XRD анализе, андезин, као интермедијарни члан минералне серије плагиокласа ((Na,Ca)Al(Si,Al)Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), идентификован је као доминантни минерал андезит базалтне стене коришћене у овом истраживању. Такође, идентификован је и лабрадорит ((Ca,Na)Al(Al,Si)Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), као још један минерал из серије плагиокласа који је богатији калцијумом (Ca) од андезина. Идентификоване су и мале количине других минерала, као што су оливин ((Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) и магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), као и уобичајени минерали пироксена који формирају стене, као што је аугит ((Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) и клинохиперстен ((Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>) [267]. На основу рендгенског дифрактограма приказаног на слици 32 у интервалу од 18 до 32° 2θ базна линија је подигнута што указује на присуство стакласте фазе у полазном андезит базалтном праху.



**Слика 32.** Рендгенски дифрактограм андезит базалтног праха након сувог млевења

Смањење садржаја оливина и повећање садржаја плагиокласа, односно смањење садржаја бојених минерала утичу да базалти прелазе ка андезитима, при чему се ове стене називају андезит базалти. Примена базалта и андезит базалта зависи од њиховог хемијског састава и структуре, при чему садржај стакла и оливина у основној маси смањује квалитет ових стена као грађевинског материјала, док са повећањем садржаја аугита његова примена постаје значајнија. Андезит базалта има много више у поређењу са базалтом у Србији [280].

### 3.3.2. Нерђајући челик 316L

У овом истраживању, као ојачавач у композитним материјалима СКМ, коришћен је аустенитни нерђајући челик у облику праха [268].

Челик 316L спада у групу стабилованих нерђајућих челика са ниским садржајем угљеника (до 0,03%) што га чини отпорним на сензитизацију током процеса загревања и хлађења. Низак садржај угљеника чини прах нерђајућег челика меким и дуктилним, што му омогућава лакше деформисање током пресовања [6]. У табели 4 приказан је хемијски састав челика класе Surfit™ 316L.

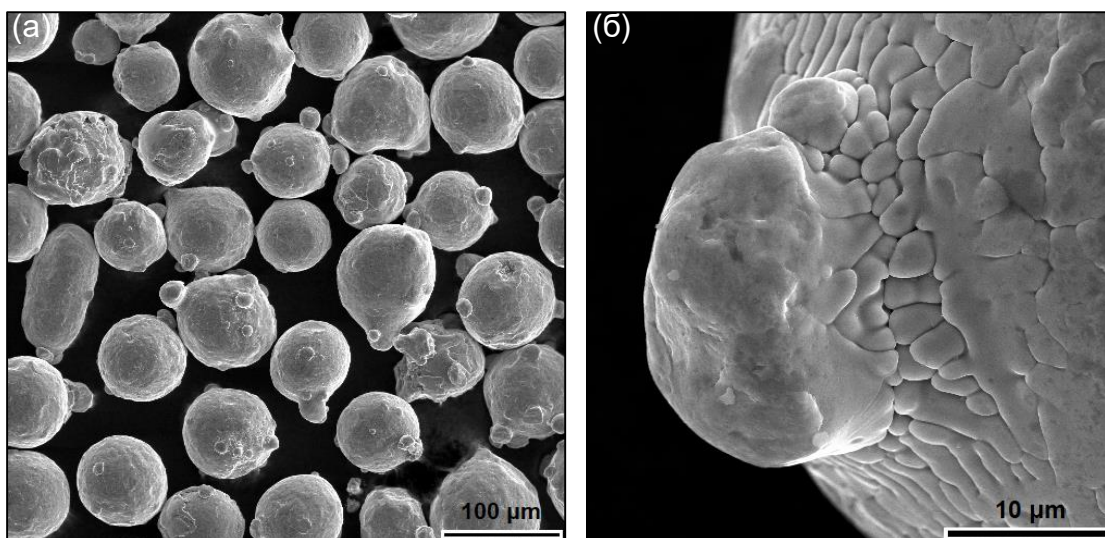
**Табела 4.** Хемијски састав аустенитног нерђајућег челика Surfit™ 316L (%) [281]

Челик	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Fe
316L	16,0 – 18,0	10,0 – 14,0	2,0 – 3,0	1,0 – 2,0	до 1,0	до 0,03	остатак

Просејавањем полазног праха чија је величина честица доминантно између 53-150  $\mu\text{m}$  (95,8%, а од тога 1,2% са пречником < 53  $\mu\text{m}$ ), ситовном анализом, односно сувим просејавањем праха 316L уз примену лабораторијског вибрационог уређаја, су издвојене честице величине од 45 до 90  $\mu\text{m}$  које су коришћене за добијање композита. Према хемијском саставу и физичким својствима прах аустенитног нерђајућег челика одговара комерцијалном челику класе Surfit™ 316L (Höganäs, Belgium) [281].

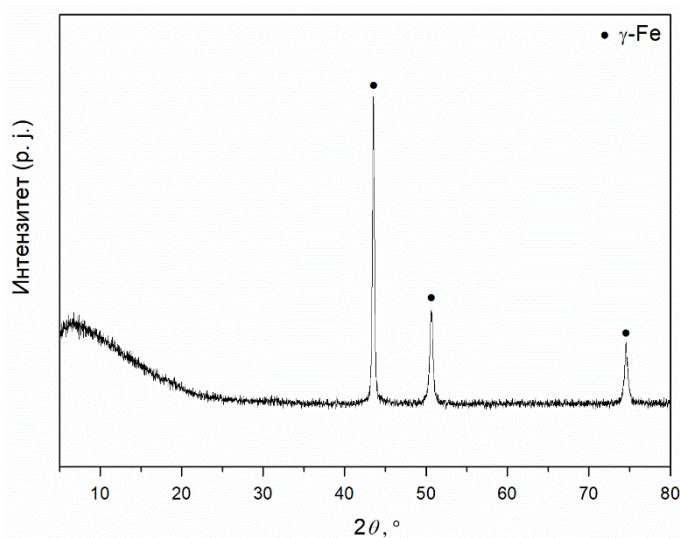
Након просејавања праха челика класе Surfit™ 316L, извршено је мерење густине пикнометарском методом чија вредност је износила 7,93  $\text{g/cm}^3$ . Добијена вредност је у сагласности са доступним подацима из литературе за исту класу челика [268], [282].

На слици 33а су приказане честице праха челика класе Surfit™ 316L које имају претежно сферни облик, а које су добијене процесом гасне атомизације [281]. На површини честица праха су присутни сателити који се формирају током хлађења капљица у процесу атомизације. На слици 33б је приказан сателит формиран на површини честице праха димензије око 10  $\mu\text{m}$ . У наставку текста аустенитни нерђајући челик класе Surfit™ 316L ће бити означен као 316L.



**Слика 33.** SEM микрофотографија аустенитног нерђајућег челика 316L: (а) честице праха, (б) сателит на површини честице праха

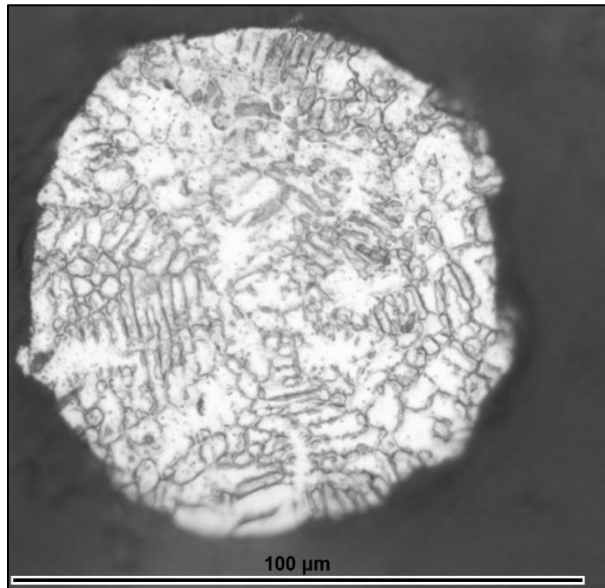
На слици 34 приказан је рендгенски дифрактограм полазног праха челика 316L. На дифрактограму се уочавају три рефлексације са кристалографских равни (111), (200) и (220), при угловима око 43, 52 и 75°  $2\theta$ , респективно, које одговарају фази аустенита ( $\gamma$ -Fe), који се и очекује у структури челика 316L [283], [284].



**Слика 34.** Рендгенски дифрактограм праха 316L

За формирање металне матрице у композитним материјалима МС коришћен је прах челика 316L. За потребе експеримента прах је просејан на величину честица 45 до 90 µm применом ситовне анализе, односно сувим просејавањем уз примену лабораторијског вибрационог уређаја. На слици 35 је приказан попречни пресек нагрижене честице праха 316L. Као нагрizaјуће средство за анализу микроструктуре праха 316L коришћена је царска вода, смеша азотне киселине ( $\text{HNO}_3$ ) и хлороводоничне киселине ( $\text{HCl}$ ) у односу 1:3 у временском периоду до 60 s [285]. Са слике 35 се јасно уочава дендритна структура која је карактеристична за ову класу челика, што је у сагласности са литературом [286].

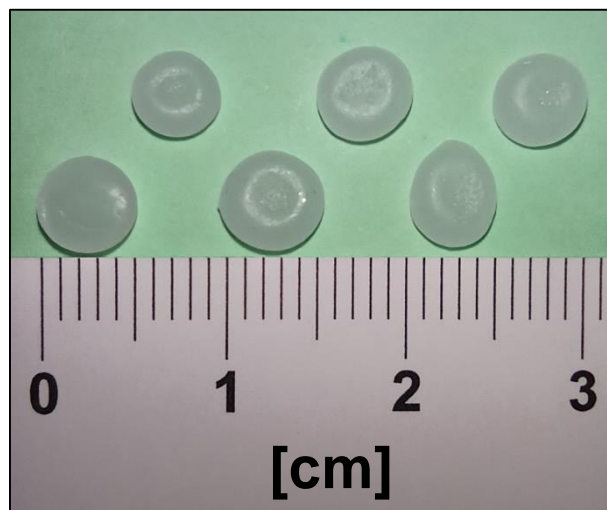




Слика 35. OM микрофотографија попречног пресека нагрижене честице праха 316L

### 3.3.3. Везиво

За компактирање праха андезит базалта, праха челика 316L, као и њихове смеше у циљу добијања испресака цилиндричног облика коришћено је везиво. Парафински восак, комерцијалног назива парапласт (Paraplast™, MLS, Belgium), коришћен је као везиво. Парапласт је у чврстом стању, беле боје, димензије око 5 mm, чија тачка топљења износи 56 °C [287]. На слици 36 је приказан парапласт.

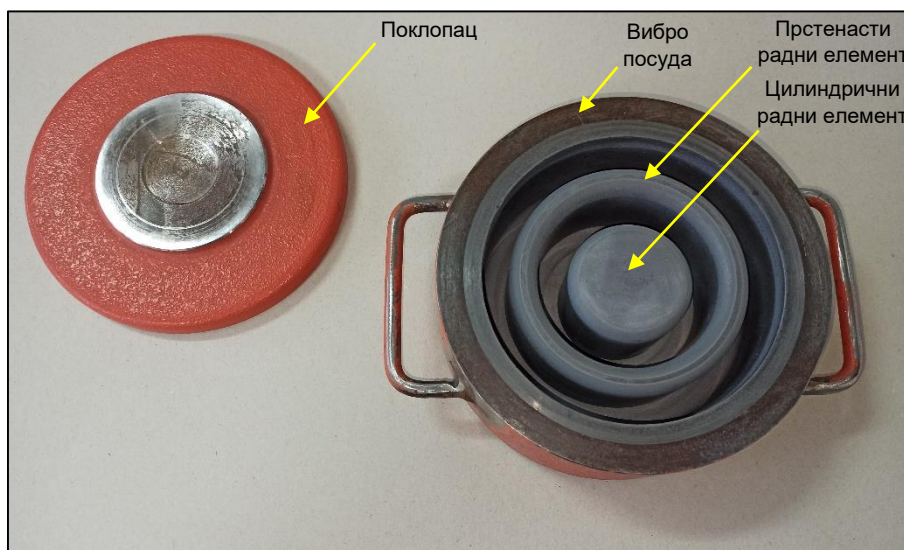


Слика 36. Макро изглед парапласта

### 3.4. Припрема полазних материјала за синтеровање и њихова карактеризација

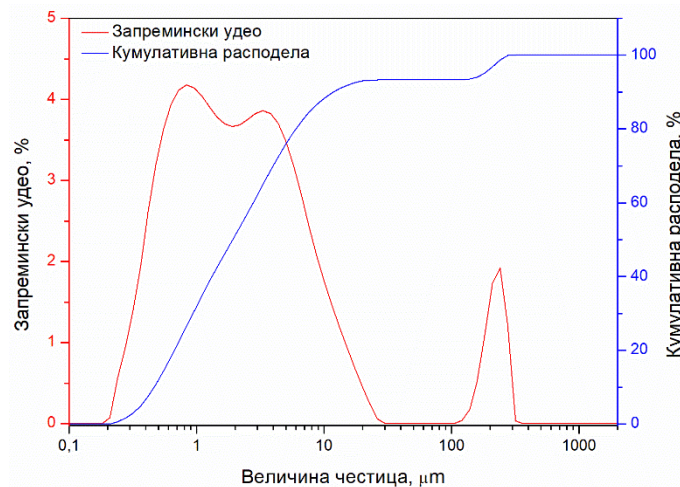
Синтеза све три групе материјала на бази базалта изведена је техникама металургије праха коју чине: млевење, дробљење, просејавање, хомогенизација, пресовање и синтеровање.

Да би се добио фини прах за синтетисање стакло-керамике (СК) и стакло-керамике са металним ојачавачем (СКМ), базалтни агрегат је млевен у вибро млину (Fritsch Pulverisette 9, Fritsch, Germany) при брзини ротације радних елемената од 800 °/min. На слици 37 је приказана вибро посуда са радним елементима и поклопцем за вибро млин у коју се поставља агрегат андезит базалта. Вибро посуда за млевење је цилиндричног облика у којој се налазе један цилиндрични и један прстенасти радни елемент од волфрам-карбида. Димензије цилиндричног елемента су:  $D = 53 \text{ mm}$  и  $H = 43 \text{ mm}$ , док су димензије прстена  $D = 103 \text{ mm}$  и  $H = 43 \text{ mm}$ . Вибро посуда је димензија  $D = 130 \text{ mm}$  и  $H = 63 \text{ mm}$  и запремине 1 l.

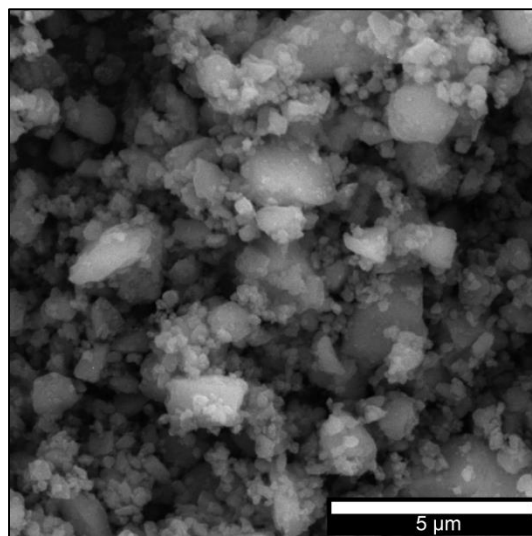


Слика 37. Вибро посуда са радним елементима и поклопцем

Млевење базалта за добијање стакло-керамике (СК) је трајало 30 min у сувом стању са циљем да се добије бимодална расподела честица за коју је утврђено да омогућава добро компактирање праха уз употребу минималне количине везива [5]. Мерење расподеле величине честица добијеног базалтног праха извршено је методом дифракције ласерске светлости (Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK). Након сувог млевења у трајању од 30 min, расподела према запреминском уделу честица базалтног праха добијена са кумулативне криве је:  $d(0.1) = 0,465 \mu\text{m}$ ,  $d(0.5) = 1,917 \mu\text{m}$  и  $d(0.9) = 11,803 \mu\text{m}$ , слика 38. Специфична површина честица андезит базалтног праха након сувог млевења у трајању од 30 min износи  $5,32 \text{ m}^2/\text{g}$ . Са слике 38 се види да је реч о бимодалној, широкој расподели. Бимодална расподела величине честица праха је евидентна у опсегу од 0,2 до  $12 \mu\text{m}$  и од 100 до  $300 \mu\text{m}$ . Запремински удео честица димензија од 0,2 до  $12 \mu\text{m}$  износи 93,3%, док запремински удео честица димензија од 100 до  $300 \mu\text{m}$  износи 6,7% [267]. Уочена бимодална расподела величине честица праха омогућава добро компактирање праха уз употребу минималне количине везива [5]. Истраживања су показала да се оптимална густина паковања током пресовања постиже мешањем крупнијих и ситнијих честица праха. Морфологија самлевоног праха је приказана на слици 39.



**Слика 38.** Расподела запреминског удела честица андезит базалтног праха након 30 min сувог мљења



**Слика 39.** SEM микрофотографија андезит базалтног праха након 30 min сувог мљења [267]

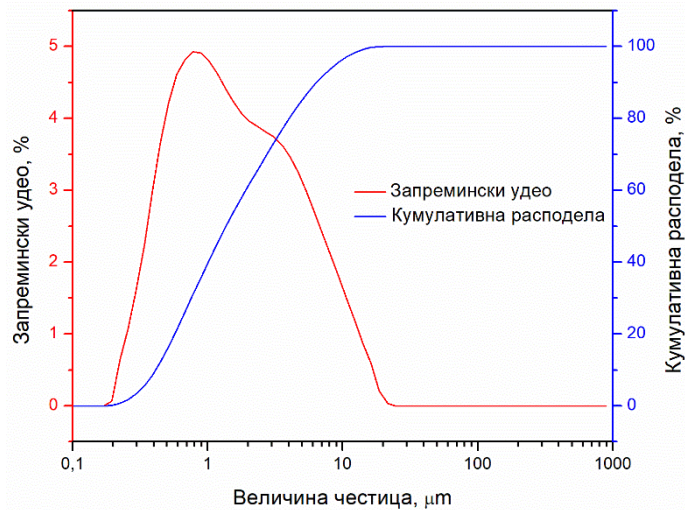
Морфологија базалтног праха добијеног након 30 min сувог мљења приказана је на слици 39 при чему је јасно видљиво присуство честица неправилног угаоног облика. Штавише, агломерати малих честица праха величине око 0,5 μm [267] се такође могу уочити на слици 39.

Након мљења, добијени прах андезит базалта је мешан са 0,6% везива. Хомогенизација праха андезит базалта и везива је вршена ручно у керамичком авану у трајању од 10 min [267]. Током хомогенизације праха разбијају се агломерати и уситњавају честице праха, што утиче на побољшано компактирање. Након хомогенизације, прах се пуни у калуп кружног попречног пресека, пречника 12 mm, и врши се хладно једноосно једнострано пресовање праха.

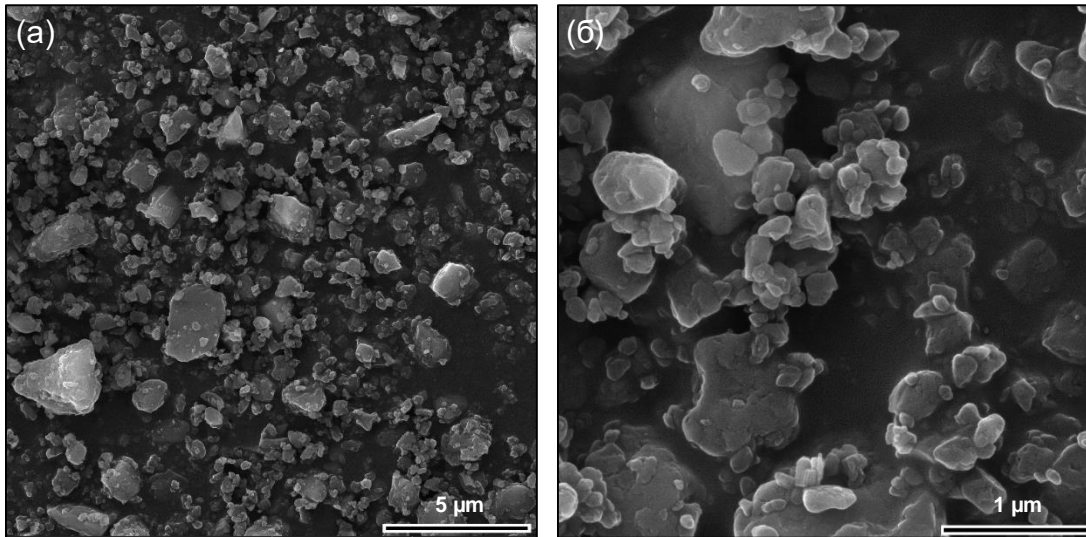
Након мљења агрегата извршено је мерење густине базалта пикнометарском методом и она износи 2,63 g/cm<sup>3</sup> [267]. Добијена вредност је у сагласности са доступним подацима из литературе који показују да густина андезит базалта са локалитета „Доње Јариње“ износи од 2,60 до 2,63 g/cm<sup>3</sup> [4], [36].

За добијање стакло-керамике са металним ојачавачем (СКМ), базалтни агрегат је млевен у вибро млину у трајању од 60 min. Добијени базалтни прах након млевења је хомогенизован са 0,6% везива. Хомогенизација праха и везива је вршена ручно у керамичком авану у трајању од 10 min. Након хомогенизације базалтног праха и везива припремљено је 6 мешавина додавањем праха челика 316L у различитом садржају: 5, 10, 15, 20, 25 и 30%. Мешавине су додатно ручно хомогенизоване у трајању од 20 min [268]. Прах челика 316L са сферним честицама је погодан за примену, јер честице праха имају мало трење и велику покретљивост током процеса хомогенизације [288]. Из тог разлога, потребно је краће време за хомогенизацију прахова уз присуство металних честица, што би могло да представља предност са аспекта производње ових композитних материјала.

Мономодална расподела запреминског удела величине честица базалтног праха након 60 min сувог млевења агрегата приказана је на слици 40. Вредности величине честица добијене са кумулативне криве могу се представити на следећи начин:  $d(0.1) = 0,440 \mu\text{m}$ ,  $d(0.5) = 1,463 \mu\text{m}$  и  $d(0.9) = 6,844 \mu\text{m}$  [268]. Специфична површина честица андезит базалтног праха након сувог млевења у трајању од 60 min износи  $6,06 \text{ m}^2/\text{g}$ . Морфологија андезит базалтног праха након 60 min сувог млевења приказана је на слици 41а где су јасно видљиве честице праха димензија мањих од  $5 \mu\text{m}$ . Честице су неправилног облика и оштрих ивица. На слици 41б су приказани агломерати настали услед процеса сувог млевења чије димензије су око  $100 \text{ nm}$ .

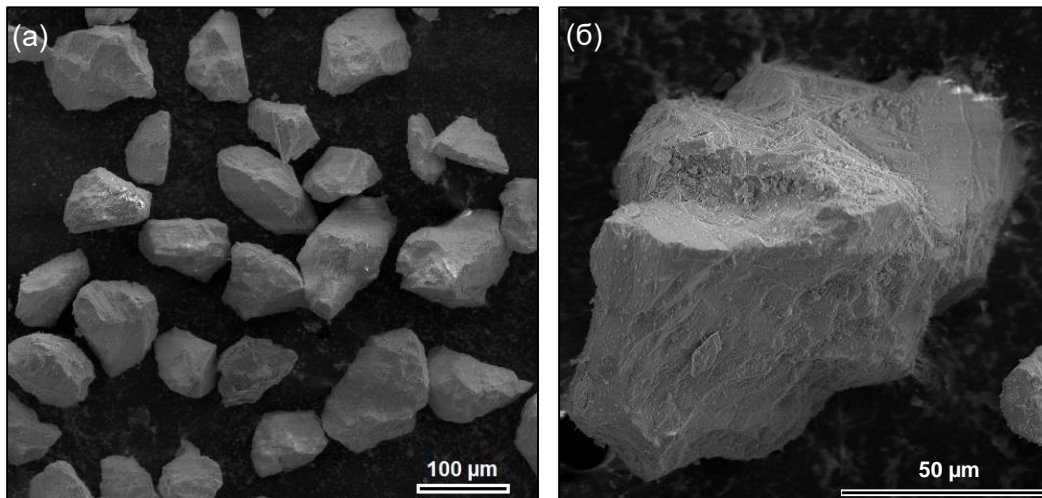


**Слика 40.** Расподела запреминског удела честица андезит базалтног праха након 60 min сувог млевења



**Слика 41.** SEM микрофотографија андезит базалтног праха: (а) након 60 min сувог мљења, (б) формирано агломерати

Као полазни материјал за ојачање композита на бази метал-стакло (МС) коришћен је такође дробљени агрегат андезит базалта, величине 2 до 5 mm, са локалитета „Доње Јариње“, Србија, табела 3, слика 31. За потребе експеримента агрегат базалта је уз помоћ чекића и челичног мерзера дробљен, а затим уз примену лабораторијског вибрационог уређаја и сита стандардних димензија, сувим поступком, просејан на величину честица праха 45 до 90 µm. На слици 42а је приказан прах базалта након дробљења и сувог просејавања. Са слике 42б се јасно уочава да је честица праха базалта неправилног облика са оштрим ивицама карактеристичним за дробљену стеноу.



**Слика 42.** SEM микрофотографија андезит базалтног праха за израду МС композита: (а) након дробљења и сувог просејавања, (б) изолована честица

Након добијене жељене величине честица праха за синтезу, вршена је хомогенизација праха и везива ручно у керамичком авану у трајању од 15 min. Коришћено је везиво у садржају од 1%. Припремљени су прахови 3 мешавине за добијање композитних материјала МС тако што је праху 316L додат андезит базалт у садржају од 10, 20 и 30%.

### 3.5. Пресовање и синтеровање узорака

Процес добијања узорака синтеровањем састоји се из неколико фаза које се изводе након хомогенизације прахова, и то:

1. Фаза компактирања праха, за СК, СКМ и МС узорке.
2. Фаза пресовања испреска, за СК и СКМ узорке.
3. Фаза сушења, за СК, СКМ и МС узорке.

Компактирање СК и СКМ узорака пречника  $\varnothing 12$  mm је вршено на хидраулично-пнеуматској преси (Hydraulic Pneumatic Shop Press 30 Ton, Titan, Italy). За потребе докторске дисертације наменски је конструисан и израђен алат за једноосно, једнострано пресовање праха СК и СКМ који се састоји од калупа и покретног и непокретног утискивача, слика 43. Сви елементи су израђени од челика 16MnCr5, табеле 5 и 6, с тим што је отвор у калупу обложен волфрам-карбидом како би се повећала тврдоћа и продужио радни век калупа. За фазу пресовања компактираних узорака, испресака, хладним изостатским пресовањем, који се изводи на истој преси, такође је наменски конструисан и направљен алат, слика 44. Алат за хладно изостатичко пресовање испресака чине посуда за постављање испресака димензија  $\varnothing 90 \times 150$  mm и утискивач димензија  $\varnothing 60 \times 112$  mm. У посуди је формиран цилиндрични отвор, димензије  $\varnothing 22 \times 120$  mm, у који се постављају испресци за пресовање и уље. Посуда је израђена од челика С45Е, док је утискивач израђен од челика 16MnCr5, табеле 5 и 6.

За израду МС узорака пречника  $\varnothing 16$  mm, такође је наменски конструисан и израђен алат за једноосно, двострано пресовање праха, слика 45, на хидраулично-пнеуматској преси. Алат за једноосно двострано пресовање праха чини калуп и два покретна утискивача (1, 2) израђени од челика 16MnCr5, табеле 5 и 6.



**Слика 43.** Алат за једноосно једнострано компактирање праха СК и СКМ



**Слика 44.** Алат за хладно изостатичко пресовање испресака СК и СКМ



**Слика 45.** Алат за једноосно двострано компактирање праха МС

**Табела 5.** Хемијски састав челика С45Е и 16МnCr5 [289], [290]

Челик	Хемијски елементи, %									
	С	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Fe
С45Е	0,42	0,40	0,30	0,50	0,10	0,40	0,02	0,035	0,10	остатак
(SRPS EN ISO 683-1:2018)	-			-					-	
	0,50			0,80					0,40	
16МnCr5	0,14	0,80	0,40	1,00		0,40	0,025	0,035	0,15	остатак
(SRPS EN ISO 683-3:2022)	-	-		-					-	
	0,19	1,10		1,30					0,40	

**Табела 6.** Карактеристике челика С45Е и 16МnCr5 [289], [290]

Челик	Напон течења МПа	Затезна чврстоћа МПа	Издужење при лому %	Тврдоћа по Бринелу НВ	Модул еластичности GPa
С45Е	230	530	5	172	220
(SRPS EN ISO 683-1:2018)	-	-	-	-	-
	565	1050	18	255	
16МnCr5	440	640	8	207	190
(SRPS EN ISO 683-3:2022)	-	-	-	-	-
	735	1375	15		210

Прахови СК и СКМ су компактирани при притиску од 50 МПа у трајању од 15 s како би се добили цилиндрични испресци пречника Ø12 mm [267]. Испресци СК и СКМ су затим паковани у провидну фолију, постављени у напрстак од латекса и учвршћени концем. Овако припремљени узорци, како би се повећала густина испресака [267], су постављени у калуп са уљем, након чега је вршено хладно изостатичко пресовање при притиску од 230 МПа, у трајању од 2 min [268].

Компактирање МС прахова је остварено хладним једноосним двостраним пресовањем при притиску од 150 МПа у трајању од 30 s, како би се добили цилиндрични испресци пречника Ø16 mm.

### 3.5.1. Синтеза материјала на бази стакло-керамика

Хигроскопна влага абсорбована у минералима из ваздуха, се лако одстрањује загревањем на око 100 °C [280]. Да би се из испреска уклонило везиво, органске нечистоће, влага и хемијски везана вода, испресак се прво полако загревао у сушници (SU-50, Elektron, Serbia) до температуре 100 °C при брзини загревања 1 °C/min у трајању од 60 min, а затим се додатно загревао при истој брзини до температуре 650 °C у лабораторијској високотемпературној коморној пећи (VTP-03, Elektron, Serbia, до 1600 °C) и држао на тој температури у трајању од 60 min. Након уклањања везива, испресак је загреван до температуре синтеровања при брзини загревања 5 °C/min [267].

Испресци су синтеровани у ваздуху на температурама 1040, 1050, 1060, 1070 и 1080 °C у трајању од 60 min како би се одредила оптимална температура синтеровања неопходна за постизање стакло-керамичких материјала високе густине. Температура синтеровања је електронски регулисана у оквиру максималног одступања  $\pm 2$  °C. Брзина хлађења од температуре синтеровања до собне температуре је била 5 °C/min. Након одређивања оптималне температуре синтеровања, вршена је оптимизација времена синтеровања у трајању 30, 60, 120, 180 и 240 min [267]. У даљем тексту означавање параметара синтеровања ће бити нпр. 1060 °C/60 min за синтеровање на температури 1060 °C у трајању од 60 min.

### **3.5.2. Синтеза композитних материјала на бази стакло-керамика-метал**

У циљу уклањања везива, органске нечистоће, влаге и хемијски везане воде из праха андезит базалта, испресци су полако загревани у сушници (SU-50, Elektron, Serbia) до температуре 100 °C при брзини загревања 1 °C/min и држани на тој температури 60 min. Затим су додатно загревани истом брзином до температуре 650 °C/60 min. Након тога, испресци су загревани до температуре синтеровања брзином 5 °C/min. Синтеровање је изведено на температури од 1060 °C/60 min. Брзина хлађења од температуре синтеровања до собне температуре је износила 5 °C/min. Испресци су синтеровани у лабораторијској високотемпературној коморној пећи (VTP-03, Elektron, Serbia) у ваздуху [268]. Са овим параметрима добијена је највећа релативна густина синтерованог андезит базалта [267] који у овом случају представља матрицу композитног материјала на бази стакло-керамика.

### **3.5.3. Синтеза композитних материјала на бази метал-стакло**

У циљу уклањања везива, органских нечистоћа, влаге као и хемијски везане воде из праха андезит базалта, испресци су загревани брзином 1 °C/min до температуре 100 °C/60 min у сушници (SU-50, Elektron, Serbia). Потом су испресци додатно загревани истом брзином до температуре 650 °C/60 min у лабораторијској високотемпературној коморној пећи (VTP-03, Elektron, Serbia) у ваздуху, након чега су охлађени до собне температуре и припремљени за синтеровање.

Синтеровање је изведено у вакууму у високотемпературној вакуум пећи (HBO W, GERO, Germany, до 2200 °C). Испресци су загревани у вакуумској пећи од собне температуре до температуре синтеровања брзином 10 °C/min. Синтеровање је извршено на температури 1250 °C/30 min. Након синтеровања, узорци су хлађени брзином 25 °C/min до температуре 1000 °C, а затим су споро хлађени до собне температуре брзином 5 °C/min.



## **4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА**

## 4.1. Карактеризација синтерованих узорака стакло-керамичких материјала

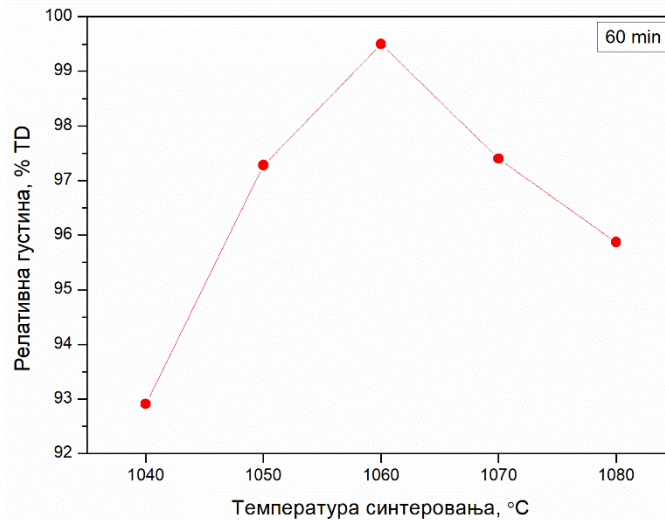
Процес синтеровања алуминосиликатних стена се одвија у две фазе, период загревања материјала у току процеса синтеровања и период синтеровања (појава течне фазе). Што се тиче базалта, у почетној фази загревања долази до процеса испаравања хигроскопне влаге, сагоревања органских нечистоћа, уклањања хемијски везане воде и дисоцијације карбоната док даље загревање доводи до синтеровања узорака. Процес се завршава топљењем стакласте фазе и већине минерала са ниском температуром топљења [51].

### 4.1.1. Оптимизација параметара синтеровања за добијање високо густе СК

Узорци стакло-керамике (СК) су у првом кораку синтеровани у ваздуху на температурама 1040, 1050, 1060, 1070 и 1080 °C/60 min. На узорцима је мерена густина Архимедовом методом, а затим одређивана релативна густина у односу на теоријску густину.

Утицај температуре синтеровања у трајању од 60 min на релативну густину добијених СК узорака приказан је на слици 46. Као што се може видети, најмања релативна густина од 92,9% постигнута је код узорака који су синтеровани на температури 1040 °C. Релативна густина расте са повећањем температуре синтеровања, достижући максималну вредност 99,5% у узорку синтерованом на 1060 °C [267]. Због тога је ова температура означена као оптимална. На основу доступних литературних података [4], [25], [51], као и резултата добијених у овом истраживању, ово је највећа постигнута релативна густина синтерованог базалта.

Са даљим повећањем температуре синтеровања, релативна густина узорака опада. Наиме, при температури синтеровања од 1080 °C постиже се релативна густина 95,8% [267]. Резултати истраживања приказани на слици 46 показују да мале промене температуре синтеровања имају значајан утицај на релативну густину синтерованих узорака при истом трајању процеса синтеровања. Претпоставка је да је релативно мала густина узорака синтерованих на 1080 °C резултат топљења и формирања стакласте фазе која је присутна и у полазном андезит базалтном праху. Добро је познато да присуство течне фазе може да подстакне згушњавање активирањем такозваног механизма синтеровања у присуству течне фазе. Међутим, ако је температура синтеровања превисока, ефекат присуства течне фазе је потпуно супротан. Повећани притисак гасне фазе доводи до пуњења пора гасом што спречава њихово елиминисање током синтеровања. Због тога је порозност узорка синтерованог на 1080 °C била прилично висока и достигла је вредност 4,2% [267]. Разлог за смањење релативне густине узорака синтерованих изнад 1060 °C је појава пора као резултат топљења и испаравања материјала.



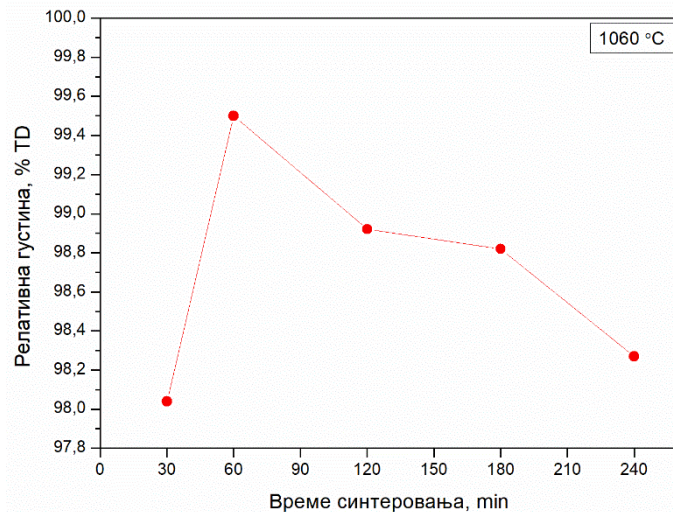
**Слика 46.** Утицај температуре синтеровања на релативну густину СК узорака у температурном интервалу 1040 до 1080 °C/60 min

Смањење релативне густине узорака синтерованих изнад 1060 °C може се такође приписати појави „течних канала“. На локализованој површини синтерованих узорака на температури 1070 и 1080 °C примећена је појава „течних канала“ [267]. Сличан феномен је примећен на површини синтерованих узорака андезит базалта са истог локалитета [4]. Овај феномен је такође примећен и код оливин базалта, а објашњава се појавом делимичног топљења формираних кристалних фаза између температуре солидуса и ликвидуса [25]. Синтеровање на температурама између солидус и ликвидус линија у металургији праха је дефинисано као суперсолидус синтеровање које укључује образовање течне фазе дуж граница зрна што утиче на денсификацију [5].

Досадашња истраживања у овој области су показала да већи садржај силицијума, натријума и калијума у саставу базалта доводи до повећања садржаја стакласте фазе у микроструктури и повећава његову отпорност на киселине [29].

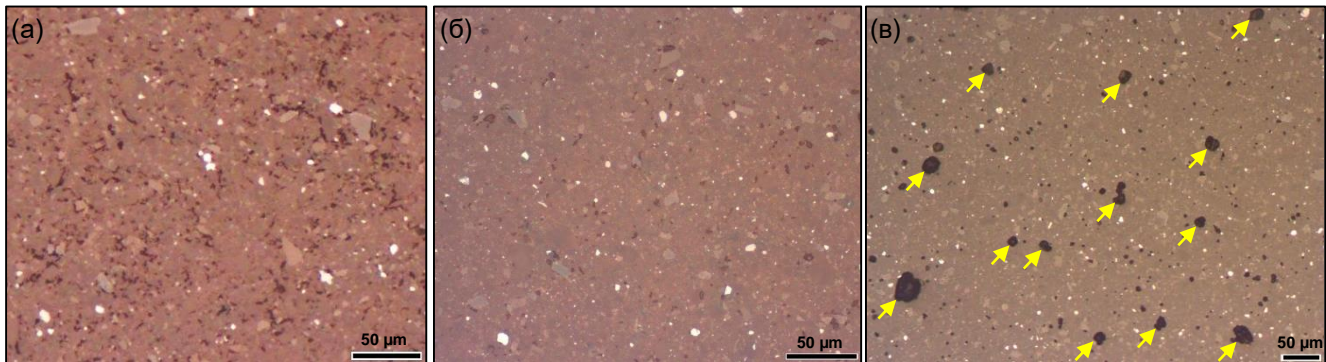
Подаци из литературе истичу нпр. да базалтне туфове карактерише уски интервал синтеровања од 20 до 30 °C на оптималној температури згушњавања од 1100 °C [25] близу ликвидус линије. Ово понашање се може објаснити делимичним топљењем формираних кристалних фаза између температуре солидуса и ликвидуса. На нижим температурама, нпр. од 1040 до 1060 °C, количина течне фазе у узорку је мала, њен вискозитет је висок па је самим тим и згушњавање мало. Међутим, на вишим температурама од 1140 °C проценат растопа у узорку се значајно повећава, што резултира деформацијом и бубрењем [25] као нежељеним појавама.

Након одређивања оптималне температуре синтеровања, додатно је вршена оптимизација времена синтеровања у трајању од 30, 120, 180 и 240 min за температуру синтеровања од 1060 °C [267]. Утицај времена синтеровања на релативну густину СК узорака синтерованих на 1060 °C приказан је на слици 47. За краће и дуже време синтеровања од 60 min, на температури синтеровања од 1060 °C није добијен пораст релативне густине СК узорака. На основу свега наведеног може се закључити да су оптимални параметри за добијање високо густе СК од андезит базалта 1060 °C/60 min [267]. Температура од 1060 °C представља 90,6% у односу на температуру топљења андезит базалта са локалитета „Доње Јариње“ која износи 1170 °C [4].



**Слика 47.** Утицај времена синтеровања на релативну густину СК узорака у временском интервалу 30 до 240 min на температури 1060 °C

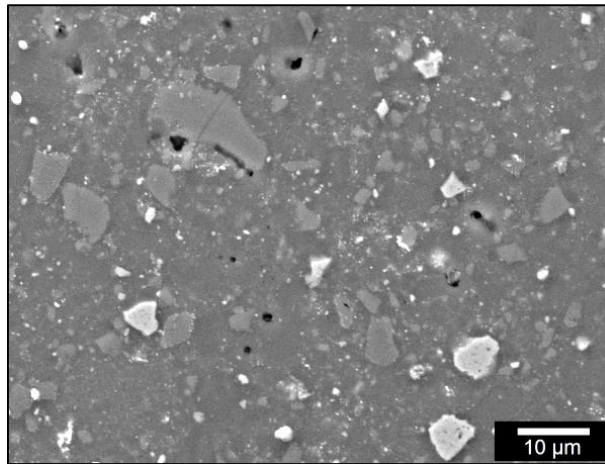
Појава пораста удела пора са температуром синтеровања може да се уочи и на површини узорака СК, слика 48, поређењем површина узорака добијених синтеровањем на температурама 1040, 1060 и 1080 °C/60 min. Поре за највишу температуру синтеровања су означене жутим стрелицама на слици 48в и њихова величина износи до 50 μm [267].



**Слика 48.** ОМ микрофотографија чеоних површина синтерованих СК узорака: (а) 1040 °C, (б) 1060 °C, (в) 1080 °C/60 min [267]

Са повећањем температуре синтеровања поре које су неизбежно присутне у стакло-керамичкој микроструктури ће тежити да промене облик, од цилиндричних неправилног облика, са углавном негативним закривљењем и великим односом површине и запремине, ка сферној морфологији и позитивној кривини са најнижим односом површине и запремине, што се може јасно видети на слици 48. На узорку оптималних својстава, СК 1060 °C/60 min, уочавају се изоловане, затворене, сферне поре, димензија до 2 μm [267], слика 49, за разлику од пора изразито неправилног облика присутних у узорку синтерованом на 1040 °C/60 min [267], слика 48а.

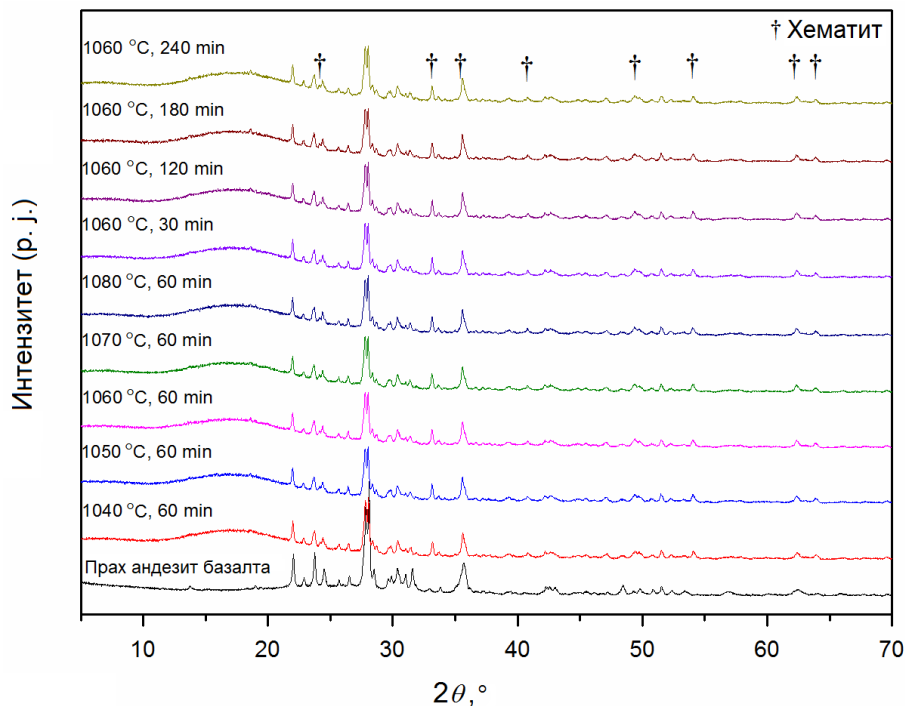
Микроструктура СК узорка 1060 °C/60 min, слика 49, се састоји од нехомогене стакласте фазе са утопљеним криптокристалима различите оријентације, са јасно видљивим границама између криптокристала и основне масе, карактеристичним за стакло-керамике које настају процесом остакљавања. Остакљавање представља процес топљења или формирања стакласте фазе у керамичкој смеси у току синтеровања, где током хлађења течна фаза очвршћава и образује стакласту основу, која повезује нерастопљене честице керамике [291].



**Слика 49.** SEM микрофотографија површине високо густе стакло-керамике добијене синтеровањем андезит базалтног праха на температури 1060 °C/60 min [267]

#### 4.1.2. Одређивање фазног састава синтерованих СК узорака

Рендгенски дифрактограми синтерованих узорака СК заједно са полазним андезит базалтним прахом (слика 32) представљени су на слици 50. Због употребе носача узорака од PETG материјала, на снимљеним дифрактограмима синтерованих узорака може се уочити широка рефлексација ниског интензитета у опсегу 12 до 21°  $2\theta$ , што указује на присуство аморфне фазе PETG [267]. У полазном андезит базалтном праху, слика 32, у интервалу од 18 до 32°  $2\theta$  базна линија је подигнута што указује на присуство стакласте фазе. Ова појава је још израженија код синтерованих узорака код које је удео стакласте фазе већи, слика 50.



**Слика 50.** Рендгенски дифрактограми полазног андезит базалтног праха и синтеровани СК узорци

Детаљна анализа добијених дифрактограма приказаних на слици 50 показују да не постоји значајна разлика између снимљених дифрактограма синтерованих узорак на различитим температурама и временима, што указује на одсуство фазних трансформација током ових термичких третмана. У свим узорцима присутан је андезин као доминантни минерал, лабрадорит, минерал из серије плагиокласа који је богатији калцијумом (Са) од андезина, као и мале количине оливина, магнетит, итд. [267]. Једина разлика која се може издвојити је присуство хематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) у синтерованим узорцима, што није присутно у дифрактограму полазног андезит базалтног праха, слика 32. Очекивана је појава хематита током синтеровања у ваздуху која условљава промену боје синтерованих узорак [267].

Генерално, након синтеровања базалта у оксидационој атмосфери добијени материјали на бази стакла, керамике и стакло-керамике имају црвенкасто-браон боју што указује на присуство  $\text{Fe}^{3+}$  јона и формирање хематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [51], [57], [267], [292]–[294].

Као резултат синтеровања базалтних испресака у ваздуху, узорци су постали смеђи са различитим нијансама. Ова појава може да се објасни делимичном трансформацијом магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) током загревања у ваздуху у магхемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), који је браон боје. Уочено је да се код базалта, одвија ова трансформација у опсегу од 200 до 400 °C и даљим загревањем, у опсегу од 550 до 1000 °C, магхемит прелази у хематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), који је тамноцрвене боје [29]. На слици 51 су приказани синтеровани СК узорци за различите температуре синтеровања током 60 min. На основу синтерованих узорак може се видети да са повећањем температуре синтеровања долази до промене црвенкасто-браон боје од светлије ка тамнијој нијанси, при чему је значајна промена боје јасно видљива између температуре 1040 и 1050 °C/60 min, промена је мање изражена између 1050 и 1060 °C, док се на вишим температурама не уочава разлика.



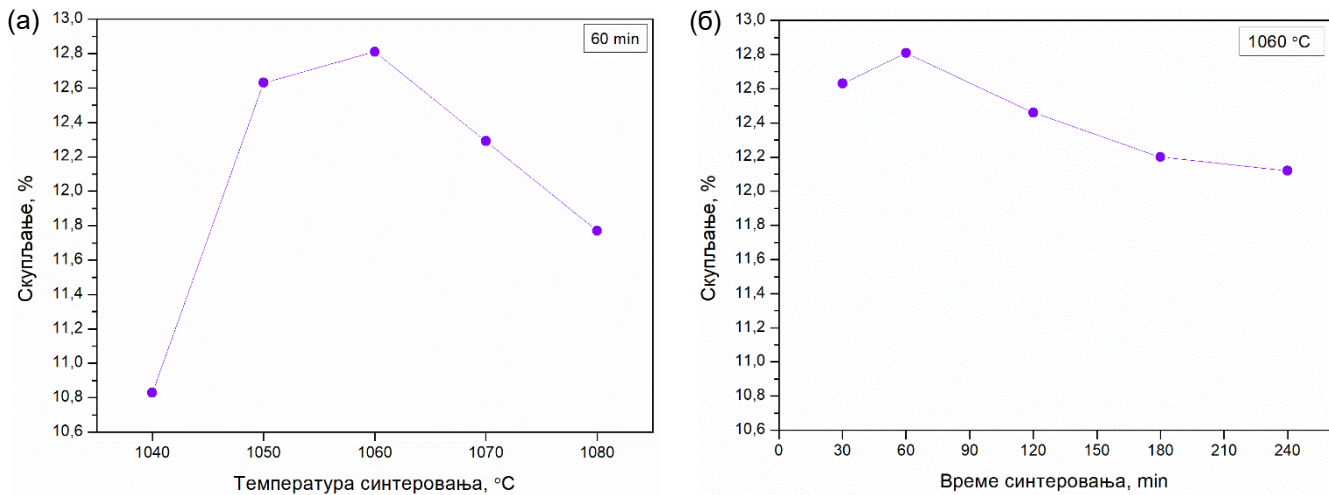
**Слика 51.** Промена боје СК узорак у функцији температуре синтеровања:  
(а) 1040 °C, (б) 1050 °C, (в) 1060 °C, (г) 1070 °C, (д) 1080 °C/60 min

#### 4.1.3. Скупљање током синтеровања СК узорак

Скупљање узорак током синтеровања је резултат згушњавања и обично се изражава у облику линеарног или запреминског скупљања. У овом случају ће резултати бити представљени као линеарно скупљање по пречнику узорка. Треба напоменути да је скупљање резултат елиминације порозности и испаравања материјала.

Утицај температуре синтеровања на скупљање СК узорак приказан је на слици 52а, која показује да се скупљање повећава са порастом температуре синтеровања, достижући максималну вредност од 12,81% у узорцима синтерованим на 1060 °C. Даље повећање температуре синтеровања доводи до смањења скупљања, док је минимална вредност од 10,83% у узорцима синтерованим на температури 1040 °C [267].

Уочена разлика између максималне и минималне вредности скупљања износи 1,98%, слика 52а. Уколико се посматрају дијаграми на слици 46 и 52а може се закључити да је ефекат температуре синтеровања на релативну густину и скупљање узорака идентичан. Ово је очекивано знајући да на повећање релативне густине као и на повећање скупљања утиче елиминација пора [267].



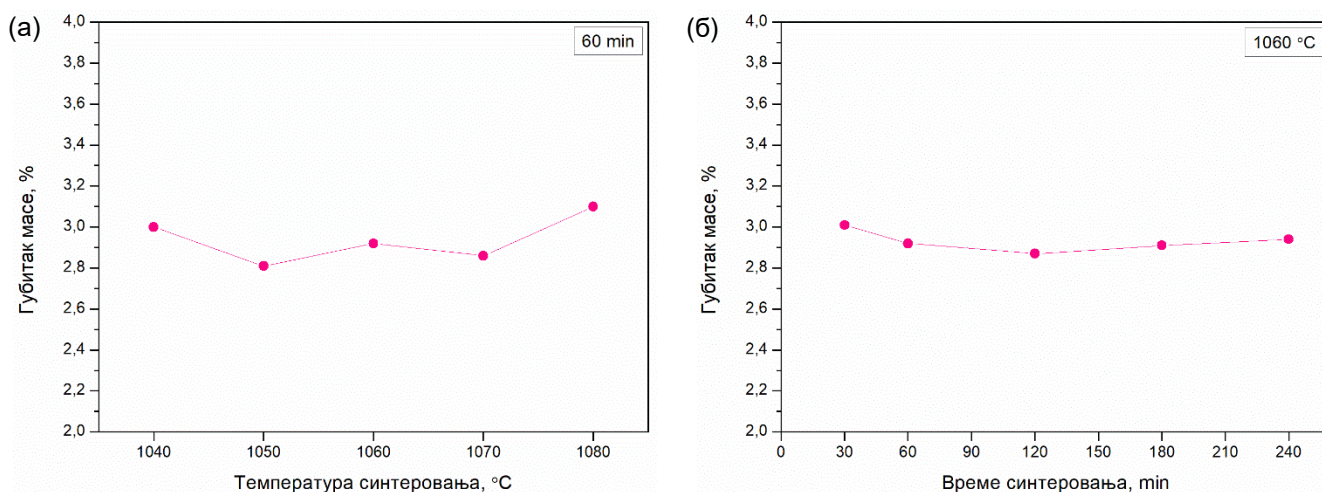
**Слика 52.** Скупљање након синтеровања СК узорака у функцији:  
(а) температуре за време од 60 min, (б) времена на температури 1060 °C

Скраћено време синтеровања на 30 min, као и повећано време синтеровања на 120, 180 и 240 min, није допринело повећању скупљања, слика 52б, и прати ефекат промене релативне густине. Најмање скупљање од 12,12% измерено је у узорцима синтерованим 240 min, тако да разлика између оптималног (60 min) и максималног времена синтеровања износи 0,69% [267].

#### 4.1.4. Релативни губитак масе током синтеровања СК узорака

Раније објављени резултати истраживања указују да се током термичког третмана базалта може очекивати губитак масе услед хигроскопног испаравања влаге, уклањања хемијски везане воде, сагоревања органских нечистоћа, дисоцијације присутних карбоната и сулфида и уклањање гасовитих инклузија [29], [51].

Релативни губитак масе СК узорака са порастом температуре од 1040 до 1080 °C/60 min, слика 53а, се креће у опсегу од 2,81 до 3,10% [267], што је прихватљиво за процес синтеровања керамичких материјала [295], [296]. Поређењем са релативним губитком масе током синтеровања базалта из других региона (Архангелске области у Русији, релативни губитак масе од 3,19 до 3,77% [29]), губитак масе забележен у овом истраживању је мањи. Утицај времена синтеровања на релативни губитак масе СК узорака синтерованих на 1060 °C, приказан је на слици 53б. Са порастом времена синтеровања, промена релативног губитка масе је занемарљива [267].



**Слика 53.** Релативни губитак масе након синтеровања СК узорака у функцији:  
(а) температуре за време од 60 min, (б) времена на температури 1060 °C

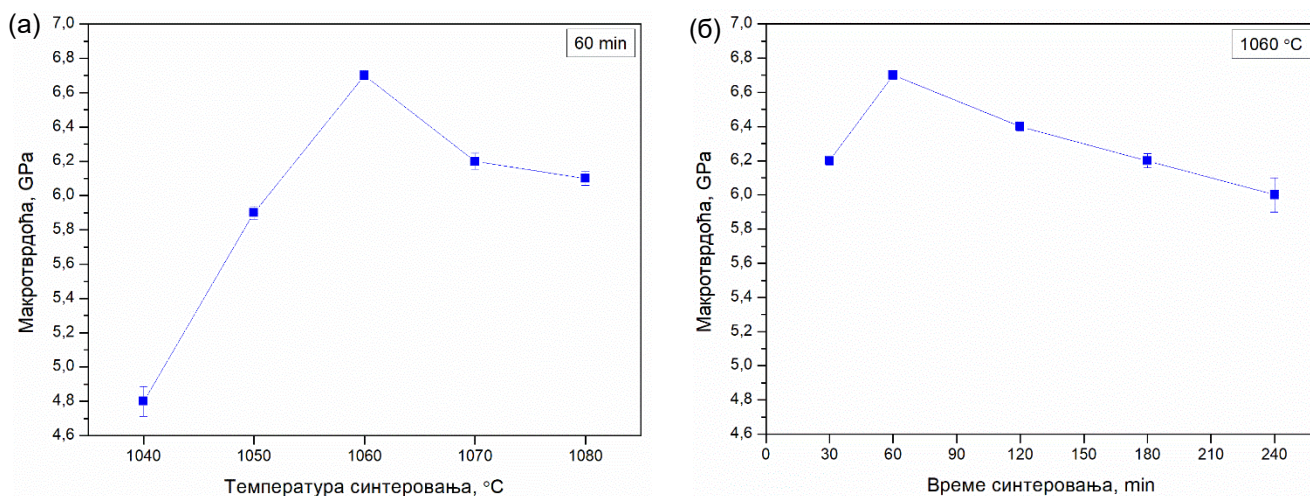
Андезит базалт са локалитета „Доње Јариње“ се може сматрати висококвалитетном сировином за производњу стакло-керамичких материјала високе густине [267].

#### 4.1.5. Тврдоћа и одређивање жилавости лома СК узорака

Утицај температуре синтеровања на тврдоћу СК узорака постигнуту током синтеровања андезит базалтног праха у трајању од 60 min приказан је на слици 54а. Минимална вредност тврдоће 4,8 GPa постигнута је при почетној температури синтеровања на 1040 °C. Са повећањем температуре синтеровања, тврдоћа се повећава и достиже максималну вредност од 6,7 GPa након синтеровања на температури 1060 °C. Са даљим повећањем температуре синтеровања вредност тврдоће почиње благо да опада и за СК узорак добијен на температури 1080 °C вредност тврдоће износи 6,1 GPa [267]. Поређењем добијених вредности релативне густине, слика 46, и измерених вредности тврдоће, слика 54а, може се доћи до очекиваног закључка да је тврдоћа у корелацији са релативном густином синтерованих узорака и са повећањем релативне густине узорака повећава се и тврдоћа.

Утицај времена синтеровања на тврдоћу СК узорака постигнуту током синтеровања андезит базалтног праха на температури 1060 °C приказан је на слици 54б. Скраћено време синтеровања на 30 min, као и повећано време синтеровања на 120, 180 и 240 min, није допринело повећању вредности тврдоће. Наиме, када се време синтеровања повећа са 60 на 240 min, тврдоћа опада линеарно услед смањења густине синтерованих узорака. Максимална вредност тврдоће 6,7 GPa је постигнута на оптималној температури и времену синтеровања [267].

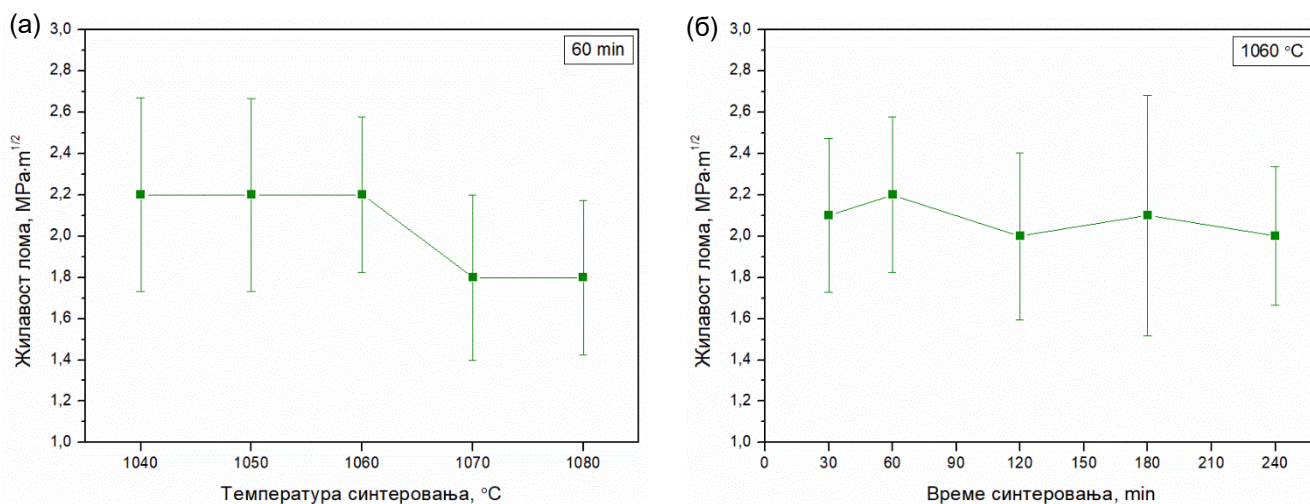




**Слика 54.** Макротврдоћа синтерованих СК узорака: (а) у температурном интервалу 1040 до 1080 °C/60 min, (б) у временском интервалу 30 до 240 min на температури 1060 °C

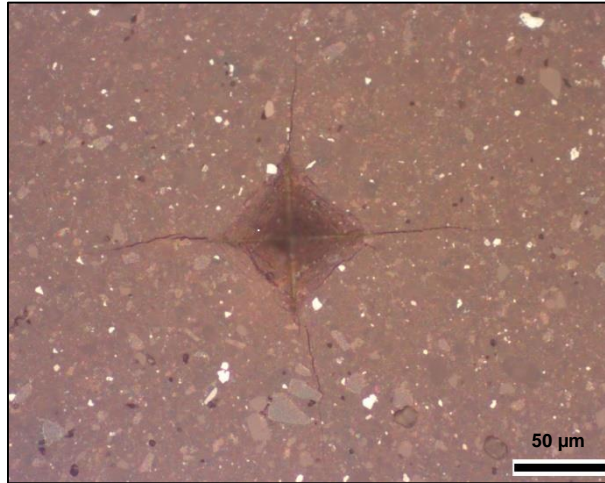
Утицај температуре синтеровања на жилавост лома СК узорака синтерованих у трајању од 60 min приказан је на слици 55а. Резултати добијени током истраживања показују да средња вредност жилавости лома остаје непромењена када се температура синтеровања повећа са 1040 на 1060 °C и достиже вредност од  $2,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Међутим, даље повећање температуре синтеровања на 1070 °C довело је до смањења жилавости лома материјала ( $1,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) и ова вредност се практично не мења са даљим повећањем температуре [267].

Утицај времена синтеровања на жилавост лома СК узорака постигнуту након синтеровања андезит базалтног праха на температури 1060 °C приказан је на слици 55б. При оптималној температури синтеровања вредности жилавости лома варирају у уском опсегу од 2,0 до  $2,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , слика 55б, са временом синтеровања. Из резултата приказаних на слици 55б може се закључити да дужи време синтеровања на оптималној температури 1060 °C није допринело повећању жилавости лома [267].



**Слика 55.** Жилавост лома синтерованих СК узорака у функцији: (а) температуре синтеровања, (б) времена синтеровања

На слици 56 је приказан отисак Викерсовог утискивача на површини СК узорка  $1060\text{ }^{\circ}\text{C}/60\text{ min}$ , код кога је постигнута највећа релативна густина од 99,5%. У угловима отиска формираног током испитивања, инициране су прслине које су пропагирале релативно праволинијски без гранања [267]. У самом отиску се уочавају паралелне прслине које су настале током процеса утискивања.



**Слика 56.** ОМ микрофотографија површине СК узорка синтерованог на температури  $1060\text{ }^{\circ}\text{C}/60\text{ min}$  са Викерсовим отиском и радијалним прслинама [267]

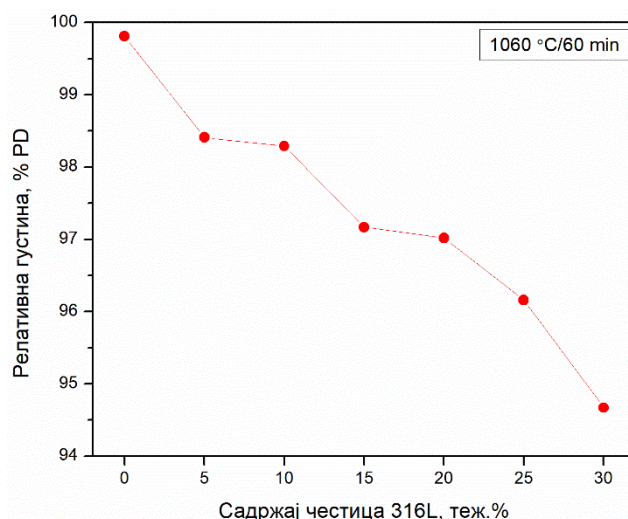
Уколико се максимална вредност жилавости лома  $2,2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , добијена током овог истраживања, упореди са вредностима жилавости лома неких других алуминосиликатних стена, као што је гранит који има жилавост лома у опсегу  $0,97$  до  $1,15\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [297], може се закључити да је адекватан избор и оптимизација параметара технолошких фаза у металургији праха довела до производње СК материјала високе густине који има двоструко већу вредност жилавости лома од гранита.

## 4.2. Композитни материјали на бази стакло-керамика-метал

Код композита стакло-керамика-метал (СКМ) као оптимална матрица изабрана је СК матрица добијена синтеровањем  $1060\text{ }^{\circ}\text{C}/60\text{ min}$  због највеће густине. Извршена је оптимизација садржаја металних честица челика 316L са садржајем 5, 10, 15, 20, 25 и 30% као ојачавача у циљу добијања највеће отпорности на раст прслине. У даљем тексту узорци ће бити означени према садржају ојачавајућих честица, нпр. композит са садржајем од 5% честица 316L носи ознаку СКМ 5.

### 4.2.1. Одређивање релативне густине композита СКМ

Релативна густина синтерованих узорака одређена је у односу на пикнометарску густину ( $PD$ ) полазних прахова на основу правила смеше. Утицај садржаја честица челика 316L на релативну густину синтерованих композитних узорака приказан је на слици 57.



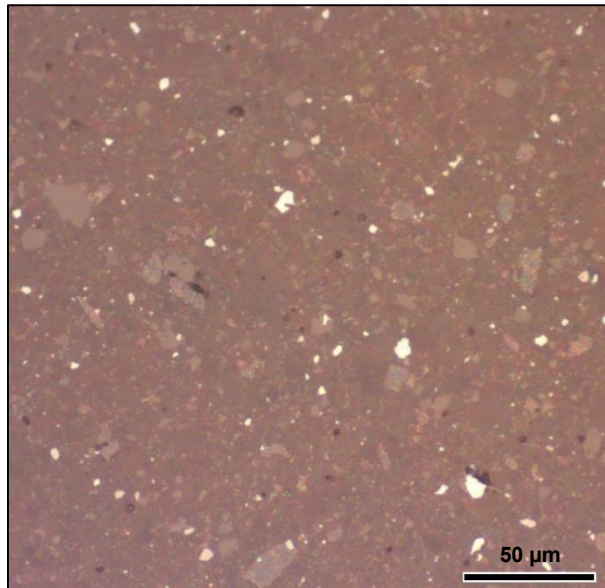
**Слика 57.** Утицај садржаја честица челика 316L на релативну густину композитних СКМ узорака

Највећа релативна густина од 99,81% измерена је у стакло-керамици која је послужила као матрица, слика 57. Висока релативна густина синтероване стакло-керамике резултат је спроведеног технолошког процеса и оптималних параметара синтезе описаних у експерименталном делу. Као што се може видети на слици 57, повећање садржаја честица челика 316L у СКМ узорцима смањује релативну густину композита до вредности од 94,67% у узорцима који садрже максималну изабрану количину честица челика 316L од 30%. Смањење релативне густине композитних материјала је очекивано, јер честице 316L представљају препреку за брз транспорт материјала током синтеровања и стога ометају згушњавање СК матрице у узорцима који имају већи садржај честица [268].

Наведени феномен је у сагласности са подацима из литературе који потврђују да ојачавач може да смањи синтерабилност, што доводи до повећане порозности у матрици и на тај начин у великој мери умањује ефекат ојачавања тј. смањује механичка својства материјала [298].

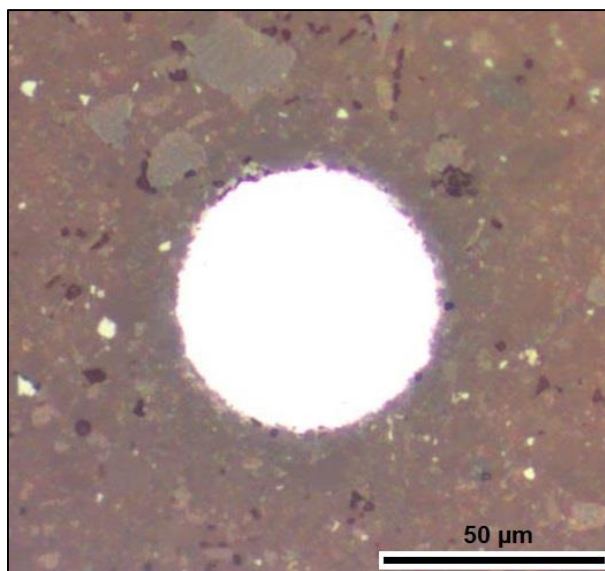
На слици 58 приказана је полирана површина стакло-керамичке матрице без ојачавача, добијена од мономодалног андезит базалтног праха при оптималним параметрима синтеровања 1060 °C/60 min. У структури матрице се уочава стакласта фаза са криптокристалима, као и мала количина пора.

Количина пора у структури је мања од СК узорка добијеног од базалтног праха са бимодалном расподелом са истим параметрима синтеровања (1060 °C/60 min). Ова појава се може објаснити тиме што се код мономодалне расподеле честица, која има мању просечну величину, већа количина базалта прелази у стакласту фазу и ефикасније се попуњава међукристални простор.



**Слика 58.** OM микрофотографија површине стакло-керамичког узорка од андезит базалта синтерованог на температури 1060 °C/60 min

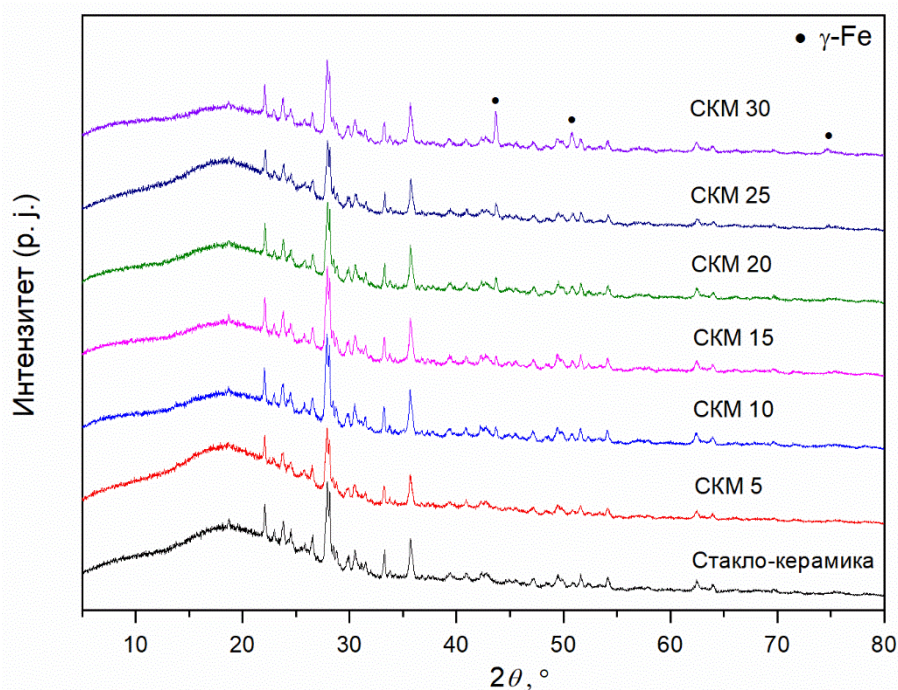
На слици 59 је приказана површина композита СКМ 20, на којој се уочава да стакло-керамичка матрица добро приања уз ојачавајућу честицу челика 316L, пречника око 50  $\mu\text{m}$  [268]. У граничној области честица-матрица локално су присутне сферне појединачне поре. У матрици су поред сферних, присутне и поре неправилног облика од којих су неке настале чупањем честица током припреме (угласти облици), док су неке последица скупљања током синтеровања.



**Слика 59.** OM микрофотографија површине композита СКМ 20 [268]

#### 4.2.2. Одређивање фазног састава синтерованих СКМ узорака

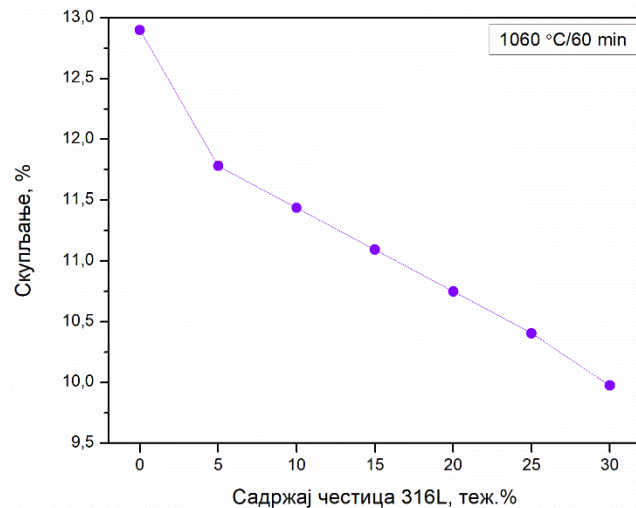
На слици 60, поред рендгенског дифрактограма синтероване пастиле СК од андезит базалта која је коришћена као матрица, приказани су и дифрактограми композита СКМ 5, 10, 15, 20, 25 и 30. На приказаним дифрактограмима, слика 60, присутне су све рефлексије које одговарају минералном саставу андезит базалта, слика 32, уз присуство хематита као последице синтеровања, што је детаљно описано у подпоглављу 4.1.2. Поред тога у композитима СКМ, за разлику од стакло-керамике, присутне су и рефлексије које одговарају аустениту ( $\gamma$ -Fe) која је основна структура честица челика 316L. Интензитети ( $\gamma$ -Fe) се повећавају сразмерно са повећањем садржаја честица челика 316L у композитним материјалима. Међутим, треба напоменути да је на посматраним дифрактограмима базна линија веома подигнута у опсегу око  $15-25^\circ 2\theta$ , што је уобичајена појава на рендгенским дифрактограмима када се узорци снимају у облику пастиле, а не у облику праха.



Слика 60. Рендгенски дифрактограми синтероване стакло-керамике и композита СКМ 5-30

#### 4.2.3. Скупљање током синтеровања СКМ узорака

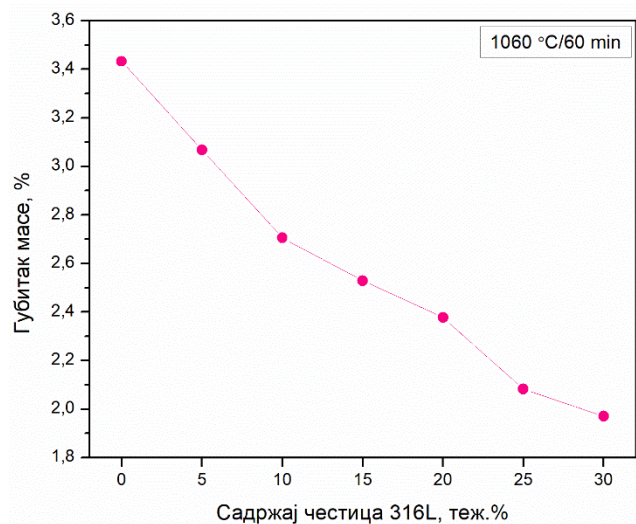
Скупљање је представљено као линеарно скупљање по пречнику цилиндричног узорка. Утицај садржај честица челика 316L на скупљање СКМ узорака након синтеровања приказан је на слици 61. Највеће скупљање од 12,89% измерено је у узорцима стакло-керамике без ојачавача 316L. Како се садржај честица 316L повећава у композитним материјалима, скупљање узорака током синтеровања се смањивало линеарно. Смањење вредности скупљања са повећањем садржаја честица 316L у композитима је очекивано, с обзиром да се не очекује промена код честица на температури синтеровања од  $1060^\circ\text{C}$  и минимално скупљање од 9,97% је измерено код узорака СКМ 30. Разлика између минималне и максималне вредности скупљања је релативно велика и износи 2,92% [268].



**Слика 61.** Утицај садржаја честица челика 316L на скупљање СКМ узорака

#### 4.2.4. Релативни губитак масе СКМ узорака након синтеровања

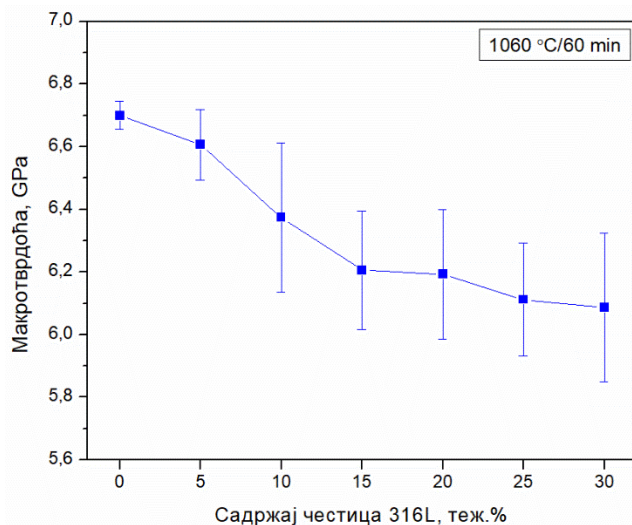
Утицај садржаја честица челика 316L на релативни губитак масе СКМ узорака, као и матрице, након синтеровања, приказан је на слици 62. Највећи релативни губитак масе од 3,43% измерен је код узорака стакло-керамике. Током синтеровања андезит базалта долази до губитка масе услед хигроскопног испаравања воде, уклањања хемијски везане воде, сагоревања органских нечистоћа, дисоцијације присутних карбоната и сулфида, као и уклањања гасовитих инклузија [29], [51] што указује да са смањењем удела стакло-керамичке матрице у композитним СКМ материјалима долази и до смањења релативног губитка масе, тако да је најмањи релативни губитак масе од 1,97% измерен код узорка СКМ 30 [268].



**Слика 62.** Утицај садржаја честица челика 316L на релативни губитак масе СКМ узорака

#### 4.2.5. Тврдоћа и одређивање жилавости лома СКМ узорака

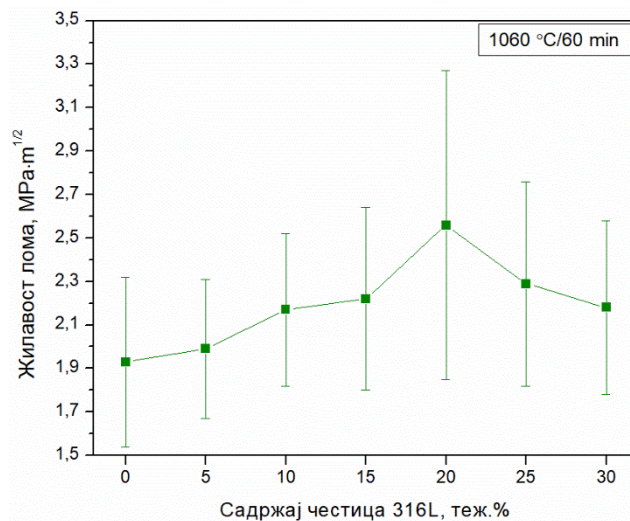
Макротврдоћа на СКМ узорцима је мерена у матрици. Треба имати на уму да је полазна тврдоћа аустенитног нерђајућег челика 316L према спецификацији произвођача 160 HV [281], односно 1,57 GPa. Максимална макротврдоћа од  $6,70 \pm 0,05$  GPa измерена је у узорку стакло-керамике. Значајнији пад макротврдоће је забележен код узорака са 5-15% честица 316L, док је са даљим повећањем садржаја ових честица у узорцима, пад знатно блажи (СКМ 20, 25 и 30) и достиже минималну вредност од  $6,09 \pm 0,24$  GPa код узорка СКМ 30 [268]. Тренд пада вредности макротврдоће највероватније може да се доведе у везу са уделом порозности у матрици узорака. Са порастом садржаја ојачавача расте удео порозности у матрици до садржаја честица од 15%, што се бележи у паду тврдоће матрице, слика 63, док даљи пораст садржаја ојачавача нема значајан утицај на промену удела порозности код ових СКМ композита. У паду тврдоће матрице доминантан је утицај порозности, међутим не може се занемарити ни утицај присуства честица ојачавача. Измерене вредности микротврдоће стакло-керамичке матрице на узорку СКМ 20 крећу се у интервалу од  $6,22 \pm 0,07$  GPa у зони око честице 316L до  $6,25 \pm 0,08$  GPa на удаљености од честице 316L, што је у сагласности са измереном вредности макротврдоће од  $6,19 \pm 0,21$  GPa, слика 63.



Слика 63. Макротврдоћа СКМ узорака и матрице

У кртим материјалима попут стакла, керамике и стакло-керамике због мале пластичности прслине нису стабилне и брзо се шире без повећаног напрезања. Отпорност на лом керамичких материјала је ниска, у поређењу са металним материјалима. Керамички материјали због изузетно ниске жилавости лома имају склоност ка кртом лому што у великој мери ограничава њихову примену. Вредности жилавости лома за керамичке материјале обично се налазе у границама од 1 до 5 MPa·m<sup>1/2</sup>, док се за већину металних материјала крећу у границама од 15 до 150 MPa·m<sup>1/2</sup> [1]. Из тог разлога, нови композитни материјали се свакодневно развијају како би се повећала жилавост лома матрице од стакла, керамике и стакло-керамике уз присуство металних ојачавача [22], [299], што је представљено у овом истраживању.

Утицај садржаја ојачавајућих честица челика 316L на жилавост лома СКМ узорака приказан је на слици 64. Присуство честица 316L у стакло-керамичкој матрици допринело је повећању жилавости лома. У узорку стакло-керамике без присуства ојачавача 316L измерена је минимална жилавост лома од  $1,93 \pm 0,39 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Жилавост лома се повећава са повећањем садржаја честица ојачавача, достижући максималну вредност од  $2,56 \pm 0,71 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  за садржај од 20%, што је за 32,6% више од жилавости лома матрице (средња вредност) [268]. Даље повећање садржаја ојачавајућих честица 316L изнад 20% праћено је смањењем жилавости лома.



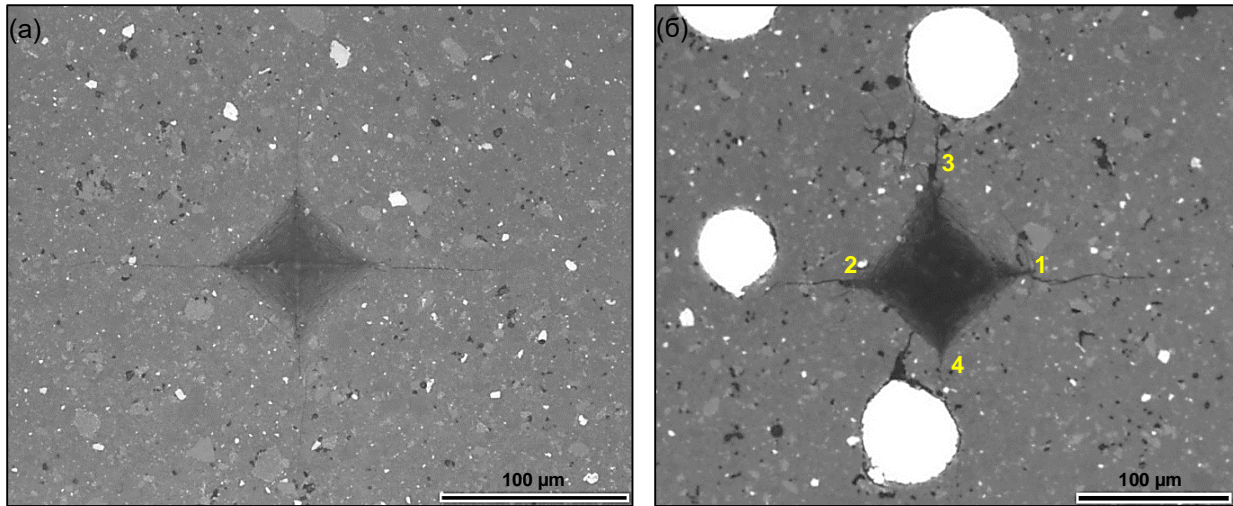
**Слика 64.** Жилавост лома СКМ узорака и матрице

Додатком ојачавача ниже тврдоће и веће жилавости у стакло-керамичку матрицу довело је до извесног смањења тврдоће композита, међутим, истовремено је постигнуто повећање жилавости лома па се може сматрати да су механичка својства побољшана. Најбоља комбинација механичких својстава постигнута је код композита СКМ 20.

На слици 65а приказане су прслине које су инициране у угловима Викерсовог отиска у матрици стакло-керамике. Прслине су дуге, радијалне и шириле су се релативно праволинијски без значајнијих препрека. У стакло-керамичкој матрици у којој су присутне честице ојачавача (СКМ 20), прслине се шире на сличан начин, дужина прслина из углова отиска је значајно мања и уочавају се различите врсте интеракција прслине са честицама ојачавача, и то:

- заустављање и благо скретање прслине у близини честице (прслина 2, слика 65б),
- заустављање и гранање у близини честице (прслина 3, слика 65б) и
- заобилажење честице (прслина 4, слика 65б).





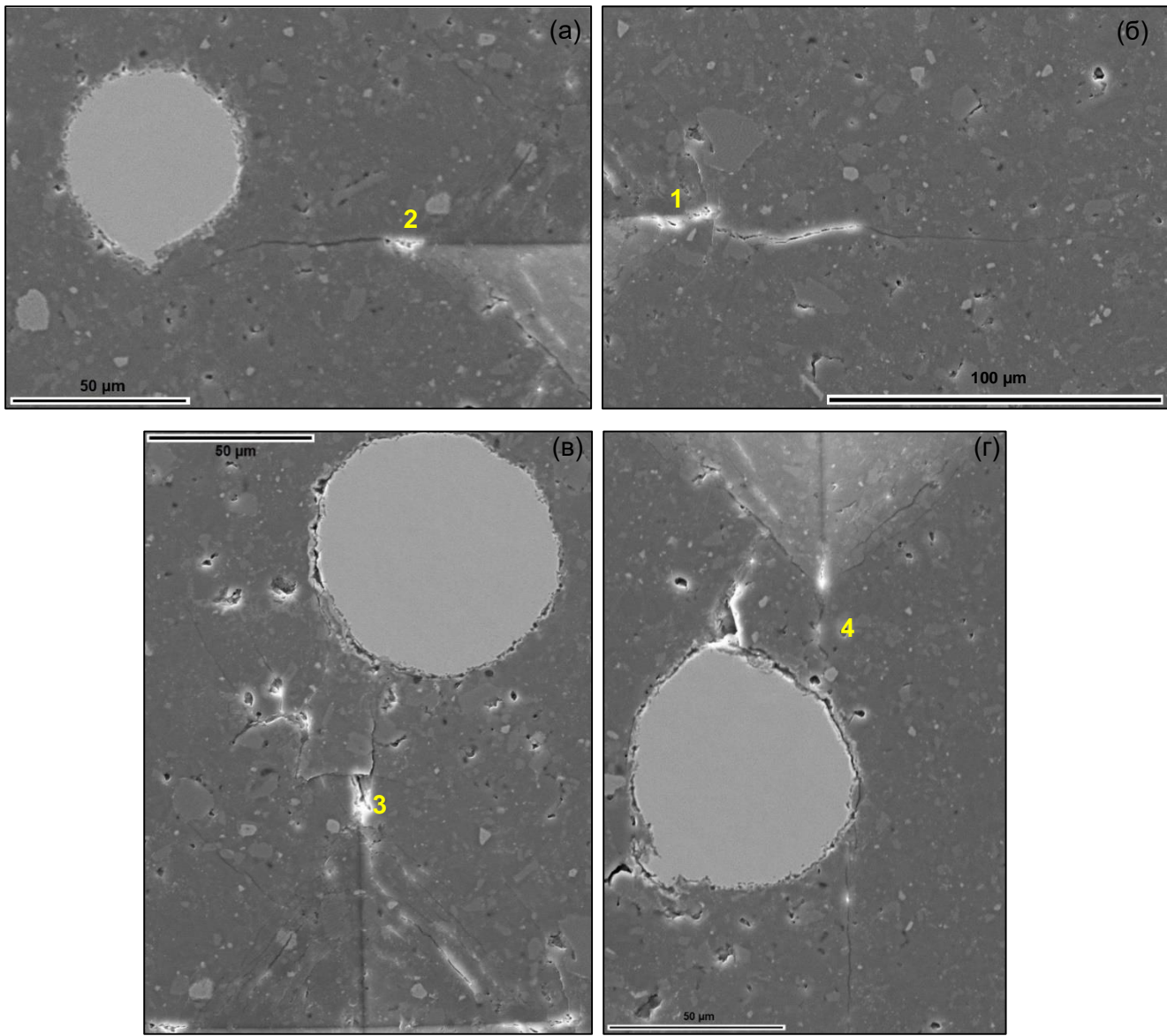
**Слика 65.** OM микрофотографија отиска утискивача са прслинама на површини: (а) стакло-керамичке матрице, (б) композита СКМ 20 [268]

Генерално, честице успоравају и преусмеравају прслине приликом њиховог пропагирања и ни у једном случају прслина није прошла кроз честицу ојачавача. За промену путање прслине потребна је додатна енергија тако да се препрекама на путу њиховог ширења повећава отпорност материјала на раст прслине [180]. На слици 65, поред прслина 1-4, уочава се и једна прслина у близини прслине 4 која није иницирана у врху отиска и која је последица утискивања.

Да би се боље разумели и описали механизми пропагирања прслина у СКМ композитном материјалу, на примеру узорка СКМ 20, разматраће се појединачно свака од четири уочене и означене прслине, слика 66. Прслине 1 и 2 које се налазе у истој оси се разликују, јер прслина 1, током пропагирања не наилази на препреку и несметано напредује кроз стакло-керамичку матрицу до дужине од око 140 μm од места иницијације, док прслина 2 расте у правцу честице и зауставља се у њеној околини достижући дужину од око 50 μm, односно око 1/3 дужине прслине 1. Уколико се пажљиво погледа прслина 2, слика 66а, види се да она не долази до граничне области честица-матрица, иако је иницирана у близини честице, већ се зауставља у зони око честице и тежи да промени правац пропагирања при чему нема довољно енергије. Оваква интеракција је последица присуства притисне компоненте заосталих напона индукованих током хлађења услед разлике у коефицијентима термичког ширења између матрице и ојачавача (видети подпоглавље 2.3.1.).

Према подацима из литературе, коефицијент термичког ширења нерђајућег челика 316L има вредност од 16,6 до  $19,4 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$  [300], у зависности од температуре, док се вредност коефицијента термичког ширења код базалта креће у интервалу од 5,4 до  $8,1 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$  [301]–[303]. На основу наведеног може се закључити да је вредност коефицијента термичког ширења челика 316L као ојачавача минимум два пута већа од вредности базалта као матрице у композитним материјалима.

Важан механизам ојачања који се не може детектовати микроскопским посматрањем и који је типичан за композитне материјале је ојачавање услед заосталих напона насталих услед разлике у коефицијентима термичког ширења матрице и ојачавајуће фазе. Уколико се ојачавач скупи више од матрице, током хлађења од температуре синтеровања до собне температуре, тада ће се у матрици у зони око ојачавајуће фазе створити притисна компонента заосталих напона [185]. Формирани заостали притисни напон смањује затезни напон на врху прслине и на тај начин спречава даље отварање и пропагирање прслине, односно повећава жилавост лома композитном материјалу.



**Слика 66.** SEM микрофотографија површине композита СКМ 20  
(прслине 1-4 са слике 65б)

На слици 66в и 66г, приказане су издојене прслине, које се такође налазе на истој оси, означене бројевима 3 и 4 (деталј са слике 65б). Уколико се посматра прслина 3, уочава се да је њен механизам пропагирања другачији у односу на прслине 1 и 2, иако је дужина прслине 3 сличне дужине прслини 2, око 50  $\mu\text{m}$ . Ширење прслина 3 није праволинијско, већ се прслина грана у мање прслине, при чему због гранања губи енергију и не може да заобиђе честицу и зауставља се у граничној области честица-матрица. У њеној околини се уочава одвајање материјала које је највероватније последица појаве бочних прслина насталих утискивањем, као и могуће интеракције са порима.

Прслина 4, слика ббг, иницирана је на врху отиска у близини честице ојачавача (растојање око 25  $\mu\text{m}$ ). При наиласку на честицу, прслина је заобилази дуж граничне области честица-матрица и наставља праволинијски да се шири достижући укупну дужину од око 100  $\mu\text{m}$ , што износи око 70% дужине прслине 1 (без препрека). Прслине се шире око честица ојачавача губећи енергију након сваког скретања [180]. Уколико је веза између дуктилог сферног челичног ојачавача и тврде стакло-керамичке матрице слаба, прслина у матрици заобилази честицу, остављајући је неоштећеном, што се јасно види на слици ббг.

Јасно се може видети са слике бба-г, да пропагирање прслина у композитном материјалу више није праволинијско у поређењу са стакло-керамиком добијеном синтерованем андезит базалта, слика б5а. Оно што је заједничко за пропагирање прслина у композитном материјалу је што ни једна прслина није прошла кроз ојачавач већ се зауставила испред ојачавача (прслина 2), разгранала испред ојачавача (прслина 3) или заобишла ојачавач (прслина 4).

У суштини, повећање жилавости лома је резултат интеракције између прслине која пропагира и честица као ојачавача. Формирање прслине се најчешће дешава у матрици, док је ширење прслине ометано честицама ојачавача [1].

Ако се упореде вредности жилавости лома композитног материјала из овог рада (СКМ 20 1,85-3,27  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , средња вредност 2,56  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) и других материјала из литературе: високо густа алуминијум оксидна керамика ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 2,69  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [304], итријум оксидна керамика ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 1,0-1,5  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [305], стакло 0,75-0,90  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , стакло-керамика 2,0-2,5  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , бор карбид ( $\text{B}_4\text{C}$ ) 2,50  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , силицијум карбид ( $\text{SiC}$ ) 2,5-3,0  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [7], може се закључити да овај композитни материјал углавном има бољу жилавост лома од наведених комерцијалних материјала.

## 4.2.6. Постојаност материјала у корозионој средини

### 4.2.6.1. Постојаност у кључалој води

Мерењем промене масе након испитивања у кључалој води узорака СК и СКМ 5-20 у трајању од 5h, установљено је да није дошло до губитка масе. Такође, током експерименталног испитивања применом визуелне контроле нису примећене физичке промене са аспекта промене боје синтерованих узорака. Након сваког циклуса испитивања у временском периоду од 1h мерен је пречник и висина узорка при чему је констатовано да није дошло ни до геометријских промена синтерованих узорака.

На основу свега наведеног може да се закључи да испитани узорци СК и СКМ 5-20 показују високу постојаност у кључалој води без губитка масе након 5h испитивања.

Према подацима из литературе базалт прокуван у води, бази или киселини има низак губитак масе, због чега се често користи као бетонски арматурни материјал у облику шипки. Испитивање постојаности базалтних влакана у кључалој води је показало да је након 3h измерен губитак од 1,6% [24].

Такође, базалтна влакна су испитана на постојаност у дестилованој кључалој води у трајању од 3h. Из добијених резултата је потврђено да је водоотпорност базалтних влакана прилично висока у кључалој води у опсегу 99,3 до 99,8%, односно губитак масе је мањи од 1%. Такође, утврђено је да се у кључалој води појављују тачкасти дефекти у виду јамица на површини влакана. Када базалтно влакно ступи у интеракцију са водом, практично се не примећује промена масе влакна, а тачкасти дефекти који се појављују у облику јамица на површини влакна могу се објаснити испирањем оксида алкалних метала који су слабо причвршћени у влакну [306].

На основу наведеног може се потврдити да синтерована стакло-керамика, као и композитни материјали на бази стакло-керамика-метал приказани у овом истраживању представљају потенцијалне материјале за израду конструкционих елемената различитих геометријских облика у основи попут цеви, шипки, плоча, цигли, дискова и облога у прехранбеној, хемијској и нуклеарној индустрији, где је присутна кључала вода као и отпорност на корозију у воденој средини.

#### ***4.2.6.2. Постојаност у раствору киселе кише***

У условима високе загађености ваздуха угљен-диоксидом, оксидима азота и сумпора, киша која пада на тло може достићи ниске рН вредности што је феномен познат као киселе кише. Контакт природних и синтетисаних материјала са оваквом средином доводи до ефекта корозије, тј. електрохемијског процеса оксидације у најоштријим условима. Корозија се одвија на површини контакта материјала и радне средине, која због порозности материјала може да буде врло велика. Корозија је временски зависан процес и њена брзина и механизми су у функцији великог броја параметара који укључују:

- параметре радне средине, као што су температура околине, рН вредност корозионе средине, њен састав, проводљивост, итд.
- својства материјала, као што су хемијски и/или минералошки састав, облик везе елемената у коме се налази у датом материјалу, порозност, термички третман током израде, итд.

Продукти корозије делом остају на површини контакта са радном средином, а делом прелазе у раствор што се описује као отпуштање јона. Промена својстава материјала у површинским слојевима доводи до настанка оштећења и повећања вероватноће настанка лома машинског елемента или конструкције. Овакав процес може да се посматра као деградација или „старење“ материјала, односно губитак макросвојстава у поређењу са материјалом који није био излаган корозионој радној средини.

С обзиром да теоријски понекад није могуће поуздано одредити брзину и механизам корозионог процеса, из тог разлога је неопходно спровести експериментална испитивања отпорности материјала на корозију у условима који се јављају у експлоатацији. Експеримент је спроведен у циљу испитивања постојаности материјала у симулираном раствору киселе кише у трајању до 105 дана, а карактеризација узорка је извршена након њиховог испирања и сушења.

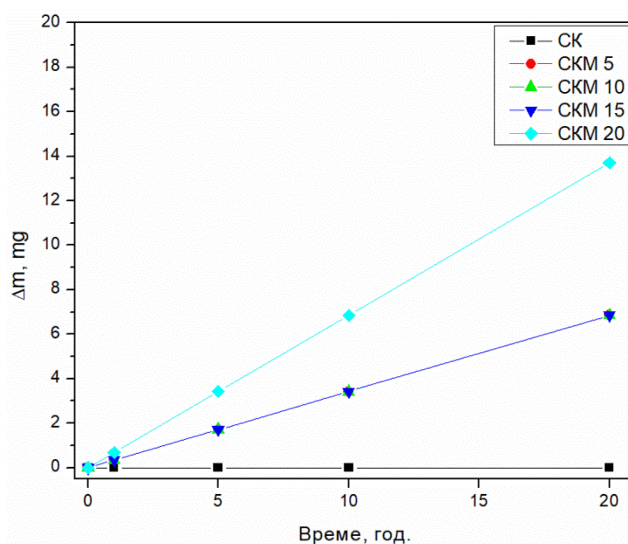
На дејство симулиране киселе кише испитани су узорци СК без ојачавача и узорци СКМ 5-20, као и узорак агрегата андезит базалта ради поређења. Мерење масе узорка пре ( $m_p$ ) и после 105 дана ( $m_k$ ) излагања симулираном раствору киселе кише ( $pH\ 3,13 \pm 0,01$ ), извршено је како би се утврдио и измерио губитак масе ( $\Delta m$ ), приказан у табели 7. У табели 7 су дате и димензије узорка пре испитивања ( $D$ ,  $H$ ), површина узорка ( $A$ ) која је била изложена корозионој средини, запремина узорка ( $V$ ) за израчунавање густине ( $\rho$ ), дубина пенетрације ( $P$ ) [209], као и израчуната брзина корозије ( $CPR$ ) [271]. Димензиона контрола пречника и висине синтерованих узорка СК и СКМ 5-20 је показала да није дошло до мерљивих промена димензија након 105 дана проведених у раствору (промене су највероватније мање од тачности мерења инструмента) што је у сагласности са измереним, веома малим губитком масе, табела 7.

**Табела 7.** Дубина пенетрације Р и брзина корозије CPR у функцији геометрије и масе испитаних материјала након 105 дана у раствору киселе кише

Испитани материјали	$m_p$ g	$m_k$ g	$\Delta m$ g	D mm	H mm	A cm <sup>2</sup>	V cm <sup>3</sup>	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	P (105 дана) mm	CPR mm/god
Агрегат	1,0041	1,0005	0,0036	-	-	-	-	2,60 - 2,63	-	-
СК	0,7685	0,7685	0	10,18	3,72	2,8161	0,3026	2,54	0	0
СКМ 5	0,9318	0,9316	0,0002	10,21	4,29	3,0119	0,3510	2,65	0,00000238	0,00025016
СКМ 10	0,9777	0,9775	0,0002	10,31	4,36	3,0803	0,3638	2,69	0,00000230	0,00024160
СКМ 15	1,0966	1,0964	0,0002	10,31	4,77	3,2130	0,3980	2,76	0,00000215	0,00022592
СКМ 20	1,1028	1,1024	0,0004	10,33	4,62	3,1738	0,3870	2,85	0,00000421	0,00044226

На основу добијених резултата, табела 7, највећи релативни губитак масе од 0,36% је измерен код агрегата андезит базалта. Код узорка СКМ 20 измерен је релативни губитак масе од 0,04%, а са смањењем садржаја честица челика 316L (СКМ 5, 10 и 15) релативни губитак масе је износио мање (0,02%). Код синтерованог узорка андезит базалта на бази СК није забележен губитак масе. Генерално, релативни губитак масе свих испитаних узорка је врло мали, мањи од 1%. У поређењу са непрерађеним агрегатом сви узорци су показали бољу постојаност у раствору велике киселости у дугом временском периоду од 105 дана, с тим што је незнатно бољу постојаност показао узорак синтерованог андезит базалта на бази стакло-керамике. Разлог за добру постојаност синтерованих узорка је присуство стакласте фазе у структури.

На слици 67 приказан је израчунати губитак масе током времена за период од 20 година за узорке СК (1), СКМ 5 (2), СКМ 10 (3), СКМ 15 (4) и СКМ 20 (5), одређен на основу израчунате брзине корозије [271], табела 7. За димензије испитаних узорка губитак масе је врло мали и после 20 година излагања раствору киселих киша. У наставку је одређено који су то елементи допринели овом губитку масе.



**Слика 67.** Утицај корозије у раствору киселе кише на губитак масе током времена за СК (1), СКМ 5 (2), СКМ 10 (3), СКМ 15 (4) и СКМ 20 (5)

Након мерења масе и геометрије узорака, праћено је отпуштање са површине четири врсте јона: железа (Fe), хрома (Cr), мангана (Mn) и никла (Ni) из раствора узоркованих након 7, 14, 21, 28, 35, 70 и 105 дана. Ови елементи су изабрани јер су садржани у праху челика 316L, чији је састав познат, табела 4 (челик из полазних материјала), а за који је претпостављено да има мању отпорност на корозију од базалта у киселој средини.

Вејбулова расподела је искоришћена за анализу резултата добијених концентрација отпуштених јона. На овај начин квантификована су времена својеврсног „старења“ материјала у корозионој средини. У односу на полазну количину елемената у узорцима одређиван је параметар облика функције расподеле  $\beta$ , који може имати вредности  $\beta < 1$ ,  $\beta = 1$  и  $\beta > 1$ . Утврђено је да се код свих синтерованих узорака брзина отпуштања Fe јона мења током времена ( $\beta > 1$ ), док је у случају агрегата андезит базалта брзина отпуштања константна у времену ( $\beta = 1$ ).

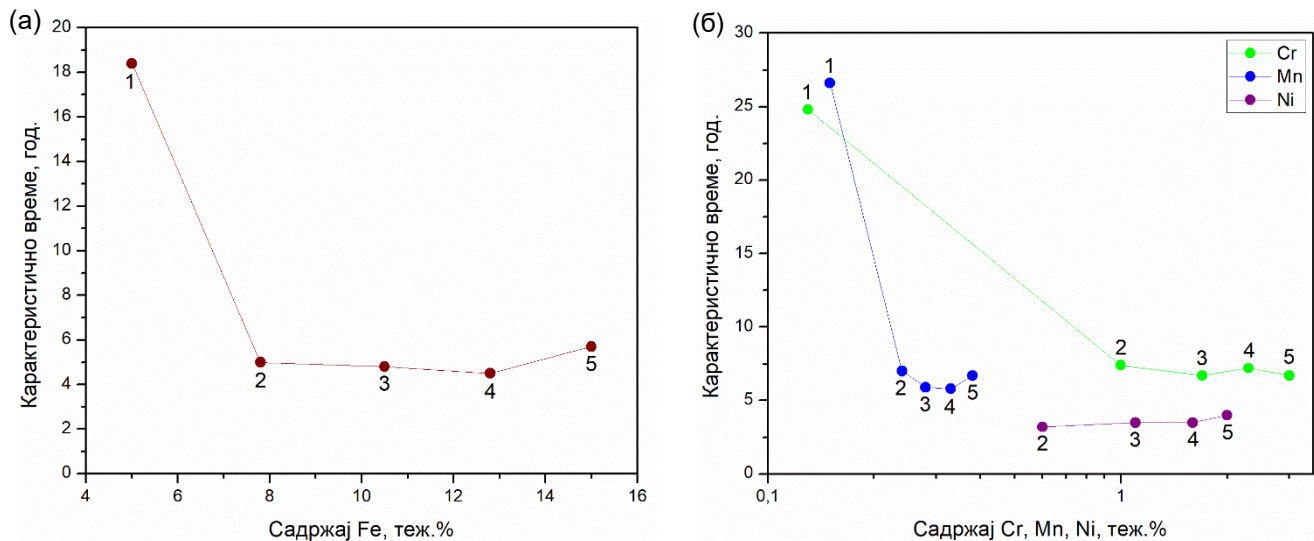
За случај  $\beta > 1$ , брзина отпуштања јона метала није константна већ се мења током времена, у почетку се повећава, а касније се смањује, што дефинише параметар размере  $\alpha$ . Параметар размере или карактеристично време је време потребно за отпуштање карактеристичне количине метала из материјала. Карактеристично време се добија за  $x = \alpha$  када кумулативна функција расподеле има константну вредност  $F(x) = 1 - e^{-x} \approx 0,632 \approx 63,2\%$  [277]. То значи да ће за карактеристично време 63,2% укупне количине неког елемента са површине чврстог узорка прећи у раствор.

На слици 68 приказана су карактеристична времена отпуштања (63,2% јона) Fe, Cr, Mn и Ni јона у функцији њиховог садржаја у синтерованим материјалима: СК (1), СКМ 5 (2), СКМ 10 (3), СКМ 15 (4), СКМ 20 (5). Најспорије отпуштање јона Fe са површине у контакту са раствором, слика 68а, је показао материјал СК (1) које је око 3,6 пута било спорије од СКМ узорака. Треба имати на уму да су ове разлике у релативној промени масе занемарљиве.

На основу рендгеноструктурне анализе андезит базалта, слика 32, установљено је да је Fe везано у виду оливина ((Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), као и пироксена типа аугита ((Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) и клинохиперстена ((Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>). Треба напоменути да агрегат андезит базалта садржи око 4% Fe, док се у честицама челика налази у износу од око 65% у аустенитној основи. Код СКМ материјала са додатком 5% честица челика садржај железа у композиту расте за по око 3,1%. Једина значајнија промена у количини отпуштених јона на дијаграму на слици 68а уочава се додатком 5% челичних честица у СК матрицу. Очигледно је да је повећање брзине отпуштања Fe јона последица већег полазног садржаја железа у узорцима који садрже металне честице. Са даљим повећањем садржаја челика 316L од 5 до 15% не долази до значајнијег пораста отпуштања железа. Једини благи скок се уочава код узорка СКМ 20. Овај податак указује да садржај челичне ојачавајуће фазе има значајнији утицај на корозиону отпорност тек са додатком 20% 316L. Претпоставка је да се у првих 5 година, слика 68а, отпусти 63,2% Fe јона из матрице и честица ојачавача са површине узорка, након чега се овај процес успорава и стабилизује, док честице унутар композита нису захваћене. Дубина слоја узорака из које је дошло до отпуштања јона зависи од површине узорка која је изложена корозионој средини, густине узорака и времена излагања, табела 7. С обзиром да се реакција отпуштања јона одвија на површини узорака, ова појава може да се доведе у корелацију са величином и морфологијом додирне површине узорак-раствор, као и чињеницом да се у базалту Fe налази везан у различитим облицима.

Са дијаграма на слици 68б очигледно је да се брзине отпуштања Cr, Mn и Ni јона понашају аналогно железу, при чему ипак постоје квантитативне разлике. Као прво треба нагласити да је у СК узорку детектовано отпуштање јона Cr, Mn иако ови елементи нису регистровани EDS анализом, табела 3, док се у узорцима СКМ највећим делом налазе у чврстом раствору аустенита. Највероватнији узрок ове појаве је врло мали садржај ових елемената у базалту [307], вероватно у неком од пратећих минерала у везаном облику, па не чуди врло дуг период отпуштања јона. Са додатком челика отпуштање јона може да се припише искључиво честицама челика уз напомену да је допринос масеном губитку ових елемената занемарљив.

Синтерована СК (1) је нешто отпорнија на корозију у киселој средини у односу на композите СКМ (2, 3, 4 и 5). Отпуштање Cr и Mn јона у СК је спорије у односу на Fe и износи око 25, односно око 26 година, респективно. Са друге стране, већ додаток 5% 316L праха у композитном материјалу (2) скраћује карактеристично време отпуштања Cr и Mn за око 3 пута у односу на СК (1). Већи садржај праха 316L у композитним материјалима (3, 4 и 5) не мења брзину отпуштања Cr и Mn која се устаљује на око 6 до 7 година. Код синтероване СК (1) недостаје карактеристично време за Ni, јер је у растворима концентрација Ni била испод границе детекције ICP-OES методе. Може се видети да су карактеристична времена отпуштања Ni за композите (2, 3, 4 и 5) око 3 године што је значајно краће од времена добијених за Fe, Cr и Mn. На основу наведеног може се закључити да никл има најмању постојаност у композитним материјалима СКМ за овај симулирани раствор киселе кише за разлику од железа, хрома и мангана који су значајно постојани.



**Слика 68.** Зависност карактеристичног времена отпуштања: (а) Fe, (б) Cr, Mn и Ni у функцији њиховог садржаја у синтерованим материјалима СК (1), СКМ 5 (2), СКМ 10 (3), СКМ 15 (4) и СКМ 20 (5)

Према подацима из литературе, базалтна керамика добијена синтеровањем има већу отпорност на киселине од природног базалта. Објашњење за ову појаву се огледа у чињеници да се при синтеровању у узорку формира течна фаза, а у просторима између крипстокристала очвршћава стакласти заштитни филм [51], што је у сагласности са резултатима овог истраживања. Већи садржај силицијума, натријума и калијума у базалту, табела 3, доводи до повећања удела стакласте фазе и повећања њихове отпорности на киселине [29]. Аморфни материјали су високо отпорни на корозију, јер немају унутрашње границе зрна које би служиле као потенцијална места

за иницирање корозије. Такође, и друга истраживања су показала [308] да је базалтно стакло са сличним садржајем силицијум диоксида, као испитани узорци у овом истраживању, стабилније од базалта у кристалном стању при дуготрајном дејству киселе средине. Између осталог разлог за уочену појаву је продирање раствора у међукристални простор и самим тим одвијање корозионог процеса на већој површини.

На основу добијених резултата испитивања узорака у симулираном раствору киселе кише (рН  $3,13 \pm 0,01$ ) у трајању од 105 дана, утврђено је да је губитак масе код свих узорака врло мали. На основу података о губитку масе израчуната је брзина трошења материјала (CPR) на основу које је процењен губитак масе под претпоставком да је у овим условима радио 20 година. Сви испитани узорци су показали изванредну отпорност на овај тип корозије (CPR  $< 0,5 \text{ mm/god}$ . [271]) са врло малим губитком масе и након дугог периода рада у екстремним условима. Са порастом садржаја челичног ојачавача у композиту до количине од 20% бележи се благи пораст губитка масе. Главни допринос губитку масе представљају елементи садржани у челику. Синтеровани андезит базалт на бази стакло-керамика је показао значајно већу отпорност на корозију у овим екстремним условима од андезит базалта у природном облику, што доводи до закључка да се за рад у дужем временском периоду исплати употреба синтерованог уместо непрерађеног, природног базалта. Такође, за услове рада где би елементи требали да трпе и механичко оптерећење, СКМ композити су најбољи кандидат јер поред отпорности на корозију поседују и најбољу жилавост лома.

### 4.3. Композитни материјали на бази метал-стакло

Узорци композита на бази метал-стакло (МС) израђени су синтеровањем праха челика 316L са додатком андезит базалтног праха у садржају од 10, 20 и 30%. У даљем тексту узорци носе ознаке МС 10, МС 20 и МС 30. Узорци су синтеровани у вакууму на температури од  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  у трајању од 30 min, што је изнад температуре топљења андезит базалта, тако да је након синтеровања базалт очврснуо у стакласту аморфну фазу.

Истраживањем је показано да стакло добијено од андезит базалта са локалитета „Доње Јариње“ има нешто боља механичка својства од оливин базалта са локалитета „Врело“ [36]. Чврстоћа на савијање и жилавост базалтног стакла је мања од синтерованог базалта, док су тврдоћа и отпорност на корозију сличне. Међутим, базалтно стакло нема порозност [4].

Аустенитни нерђајући челици имају високу дуктилност, што им омогућава да разлажу концентрације напона пластичном деформацијом и тако зауставе нагло пропагирање прслине. Могу да апсорбују више енергије при ударном оптерећењу, јер се пластично деформишу пре лома [309].

#### 4.3.1. Оптимизација садржаја андезит базалта у МС узорцима

Истраживања показују да се нерђајући челици синтерују у температурном опсегу од  $1100$  до  $1290 \text{ }^\circ\text{C}$ , док је време синтеровања од 30 до 60 min [92], [310], [311]. У овом температурном интервалу, у синтерованом челику постижу се величине пора у опсегу од  $0,003$  до  $0,2 \text{ mm}$ . Током синтеровања долази до формирања „мостова“ на местима контаката честица, чији пречник износи око 15% пречника честица полазног праха. Формирани „мостови“ су носиоци чврстоће синтерованог материјала [5].

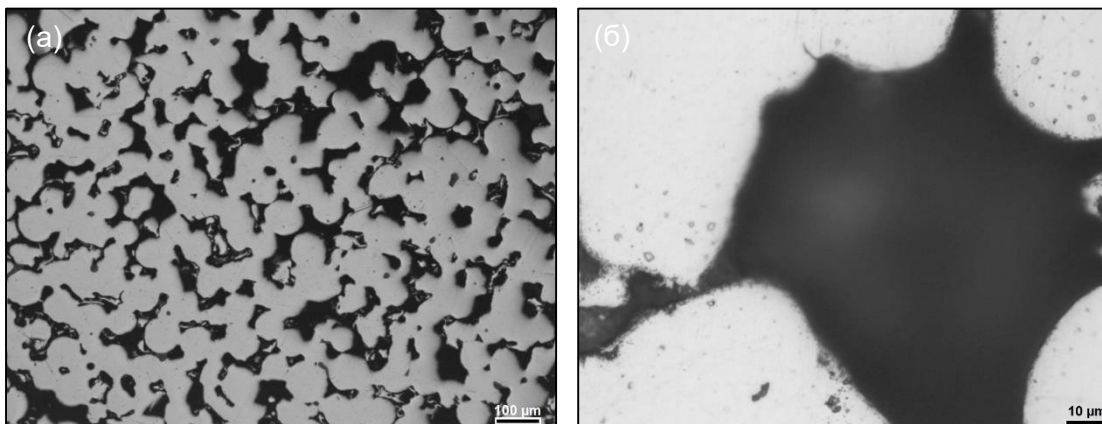


Висока порозност узорка је у функцији сферних честица праха, као и ниског притиска при пресовању. Прах са сферним честицама даје испресак најмање механичке чврстоће, због малог броја контаката између честица, као и малог односа површина/запремина [5]. Порозност, односно врста, облик и величина пора имају важан утицај на механичка својства материјала добијених металургијом праха. Смањењем порозности побољшавају се сва механичка својства материјала [312]. Сферни облик честица праха резултира заобљенијом структуром пора у синтерованом материјалу, што може имати повољан утицај на механичка својства. Међутим, чврстоћа испреска добијеног пресовањем таквог праха је обично веома ниска због честица сферног облика. Количина отворене порозности је већа у случају честица добијених гасном атомизацијом. Ово је резултат одсуства малих честица које би испуниле простор између већих честица, а самим тим и смањиле запремински удео пора.

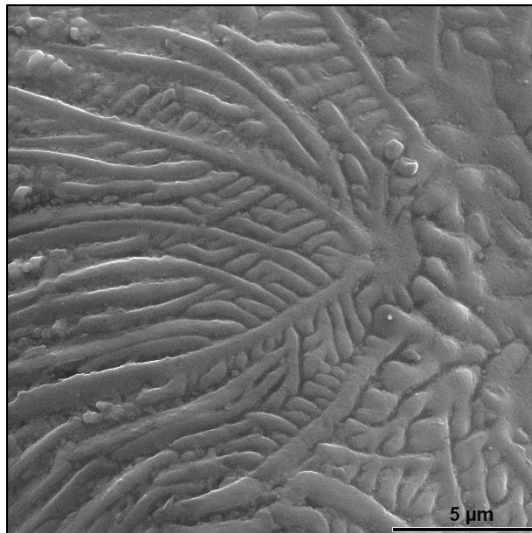
Мала густина испреска доводи до слабог пуњења пора током синтеровања. Резултат је ограничена густина након синтеровања и велика порозност, која се углавном састоји од међусобно повезаних пора. Ова врста структуре пора негативно утиче и на механичка и на корозиона својства. Вакуум може бити користан током високотемпературног синтеровања да би се поједноставило елиминисање затворених пора, али проблеми у вези са међусобно повезаним порима и даље остају [313].

Истраживања су показала да уколико се упореде густине синтерованог челика 316L у три различите атмосфере: вакуум, аргон и азот, синтеровање у вакууму даје највећу густину. У идеалном стању, пуна густина синтерованог елемента се може добити при синтеровању у вакууму. Приликом синтеровања у вакууму, гас се не задржава у порима и тако се постиже већа густина. Када се синтеровање врши у гасу азота и аргона, заробљени гас унутар пора ометаће згушњавање током синтеровања, јер ће притисак у порима отежати скупљање затворених пора [131].

На слици 69 је приказана површина узорка челика 316L синтерованог на температури 1250 °C/30 min у вакууму. На слици 69а се јасно уочавају отворене поре, као и синтероване честице челика. На слици 69б је приказана пора чија величина достиже 100  $\mu\text{m}$ . Оваква врста материјала са великом отвореном порозношћу је нашла своју примену за израду различитих филтера [6]. На слици 70 је приказана дендритна структура на површини честице праха која се налази у пори синтерованог узорка 316L челика.

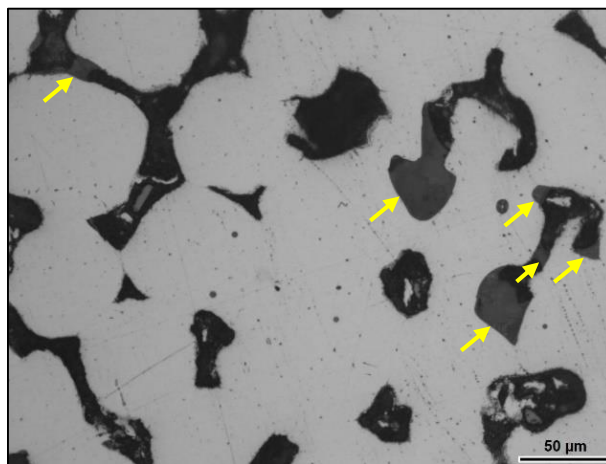


**Слика 69.** ОМ микрофотографија површине синтерованог узорка челика 316L (а) отворена порозност, (б) детаљ са слике (а) пора величине око 100  $\mu\text{m}$



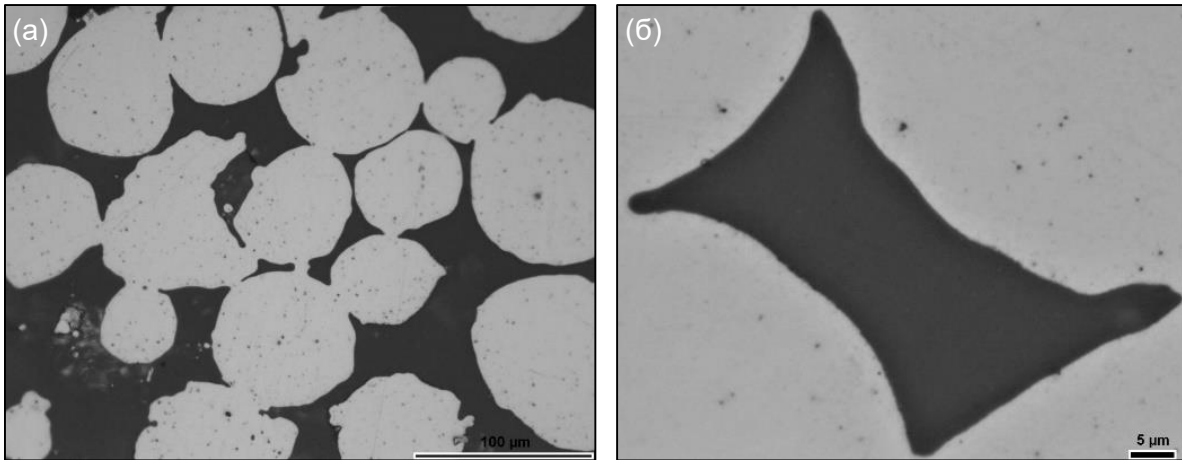
**Слика 70.** SEM микрофотографија површине честице праха 316L у синтерованом узорку

Површина синтерованог узорка композитног материјала МС 10 је приказана на слици 71, на којој се јасно уочава стакласта фаза у порима (означена жутим стрелицама). Због релативно ниске температуре топљења андезит базалта 1170 °С и релативно високе температуре синтеровања од 1250 °С вискозност растопа је мања током процеса синтеровања, што омогућава боље попуњавање простора између честица челика, њихово квашење и формирање контактне површине после очвршћавања. Такође, истраживања су показала да растоп са већом количином силицијума и алуминијума, као што је андезит базалт, има много већу вискозност од оних који су обогаћени оксидима магнезијума и железа [280]. Бољим квашењем честица челика током процеса синтеровања смањује се величина пора, слика 71, што је карактеристично за синтеровање у присуству течне фазе. Максимална величина поре код узорка МС 10 износи око 50 μm, што је дупло мање у односу на синтерован челик 316L при истим условима синтеровања у вакууму. Међутим, мали садржај стакласте фазе код узорка МС 10 није довољан да се порозност у потпуности уклони.



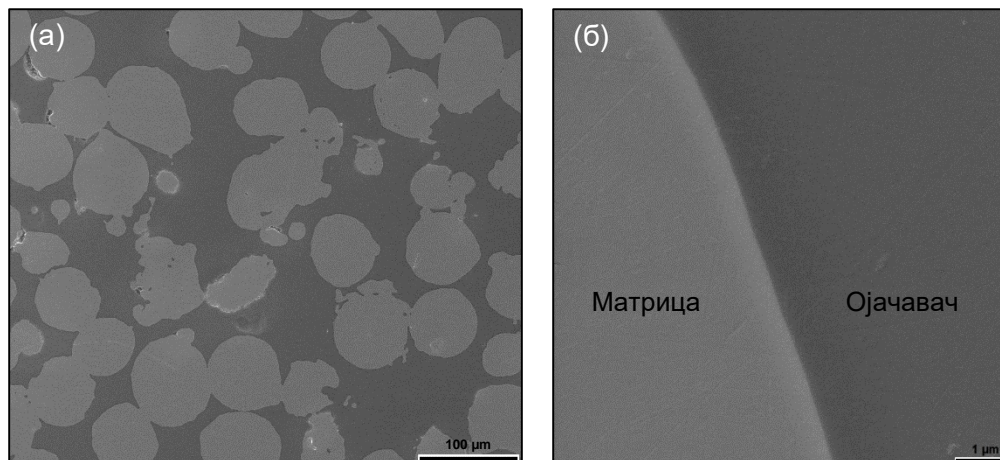
**Слика 71.** OM микрофотографија површине синтерованог узорка МС 10

На слици 72 је приказана површина узорка МС 20 синтерованог при истим условима на којој се уочава значајно већа количина стакласте фазе која је попунила међучестични простор, слика 72а, и која је остварила одличну везу у контакту метал-стакло, слика 72б. Код овог узорка се уочава да је порозност сведена на најмању меру, слика 73, и лоцирана само у областима контакта честица где није могло капиларним појавама да дође до квашења, али може да се каже да је садржај базалта од 20% формирао довољно стакласте фазе за елиминацију порозности.

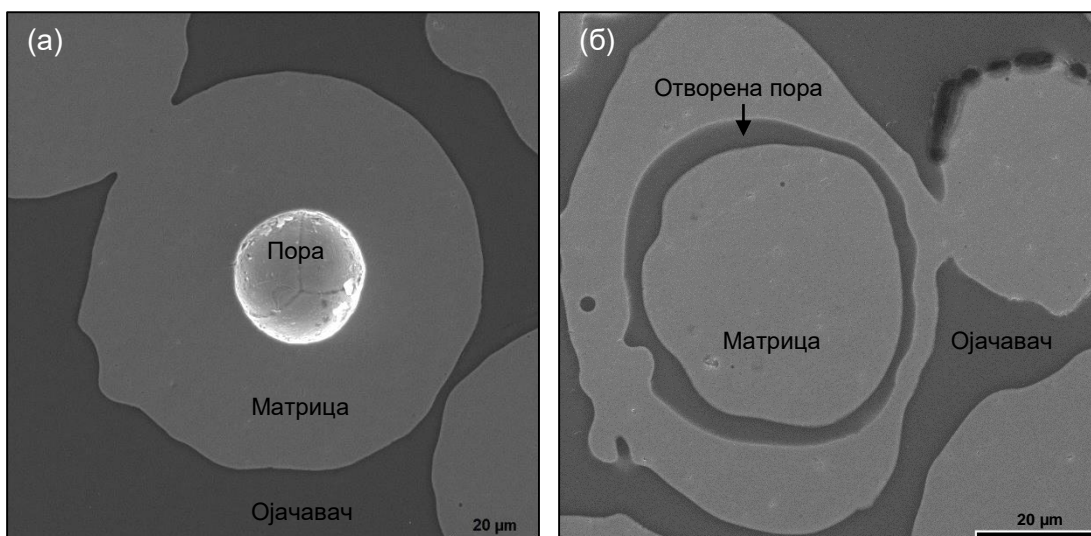


**Слика 72.** ОМ микрофотографија површине синтерованог узорка:  
(а) МС 20, (б) детаљ са слике (а) попуњена пора

На слици 73б је приказана граница између металне матрице и стакластог ојачавача на узорку МС 20. Граница је непрекидна и глатка код већине честица, што указује на добру вискозност и квашење растопљеног андезит базалта металне површине током процеса синтеровања, што је резултовало формирањем чврсте везе између матрице и ојачавача у синтерованом узорку. Специфични случајеви су приказани на слици 74. На слици 74а се јасно види честица челика 316L у композитном материјалу у чијем средишту се налази сферна пора пречника око 30 µm која потиче из процеса производње челичног праха гасном атомизацијом. Честице које су садржале отворене поре су попуњене стакластом фазом, слика 74б. На слици 74б се уочавају и поре у граничној области честица-стакласта фаза које су највероватније последица присуства неке гасне фазе у овој области.

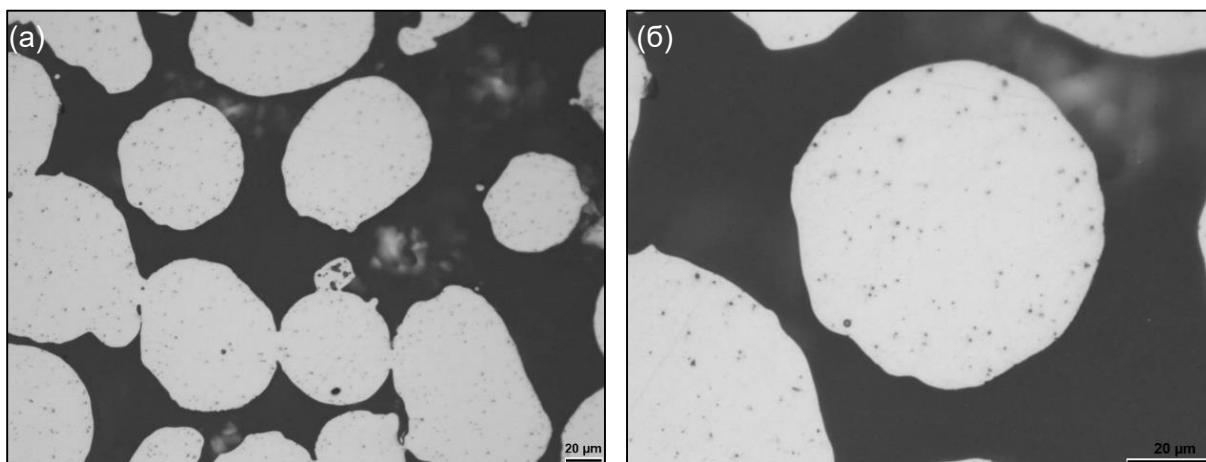


**Слика 73.** SEM микрофотографија: (а) стакласта фаза у међучестичном простору узорка МС 20  
(б) површина везивања метал-стакласта фаза



**Слика 74.** SEM микрофотографија површине MC 20:  
 (а) непопуњена сферна пора у честици 316L,  
 (б) попуњена отворена пора стакластом фазом у честици 316L

Са даљим повећањем садржаја андезит базалта у MC узорцима (MC 30) уочава се да је постигнута структура без присуства порозности, слика 75. Међутим, честице челика 316L се налазе на нешто већем растојању, окружене стакластим ојачавачем, од којих су неке изоловане као последица високог садржаја стакласте фазе. Изоловане честице немају конекцију са другим честицама па стога утичу на пад чврстоће [5]. Састав узорка MC 20 је са овог аспекта оптималан – стакласта фаза је попунила највећи део пора уз очување конекције између честица метала.

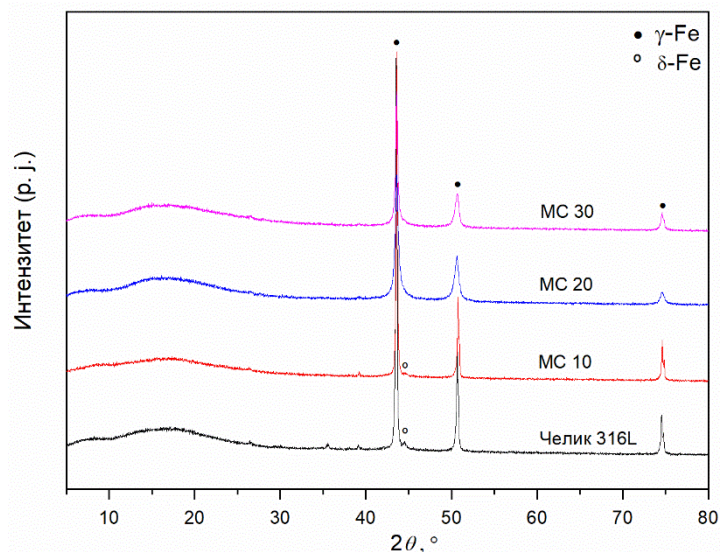


**Слика 75.** OM микрофотографија површине синтерованог узорка: (а) MC 30,  
 (б) детаљ са слике (а) изолована честица 316L

### 4.3.2. Одређивање фазног састава синтерованих МС узорака

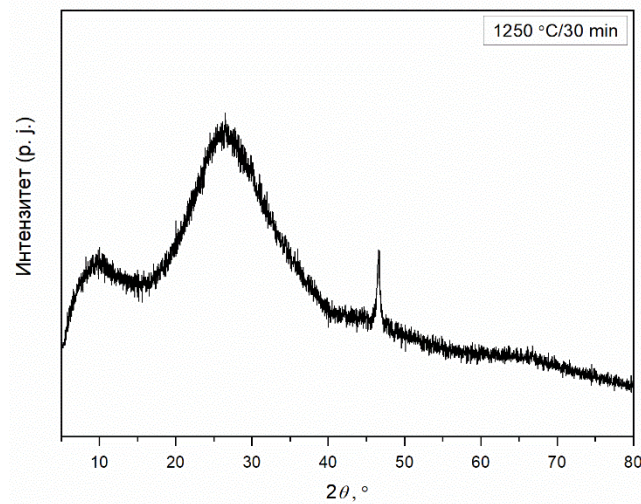
На слици 76 су приказани рендгенски дифрактограми синтерованих узорака челика 316L и композитних материјала МС 10, 20 и 30. На дифрактограмима синтерованих узорака МС више се не запажају рефлексије минерала, карактеристични за андезит базалт у полазном праху, што указује да се андезит базалт истопио и трансформисао у стакласту фазу. Услед загревања андезит базалта изнад тачке топљења, која у атмосферским условима износи 1170 °C [4], а затим брзог хлађења, андезит базалт се трансформише у стакло, односно прелази из кристалне структуре у аморфну. Због велике брзине хлађења након синтеровања, растопљени андезит базалт нема довољно времена да кристалише већ очврсне и задржава свој аморфни облик. Наиме, хлађење очврслог узорка испод 1000 °C мора се одвијати споро, с обзиром да велика брзина хлађења изазива појаву унутрашњих заосталих напона који могу изазвати формирање прелина.

Присутне рефлексије на слици 76 одговарају полазном праху челика 316L односно аустениту ( $\gamma$ -Fe). Међутим, на дифрактограму синтерованог челика 316L у поређењу са полазним прахом истог материјала уочава се присуство једне рефлексије на углу око 44°  $2\theta$  са кристалографске равни (110) који одговара делта фериту ( $\delta$ -Fe). Иста рефлексија делта ферита је присутна и у композиту МС 10, али је мањег интензитета у односу на синтерован челик 316L. Са даљим повећањем садржаја стакласте фазе рефлексија делта ферита је мањег интензитета, поклапа се са базном линијом и више није видљива код узорака МС 20 и МС 30. Јасно се уочава на приказаним дифрактограмима, слика 76, да је присутна широка рефлексија ниског интензитета на углу од око 10 до 23°  $2\theta$  као последица снимања узорака у облику пастиле на носачу.



**Слика 76.** Рендгенски дифрактограми синтерованих узорака челика 316L и композита МС 10, 20 и 30

На слици 77 је приказан рендгенски дифрактограм андезит базалтног стакла након синтеровања у вакууму на температури 1250 °C/30 min који је коришћен као ојачавач у МС композитним материјалима. На дифрактограму је присутна рефлексија велике ширине и ниског интензитета на углу око 15 до 40°  $2\theta$  који је карактеристичан за дифрактограме аморфне фазе. То недвосмислено указује да је након синтеровања композита на бази метал-стакло дошло до топљења и очврсњавања андезит базалта и формирања стакласте фазе као ојачавача. Једна рефлексија ниског интензитета која је уочена на углу око 46°  $2\theta$  није дефинисана на основу базе података.

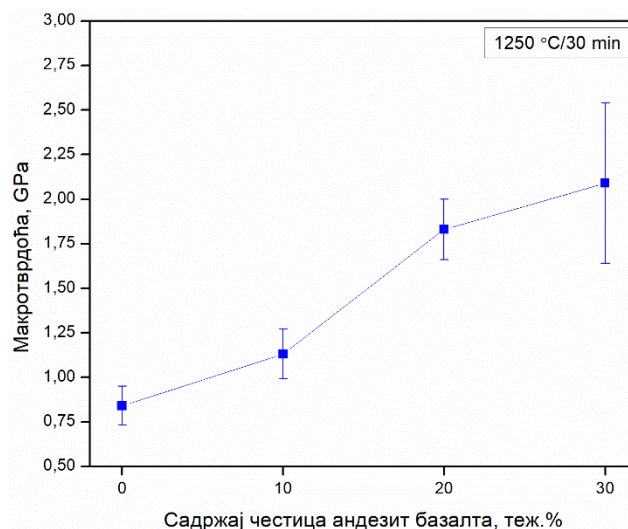


Слика 77. Рендгенски дифрактограм андезит базалтног стакла након синтеровања у вакууму

#### 4.3.3. Тврдоћа

На МС узорцима мерена је микро и макротврдоћа синтерованих материјала. Измерена вредност микротврдоће синтерованог узорка 316L у вакууму износи  $1,92 \pm 0,09$  GPa, док вредност микротврдоће стакластог ојачавача у МС узорцима износи  $7,94 \pm 0,15$  GPa. Измерене вредности показују да је микротврдоћа андезит базалтног стакла значајно већа од тврдоће челика 316L, за око 4,1 пута.

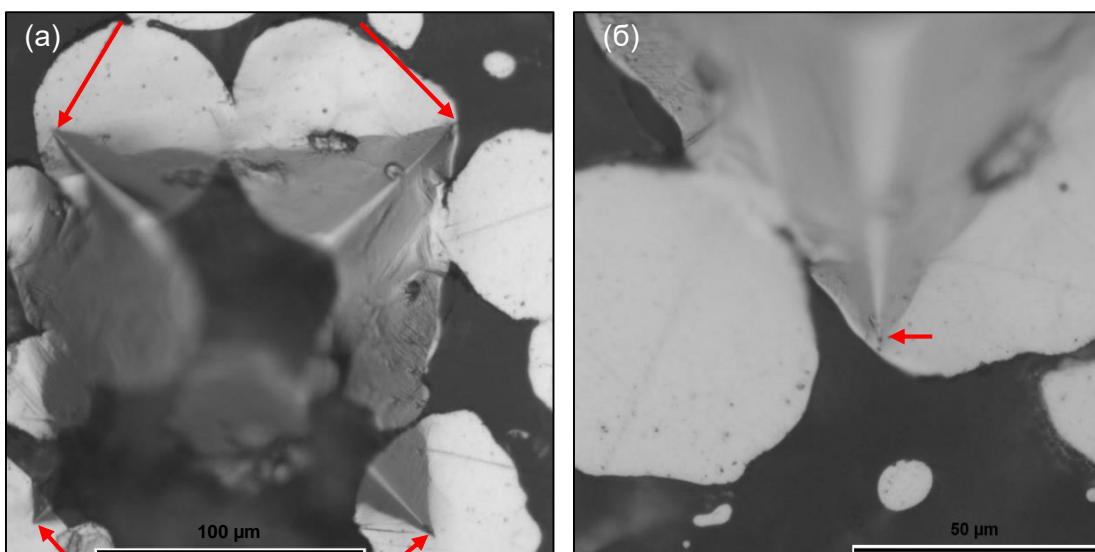
На слици 78 су приказани резултати мерења макротврдоће синтерованог у вакууму челика 316L и композитних материјала МС. Због високе порозности синтерованог челика 316L, као и његове високе пластичности и ниже тврдоће, измерена је вредност макротврдоће од  $0,84 \pm 0,11$  GPa. Са додавањем садржаја андезит базалта од 10% у челик 316L долази до повећања тврдоће композитног материјала и достиже се вредност од  $1,13 \pm 0,14$  GPa. Даље повећање садржаја андезит базалта у МС узорцима на 20% и 30% утицало је на повећање макротврдоће до вредности од  $1,83 \pm 0,17$  GPa, односно  $2,09 \pm 0,45$  GPa, респективно. Са повећањем садржаја андезит базалта у МС композитима, расте удео формиране стакласте фазе након синтеровања што доводи до повећања макротврдоће из два разлога: први, јер се смањује порозност материјала, а други, јер је тврдоћа стакластог ојачавача већа од тврдоће челика. Уколико се упореде измерене вредности макротврдоће синтерованог челика 316L и композитног материјала са садржајем стакласте фазе од 30% у металној матрици, макротврдоћа се повећала за око 2,5 пута, слика 78.



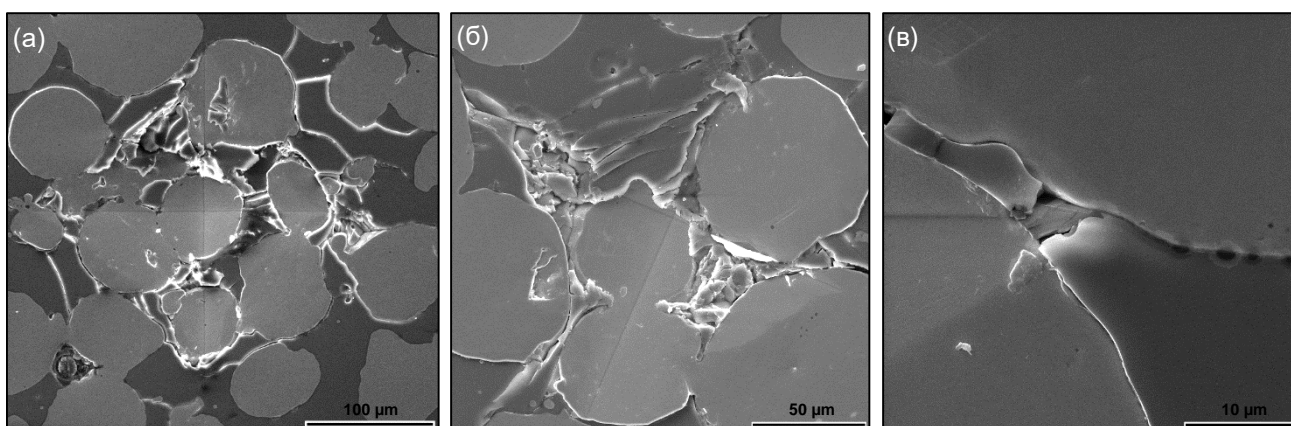
**Слика 78.** Макротврдоћа синтерованог у вакууму челика 316L и МС узорка

На основу експерименталних резултата може се потврдити да је тврдоћа композитних материјала на бази метал-стакло у функцији садржаја стакластог ојачавача, односно са повећањем садржаја стакласте фазе повећава се тврдоћа композитних материјала, а смањује густина и специфична тежина композита. С друге стране треба додати да се са повећањем удела стакласте фазе смањује удео порозности и повећава густина композита што указује да постоји оптимални састав који је у овом истраживању постигнут код МС 20 узорка. Треба напоменути да у наредним истраживањима треба покушати оптимизацију садржаја андезит базалта у опсегу 10-20%.

Током испитивања макротврдоће Викерсовом методом у материјалу су формирано отисци различите морфологије у зависности од тога где је настало утискивање. На слици 79а је приказан Викерсов отисак, правилна четворострана пирамида, где су сва четири врха отиска (означени црвеним стрелицама) у металној матрици. На врховима отиска се не формирају прслине услед дејства утискивача, чак ни у случају када је врх отиска уз саму граничну област честица-стакласта фаза, слика 79б. Ово је веома значајно, јер у овом случају приликом дејства утискивача нема формирања, а самим тим ни пропагирања прслина у композитном материјалу. Отисак који је захватио ширу област и где су врхови у стакластој фази је приказан на слици 80а. Утискивање је довело до дробљења и смицања стакласте фазе у захваћеној запремини, из врхова отиска се шире прслине, међутим, све уочене прслине су пропагирале до најближих челичних честица и шириле се дуж граничних области до заустављања. Веза стакласте фазе и металних честица је делимично разорена и јавља се јасно одвајање металне основе и ојачавача али само у захваћеној зони, слике 80б и 80в. Без обзира на крост стакластог ојачавача, металне честице матрице успешно заустављају прслине.



**Слика 79.** ОМ микрофотографија површине композита МС 20: (а) Викерсов отисак, (б) детаљ са слике (а) врх Викерсовог отиска на грани матрица-ојачавач



**Слика 80.** SEM микрофотографија композита МС 20: (а) Шиња зона отиска, (б) Викерсов отисак, (в) Гранична зона метална матрица - стакласти ојачавач након испитивања макротврдоће

Ради поређења, у табели 8 су приказане вредности измерене тврдоће агрегата андезит базалта, стакло-керамике из првог дела овог експеримента (СК, подпоглавље 4.1.5.) и андезит базалтног стакла као стакластог ојачавача добијеног код МС узорака. Као што може да се уочи из података у табели 8, са порастом удела стакласте фазе расте тврдоћа прерађеног андезит базалта. Поликристална структура агрегата и делимично преведеног агрегата у стакласту фазу код СК узорака је највероватнији разлог ниже измерене тврдоће у поређењу са доминантним уделом стакласте фазе из МС узорака. Подаци о тврдоћи, која је репрезент чврстоће на микро нивоу, показују најважнији разлог за прераду агрегата. У овом случају синтеровањем су постигнуте значајно више тврдоће.

**Табела 8.** Вредности тврдоће различитих облика андезит базалта

Материјал	Врста и параметри синтеровања	Тврдоћа, GPa
Агрегат андезит базалта	-	$6,00 \pm 0,06$ HV1
Стакло-керамика	1060 °C/60 min у ваздуху	$6,70 \pm 0,05$ HV3
Андезит базалтно стакло	1250 °C/30 min у вакууму	$7,94 \pm 0,15$ HV0,05



## **5. ЗАКЉУЧАК**

Нови материјали омогућују унапређења постојећих техничких решења. Претходних година еколошка свест широм света подстакла је примену природних материјала или синтетисаних нових материјала компатибилних са животном средином. Композитни материјали заузимају посебно место међу савременим материјалима и уобичајено се развијају с циљем да се добију материјали отпорни на различите механизме оштећења што би продужило радни век конструкција.

Подизање свести о употреби нових конструкционих материјала у индустрији усмерило је представљено истраживање у докторској дисертацији на оптимизацију параметара технолошког процеса у циљу синтетисања стакло-керамичких и нових композитних материјала на бази стакло-керамика-метал и метал-стакло, високе густине. Као полазни материјал коришћена је јефтина, широко доступна и еколошки прихватљива сировина, агрегат андезит базалта са локалитета „Доње Јариње“ из Србије, као и комерцијални прах нерђајућег челика 316L, широке индустријске примене.

Металургија праха омогућава израду елемената високог квалитета без додатне обраде, тако да је овај процес коришћен за израду нових материјала у овој докторској дисертацији, уз оптимизацију параметара технолошког процеса и израду одговарајућих алата где је то било потребно. У оквиру ових истраживања посебно су разрађени поступци добијања материјала на бази андезит базалта процесом синтеровања, и то:

- стакло-керамике,
- новог честично ојачаног композита стакло-керамика-метал и
- новог композита метал-стакло.

Закључци у наставку су дати посебно према групи синтетисаних материјала.

### *Стакло-керамички материјали*

- Синтеровање у ваздуху је успешно примењено за добијање стакло-керамике високе густине. Полазни агрегат андезит базалта је припремљен тако да се добије бимодална расподела величине честица, а у раду је установљено да су за постизање највеће релативне густине од 99,5% TD оптимални параметри синтеровања, 1060 °C/60 min. Постигнута густина је виша од свих доступних резултата приказних у литератури.
- Током синтеровања андезит базалта није дошло до фазних трансформација у испитаном температурном опсегу од 1040 до 1080 °C, као и за времена синтеровања од 30 до 240 min за утврђену оптималну температуру од 1060 °C, што је показала XRD анализа. Једина разлика у синтерованим узорцима у односу на полазни прах је појава хематита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) услед синтеровања у ваздуху.
- Највеће скупљање од 12,81% постигнуто је за оптималне параметре синтеровања 1060 °C/60 min, без значајног губитка масе, што је у корелацији са добијеном густином узорка.
- Највише вредности тврдоће и жилавости лома од 6,7 GPa и 2,2 MPa·m<sup>1/2</sup>, респективно, су такође постигнуте код узорака добијеним на оптималним параметрима 1060 °C/60 min.
- Раст прелина које су инициране у отисцима тврдоће је био праволинијски без гранања.
- Процесом синтеровања на оптималним параметрима тврдоћа базалта је порасла са 6,0 GPa на 6,7 GPa.
- Андезит базалт са локалитета „Доње Јариње“ из Србије може успешно да се користи за производњу стакло-керамике високе густине са задовољавајућим физичким и механичким својствима погодним за различиту индустријску примену.

### *Композитни материјали на бази стакло-керамика-метал*

- Једно од могућих решења за подизање отпорности на раст прслине стакло-керамичког материјала је синтетисање композитних материјала са стакло-керамичком матрицом и металним ојачавачем од аустенитног нерђајућег челика 316L уз оптимизацију садржаја ојачавајуће фазе. Оптимални параметри синтеровања су добијени у претходном експерименту 1060 °C/60 min.
- Матрица честично ојачаних композита је стакло-керамика добијена синтеровањем андезит базалта са мономодалном расподелом честица која има следећа својства:
  - постигнута релативна густина матрице је 99,81% PD, што је највиша забележена вредност,
  - скупљање током синтеровања је нешто веће у поређењу са стакло-керамиком добијеном синтеровањем базалтног праха са бимодалном расподелом величине честица, за исте параметре синтеровања,
  - нижу жилавост лома од стакло-керамике добијене од базалта са бимодалном расподелом, док је вредност тврдоће ових материјала иста (6,70 GPa).
- Са повећањем садржаја честица челика 316L у композиту се смањују:
  - релативна густина,
  - скупљање,
  - губитак масе,
  - макротврдоћа, као функција релативне густине.
- Са повећањем садржаја честица челика 316L у композиту отпорност на раст прслине расте и достиже максималну вредност жилавости лома од  $2,56 \pm 0,71 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  за садржај од 20% честичне фазе, што је 32,6% више у односу на синтеровану стакло-керамику.
- Додатком ојачавача ниже тврдоће и веће жилавости у стакло-керамичку матрицу довело је до извесног смањења тврдоће композита, уз истовремено повећање жилавости лома па се може сматрати да су механичка својства побољшана.
- Уочене интеракције прслина са сферним честицама ојачавача, које су допринеле повећању жилавости лома су:
  - заустављање и скретање прслине у близини честице,
  - заустављање и гранање у близини честице и
  - заобилажење честице.
- Стакло-керамика и композити на бази стакло-керамика-метал су показали високу постојаност у кључалој води након 5h испитивања.
- Стакло-керамика и композити на бази стакло-керамика-метал у раствору киселе кише након 105 дана испитивања:
  - су показали високу корозиону постојаност,
  - брзина корозије је знатно мања од дозвољене брзине корозије за композитне материјале, што ове материјале сврстава у изузетно постојане,
  - губитак масе расте са повећањем садржаја металног ојачавача у композиту, али је и за највећи испитани проценат занемарљив,
  - процењени губитак масе и после 20 година за све узорке је занемарљив,
  - највећи допринос губитку масе узорака због корозије даје железо садржано и у челику и у базалту.

### *Композитни материјали на бази метал-стакло*

- Додатак стакласте фазе као ојачавача у синтеровани челик 316L (1250 °C/30 min у вакууму) смањује удео порозности у композитном материјалу, попуњавањем пора. Овај ефекат се задржава све док постоје „мостови“ између честица који су основ чврстоће матрице овог материјала. Уклањање порозности у композитном материјалу је у функцији ниске вискозности и добре квашљивости растопљеног андезит базалта и формирања чврсте везе између матрице и ојачавача.
- Повећањем садржаја стакласте фазе у метал-стакло композиту добијају се следећи ефекти:
  - повећава се густина, а смањује специфична тежина композитних материјала,
  - расте макротврдоћа композита због смањења порозности материјала, повећала се за око 2,5 пута за максимални испитани садржај од 30%,
  - садржај од 10% андезит базалта није довољан да се порозност у металној матрици у потпуности уклони,
  - повећањем садржаја андезит базалта на 20%, доводи до формирања високо густог композитног материјала,
  - садржај од 30% андезит базалта у композитном материјалу је висок и доводи до појаве изолованих металних честица које утичу на пад чврстоће композита.
- Оптималну комбинацију својстава има композит са 20% андезит базалта.
- Прслине настале у стакластом ојачавачу током испитивања тврдоће, пропадају до металне матрице и ту се заустављају, тако да је њихово ширење локализовано.

Резултати експерименталних истраживања представљени у докторској дисертацији показују да се металургијом праха, уз строго дефинисане технолошке параметре, може успешно синтетисати стакло-керамика и композитни материјали на бази стакло-керамика-метал и метал-стакло који због својих својстава могу бити потенцијални кандидати за примену у многим гранама индустрије. Током истраживања посебно је разматрана отпорност на раст прелина, за коју је утврђено да је највећа у композитима где имамо комбинацију метала и керамике/стакла, што је први услов за примену ових материјала у условима излагања радним оптерећењима. Такође, отпорност на киселе кише коју су показали стакло-керамика и композити стакло-керамика-метал, омогућује примену ових материјала за рад у екстремним условима.

Добијени резултати су основа за наставак истраживања у циљу испитивања њихове постојаности и при другим екстремним условима где се јављају различити механизми оштећења попут корозије, кавитације, абразије, старења услед радијације, ерозије и слично, јер композитни материјали се с правом сматрају материјалима који ће представљати главни правац иновације у ближој и даљој будућности због специфичних својстава.

## **ЛИТЕРАТУРА**

- [1] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 8th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- [2] R. M. German, *Particulate Composites: Fundamentals and Applications*, 1st ed. Springer, 2016.
- [3] M. F. McGuire, *Stainless Steels for Design Engineers*, 1st ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2008.
- [4] D. Čikara, A. Todić, and D. Čikara-Anić, “Possibilities of production of wear resistant construction elements by processing of Serbian basalt,” *FME Trans.*, vol. 38, no. 4, pp. 203–207, 2010.
- [5] M. Mitkov, D. Božić, and Z. Vujović, *Metalurgija praha*. Beograd: Beogradsko mašinsko-grafičko preduzeće, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Institut za nuklearne nauke “Vinča,” 1998.
- [6] E. Klar and P. K. Samal, *Powder Metallurgy Stainless Steels: Processing, Microstructure, and Properties*. ASM International, 2007.
- [7] G. D. Quinn, *Fractography of Ceramics and Glasses*. National Institute of Standards and Technology, 2016.
- [8] P. R. Roberge, *Corrosion Inspection and Monitoring*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [9] G. Gupta, A. Kumar, R. Tyagi, and S. Kumar, “Application and Future of Composite Materials: A Review,” *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 6907–6911, 2016.
- [10] A. K. Kaw, *Mechanics of composite materials*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [11] D. D. L. Chung, *Composite Materials: Science and Applications*, 2nd ed. London: Springer-Verlag, 2010.
- [12] R. C. Adams *et al.*, “Composites,” in *ASM Handbook*, ASM International, 2001.
- [13] R. Aleksić, *Osnovi kompozitnih materijala*. Beograd: Univeritet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2004.
- [14] R. Pal, *Rheology of particulate dispersions and composites*, 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [15] D. Božić, B. Dimčić, and Ž. Gnjidić, “Sinterovani aluminijumski kompoziti,” in *Monografija nauke o materijalima*, Beograd: Institut za nuklearne nauke “Vinča,” 2006.
- [16] R. M. Jones, *Mechanics of composite materials*, 2nd ed. Philadelphia: Taylor and Francis Inc, 1999.
- [17] A. D. Egelja, “Uticaj mikrostrukture na mehaničke osobine kompozitne keramike Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,” Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2018.
- [18] H. Lu, H. Sun, A. Mao, H. Yang, H. Wang, and X. Hu, “Preparation of plate-like nano  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using nano-aluminum seeds by wet-chemical methods,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 406, pp. 19–23, 2005.
- [19] A. Todic, B. Nedeljkovic, D. Cikara, and I. Ristic, “Particulate basalt-polymer composites characteristics investigation,” *Mater. Des.*, vol. 32, no. 3, pp. 1677–1683, 2011.

- [20] F. AbuSahmin *et al.*, “Basalt-polyester hybrid composite materials for demanding wear applications,” *Sci. Sinter.*, vol. 52, no. 1, pp. 67–76, 2020.
- [21] R. A. Shishkin, Y. V. Yuferov, and D. O. Polyvoda, “Fabrication of Basalt Matrix Composite Material by Pressureless Aluminum Melt Infiltration in Air Atmosphere,” *Ceramics*, vol. 5, pp. 780–788, 2022.
- [22] V. Pavkov, G. Bakić, V. Maksimović, J. Luković, and B. Matović, “Postupak izrade elemenata podnih obloga za unutrašnje i spoljašnje popločavanje i element podne obloge,” 63186, 2022.
- [23] S. A. Morse, *Basalts and phase diagrams: an introduction to the quantitative use of phase diagrams in igneous petrology*. Massachusetts: Springer-Verlag New York Inc, 1980.
- [24] H. Jamshaid and R. Mishra, “A green material from rock: basalt fiber – a review,” *J. Text. Inst.*, vol. 107, no. 7, pp. 923–937, 2016.
- [25] A. Karamanov, L. Arrizza, and S. Ergul, “Sintered material from alkaline basaltic tuffs,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 4, pp. 595–601, 2009.
- [26] J. E. Sunny, R. A. Varghese, S. S. S. P. John, and R. Kassim, “Application of Basalt and it’s Products in Civil Engineering,” *Int. J. Eng. Res. Tehnol.*, vol. 9, no. 6, pp. 511–515, 2020.
- [27] I. E. Lipovskii and V. A. Dorofeev, *Osnovy petrurgii (Principles of Stone Casting)*. Moscow: Metallurgiya, 1972.
- [28] B. Matović, S. Bošković, and M. Logar, “Preparation of basalt-based glass ceramics,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 68, no. 6, pp. 505–510, 2003.
- [29] N. F. Drobot, O. A. Noskova, A. V. Khoroshilov, A. V. Steblevskii, S. V. Fomichev, and V. A. Krenev, “Effect of iron content on the sintering of ground basalt into ceramics,” *Inorg. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 314–319, 2014.
- [30] G. A. Khater, M. O. Abu Safiah, and E. M. A. Hamzawy, “Augite-anorthite glass-ceramics from residues of basalt quarry and ceramic wastes,” *Process. Appl. Ceram.*, vol. 9, no. 2, pp. 117–123, 2015.
- [31] E. Albert, M. Muntean, A. Ianculescu, F. Miculescu, and B. Albert, “Special Ceramic Material Based On Basaltic-Andesite for Extreme Environments,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 59, pp. 39–41, 2008.
- [32] A. I. Poznyak, I. A. Levitskii, and S. E. Barantseva, “Basaltic and granitic rocks as components of ceramic mixes for interior wall tiles,” *Glas. Ceram.*, vol. 69, no. 7–8, pp. 262–266, 2012.
- [33] C. Ingrao, A. Lo Giudice, C. Tricase, C. Mbohwa, and R. Rana, “The use of basalt aggregates in the production of concrete for the prefabrication industry: Environmental impact assessment, interpretation and improvement,” *J. Clean. Prod.*, vol. 75, pp. 195–204, 2014.
- [34] G. H. Beall and H. L. Rittler, “Basalt glass ceramics,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 55, no. 6, pp. 579–582, 1976.
- [35] B. Wei, H. Cao, and S. Song, “Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 18–19, pp. 4708–4715, 2010.

- [36] D. Čikara, A. Todić, and T. Todić, “Istraživanje mogućnosti primene domaćih bazalta za proizvodnju bazaltnog stakla,” *IMK-14 Istraživanje i Razvoj*, vol. 16, no. 4, pp. 1–5, 2010.
- [37] T. Czigány, J. Vad, and K. Pölöskei, “Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites,” *Period. Polytech. Mech. Eng.*, vol. 49, no. 1, pp. 3–14, 2005.
- [38] M. Pavlovic, M. Dojcinovic, R. Prokic-Cvetkovic, L. Andric, Z. Ceganjac, and L. Trumbulovic, “Cavitation wear of basalt-based glass ceramic,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 9, p. 1552, 2019.
- [39] M. Pavlović, M. Dojčinović, R. Prokić-Cvetković, and L. Andrić, “Formation and development of damage of basalt under the effect of cavitation,” *Zast. Mater.*, vol. 60, no. 2, pp. 182–189, 2019.
- [40] M. I. Ojovan and W. E. Lee, *New developments in glassy nuclear wasteforms*. New York: Nova Science Pub Inc, 2007.
- [41] M. I. Ojovan and W. E. Lee, “Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 42, pp. 837–851, 2011.
- [42] L. Andrić, Z. Aćimović-Pavlović, M. Trumić, A. Prstić, and Z. Tanasković, “Specific characteristics of coating glazes based on basalt,” *Mater. Des.*, vol. 39, pp. 9–13, 2012.
- [43] M. R. Gillespie and M. T. Styles, “BGS Rock Classification Scheme, Volume 1, Classification of igneous rocks,” British Geological Survey, Nottingham, 1999.
- [44] J. F. Shackelford, *Introduction to materials science for engineers*, 8th ed. Upper Saddle River: Pearson, 2014.
- [45] L. Fu, H. Engqvist, and W. Xia, “Glass–Ceramics in Dentistry: A Review,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 5, p. 1049, 2020.
- [46] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, no. May, pp. 490–495, 2017.
- [47] J. M. Rincón and M. Romero, “Los materiales vitrocerámicos en la construcción,” *Mater. Construcción.*, vol. 46, no. 242–243, pp. 91–106, 1996.
- [48] W. Holand and G. H. Beall, *Glass ceramic technology*, 2nd ed. Hoboken: Wiley-American Ceramic Society, 2012.
- [49] R. Casasola, J. M. Rincón, and M. Romero, “Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: A review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 553–582, 2012.
- [50] S. V. Fomichev, N. P. Dergacheva, A. V. Steblevskii, and V. A. Krenev, “Preparation of ceramic materials by sintering ground basalt,” *Khim. Tekhnol.*, vol. 11, no. 2, pp. 106–110, 2010.
- [51] S. V. Fomichev, N. P. Dergacheva, A. V. Steblevskii, and V. A. Krenev, “Production of ceramic materials by the sintering of ground basalt,” *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 4, pp. 526–529, 2011.
- [52] P. W. McMillan, “The crystallisation of glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 52, pp. 67–76, 1982.
- [53] S. Yilmaz, “The investigation of production conditions and properties of basalt glass ceramics from the volcanic basalt rocks,” Istanbul Technical University, Istanbul, 1977.
- [54] P. W. McMillan, *Glass-ceramics*, 2nd ed. London: Academic Press, 1979.



- [55] M. Erol, S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Meriçboyu, and M. L. Öveçollu, “Crystallization behaviour of glasses produced from fly ash,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 16, pp. 2835–2841, 2001.
- [56] A. Karamanov, M. Aloisi, and M. Pelino, “Vitrification of copper flotation waste,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 140, no. 1–2, pp. 333–339, 2007.
- [57] A. Karamanov, S. Ergul, M. Akyildiz, and M. Pelino, “Sinter-crystallization of a glass obtained from basaltic tuffs,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 2–9, pp. 290–295, 2008.
- [58] G. A. Khater and M. A. Mahmoud, “Preparation and characterization of nucleated glass-ceramics based on basaltic rocks,” *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 53, no. 2, pp. 433–441, 2017.
- [59] G. A. Khater, M. R. S. Shehata, E. M. A. Hamzawy, and M. A. Mahmoud, “Preparation of glass-ceramic materials from basaltic rocks and by-pass cement dust,” *Glas. Technol. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A*, vol. 58, pp. 17–25, 2017.
- [60] M. Jensen, M. M. Smedskjær, M. Estrup, M. Kristjansson, N. T. Lönnroth, and Y. Yue, “Hardness of basaltic glass ceramics,” *Glas. Technol. J. Glas. Sci. Technol. Part A*, vol. 50, no. 4, pp. 189–195, 2009.
- [61] Z. Strnad, *Glass and ceramics materials*. Amsterdam: Elsevier, 1986.
- [62] G. H. Beall and H. L. Rittler, “Process for forming a basaltic glass-ceramic product,” 3557575, 1971.
- [63] M. Cocić, M. Logar, B. Matović, and V. Poharc-Logar, “Glass-ceramics obtained by the crystallization of basalt,” *Sci. Sinter.*, vol. 42, no. 3, pp. 383–388, 2010.
- [64] G. A. Khater, A. Abdel-Motelib, A. W. El Manawi, and M. O. Abu Safiah, “Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 8, pp. 1128–1134, 2012.
- [65] L. F. Lima, P. Q. Mantas, A. M. Segadães, and R. C. D. Cruz, “Processing and characterization of sinter-crystallized basalt glass-ceramics,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 538, pp. 1–7, 2020.
- [66] L. F. de Lima, J. E. Zorzi, and R. C. D. Cruz, “Basaltic glass-ceramic: A short review,” *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 61, no. 1, pp. 2–12, 2022.
- [67] S. Yilmaz, O. T. Özkan, and V. Günay, “Crystallization kinetics of basalt glass,” *Ceram. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 477–481, 1996.
- [68] D. F. Bickford and C. M. Jantzen, “Devitrification of defense nuclear waste glasses: Role of melt insolubles,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 84, no. 1–3, pp. 299–307, 1986.
- [69] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, and R. N. J. Taylor, “The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 5851–5887, 1997.
- [70] I. Teacher, T. Advocate, J. Lancelot, and J. M. Liotard, “Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film,” *Chem. Geol.*, vol. 176, no. 1–4, pp. 235–263, 2001.
- [71] B. Grambow, “Nuclear Waste Glasses - How Durable?,” *Elements*, vol. 2, no. 6, pp. 357–364, 2006.

- [72] World Steel Association, “World Steel in Figures Report 2021.” pp. 1–29, 2021, [Online]. Available: <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/2021-World-Steel-in-Figures.pdf>.
- [73] R. Prokić-Cvetković and O. Popović, *Metalurgija zavarivanja*, 1. izdanje. Beograd: Mašinski fakultet, Univerziteta u Beogradu, 2019.
- [74] J. D. Dobrić, “Ponašanja centrično pritisnutih elemenata složenog poprečnog preseka od nerđajućih čelika,” Univerzitet u Beogradu, Građevinski fakultet, 2014.
- [75] L. Abosrra, A. F. Ashour, S. C. Mitchell, and M. Youseffi, “Corrosion of mild steel and 316L austenitic stainless steel with different surface roughness in sodium chloride saline solutions,” in *Third International Conference on the Simulation of Electrochemical Processes*, 2009, vol. 65, pp. 161–172.
- [76] C. Xu, Y. Zhang, G. Cheng, and W. Zhu, “Corrosion and Electrochemical Behavior of 316L Stainless Steel in Sulfate - reducing and Iron-oxidizing Bacteria Solutions,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 14, no. 6, pp. 829–834, 2006.
- [77] J. Xu, C. Zhuo, J. Tao, S. Jiang, and L. Liu, “Improving the corrosion wear resistance of AISI 316L stainless steel by particulate reinforced Ni matrix composite alloying layer,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 1, p. 015410, 2009.
- [78] N. Kurgan, Y. Sun, B. Cicek, and H. Ahlatci, “Production of 316L stainless steel implant materials by powder metallurgy and investigation of their wear properties,” *Chinese Sci. Bull.*, vol. 57, no. 15, pp. 1873–1878, 2012.
- [79] N. Kurgan, “Effect of porosity and density on the mechanical and microstructural properties of sintered 316L stainless steel implant materials,” *Mater. Des.*, vol. 55, pp. 235–241, 2014.
- [80] A. U. Malik, P. C. Mayan Kutty, N. A. Siddiqi, I. N. Andijani, and S. Ahmed, “The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 33, no. 11, pp. 1809–1827, 1992.
- [81] O. Coovattanachai *et al.*, “Performance improvement of P/M 316L by addition of liquid phase forming powder,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 445–446, pp. 440–445, 2007.
- [82] C. Padmavathi, A. Upadhyaya, and D. Agrawal, “Corrosion behavior of microwave-sintered austenitic stainless steel composites,” *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 7, pp. 651–654, 2007.
- [83] K. Hasenclever, “Stainless Steel in Figures 2021.” International Stainless Steel Forum (ISSF), 2021, [Online]. Available: [https://www.worldstainless.org/files/issf/non-image-files/PDF/ISSF\\_Stainless\\_Steel\\_in\\_Figures\\_2021\\_English\\_public\\_version.pdf](https://www.worldstainless.org/files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_in_Figures_2021_English_public_version.pdf).
- [84] J. Abenojar, F. Velasco, A. Bautista, M. Campos, J. A. Bas, and J. M. Torralba, “Atmosphere influence in sintering process of stainless steels matrix composites reinforced with hard particles,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 1, pp. 69–79, 2003.
- [85] N. Kurgan and R. Varol, “Mechanical properties of P/M 316L stainless steel materials,” *Powder Technol.*, vol. 201, no. 3, pp. 242–247, 2010.
- [86] M. Rosso and M. A. Grande, “High Density Sintered Stainless Steels With Improved Properties,” *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 21, no. 2, pp. 97–102, 2007.
- [87] R. M. German, *Powder Metallurgy of Iron and Steel*, 1st ed. New York: Wiley-Interscience, 1998.

- [88] M. Jovanović, D. Božić, N. Ilić, D. Drobnyak, and M. Mitkov, “Mechanical Properties and Fracture Mechanism of Ni3Al Intermetallic Produced by Powder Metallurgy and Standard Melting and Casting Processes,” *Mater. Charact.*, vol. 32, no. 2, pp. 89–96, 1994.
- [89] D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.
- [90] Z. Stojanović, S. Marković, and D. Uskoković, “Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti,” *Novi Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 1–15, 2010.
- [91] H. G. Coe and S. Pasebani, “Use of Bimodal Particle Size Distribution in Selective Laser Melting of 316L Stainless Steel,” *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–16, 2020.
- [92] S. Kalpakjian and S. R. Schmid, *Manufacturing, Engineering and Tehnology*, 6th ed. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, 2009.
- [93] S. R. Mihajlović *et al.*, “Optimizacija mlevenja aktivne komponente i hidrofobizacija dobijenog sredstva za gašenje požara,” *Hem. Ind.*, vol. 75, no. 2, pp. 65–75, 2021.
- [94] O. Karakas and E. Kanca, “An investigation on optimum grinding system and conditions for steel plant ARP by-product  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for pigment industry,” *Eng. Sci. Technol. an Int. J.*, vol. 23, no. 5, pp. 1266–1272, 2020.
- [95] P. Plescia and E. Tempesta, “Analysis of friction coefficients in a vibrating cup mill (ring mill) during grinding,” *Tribol. Int.*, vol. 114, pp. 458–468, 2017.
- [96] П. Ю. Бутягин, “Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах,” *Успехи химии*, vol. 53, pp. 1179–1789, 1984.
- [97] Е. Г. Аввакумов, *Механические методы активации химических процессов*. Новосибирск: Наука, 1986.
- [98] F. Thummler and R. Oberacker, *An Introduction to Powder Metallurgy*. London: The Institute of Materials, 1993.
- [99] K. L. Dishman, “Sieving in Particle Size Analysis,” *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd., pp. 1–5, 2006.
- [100] J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, 2nd ed. New York: Wiley, 1995.
- [101] J. K. Beddow, *Particulate Science and Technology*. New York: Chemical Publishing Co., Inc., 1980.
- [102] R. M. German, *Particle Packing Characteristics*. Prinston: Metal Powder Industries Federation, 1989.
- [103] G. L. Messing, C. J. Markhoff, and L. G. McCoy, “Characterization of ceramic powder compaction,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 61, no. 8, pp. 857–860, 1982.
- [104] G. S. Corman, “High-temperature creep of some single crystal oxides,” *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 12, no. 9–10, pp. 1745–1766, 1991.
- [105] G. Y. Akimov, “Cold isostatic pressing as a method for fabricating ceramic products with high physicomechanical properties,” *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 39, pp. 283–287, 1998.

- [106] D. Galusek, P. Znášik, and J. Majling, “The influence of cold isostatic pressing on compaction and properties of Mg-PSZ ceramics,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, pp. 1347–1351, 1999.
- [107] A. Shui, A. Makiya, S. Tanaka, N. Uchida, and K. Uematsu, “Effect of Cold Isostatic Pressing on Microstructure and Shrinkage Anisotropy during Sintering of Uniaxially Pressed Alumina Compacts,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 110, no. 1280, pp. 264–269, 2002.
- [108] F. Chen, J.-M. Wu, H.-Q. Wu, Y. Chen, C.-H. Li, and Y.-S. Shi, “Microstructure and mechanical properties of 3Y-TZP dental ceramics fabricated by selective laser sintering combined with cold isostatic pressing,” *Int. J. Light. Mater. Manuf.*, vol. 1, no. 4, pp. 239–245, 2018.
- [109] O. Lukianova, “Mechanical and elastic properties of new silicon nitride ceramics produced by cold isostatic pressing and free sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 13716–13720, 2015.
- [110] Y. Liu and J. Zhu, “Fabrication of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics by gelcasting and cold isostatic pressing,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 4, pp. 4154–4158, 2020.
- [111] R. L. Coble and J. S. Ellis, “Hot-Pressing Alumina — Mechanisms of Material Transport,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 9, pp. 438–441, 1963.
- [112] M. H. Bocanegra-Bernal, “Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 6399–6420, 2004.
- [113] K. Rahmani, A. Sadoogh, and S. J. Hashemi, “The effect of cold and hot pressing on mechanical properties and tribological behavior of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 8, pp. 1–14, 2020.
- [114] S. Nosewicz, J. Rojek, S. Mackiewicz, M. Chmielewski, K. Pietrzak, and B. Romelczyk, “The influence of hot pressing conditions on mechanical properties of nickel aluminide/alumina composite,” *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 29, pp. 3577–3589, 2014.
- [115] M. Herrmann and J. Räthel, “Hot Pressing and Hot Isostatic Pressing,” *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Elsevier, pp. 270–277, 2021.
- [116] U. Anselmi-Tamburini, “Spark Plasma Sintering,” *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Elsevier, pp. 294–310, 2021.
- [117] M. Stuer, P. Bowen, and Z. Zhao, “Spark Plasma Sintering of Ceramics: From Modeling to Practice,” *Ceramics*, vol. 3, no. 4, pp. 476–493, 2020.
- [118] M. Tokita, “Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization,” *Ceramics*, vol. 4, no. 2, pp. 160–198, 2021.
- [119] M. Suárez *et al.*, “Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials,” in *Sintering Applications*, 2013, pp. 319–342.
- [120] C. Ramírez, P. Miranzo, M. I. Osendi, and M. Belmonte, “In Situ Graded Ceramic/Reduced Graphene Oxide Composites Manufactured by Spark Plasma Sintering,” *Ceramics*, vol. 4, no. 1, pp. 12–19, 2021.
- [121] D. S. Wilkinson and M. F. Ashby, “Mechanism mapping of sintering under an applied pressure,” *Sci. Sinter.*, vol. 10, no. 2, pp. 67–76, 1978.
- [122] P. Boch and J.-C. Nièpce, *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. London: ISTE Ltd., 2007.

- [123] R. W. Rice, *Ceramics fabrication technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [124] В. В. Болдырев, *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ*. Новосибирск: Наука, 1983.
- [125] J. I. Frenkel, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension," *J. Phys.*, vol. 9, no. 5, pp. 385–391, 1945.
- [126] Я. И. Френкель, "О поверхностном ползании частиц у кристаллов и естественной шероховатости кристаллических граней," *ЖЭТФ.*, vol. 16, no. 1, pp. 39–52, 1946.
- [127] Н. Лабус, "Синтеровање и својства синтерованог ZnTiO<sub>3</sub>," Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, 2011.
- [128] J. Liu *et al.*, "Microstructural evolution and mechanism of grain growth in magnesia ceramics prepared by high pressure and temperature with ultra-high heating rate," *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 57, pp. 1085–1092, 2014.
- [129] H. S. Nayar and B. Wasiczko, "Nitrogen absorption control during sintering of stainless steel parts," *Met. Powder Rep.*, vol. 45, no. 9, pp. 611–614, 1990.
- [130] J. Rawers, F. Croydon, R. Krabbe, and N. Duttlinger, "Tensile characteristics of nitrogen enhanced powder injection moulded 316L stainless steel," *Powder Metall.*, vol. 39, no. 2, pp. 125–129, 1996.
- [131] C. H. Ji, N. H. Loh, K. A. Khor, and S. B. Tor, "Sintering study of 316L stainless steel metal injection molding parts using Taguchi method: Final density," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 311, no. 1–2, pp. 74–82, 2001.
- [132] M.-Y. Chu, M. N. Rahaman, D. L. C. Jonghe, and R. J. Brook, "Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 6, pp. 1217–1225, 1991.
- [133] J. Đ. Ružić, "Sinteza i karakterizacija kompozita sa osnovom bakra ojačanog nano- i mikro česticama ZrB<sub>2</sub>," Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2014.
- [134] R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. 787–792, 1961.
- [135] R. L. Coble, "Intermediate-Stage Sintering: Modification and Correction of a Lattice Diffusion Model," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, p. 2327, 1965.
- [136] M. W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*. New York: McGraw Hill, 1997.
- [137] C. H. Hsueh, A. G. Evans, and R. L. Coble, "Microstructure development during final/intermediate stage sintering - I. Pore/grain boundary separation," *Acta Metall.*, vol. 30, pp. 1269–1279, 1982.
- [138] M. A. Spears and A. G. Evans, "Microstructural development during final/intermediate stage sintering - II. Grain and pore coarsening," *Acta Metall.*, vol. 30, no. 7, pp. 1281–1289, 1982.
- [139] M. S. Korać, "Dobijanje nanostrukturnih prahova u cilju proizvodnje novih disperzno ojačanih sinterovanih materijala u sistemu Cu-AlO<sub>3</sub>," Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2009.

- [140] R. M. German, *Sintering theory and practice*. New York: Weley, 1996.
- [141] M. T. Stevanović, *Osnovi tehnologije keramike*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 1990.
- [142] P. Dehaut, L. Bourgeois, and H. Chevrel, “Activation energy of UO<sub>2</sub> and UO<sub>2+x</sub> sintering,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 299, no. 3, pp. 250–259, 2001.
- [143] D. Bucevac, “Microstructure-Mechanical Properties Relations in Pressureless Sintered SiC-TiB<sub>2</sub> Composite Ceramics,” Queen’s University Kingston, Canada, 2009.
- [144] Z. S. Nikolić and M. M. Ristić, “Modeling and computer simulation of diffusion process during liquid phase sintering,” *Facta Univ.*, vol. 2, no. 7, pp. 223–239, 1997.
- [145] R. M. German, *Liquid Phase Sintering*. New York: Plenum Press, 1985.
- [146] W. D. Kingery, “Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I theory,” *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 3, pp. 301–307, 1959.
- [147] W. D. Kingery and M. D. Norasimhan, “Densification during sintering in the presence of a liquid phase. II experimental,” *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 3, pp. 307–311, 1959.
- [148] G. Petzow and W. J. Huppmann, “Flüssigphasensintern: Verdichtung und Gefügeausbildung,” *Zeitschrift für Met.*, vol. 67, no. 9, pp. 579–590, 1976.
- [149] Y. Liu and R. M. German, “Contact angle and solid-liquid-vapor equilibrium,” *Acta Metallurgica*, vol. 44, no. 4, pp. 1657–1663, 1996.
- [150] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, “Review: liquid phase sintering,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 1–39, 2009.
- [151] Y.-M. Chiang, D. P. Birnie, and D. W. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, 1st ed. New York: Wiley, 1996.
- [152] O. Ertugrul, H. S. Park, K. Onel, and M. Willert-Porada, “Effect of particle size and heating rate in microwave sintering of 316L stainless steel,” *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 703–709, 2014.
- [153] T. Hale, “PM stainless steels uses in automotive exhausts,” *Met. Powder Rep.*, vol. 53, no. 5, pp. 22–26, 1998.
- [154] R. Danzer, T. Lube, P. Supancic, and R. Damani, “Fracture of ceramics,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 4, pp. 275–298, 2008.
- [155] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [156] R. W. Davidge, *Mechanical Behaviour of Ceramics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1979.
- [157] J. B. Wachtman, *Mechanical properties of ceramics*. New York: Wiley-Interscience, 1996.
- [158] D. Munz and T. Fett, *Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
- [159] D. Broek, *The Practical Use of Fracture Mechanics*, 1st ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1989.

- [160] S. M. Wiederhorn, “Brittle fracture and toughening mechanisms in ceramics,” *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 14, pp. 373–403, 1984.
- [161] D. Gross and T. Seelig, *Fracture Mechanics: With an Introduction to Micromechanics*, 2nd ed. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011.
- [162] A. Sedmak and H. A. Anyiam, “Primena mehanike loma na procenu integriteta konstrukcije,” *Integritet i vek Konstr.*, vol. 1, no. 2, pp. 67–73, 2001.
- [163] M. Boniecki, P. Kamiński, W. Wesołowski, and K. Krzyżak, “Mechanical strength and fracture toughness of brittle monocrystalline and ceramic materials,” *Electron. Mater.*, vol. 44, no. 4, pp. 8–16, 2016.
- [164] N. Miyata and H. Jinno, “Use of Vickers indentation method for evaluation of fracture toughness of phase-separated glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 38–39, no. 1, pp. 391–396, 1980.
- [165] B. R. Lawn and M. V. Swain, “Microfracture beneath point indentations in brittle solids,” *J. Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 113–122, 1975.
- [166] A. G. Evans and E. A. Charles, “Fracture Toughness Determinations by Indentation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 7–8, pp. 371–372, 1976.
- [167] M. V. Swain, J. T. Hagan, and J. E. Field, “Determination of surface residual stresses in tempered glasses by indentation fracture mechanics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 12, pp. 1914–1917, 1977.
- [168] B. R. Lawn and D. B. Marshall, “Hardness, toughness, and brittleness: An indentation analysis,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 62, pp. 347–350, 1979.
- [169] A. Moradkhani, H. Baharvandi, M. Tajdari, H. Latifi, and J. Martikainen, “Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 2, no. 1, pp. 87–102, 2013.
- [170] Institut za standardizaciju Srbije, *Metalni materijali – Ispitivanje tvrdoće po Vickersu – Deo 1: Metoda ispitivanja*. Srbija: SRPS EN ISO 6507-1:2021, 2021.
- [171] C. B. Ponton and R. D. Rawlings, “Vickers indentation fracture toughness test Part 1: Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 9, pp. 865–872, 1989.
- [172] C. B. Ponton and R. D. Rawlings, “Vickers indentation fracture toughness test Part 2: Application and critical evaluation of standardized indentation toughness equations,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 10, pp. 961–976, 1989.
- [173] L. Wang, Y. Gao, X. Li, T. Pu, and Y. Yin, “Analytical prediction of subsurface microcrack damage depth in diamond wire sawing silicon crystal,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 112, p. 105015, 2020.
- [174] E. H. Yoffe, “Elastic stress fields caused by indenting brittle material,” *Philos. Mag. A*, vol. 46, no. 4, pp. 617–628, 1982.
- [175] N. Muraki, V. Sergo, G. Pezzotti, G. Katagiri, S. Meriani, and T. Nishida, “Raman Piezo-Spectroscopic Behaviour of Aluminum Nitride,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 51, no. 11, pp. 1761–1765, 1997.

- [176] A. A. Porporati, K. Hosokawa, W. Zhu, and G. Pezzotti, “Stress dependence of the cathodoluminescence spectrum of N-doped 3C-SiC,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 9, p. 093508, 2006.
- [177] G. Pezzotti, Y. Enomoto, W. Zhu, M. Boffelli, E. Marin, and B. J. McEntire, “Surface toughness of silicon nitride bioceramics: I, Raman spectroscopy-assisted micromechanics,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 54, pp. 328–345, 2016.
- [178] G. Pezzotti *et al.*, “In Vitro versus In Vivo Phase Instability of Zirconia-Toughened Alumina Femoral Heads: A Critical Comparative Assessment,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 466, pp. 1–23, 2017.
- [179] M. Basista and W. Węglewski, “Modelling of damage and fracture in ceramic matrix composites - an overview,” *J. Theor. Appl. Mech.*, vol. 44, no. 3, pp. 455–484, 2006.
- [180] K. T. Faber and A. G. Evans, “Crack Deflection Processes - I. Theory,” *Acta Metall.*, vol. 31, no. 4, pp. 565–576, 1983.
- [181] Y. Liu, J. Zhou, and T. Shen, “Effect of nano-metal particles on the fracture toughness of metal–ceramic composite,” *Mater. Des.*, vol. 45, pp. 67–71, 2013.
- [182] K. T. Faber and A. G. Evans, “Crack Deflection Processes - II. Experiment,” *Acta Metall.*, vol. 31, no. 4, pp. 577–584, 1983.
- [183] A. V. Virkar and D. L. Johnson, “Fracture behavior of ZrO<sub>2</sub>-Zr composites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 60, pp. 514–519, 1977.
- [184] R. A. Cutler and A. V. Virkar, “The effect of binder thickness and residual stresses on the fracture toughness of cemented carbides,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, pp. 3557–3573, 1985.
- [185] Z. Ling and Y.-L. Wu, “Thermal residual stresses in particulate composites and its toughening effect,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 759–762, 2007.
- [186] D. Bučevac *et al.*, “Effect of YAG content on creep resistance and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG composite,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 10, pp. 15998–16007, 2020.
- [187] J. Selsing, “Internal Stresses in Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 8, p. 419, 1961.
- [188] V. D. Weyl, “Influence of internal strains on the texture and mechanical strength of porcelains,” *Ber. Deut. Keram. Ges.*, vol. 36, pp. 319–324, 1959.
- [189] A. K. Khaund, V. D. Krstic, and P. S. Nicholson, “Influence of elastic and thermal mismatch on the local crack-driving force in brittle composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 12, pp. 2269–2273, 1977.
- [190] K. Wang, “Fracture Toughness Improvement of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics by Grain Size Control and Ductile Phase Reinforcement,” Washington University in St. Louis, 2019.
- [191] A. R. Boccaccini, P. A. Trusty, M. C. Fredel, and A. M. Bevilacqua, “Effective Fracture Toughness of Brittle Matrix/Ductile Dispersion Composite Materials,” *Sci. Eng. Compos. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 185–190, 1995.
- [192] V. D. Krstic, P. S. Nicholson, and R. G. Hoagland, “Toughening of glasses by metallic particles,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, pp. 499–504, 1981.



- [193] H. C. Cao *et al.*, “A test procedure for characterizing the toughening of brittle intermetallics by ductile reinforcements,” *Acta Metall.*, vol. 37, no. 11, pp. 2969–2977, 1989.
- [194] B. D. Flinn, M. Rühle, and A. G. Evans, “Toughening in composites of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced with Al,” *Acta Metall.*, vol. 37, no. 11, pp. 3001–3006, 1989.
- [195] M. S. Okyere, *Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures*. Boca Raton: CRC Press, 2019.
- [196] A. Groysman, *Corrosion for Everybody*. Dordrecht: Springer, 2010.
- [197] B. Valdez Salas and M. Schorr, *Environmental and Industrial Corrosion - Practical and Theoretical Aspects*, 1st ed. Rijeka: IntechOpen, 2012.
- [198] M. Stojanović, “Metode za ocenu otpornosti prema koroziji metala u različitim uslovima eksploatacije,” *Integritet i vek Konstr.*, vol. 7, no. 2, pp. 71–78, 2007.
- [199] V. Garcia-Arriaga, J. Alvarez-Ramirez, M. Amaya, and E. Sosa, “H<sub>2</sub>S and O<sub>2</sub> influence on the corrosion of carbon steel immersed in a solution containing 3 M diethanolamine,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 7, pp. 2268–2279, 2010.
- [200] A. Berradja, “Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Fundamentals of Electrolytic Corrosion,” in *Corrosion Inhibitors*, IntechOpen, 2019, pp. 1–24.
- [201] S. A. A. El-Enin and A. Amin, “Review of Corrosion Inhibitors for Industrial Applications,” *Int. J. Eng. Res. Rev.*, vol. 3, no. 2, pp. 127–145, 2015.
- [202] S. Harsimran, K. Santosh, and K. Rakesh, “Overview of corrosion and its control: A critical review,” *Proc. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 13–24, 2021.
- [203] G. Bakić, M. Đukić, and V. Šijački Žeravčić, *Osnovni mehanizmi oštećenja mašinskih konstrukcija*. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, 2021.
- [204] L. L. Shreir, *Corrosion*, 2nd ed. Boston: Newnes-Butterworths, 1976.
- [205] S. Mladenović, *Korozija materijala*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet, 1990.
- [206] P. Albrecht and T. T. Hall, “Atmospheric Corrosion Resistance of Structural Steels,” *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 15, no. 1, pp. 2–24, 2003.
- [207] B. N. Popov, *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [208] F. N. Speller, *Corrosion: Causes and Prevention*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1951.
- [209] R. A. McCauley, *Corrosion of Ceramic and Composite Materials*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.
- [210] N. S. Jacobson, E. J. Opila, and K. N. Lee, “Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 5, pp. 301–309, 2001.
- [211] Y. G. Gogotsi and V. A. Lavrenko, *Corrosion of High-Performance Ceramics*, 1st ed. Heidelberg: Springer-Verlag, 1992.

- [212] P. N. Sudha, K. Sangeetha, A. V. Jisha Kumari, N. Vanisri, and K. Rani, “Corrosion of ceramic materials,” in *Fundamental Biomaterials: Ceramics*, 1st ed., Elsevier Ltd, 2018.
- [213] P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, 1st ed. Jenks: J. Williams Book Company, 1983.
- [214] A. R. Cooper, “The Use of Phase Diagrams in Dissolution Studies,” in *Refractory Materials*, A. M. Alper, Ed. New York: Academic Press, 1970, pp. 237–251.
- [215] H. E. Exner and H. P. Hougardy, *Quantitative image analysis of microstructures: a practical guide to techniques, instrumentation and assessment of materials*. Oberursel: DGM Informationsgesellschaft, 1988.
- [216] G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, and J. Payer, *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. Houston, TX, USA: NACE International, 2016.
- [217] P. W. Brown and L. W. Masters, *Atmospheric Corrosion*. New York: Wiley, 1982.
- [218] S. Syed, “Atmospheric corrosion of materials,” *Emirates J. Eng. Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–24, 2006.
- [219] L. Di Sarno, A. Majidian, and G. Karagiannakis, “The Effect of Atmospheric Corrosion on Steel Structures: A State-of-the-Art and Case-Study,” *Buildings*, vol. 11, no. 571, pp. 1–19, 2021.
- [220] K. R. Mikeska, S. J. Bennison, and S. L. Grise, “Corrosion of ceramics in aqueous hydrofluoric acid,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 5, pp. 1160–1164, 2000.
- [221] W. B. Jensen, “The Symbol for pH,” *J. Chem. Educ.*, vol. 81, no. 1, p. 21, 2004.
- [222] R. A. Smith, *Air and rain: the beginnings of a chemical climatology*. London: Longmans, Green, and Company, 1872.
- [223] K. Singh and A. Shishodia, *Environmental Economics: Theory and Applications*. New Delhi: SAGE Publications, 2007.
- [224] S. E. Schwartz, “Acid Deposition: Unraveling a Regional Phenomenon,” *Science (80-. )*, vol. 243, no. 4892, pp. 753–763, 1989.
- [225] W. Schöpp, M. Posch, S. Mylona, and M. Johansson, “Long-term development of acid deposition (1880–2030) in sensitive freshwater regions in Europe,” *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 436–446, 2003.
- [226] S. Sonwani, P. Kumar, P. Sharma, H. Hooda, and B. Parveen, “Acid rain and its environmental impacts: A review,” in *India 2020: Environmental Challenges, Policies and Green Technology*, 1st ed., Imperial Publications, 2020.
- [227] P. Saxena and S. Sonwani, *Criteria Air Pollutants and their Impact on Environmental Health*, 1st ed. Singapore: Springer (Verlag), 2019.
- [228] F. Fatima *et al.*, “A review on acid rain: An environmental threat,” *Pure Appl. Biol.*, vol. 10, no. 1, pp. 301–310, 2021.
- [229] D. A. Burns, J. Aherne, D. A. Gay, and C. M. B. Lehmann, “Acid rain and its environmental effects: Recent scientific advances,” *Atmos. Environ.*, vol. 146, pp. 1–4, 2016.

- [230] J. N. Galloway, G. E. Likens, and E. S. Edgerton, “Acid Precipitation in the Northeastern United States: pH and Acidity,” *Science (80-. )*, vol. 194, no. 4266, pp. 722–724, 1976.
- [231] L. S. Evans, “Botanical aspects of Acidic precipitation,” *Bot. Rev.*, vol. 50, pp. 449–490, 1984.
- [232] X. Feng and X. Xiong, “Corrosion effect of acid rain on the technical properties of mineral aggregates,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 690–693, pp. 3576–3579, 2013.
- [233] C. C. Park, *Acid Rain: Rhetoric and Reality*, 1st ed. London: Routledge, 1987.
- [234] H.-Y. Chen, L.-F. Hsu, S.-Z. Huang, and L. Zheng, “Assessment of the Components and Sources of Acid Deposition in Northeast Asia: A Case Study of the Coastal and Metropolitan Cities in Northern Taiwan,” *Atmosphere (Basel)*, vol. 11, no. 983, pp. 1–21, 2020.
- [235] Y. Shi, Z. Zhang, J. Su, F. Cao, and J. Zhang, “Electrochemical noise study on 2024-T3 Aluminum alloy corrosion in simulated acid rain under cyclic wet–dry condition,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, pp. 4977–4986, 2006.
- [236] M. G. Kim, O. J. Kim, and H. Y. Lee, “A Case Study on Acid Rain over Jeju Island, Korea,” *J. Clim. Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 33–49, 2007.
- [237] S. Eyssautier-Chuine *et al.*, “Simulation of acid rain weathering effect on natural and artificial carbonate stones,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 75, no. 748, pp. 1–19, 2016.
- [238] A. V. C. Sobral, C. V. Franco, O. V. Correa, and I. Costa, “Corrosion Resistance of Powder Injection Moulded AISI 316L and 17-4PH Stainless Steels in Acid Rain Environments,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 416–418, pp. 64–69, 2003.
- [239] M. F. Khan *et al.*, “Physicochemical factors and their potential sources inferred from long-term rainfall measurements at an urban and a remote rural site in tropical areas,” *Sci. Total Environ.*, vol. 613–614, pp. 1401–1416, 2018.
- [240] S. Sonwani and V. Maurya, “Impact of Air Pollution on the Environment and Economy,” in *Air Pollution: Sources, Impacts and Controls*, 1st ed., Oxford: CABI Publisher, 2018.
- [241] A. Kadchha, C. Pandya, and A. Mankad, “Acid rain - A review,” *Int. J. Creat. Res. Thoughts*, vol. 9, no. 4, pp. 3117–3123, 2021.
- [242] W. C. Brøgger, “Note on a Contaminated Snowfall under the Heading ‘Mindre Meddelelser’ (Short communication),” *Naturen*, vol. 5, p. 47, 1881.
- [243] S. Kolhe and R. R. Deshmukh, “Detection of Acid Rain Stress Effect on Plants Using Spectroradiometer: A Review,” *Int. J. Innov. Res. Comput. Commun. Eng.*, vol. 4, no. 7, pp. 13095–13100, 2016.
- [244] S. Kumar, “Acid Rain-The Major Cause of Pollution: Its Causes, Effects,” *Int. J. Appl. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 53–58, 2017.
- [245] J. N. Galloway and D. M. Whelpdale, “An atmospheric sulfur budget for eastern North America,” *Atmos. Environ.*, vol. 14, no. 4, pp. 409–417, 1980.
- [246] H. Rennenberg and A. Gessler, “Acid Rain,” in *Encyclopedia of Life Sciences*, John Wiley & Sons, Ltd., 2001.

- [247] P. A. Baedecker, M. M. Reddy, K. J. Reimann, and C. A. Sciammarella, “Effects of acidic deposition on the erosion of carbonate stone — experimental results from the U.S. National Acid Precipitation Assessment Program (NAPAP),” *Atmos. Environ. Part B. Urban Atmos.*, vol. 26, no. 2, pp. 147–158, 1992.
- [248] D. A. Dolske, “Deposition of atmospheric pollutants to monuments, statues, and buildings,” *Sci. Total Environ.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 15–31, 1995.
- [249] Á. Török, T. Licha, K. E. A. Simon, and S. Siegesmund, “Urban and rural limestone weathering; the contribution of dust to black crust formation,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 63, no. 4, pp. 675–693, 2010.
- [250] B. Graue, S. Siegesmund, P. Oyhantcabal, R. Naumann, T. Licha, and K. Simon, “The effect of air pollution on stone decay: the decay of the Drachenfels trachyte in industrial, urban, and rural environments - a case study of the Cologne, Altenberg and Xanten cathedrals,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 69, no. 4, pp. 1095–1124, 2013.
- [251] S. Siegesmund and R. Snethlage, *Stone in Architecture: Properties, Durability*, 4th ed. Berlin: Springer-Verlag, 2011.
- [252] E. M. Winkler, *Stone in Architecture: Properties, Durability*, 3rd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1997.
- [253] A. Bonazza, P. Messina, C. Sabbioni, C. M. Grossi, and P. Brimblecombe, “Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe,” *Sci. Total Environ.*, vol. 407, no. 6, pp. 2039–2050, 2009.
- [254] H. Stück, L. Z. Forgó, J. Rüdrieh, S. Siegesmund, and Á. Török, “The behaviour of consolidated volcanic tuffs: weathering mechanisms under simulated laboratory conditions,” *Environ. Geol.*, vol. 56, pp. 699–713, 2008.
- [255] M. Teutli, E. León, J. Cerna, and A. C. Ruíz, “Basalt Chemical Weathering at Puebla Historical Buildings,” in *2nd Latin-American Symposium on Physical and Chemical Methods in Archaeology, Art and Cultural Heritage Conservation. Selected Papers Archaeological and Arts Issues in Materials Science*, 2010, pp. 172–175.
- [256] D. C. Golden, D. W. Ming, R. V. Morris, and S. A. Mertzman, “Laboratory-simulated acid-sulfate weathering of basaltic materials: Implications for formation of sulfates at Meridiani Planum and Gusev crater, Mars,” *J. Geophys. Res.*, vol. 110, no. E12S07, pp. 1–15, 2005.
- [257] G. Wu, X. Wang, Z. Wu, Z. Dong, and G. Zhang, “Durability of basalt fibers and composites in corrosive environments,” *J. Compos. Mater.*, vol. 49, no. 7, pp. 873–887, 2015.
- [258] K. Baranidharan, S. Thirumalai Kumaran, M. Uthayakumar, and P. Parameswaran, “A Review of Electrochemical Corrosion on Stainless Steel 316,” *Incas Bull.*, vol. 12, no. 4, pp. 221 – 226, 2020.
- [259] J. Mukherjee Ghosh, “Corrosion Behaviour of 304 and 316 Austenitic Stainless Steel in Strong Sulphuric Acid,” *Int. J. Adv. Res. Sci. Commun. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 62–70, 2022.
- [260] Y. Ait Albrimi, A. Eddib, J. Douch, Y. Berghoute, M. Hamdani, and R. M. Souto, “Electrochemical Behaviour of AISI 316 Austenitic Stainless Steel in Acidic Media Containing Chloride Ions,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 4614–4627, 2011.

- [261] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, "Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1796–1806, 2008.
- [262] C. M. Keck and R. H. Muller, "Size analysis of submicron particles by laser diffractometry - 90% of the published measurements are false," *Int. J. Pharm.*, vol. 355, no. 1–2, pp. 150–163, 2008.
- [263] V. D. Pavkov, G. M. Bakić, V. Maksimović, B. Matović, and M. Đukić, "Rendgenska difraktometrija praha - XRPD," in *International Scientific Conference on Information Technology and Data Related Research - Sinteza 2019*, 2019, pp. 341–348.
- [264] M. D. Prekajski, "Sinteza i karakterizacija nanoprahova u CeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemu," Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, 2013.
- [265] ASTM International, *Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials*. United States: E92-17, 2017, pp. 1–27.
- [266] T. L. Anderson, *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, 3rd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [267] V. Pavkov *et al.*, "High-density ceramics obtained by andesite basalt sintering," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 16, no. 2, pp. 143–152, 2022.
- [268] V. Pavkov, G. Bakić, V. Maksimović, I. Cvijović-Alagić, D. Bučevac, and B. Matović, "Novel basalt-stainless steel composite materials with improved fracture toughness," *Sci. Sinter.*, 2023, doi: 10.2298/SOS220429002P.
- [269] J. C. Glandus, T. Rouxel, and Q. Tai, "Study of the Y-TZP toughness by an indentation method," *Ceram. Int.*, vol. 17, no. 2, pp. 129–135, 1991.
- [270] F. Rickhey, K. P. Marimuthu, J. H. Lee, H. Lee, and J. H. Hahn, "Evaluation of the fracture toughness of brittle hardening materials by Vickers indentation," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 148, pp. 134–144, 2015.
- [271] P. H. Tjahjanti, Darminto, W. H. Nugroho, and A. N. F. Ganda, "Study of Corrosion Penetration Rate on Composite Materials EN AC-43100 (AlSi10Mg (b)) + SiC\*," *Int. J. Integr. Eng.*, vol. 11, no. 6, pp. 1–9, 2019.
- [272] X. Hou, R. S. Amais, B. T. Jones, and G. L. Donati, "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry," *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd., 2016.
- [273] D. Velimirović, "Optimizacija, validacija i primena ICP-OES metoda određivanja sadržaja metala u realnim uzorcima," Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, 2013.
- [274] S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, 2nd ed. Hoboken: Wiley-Blackwell, 2007.
- [275] V. M. Maksimović, M. M. Stoiljković, and A. D. Čairović, "Some consequences of repeated casting of Co–Cr dental alloy," *J. Serb. Chem. Soc.*, vol. 81, no. 11, pp. 1307–1319, 2016.
- [276] J. W. Ju and K. Yanase, "Elastoplastic damage micromechanics for elliptical fiber composites with progressive partial fiber debonding and thermal residual stresses," *Theor. Appl. Mech.*, vol. 35, no. 1–3, pp. 137–170, 2008.

- [277] P. Suresh Babu, D. Srinivasa Rao, L. Rama Krishna, and G. Sundararajan, “Weibull analysis of hardness distribution in detonation sprayed nano-structured WC-12Co coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 319, pp. 394–402, 2017.
- [278] C.-D. Lai, “Generalized Weibull Distributions,” in *SpringerBriefs in Statistics*, Heidelberg: Springer, 2014.
- [279] R. Gill, *Igneous rocks and processes: a practical guide*, 1st ed. Hoboken: Wiley-Blackwell, 2010.
- [280] V. Đorđević, P. Đorđević, and D. Milovanović, *Osnovi petrologije*, 2. izdanje. Beograd: Nauka, 1991.
- [281] “Surfit™ 316L Product Data Sheet.” <http://www.serfla.com.br/pdf/316L.pdf>.
- [282] T. Do, T. J. Bauder, H. Suen, K. Rego, J. Yeom, and P. Kwon, “Additively Manufactured Full-Density Stainless Steel 316L With Binder Jet Printing,” in *13th International Manufacturing Science and Engineering Conference*, 2018, pp. 1–10.
- [283] R. F. Vaz, A. Silvello, J. Sanchez, V. Albaladejo, and I. Garcia Cano, “The Influence of the Powder Characteristics on 316L Stainless Steel Coatings Sprayed by Cold Gas Spray,” *Coatings*, vol. 11, no. 2, p. 168, 2021.
- [284] A.-H. Puichaud *et al.*, “Microstructure and mechanical properties relationship of additively manufactured 316L stainless steel by selective laser melting,” *EPJ Nucl. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 23, pp. 1–10, 2019.
- [285] A. Vildanov, K. Babkin, R. Mendagaliyev, A. Arkhipov, and G. Turichin, “Using a Trial Sample on Stainless Steel 316L in a Direct Laser Deposition Process,” *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 10, p. 1550, 2021.
- [286] C. Cui, V. Uhlenwinkel, A. Schulz, and H.-W. Zoch, “Austenitic Stainless Steel Powders with Increased Nitrogen Content for Laser Additive Manufacturing,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 1, p. 61, 2020.
- [287] MLS, “Paraplast™.” <https://www.mls.be/en/p/paraplast/paraplast/>.
- [288] N. P. Karapatis, G. Egger, P. E. Gyax, and G. Glardon, “Optimization of Powder Layer Density in Selective Laser Sintering,” in *10th Solid Freeform Fabrication Symposium*, 1999, pp. 255–263.
- [289] Institut za standardizaciju Srbije, *Termički obrađeni čelici, legirani čelici i čelici za obradu na automati - Deo 1: Nelegirani čelici za kaljenje i otpuštanje*. Srbija: SRPS EN ISO 683-1:2018, 2018.
- [290] Institut za standardizaciju Srbije, *Termički obrađeni čelici, legirani čelici i čelici za obradu na automatima – Deo 3: Čelici za cementaciju*. Srbija: SRPS EN ISO 683-3:2022, 2022.
- [291] M. Jovanović, D. Adamović, V. Lazić, and N. Ratković, *Mašinski materijali*. Kragujevac: Mašinski fakultet u Kragujevcu, 2003.
- [292] A. Karamanov *et al.*, “Sinter-crystallization in air and inert atmospheres of a glass from pre-treated municipal solid waste bottom ashes,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 389, pp. 50–59, 2014.
- [293] A. Karamanov, G. Taglieri, and M. Pelino, “Sintering in nitrogen atmosphere of iron-rich glass-ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 7, pp. 1354–1357, 2004.

- [294] A. Karamanov, "Vitrification and sinter-crystallization of iron-rich industrial wastes," *Adv. Sci. Tehnol.*, vol. 92, pp. 174–183, 2014.
- [295] T. Grande, H. Sommerset, E. Hagen, K. Wiik, and M.-A. Einarsrud, "Effect of Weight Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 4, pp. 1047–1052, 1997.
- [296] V. A. Izhevskiy, A. H. A. Bressiani, and J. C. Bressiani, "Effect of Liquid Phase Sintering on Microstructure and Mechanical Properties of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN Containing SiC-Based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 5, pp. 1115–1121, 2005.
- [297] S. S. Jeong, K. Nakamura, S. Yoshioka, Y. Obara, and M. Kataoka, "Fracture toughness of granite measured using micro to macro scale specimens," *Procedia Eng.*, vol. 191, pp. 761–767, 2017.
- [298] A. Kelly and N. H. MacMillan, *Strong solids*, 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 1986.
- [299] K. Konopka, M. Maj, and K. J. Kurzydłowski, "Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites," *Mater. Charact.*, vol. 51, no. 5, pp. 335–340, 2003.
- [300] Sandmeyer Steel Company, "Specification Sheet: Alloy 316/316L," 2014. [www.sandmeyersteel.com/images/316-316L-317L-Spec-Sheet.pdf](http://www.sandmeyersteel.com/images/316-316L-317L-Spec-Sheet.pdf).
- [301] J. H. Emanuel and J. Hulsey, "Prediction of the thermal coefficient of expansion of concrete," *J. Am. Concr. Inst.*, vol. 74, pp. 149–155, 1977.
- [302] Y. Chung and H.-C. Shin, "Characterization of the coefficient of thermal expansion and its effect on the performance of Portland cement concrete pavements," *Can. J. Civ. Eng.*, vol. 38, pp. 175–183, 2011.
- [303] S. Mindess, J. F. Young, and D. Darwin, *Concrete*, 2nd ed. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 2003.
- [304] L. Ćurković, V. Rede, K. Grilec, and A. Mulabdić, "Hardness and Fracture Toughness of Alumina Ceramics," in *12. Conference on Materials, Processes, Friction and Wear*, 2007, pp. 40–45.
- [305] M. Boniecki *et al.*, "Odporność na pękanie ceramiki Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Mater. Ceram.*, vol. 67, no. 4, pp. 378–382, 2015.
- [306] D. E. Zimin and N. N. Khodakova, "Chemical Composition of Rocks Suitable for the Production of Basalt Fibers Resistant to Corrosive Media," *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)*, vol. 73, no. 3–4, pp. 82–87, 2016.
- [307] W. D. Maier, S. -J. Barnes, and B. T. Karykowski, "A chilled margin of komatiite and Mg-rich basaltic andesite in the western Bushveld Complex, South Africa," *Contrib Miner. Pet.*, vol. 171, no. 57, pp. 1–22, 2016.
- [308] B. H. N. Horgan, R. J. Smith, E. A. Cloutis, P. Mann, and P. R. Christensen, "Acidic weathering of basalt and basaltic glass: 1. Near-infrared spectra, thermal infrared spectra, and implications for Mars," *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 122, pp. 172–202, 2017.
- [309] M. O. Speidel and H. J. C. Speidel, "Austenitic stainless steels of high strength and ductility," *Int. J. Mater. Res.*, vol. 95, no. 7, pp. 596–600, 2004.
- [310] D. Božić, M. Vilotijević, J. Ružić, U. Jovanović, and J. Stašić, "Microstructure and Properties of Gravity Sintered 316L Stainless Steel Powder with Nickel boride Addition," *Sci. Sinter.*, vol. 48, no. 3, pp. 293–302, 2016.

- [311] W. Schatt, *Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979.
- [312] M. Dewidar, “Influence of processing parameters and sintering atmosphere on the mechanical properties and microstructure of porous 316L stainless steel for possible hard-tissue applications,” *Int. J. Mech. Mech. Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 10–24, 2012.
- [313] U. Lindstedt and B. Karlsson, “Microstructure and mechanical behaviour of single pressed and vacuum sintered gas and water atomised 316L stainless steel powders,” *Powder Metall.*, vol. 41, no. 4, pp. 261–268, 1998.



## **ПРИЛОГ**

## Биографија

Владимир Д. Павков рођен је 04.01.1990. године у Сомбору. Основну школу „Доситеј Обрадовић“ као и основну музичку школу „Петар Коњовић“ завршио је 2005. године у Сомбору. Након тога је уписао Средњу техничку школу у Сомбору на смеру Електротехничар енергетике, коју је завршио 2009. године. Основне струковне студије машинства уписао је 2009. године на Високој техничкој школи струковних студија у Зрењанину, на одсеку Процесно и пољопривредно машинство. Струковне студије машинства је завршио 2012. године са просечном оценом 9,22 и тиме стекао звање струковни инжењер машинства. Исте године уписује другу годину Основних академских студија на Универзитету у Београду - Машинском факултету, а завршава 2014. године са просечном оценом 9,03 и стиче звање инжењер машинства. Године 2014. уписује Мастер академске студије на Универзитету у Београду - Машинском факултету, на модулу Заваривање и заварене конструкције. Јуна 2016. године завршава Мастер академске студије, са просечном оценом 9,75 и одбрањеним мастер радом на тему „Процена интегритета и експлоатационе употребљивости парног колектора термоенергетског постројења снаге 300 MW“ и стиче звање мастер инжењер машинства. У октобру 2016. године, кандидат уписује Докторске академске студије на модулу Машинско инжењерство на Универзитету у Београду - Машинском факултету. Докторанд је положио све испите и одбранио пројекат идеје докторске дисертације у предвиђеном року студија, са просечном оценом 9,79.

Од 01.12.2016. године до данас, докторанд је запослен као истраживач у Институту за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију – Универзитет у Београду, у Лабораторији за материјале, где је у марту 2017. године стекао звање истраживач приправник, а у фебруару 2020. године звање истраживач сарадник.

У току докторских студија био је члан организационих и техничких одбора на међународним конференцијама ELMINA 2018, IMEC 2022 и ELMINA 2022. Учествовао је на међународном војном пројекту G5526 под називом „Explosive Trace Detection for STANDEX (EXTRAS)“ у периоду од 2018 до 2022. године. Такође, учествовао је на билатералном пројекту са Немачком (University of Bayreuth) под називом „Развој новог SiCN влакнима ојачаног кордијеритног композита са побољшаном отпорношћу на термички шок“ у периоду од 2019. до 2020. године. Тренутно је ангажован на билатералном пројекту са Аустријом (Montanuniversität Leoben) под називом „Иновативна решења за израду лаких композита на бази легура алуминијума и базалта“ и билатералном пројекту са Белорусијом (Државно научно-производно удружење „Научно-практични центар Националне академије наука Белорусије о науци о материјалима“) под називом „Иновативни високоотпорни интерметални нанокмполити“ у периоду од 2022. до 2024. године.

Од 2020. године члан је Центра за синтезу, процесирање и карактеризацију материјала за примену у екстремним условима (SEXTREME LAB) који припада Центрима изузетних вредности за Републику Србију, а од 2021. године је члан и Српског вакуумског друштва.

Владимир Павков је у јуну 2021. године добио Годишњу награду у категорији младих истраживача за изузетне резултате постигнуте у области примењених истраживања за 2020. годину, коју додељује Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију – Универзитет у Београду.

Докторанд је тренутно ангажован на две истраживачке теме под називом „Дизајнирање композитних материјала“ и „Истраживање, развој и модификација савремених металних биоматеријала“ у оквиру истраживачког програма Нови материјали и нано науке.

## Библиографија

### Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a)

1. B. Matovic, J. Maletaskic, J. Zagorac, **V. Pavkov**, R. S. S. Maki, K. Yoshida, T. Yano, "Synthesis and characterization of pyrochlore lanthanide (Pr, Sm) zirconate ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 40, pp. 2652-2657, 2020.

### Рад у истакнутом међународном часопису (M22)

1. A. Maslarevic, G. M. Bakic, M. B. Djukic, B. Rajicic, V. Maksimovic, **V. Pavkov**, "Microstructure and Wear Behavior of MMC Coatings Deposited by Plasma Transferred Arc Welding and Thermal Flame Spraying Processes," *Trans. Indian. Inst. Met.*, Vol. 73, No. 1, pp. 259-271, 2020.
2. **V. Pavkov**, G. Bakić, V. Maksimović, I. Cvijović-Alagić, M. Prekajski Đorđević, D. Bučevac, B. Matović, "High-density ceramics obtained by andesite basalt sintering," *Process. Appl. Ceram.*, Vol. 16, No. 2, pp. 143-152, 2022.
3. **V. Pavkov**, G. Bakić, V. Maksimović, I. Cvijović-Alagić, D. Bučevac, B. Matović, "Novel basalt-stainless steel composite materials with improved fracture toughness," *Sci. Sinter.*, 2023. (Accepted for publication, doi: 10.2298/SOS220429002P)

### Рад у међународном часопису (M23)

1. **V. D. Pavkov**, G. M. Bakić, V. M. Maksimović, A. Lj. Petrović, N. R. Mitrović, Ž. Z. Mišković, "Eksperimentalno i numeričko ispitivanje cevnog luka urađenog od cevi izlaznog međupregrejača pare nakon eksploatacije," *Hem. Ind.*, Vol. 74, No. 1, pp. 51-63, 2020.

### Рад у националном часопису међународног значаја (M24)

1. V. Maksimović, M. Stoiljković, **V. Pavkov**, J. Ciganović, I. Cvijović-Alagić, "Arc plasma deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from colloidal solution," *Metall. Mater. Eng.*, Vol. 26, No. 4, pp. 341-348, 2020.

### Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

1. **V. D. Pavkov**, G. M. Bakić, V. Maksimović, B. Matović, M. Đukić, "Plazma metalizacija u vazduhu," 5th International Scientific Conference on Information Technology and Data Related Research - Sinteza 2018, Singidunum University, Belgrade, Serbia, 20. April 2018, pp. 217-225, ISBN: 978-86-7912-675-7.
2. **V. D. Pavkov**, G. M. Bakić, V. Maksimović, B. Matović, M. Đukić, "Rendgenska difraktometrija praha – XRPD," 6th International Scientific Conference on Information Technology and Data Related Research - Sinteza 2019, Singidunum University, Belgrade, Serbia, 20. April 2019, pp. 341-348, ISBN: 978-86-7912-703-7.

### Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

1. **V. D. Pavkov**, G. M. Bakic, V. Maksimovic, B. Matovic, "Materials and concept of plasma spraying," 4th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, The Serbian Society for Ceramic Materials et al., Belgrade, Serbia, 14-16. June 2017, p. 104, ISBN 978-86-80109-20-6.
2. **V. Pavkov**, M. M. Stoilković, V. M. Maksimović, I. Lj. Cvijović-Alagić, J. Ciganović, M. R. Vranješ, "TiO<sub>2</sub> nanoparticle deposition on solid cp-Ti substrate through spraying water colloid in the arc plasma," 1st International Conference on Electron Microscopy of Nanostructures ELMINA 2018, Serbian Academy of Sciences and Arts and Faculty of Technology and Metallurgy University of Belgrade, Belgrade, Serbia, 27-29. August 2018, pp. 222-224, ISBN 978-86-7025-785-6.
3. **V. D. Pavkov**, G. M. Bakić, V. M. Maksimović, B. Matović, T. Volkov-Husović, "The influence of basalt content on the properties of austenitic stainless steel 316L," 20th Annual Conference YUCOMAT 2018, Materials Research Society of Serbia, Herceg Novi, Montenegro, 3-7. September 2018, p. 111, ISBN 978-86-919111-3-3.
4. V. M. Maksimović, A. M. Maslarević, G. M. Bakić, M. B. Đukić, B. M. Rajičić, **V. D. Pavkov**, "Characterisation of different MMC coatings deposited by PTA and FS processes," 20th Annual Conference YUCOMAT 2018, Materials Research Society of Serbia, Herceg Novi, Montenegro, 3-7. September 2018, p. 105, ISBN 978-86-919111-3-3.
5. A. M. Maslarević, G. M. Bakić, V. M. Maksimović, M. B. Đukić, B. M. Rajičić, **V. D. Pavkov**, "Evaluation erosion resistance of metal-ceramics coatings," Engineering Ceramics 2019 - Ceramics for people, Smolenice castle, Slovakia, 12-16. May 2019, p. 80.
6. **V. Pavkov**, G. Bakic, V. Maksimovic, B. Matovic, A. Maslarevic, "Characterization of metal-glass composites material," 4th Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, Association of Metallurgical Engineers of Serbia, Belgrade, Serbia, 5-7. June 2019, p. 39, ISBN 978-86-87183-30-8.
7. **V. Pavkov**, G. Bakic, V. Maksimovic, B. Matovic, A. Maslarevic, "Metal-glass composite materials," 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Institute for Multidisciplinary Research University of Belgrade, Belgrade, Serbia, 11-13. June 2019, p. 98, ISBN 978-86-80109-22-0.
8. J. Luković, Z. Dohčević-Mitrović, S. Bošković, J. Maletaškić, M. Mirković, **V. Pavkov**, B. Matović, "The solid solutions of doped ceria prepared by self-propagating room temperature method," 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Belgrade, Serbia, 11-13. June 2019, p. 83, ISBN 978-86-80109-22-0.
9. **V. Pavkov**, G. Bakić, V. Maksimović, M. Mirković, J. Luković, A. Maslarević, B. Matović, "Synthesis and characterization of metal-glass composite material," 13th Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2019), Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia, 16-19. October 2019, pp. 122-123, ISBN 978-86-6253-104-9.
10. G. Bakic, M. Djukic, B. Raicic, A. Maslarevic, V. Maksimovic, **V. Pavkov**, N. Milosevic, "High temperature failures of metals," 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions - IMEC2022), Serbian Society for Innovative Materials in Extreme Conditions (SIM-EXTREME) et al., Belgrade, Serbia, 22-23. March 2022, p. 25, ISBN 978-86-7306-158-0.

11. **V. Pavkov**, G. Bakić, V. Maksimović, M. Đukić, B. Rajčić, A. Maslarević, B. Matović, “Damage to a tube of output reheater due to gas corrosion,” 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions - IMEC2022), Serbian Society for Innovative Materials in Extreme Conditions (SIM-EXTREME) et al., Belgrade, Serbia, 22-23. March 2022, p. 61, ISBN 978-86-7306-158-0.
12. **V. Pavkov**, G. Bakić, V. Maksimović, I. Cvijović-Alagić, B. Matović, “Physical and mechanical properties of glass-ceramic-metal composite materials after sintering,” XXIII YuCorr, Serbian Society of Corrosion and Materials Protection, Divčibare, Serbia, 16-19. May 2022, p. 84, ISBN 978-86-82343-29-5.
13. **V. Pavkov**, G. Bakić, V. Maksimović, D. Bučevac, M. Prekajski Đorđević, B. Matović, “Synthesis and characterization of glass-ceramic-metal composite materials obtained by sintering,” 23rd annual conference YUCOMAT 2022 & Twelfth world round table conference on sintering XII WRTCS, Materials Research Society of Serbia & International Institute for the Science of Sintering, Herceg Novi, Montenegro, 29. August - 2. September 2022, p. 104, ISBN 978-86-919111-7-1.

#### **Регистрован патент на националном нивоу (M92)**

1. N. Grahovac, **V. Pavkov**, B. Matović, “Sistem za regulaciju temperature deponovanja kod postrojenja za deponovanje dijamantskih prevlaka oksidno-acetilenskim plamenom,” Centar za sintezu, procesiranje i karakterizaciju materijala za primenu u ekstremnim uslovima - CEXTREME LAB, Broj prijave: MP-2020/0051, RegistarSKI broj: 1688, Datum objavljivanja: 29.01.2021., Međunarodna klasifikacija patenta (IPC): G05D 23/22; C23C 16/27.
2. **V. Pavkov**, G. Bakić, V. Maksimović, J. Luković, B. Matović, “Postupak izrade elemenata podnih obloga za unutrašnje i spoljašnje popločavanje i element podne obloge,” Institut za nuklearne nauke “Vinča” – Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju – Univerzitet u Beogradu (Centar za sintezu, procesiranje i karakterizaciju materijala za primenu u ekstremnim uslovima - CEXTREME LAB), Broj prijave: P-2020/0543, RegistarSKI broj: 63186, Datum objavljivanja: 30.06.2022., Međunarodna klasifikacija patenta: C04B 35/76; B28B 1/04; E04F 15/12.

#### **Објављен патент на националном нивоу (M94)**

1. N. Grahovac, **V. Pavkov**, V. Maksimović, B. Matović, “Postupak ocene obradljivosti superlegura mašinskom obradom,” Institut za nuklearne nauke “Vinča” – Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju – Univerzitet u Beogradu (Centar za sintezu, procesiranje i karakterizaciju materijala za primenu u ekstremnim uslovima - CEXTREME LAB), Broj prijave: P-2021/0356, Datum objavljivanja: 30.09.2022., Međunarodna klasifikacija patenta: B23P 15/00; C22C 19/03.
2. N. Grahovac, **V. Pavkov**, S. Stanković, B. Matović, “Postupak primene reznog alata sa dijamantskom prevlakom pri obradi legure Al-12%Si i kompozita staklena vlakna/poliesterska smola na strugu,” Institut za nuklearne nauke “Vinča” – Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju – Univerzitet u Beogradu (Centar za sintezu, procesiranje i karakterizaciju materijala za primenu u ekstremnim uslovima - CEXTREME LAB), Broj prijave: P-2021/0115, Datum objavljivanja: 29.07.2022, Međunarodna klasifikacija patenta: B23B 27/20; B23B 27/14; B23B 51/00; B23P 15/30.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Владимир Д. Павков

Број индекса: Д17/2016

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

#### **СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОМПОЗИТНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ МЕТАЛ-СТАКЛО-КЕРАМИКА**

- 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 ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Владимир Д. Павков

Број индекса: Д17/2016

Студијски програм: Докторске академске студије

Наслов рада: СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОМПОЗИТНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ МЕТАЛ-СТАКЛО-КЕРАМИКА

Ментор 1: др Гордана Бакић, редовни професор

Ментор 2: др Весна Максимовић, научни саветник

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао ради похрањивања 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, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

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

### СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОМПОЗИТНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ МЕТАЛ-СТАКЛО-КЕРАМИКА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао 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.

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)

**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.