

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Ivana I. Marković

**Istraživanje efekta ojačavanja žarenjem
kod sinterovanih i livenih legura sistema
bakar-zlato**

doktorska disertacija

Bor, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE

TECHNICAL FACULTY BOR

Ivana I. Markovic

**Study of anneal hardening effect in
sintered and cast alloys of copper-gold
system**

Doctoral Dissertation

Bor, 2014

Komisija za pregled i odbranu

Mentor: *dr Svetlana Nestorović, redovni profesor*
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: *dr Desimir Marković, redovni profesor*
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

dr Mirjana Rajčić-Vujasinović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

dr Jasmina Stevanović, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju Beograd

dr Vladan Čosović, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju Beograd

Datum odbrane:

Zahvalnost

Tokom studiranja i rada na Tehničkom fakultetu u Boru Univerziteta u Beogradu, najpre kao student i magistrant, a sada kao doktorant imala sam veliku čast da učim od mog mentora prof. dr Svetlane Nestorović. Srdačno joj zahvaljujem na naučno-stručnoj pomoći, a naročito na prijateljskom odnosu, savetima i bezgraničnoj podršci u rešavanju neizbežnih problema sa kojima sam se susretala.

Zahvaljujem članovima komisije prof. dr Desimiru Markoviću, prof. dr Mirjani Rajčić-Vujasinović, dr Vladanu Čosoviću i dr Jasmini Stevanović koji su svojim nesebičnim savetima ali i primedbama i sugestijama doprineli da se rad definiše i dobije svoju konačnu formu.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Boštjan Markoliju sa Prirodno-tehničkog fakulteta Univerziteta u Ljubljani (Slovenija) na izvršenoj TEM analizi i stručnoj obradi dobijenih rezultata, kao i Mileni Premović dipl. inž. sa Fakulteta tehničkih nauka Univerziteta u Prištini na izvršenoj DTA analizi.

Kako je jedan deo eksperimenta urađen u Fabrici bakarne žice-TIR Bor, zahvaljujem svim kolegama iz FBŽ na velikoj pomoći.

Zahvaljujem svojim dragim profesorima sa Katedre za prerađivačku metalurgiju: prof. dr Ljubici Ivanić, prof. dr Dragoslav Guskoviću i prof. dr Svetlani Ivanov na savetima, razumevanju i podršci. Posebnu zahvalnost dugujem doc. dr Vesni Grekulović za pomoć pri elektrohemijским ispitivanjima; doc. dr Ljubiši Balanoviću za pomoć oko tehničke pripreme disertacije; doc. dr Srbi Mladenoviću, Vinku Bogdanoviću i Ljubiši Radojkoviću na pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dela rada, kao i profesorima, saradnicima i ostalim kolegama sa Tehničkog fakulteta u Boru koji su mi na bilo koji način pomogli.

Izuzetnu zahvalnost dugujem svojoj sestri i zetu, na nesebičnom trudu i radu koji su uložili pri prevođenju izvoda rada ove disertacije, kao i radova proisteklih iz nje.

Zahvaljujem mojim roditeljima, koji su mi usadili radne navike i podržavali u svemu, i želim što mama, koja mi je uvek bila oslonac, nije doživela završetak i odbranu disertacije.

Na kraju, zahvalnost dugujem mojoj porodici, suprugu i ćerki, koji su mi pomagali i podržavali me, svako na svoj način, čime su u velikoj meri zaslužni za završetak ove disertacije.

Istraživanje efekta ojačavanja žarenjem kod sinterovanih i livenih legura sistema bakar-zlato

Izvod

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije obuhvatila su eksperimentalna ispitivanja sinterovanih i livenih bakarnih legura nominalnog sastava Cu-4at.%Au, kao i sinterovanog i livenog bakra radi upoređenja poboljšanja svojstava legura. Na sinterovanom i livenom bakru kao i na Cu-Au legurama je sprovedena kompleksna termomehanička obrada po istoj proceduri, koja je u Cu-Au legurama stvorila uslove za pojavu originalnog mehanizma ojačavanja - efekta ojačavanja žarenjem.

Sinterovani bakar i Cu-Au legura su dobijeni posle jednostranog presovanja homogene smeše prahova pritiskom od 360 MPa i sinterovanja na temperaturi od 850°C u trajanju od 1 h u redukcionoj atmosferi vodonika. Dobijanje livenih uzoraka bakra i Cu-Au legure je realizovano preko topljenja i livenja proračunate količine polaznih sirovina, homogenizacionog žarenja odlivaka na 800°C u trajanju od 24 h i sečenja odlivaka. Tako dobijeni uzorci sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura su bili podvrgnuti termomehaničkoj obradi po istovetnoj proceduri, koja se sastojala iz više etapa. Izvršene su sledeće etape termomehaničke obrade: predzavršno valjanje na proračunate visine - žarenje na 500°C u trajanju od 45 minuta i kaljenje u vodi sa ledom - završno valjanje stepenima deformacije od 0 %, 20 %, 40 % i 60 % - izohrono žarenje na vazduhu na temperaturama iz intervala od 60 °C do 700°C u trajanju od po 30 minuta i izotermalno žarenje na 250°C u vremenskom intervalu od 1 minut do 100 sati. Sprovedena termomehanička obrada na opisani način je imala za cilj proučavanje različitih mehanizama ojačavanja sa osvrtom na legiranje, hladnu plastičnu deformaciju ostvarenu predzavršnim i završnim valjanjem, ali je najveća pažnja posvećena istraživanju efekta ojačavanja žarenjem, koji se javio kod sinterovanih i livenih Cu-Au legura, no različitog intenziteta.

Za karakterizaciju sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u toku sprovedene termomehaničke obrade je korišćeno više savremenih, standardizovanih,

visoko rezolutivnih metoda i analitičkih tehnika. Ispitivanja mehaničkih karakteristika obuhvatila su merenja tvrdoće i mikrotvrdoće po Vickersu primenom standardizovanih metoda merenja. Električna svojstva su praćena merenjem električne provodnosti. Mikrostrukturna analiza je obavljena primenom optičke mikroskopije (LOM) i skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske-disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS). Korozijska postojanost sinterovanih i livenih Cu-Au legura je ispitivana u alkalnoj sredini, primenom metoda merenja potencijala otvorenog kola i ciklične voltametrije.

U cilju proučavanja mehanizma ojačavanja žarenjem u hladno deformisanim sinterovanim i livenim Cu-Au legurama obavljena su sledeća ispitivanja. Rendgenskom difrakcijom (XRD) je izvršena fazna analiza i proračunati su parametri jediničnih ćelija hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura pre i posle žarenja. Termijsko ponašanje hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura je praćeno primenom metode diferencijalno-termijske analize (DTA). Za analizu mikrostrukture na nano nivou korišćena je transmisijna elektronska mikroskopija (TEM).

Legiranje bakra sa 4 at.% zlata, bez menjanja postupka dobijanja, dovelo je do formiranja legura sistema Cu-Au, koje imaju veće vrednosti tvrdoće i mikrotvrdoće, a manje vrednosti električne provodnosti u odnosu na čist bakar. Vrednosti tvrdoće i mikrotvrdoće sinterovanih uzoraka su nešto veće, a vrednosti električne provodnosti nešto manje u odnosu na odgovarajuće vrednosti livenih uzoraka, što je dovedeno u vezu sa homogenijom distribucijom manjih i brojnijih pora u sinterovanim uzorcima u odnosu sa gasnu poroznost u livenim materijalima.

Pokazano je da sa porastom stepena deformacije, i kod predzavršnog i kod završnog valjanja, rastu vrednosti tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodnosti usled promena u mikrostrukтури izazvanim hladnom plastičnom deformacijom.

Niskotemperaturno izohrono žarenje završno valjanih uzoraka sinterovanih i livenih Cu-Au legura u intervalu od 60°C do 350°C doprinelo je daljem porastu vrednosti tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodnosti, kao posledice pojave efekta ojačavanja žarenjem. Pобољшanje osobina tokom žarenja je ostvareno kroz dva stadijuma, a najbolja kombinacija osobina je ostvarena u drugom stadijumu ojačavanja posle žarenja na 260°C. Neznatne promene u strukturi su vidljive tokom žarenja na

260°C, ali EDS analiza je pokazala znatnu promenu u koncentraciji atoma zlata unutar samog zrna. Izotermalnim žarenjem hladno deformisanih uzoraka sinterovanih i livenih Cu-Au legura na 250°C je dodatno ostvareno ojačavanje preko dva stadijuma – primarnog i sekundarnog ojačavanja. Efekat ojačavanja žarenjem u Cu-Au legurama je intenzivniji kod sitnozrnije sinterovane legure, u odnosu na krupnozrnu livenu leguru.

Uočeno je smanjenje parametra jedinične ćelije i sinterovanih i livenih hladno deformisanih Cu-Au legura posle žarenja na 260°C, čime je potvrđeno da je došlo do pojave efekta ojačavanja žarenjem jer se u toku žarenja atomi zlata izdvaja iz bakarne osnove. Na DTA krivama dobijenim pri zagrevanju hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura uočeno je postojanje tri egzotermna pika i jednog blagog endoternog pika. Objašnjenje svih reakcija je u skladu sa literaturnim podacima i potvrdama o uporednom uticaju sređivanja kratkog dometa i reakcija rastvorenih atoma sa greškama u rešetki na poboljšanje osobina hladno deformisanih čvrstih rastvora u toku žarenja, a usled odvijanja mehanizma efekta ojačavanja žarenjem. Na svim TEM mikrofotografijama su registrovane oblasti oblika diska, ali su kod sinterovanih Cu-Au legura u odnosu na livene te oblasti brojnije, gusto raspoređene i uniformnije po veličini.

Elektrohemijska ispitivanja u rastvoru 0,1 M NaOH su potvrdila da hladno deformisani uzorci sinterovanih i livenih Cu-Au legura posle žarenja na 260°C (kod kojih se manifestuje najveće poboljšanje mehaničkih osobina na račun pojave efekta ojačavanja žarenjem) poseduju najpozitivnije vrednosti potencijala otvorenog kola u odnosu na ostala termomehanički obrađena stanja. Voltamogrami za Cu-Au leguru pokazuju manju korozionu stabilnost u odnosu na čiste metale – bakar i zlato, jer se gustine struja pikova koji potiču od bakra superponiraju sa gustinama struje pikova koji potiču od reakcija na zlatu. Voltamogrami za različita termomehanički obrađena stanja pokazuju da su završno valjani uzorci sinterovanih i livenih Cu-Au legura koroziono najpostojaniji.

Dobijeni rezultati predstavljaju nova saznanja o intenzitetu i mehanizmu efekta ojačavanja žarenjem u sistemu Cu-Au u zavisnosti od postupka dobijanja (sinterovanje ili klasični postupak topljenja i livenja), i pružaju informacije o poboljšanju osobina Cu-Au legura u odnosu na čist bakar, koji je dobijen i termomehanički tretiran na isti način

kao i legure.

Ključne reči: bakar, Cu-Au legure, legiranje, hladna plastična deformacija, efekat ojačavanja žarenjem, termomehanička obrada;

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Uža naučna oblast: Prerađivačka metalurgija

UDK broj: 669.35'21-153.7-177(043.3)

Study of anneal hardening effect in sintered and cast alloys of copper-gold system

Abstract

The research conducted in this PhD thesis includes the experimental study of sintered (PM) and cast (IM) copper based alloys with nominal composition Cu-4at.%Au, as well as PM and IM copper in order to compare the improvements of the alloy properties. An identical procedure of thermomechanical treatment was performed on PM and IM copper and Cu-Au alloys, which created the conditions for the occurrence of original mechanism of hardening (anneal hardening effect) in alloys.

PM copper and Cu-Au alloys were obtained after one-sided pressing of the homogeneous powder mixture using the pressure of 360 MPa, and sintering at the temperature of 850°C for 1 h in a hydrogen reducing atmosphere. IM samples of copper and Cu-Au alloys were obtained through melting and casting of the calculated amount of the raw materials, as well as ingot homogenization at 800°C for 24 h, and ingot cutting. The obtained samples of PM and IM copper and Cu-Au alloys were subjected to thermomechanical treatment using the identical procedure consisting of several stages. The following stages of thermomechanical treatment were performed: prefinal rolling on a calculated height - annealing at 500°C for 45 minutes and quenching in the ice water - the final rolling with 0 %, 20 %, 40 % and 60 % reductions - isochronal annealing in air in the temperature interval of 60°C to 700°C for a period of 30 minutes, and isothermal annealing at 250°C in a time interval from 1 minute to 100 hours. The above described thermomechanical treatment was used in order to analyze different strengthening mechanisms such as alloying, cold plastic deformation by prefinal and final rolling, and most of all, the anneal hardening effect, occurring with different intensity in PM and IM Cu-Au alloys.

For the characterization of the PM and IM copper and Cu-Au alloys during the thermomechanical treatment, many modern, standardized, high resolution methods and analytical techniques were used. Mechanical properties testing included the Vickers

hardness and microhardness test using the standardized measurement methods. Electrical properties were observed by measuring the electrical conductivity. Microstructural analysis was performed using the light optical microscopy (LOM) and scanning electron microscopy with energy-dispersive spectrometry (SEM-EDS). Corrosion resistance of PM and IM Cu-Au alloys was studied in alkaline medium, using the method of measuring the open circuit potential and cyclic voltammetry.

With the aim to study the mechanism of anneal hardening in the cold deformed PM and IM Cu-Au alloys, the following tests were performed. The phase analysis and calculation of lattice parameter of the cold deformed PM and IM Cu-Au alloys before and after annealing were performed using X-ray diffraction (XRD). The thermal behavior of the cold deformed PM and IM Cu-Au alloy was studied using the differential thermal analysis (DTA) method. Transmission electron microscopy (TEM) was used for the microstructural analysis at the nano size level.

Copper alloying with 4 at.% gold without a change in the method of obtaining of the samples has led to the formation of Cu-Au alloys with higher hardness and microhardness values, but lower electrical conductivity values compared to the pure copper. Hardness and microhardness values of the PM samples are slightly higher, while the values of the electrical conductivity are slightly lower than the corresponding values of the IM samples which can be attributed to a more homogenous distribution of the smaller and more numerous pores in the PM samples compared to the gas porosity in IM materials.

It is shown that with an increase of reduction (during the prefinal the final rolling), the values of hardness, microhardness and electrical conductivity increase as well due to microstructural changes caused by cold plastic deformation.

Low temperature isochronal annealing of finally rolled samples of PM and IM Cu-Au alloys in the temperature range of 60°C to 350°C contributed to a further increase in hardness, microhardness and electrical conductivity values, as a result of anneal hardening effect. The properties improvement during annealing was accomplished in two stages, and the best combination of properties was achieved in the second stage of hardening, after annealing at 260°C. Minor structural changes were evident during annealing at 260°C, but the EDS analysis showed a significant change in

the gold concentration within the grain. Two-stage strengthening (primary and secondary) was further achieved through isothermal annealing of cold deformed samples of PM and IM Cu-Au alloys at 250°C. The anneal hardening effect in Cu-Au alloys is more intense in fine-grained PM alloys, than in the coarse-grained IM alloys.

The reduction in lattice parameters of PM and IM cold deformed Cu-Au alloys after annealing at 260°C was evident, which confirmed the occurrence of anneal hardening effect as the gold atoms dissociated from the copper matrix during the annealing. Three exothermic peaks and a slight endothermic peak appeared on the DTA curves obtained by heating of cold deformed PM and IM Cu-Au alloys. All reactions were explained according to the literature data confirming the comparative effects of short-range ordering and the reactions of solute atoms with lattice defects on the properties improvement of cold-deformed solid solution during annealing, due to the occurrence of anneal hardening effect. The disc-shaped areas were evident in all of the TEM micrographs, but in the PM Cu-Au alloys the areas were more numerous, higher-density and more uniform in size than in the IM Cu-Au alloys.

Electrochemical study in 0.1 M NaOH confirmed that the cold-deformed samples of PM and IM Cu-Au alloys after annealing at 260°C (the temperature at which the greatest increase in mechanical properties due to anneal hardening effect was achieved) had the most positive values of the open circuit potential compared to the other analyzed thermomechanical conditions. Voltammograms for Cu-Au alloys show lower corrosion stability compared to the pure metals (copper and gold), because the current density peaks originating from copper overlay on the current density peaks originating from the gold atom reactions. Voltammograms for the different thermomechanically treated conditions show that the finally rolled samples of PM and IM Cu-Au alloys are the most corrosion-stable.

These results present new information on the intensity and mechanism of anneal hardening effect in the Cu-Au system depending on the obtaining method (powder metallurgy process or the common way by melting and casting), as well as the properties improvements in Cu-Au alloys compared to the pure copper which is obtained and thermomechanically treated on the same way as alloys.

Keywords: *copper, Cu-Au alloys, alloying, cold plastic deformation, anneal hardening effect, thermomechanical treatment;*

Scientific field: *Metallurgical Engineering*

Scientific subfield: *Metallurgy processing*

UDC number: *669.35'21-153.7-177(043.3)*

Sadržaj

1. UVOD	1
2. BAKAR I NJEGOVE LEGURE	4
2.1 Legure sistema Cu-Au.....	6
2.1.1 E-pH dijagrami za sistem Cu-H ₂ O i Au-H ₂ O.....	11
3. EFEKAT OJAČAVANJA ŽARENJEM	14
4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	20
4.1 Pregled dosadašnjih istraživanja sistema Cu-Au.....	20
4.2 Pregled dosadašnjih istraživanja efekta ojačavanja žarenjem	21
5. CILJEVI ISTRAŽIVANJA	28
6. EKSPERIMENTALNI DEO	30
6.1 Dobijanje sinterovanih uzoraka bakra i Cu-Au legure	30
6.2 Dobijanje livenih uzoraka bakra i Cu-Au legure	32
6.3 Termomehanička obrada sinterovanih i livenih uzoraka	34
6.4 Karakterizacija sinterovanih i livenih uzoraka	36
7. REZULTATI I DISKUSIJA	40
7.1 Karakterizacija prahova, otpresaka i sinterovanih uzoraka	40
7.2 Uticaj legiranja zlatom na promene osobina sinterovanog i livenog bakra	42
7.2.1 Rezultati ispitivanja strukturnih promena usled legiranja zlatom	42
7.2.2 Rezultati ispitivanja promene tvrdoće usled legiranja zlatom.....	45
7.2.3 Rezultati ispitivanja promene mikrotvrdoće usled legiranja zlatom	48
7.2.4 Rezultati ispitivanja promene električne provodnosti usled legiranja zlatom	49
7.3 Uticaj predzavršnog valjanja na promene osobina sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura	50
7.3.1 Rezultati ispitivanja strukturnih promena tokom predzavršnog valjanja	50
7.3.2 Rezultati ispitivanja promene tvrdoće tokom predzavršnog valjanja.....	53
7.3.3 Rezultati ispitivanja promene mikrotvrdoće tokom predzavršnog valjanja	55
7.3.4 Rezultati ispitivanja promene električne provodnosti tokom predzavršnog valjanja	57
7.4 Uticaj završnog valjanja na promene osobina sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura	59
7.4.1 Rezultati ispitivanja strukturnih promena tokom završnog valjanja	60
7.4.2 Rezultati ispitivanja promene tvrdoće tokom završnog valjanja.....	66
7.4.3 Rezultati ispitivanja promene mikrotvrdoće tokom završnog valjanja	69
7.4.4 Rezultati ispitivanja promene električne provodnosti tokom završnog valjanja	71
7.5 Uticaj žarenja na promene osobina hladno deformisanog sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura	75
7.5.1 Uticaj izohronog žarenja na promene osobina hladno deformisanog sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura	75
7.5.1.1 Rezultati ispitivanja promene tvrdoće tokom izohronog žarenja	75
7.5.1.1.1 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja	76
7.5.1.1.2 Uporedni prikaz promene tvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja	79
7.5.1.1.3 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku	

izohronog žarenja	83
7.5.1.1.4 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih istim stepenima završne deformacije u toku izohronog žarenja	86
7.5.1.1.4.1 Uporedni prikaz promene tvrdoće kaljenog ($\epsilon=0\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u toku izohronog žarenja	86
7.5.1.1.4.2 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=20\%$ u toku izohronog žarenja	87
7.5.1.1.4.3 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=40\%$ u toku izohronog žarenja	88
7.5.1.1.4.4 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=60\%$ u toku izohronog žarenja	89
7.5.1.2 Rezultati ispitivanja promene mikrotvrdoće tokom izohronog žarenja	90
7.5.1.2.1 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja	91
7.5.1.2.2 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja	93
7.5.1.2.3 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku izohronog žarenja	96
7.5.1.2.4 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih istim stepenima završne deformacije u toku izohronog žarenja	98
7.5.1.2.4.1 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće kaljenog ($\epsilon=0\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u toku izohronog žarenja	98
7.5.1.2.4.2 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=20\%$ u toku izohronog žarenja	99
7.5.1.2.4.3 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=40\%$ u toku izohronog žarenja	100
7.5.1.2.4.4 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=60\%$ u toku izohronog žarenja	101
7.5.1.3 Rezultati ispitivanja promene električne provodnosti tokom izohronog žarenja.....	102
7.5.1.3.1 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja	102
7.5.1.3.2 Uporedni prikaz promene električne provodnosti livenog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja	105
7.5.1.3.3 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku izohronog žarenja	107
7.5.1.3.4 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih istim stepenima završne deformacije u toku izohronog žarenja	109
7.5.1.3.4.1 Uporedni prikaz promene električne provodnosti kaljenog ($\epsilon=0\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u toku izohronog žarenja	109
7.5.1.3.4.2 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=20\%$ u toku izohronog žarenja	110
7.5.1.3.4.3 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=40\%$ u toku izohronog žarenja	111
7.5.1.3.4.4 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=60\%$ u toku izohronog žarenja	113
7.5.1.4 Rezultati ispitivanja strukturnih promena tokom izohronog žarenja.....	114
7.5.1.4.1 Rezultati ispitivanja strukturnih promena posle izohronog žarenja na 260°C	114
7.5.1.4.2 Rezultati ispitivanja strukturnih promena posle izohronog žarenja na 700°C	118
7.5.2 Uticaj izotermalnog žarenja na promene osobina hladno deformisanog sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura	120

7.5.2.1	Rezultati ispitivanja promene tvrdoće tokom izotermalnog žarenja	121
7.5.2.2	Rezultati ispitivanja promene mikrotvrdoće tokom izotermalnog žarenja	124
7.5.2.3	Rezultati ispitivanja promene električne provodnosti tokom izotermalnog žarenja	127
7.5.3	Uporedni prikaz promena osobina sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura tokom različitih stadijuma termomehaničke obrade	130
7.5.4	Rezultati ispitivanja metodom rendgenske difrakcije	131
7.5.5	Rezultati ispitivanja metodom diferencijalno-termijske analize	135
7.5.6	Rezultati ispitivanja transmisijom elektronskom mikroskopijom	138
7.6	Uticaj termomehaničke obrade na elektrohemijsko ponašanje sinterovanih i livenih Cu-Au legura	141
8.	ZAKLJUČAK	150
9.	LITERATURA.....	155
10.	BIOGRAFIJA	168
11.	OBJAVLJENI RADOVI PROISTEKLI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE	169
	PRILOZI.....	172

1. UVOD

Kontinuirani tehnološki progres zahteva proizvodnju ojačanih materijala koji imaju ne samo izuzetne mehaničke osobine, već i visoku električnu provodnost i dobru otpornost na koroziju [1]. Čist bakar ispunjava veliki broj zahteva u pogledu osobina, ali su mu glavni nedostaci nešto lošije mehaničke osobine (tvrdoća, zatezna čvrstoća, otpornost na habanje) i niža temperatura rekristalizacije, što predstavlja problem za delove koji rade na povišenim radnim temperaturama [2,3]. Mehaničke osobine bakra se mogu znatno poboljšati legiranjem i nekim vidovima termomehaničke obrade. Na ovaj način se dobijaju legure na bazi bakra sa atraktivnom kombinacijom osobina: odlična električna i toplotna provodnost, relativno dobre mehaničke osobine i otpornost na omekšavanje na visokim temperaturama, velika otpornost na koroziju i dobra obradivost [4]. Međutim, primena tradicionalnih metoda ojačavanja, koje su karakteristične za bakarne legure (rastvarajuće ojačavanje, plastična deformacija, ojačavanje usitnjavanjem zrna, disperzno ojačavanje) često ne daje dovoljno efikasne rezultate, pa se sa tim u vezi neprekidno istražuju novi postupci intenziviranja mnogih fizičko-hemijskih procesa, koji utiču na mikrostrukturne promene, a samim tim i na svojstva materijala.

Jedan od mehanizama koji znatno utiče na poboljšanje mehaničkih osobina nekih jednofaznih bakarnih legura je ojačavanje žarenjem, koje se manifestuje kada se hladno deformisane legure žare na temperaturama nižim od temperature rekristalizacije. Priroda fenomena ojačavanja žarenjem još uvek nije u potpunosti proučena, što otvara mogućnost za nastavak ispitivanja i upotpunjavanje znanja o ovom specifičnom ojačavajućem mehanizmu. U nekim istraživanjima se efekat ojačavanja žarenjem objašnjava kao rezultat atomskog sređivanja, usled interakcije između različitih atoma [5-7]. Međutim, u nekim drugim radovima je zaključeno da segregacija rastvorenih atoma na dislokacijama ima najveći uticaj na poboljšanje mehaničkih osobina usled značajnog kočenja i blokiranja dislokacija, mada se ne sme zanemariti i segregacija rastvorenih atoma na greškama pakovanja [8-11].

Oblast istraživanja efekta ojačavanja žarenjem na bakarnim legurama je prisutna

poslednjih pedesetak godina, ali su ta istraživanja rađena u manjem obimu i uglavnom su bila usmerena na proučavanju binarnih bakarnih legura sa aluminijumom [5, 12, 13] ili cinkom [13-15], dok za druge bakarne sisteme postoje jako oskudni podaci. Sa tim u vezi u cilju potpunijeg proučavanja intenziteta i mehanizma efekta ojačavanja žarenjem kod različitih sistema na bazi bakra, a rukovodeći na tri projekta tehnološkog razvoja (TR6730, TR19018 i tekući TR34003) u oblasti materijali i hemijske tehnologije kod Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, Katedra za prerađivačku metalurgiju Tehničkog fakulteta u Boru Univerziteta u Beogradu se već dugi niz godina bavi proučavanjem efekta ojačavanja žarenjem u dvokomponentnim i trokomponentnim bakarnim legurama [13, 15-18]. Kao nastavak pomenutih ispitivanja i kroz rad na tekućem projektu TR34003 proistekla je i ova doktorska disertacija, u okviru koje je istraživana efekat ojačavanja žarenjem kod sinterovanih i livenih legura sistema bakar-zlato.

Legure sistema Cu-Au su izabrane kao predmet ovog istraživanja na osnovu rezultata ispitivanja datih u jednom od najsistematičnijih radova o uticaju legirajućih elemenata na intenzitet efekta ojačavanja žarenjem autora Viteka i Warlimonta [8]. U pomenutom radu je kroz uporedna ispitivanja intenziteta efekta ojačavanja žarenjem u sedam binarnih sistema: Cu-Al, Cu-Zn, Cu-Ga, Cu-Ni, Cu-Au, Cu-Pd i Cu-Rh potvrđen najveći porast granice elastičnog savijanja σ_{bE} , kao mere intenziteta ojačavanja žarenjem, u sistemu Cu-Au. Međutim, drugi literaturni podaci o efektu ojačavanja žarenjem u sistemu Cu-Au nisu pronađeni.

Naime, binarni sistem Cu-Au je jako proučavan kao tipičan predstavnik sistema sa red-nered transformacijama, pa su i dosadašnja istraživanja ovog sistema uglavnom bila usmerena na proučavanju legura sa sastavima koji odgovaraju stehiometrijskim odnosima 3:1, 1:1 i 1:3 elemenata bakra i zlata, jer kod njih dolazi do obrazovanja uređenih struktura jedinjenja tipa Cu_3Au , CuAu i CuAu_3 [19-22]. U literaturi je pronađen mali broj radova autora koji su kao predmet istraživanja obrađivali legure bakra sa malim sadržajem zlata [23-25], iako bakar legiran malom količinom legirajućih elemenata obrazuje grupu bakarnih legura koje poseduju ne samo visoku plastičnost već i izvrsne mehaničke osobine [26].

Takođe, autori koji su se bavili proučavanjem efekta ojačavanja žarenjem su

vršili ispitivanja samo na livenim bakarnim legurama i u literaturi nije pronađeno da je ojačavanje žarenjem istraživano na sinterovanim bakarnim legurama, osim radova autora sa Katedre za prerađivačku metalurgiju Tehničkog fakulteta u Boru [18, 27-29].

Upravo zbog ova tri navedena razloga, predmet istraživanja ove doktorske disertacije su bakar i bakarne legure sistema Cu-Au sa malom količinom legirajućeg elementa (4 at.% Au), koji su dobijeni tehnologijom metalurgije praha (sinterovanjem) i klasičnom ingot metalurgijom (topljenjem i livenjem), a na kojima je sprovedena termomehanička obrada u cilju istraživanja efekta ojačavanja žarenjem koji se kod ovih Cu-Au legura javlja. Zadatak ovog rada je proučavanje uticaja kompleksne termomehaničke obrade, koja u sinterovanim i livenim Cu-Au legurama stvara uslove za pojavu efekta ojačavanja žarenjem, na poboljšanje mehaničkih osobina (tvrdoća i mikrotvrdoća) i električne provodnosti, na promenu parametra jedinične ćelije, termijsko i elektrohemijsko ponašanje, kao i na strukturne promene na mikro i nano nivou koje se u leguri dešavaju tokom termomehaničke obrade. Utvrđena je veza između mehaničkih osobina, električne provodnosti, elektrohemijskog ponašanja i strukturnih promena i u sinterovanim i u livenim legurama u cilju optimizacije parametara termomehaničke obrade, koja u Cu-4at.%Au leguri izaziva pojavu efekta ojačavanja žarenjem. Na račun pojave efekta ojačavanja žarenjem došlo je do značajnog poboljšanja mehaničkih osobina sinterovanih i livenih Cu-Au legura, tako da su svojstva legura znatno poboljšana u odnosu na čist sinterovani i liveni bakar.

Dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost primene efekta ojačavanja žarenjem kod legura sistema Cu-Au u praksi gde se zahtevaju bolje mehaničke osobine materijala i otpornost prema rekristalizaciji tj. omekšavanju na povišenim radnim temperaturama, kao i zadovoljavajuća električna provodnost.

2. BAKAR I NJEGOVE LEGURE

Liveni bakar i njegove legure pripadaju grupi najkomercijalnijih metala jer se nalaze na trećem mestu po proizvodnji i potrošnji, odmah posle gvožđa/čelika i aluminijuma [30]. Što se tiče metalurgije praha, sinterovani (PM) materijali na bakarnoj osnovi ustupaju mesto jedino železnim materijalima u pogledu njihove komercijalne primene [31]. Uglavnom se koriste zbog visoke električne i toplotne provodnosti, boje (od bakarno crvene do srebrno bele) kao i zbog povoljne kombinacije električnih, mehaničkih i korozijskih osobina, koje mogu da variraju u zavisnosti od legirajućih elemenata i sprovedene termomehaničke obrade [32]. U tabeli 2.1 je data procentualna upotreba bakra u odnosu na zahtevane osobine i u odnosu na primenu. Najvažnija osobina koja određuje primenu bakra je njegova dobra električna provodnost, a najveća primena bakra i njegovih legura je u građevinarstvu i za električne i elektronske uređaje [33].

Tabela 2.1 Upotreba bakra na osnovu osobina i primene [33]

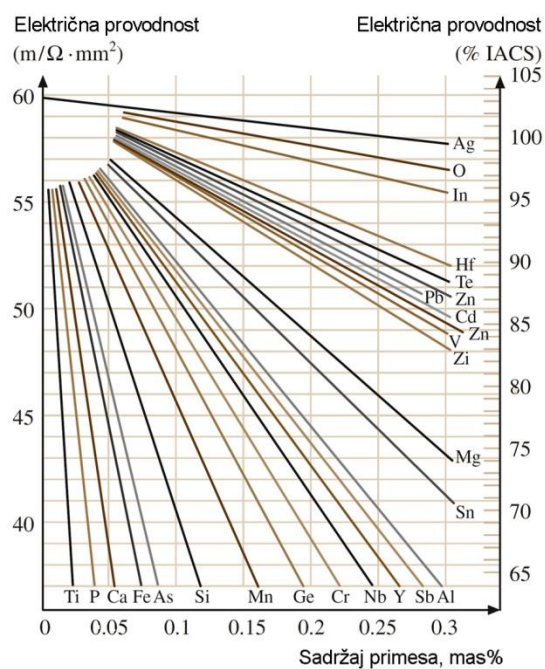
Osobine bakra	Upotreba, %	Primena bakra i njegovih legura	Upotreba, %
Električna provodnost	61	Građevinarstvo	40
Koroziona postojanost	20	Električni i elektronski proizvodi	25
Toplotna provodnost	11	Industrijske mašine i oprema	14
Mehaničke i strukturne osobine	6	Transportna oprema	11
Boja	2	Roba široke potrošnje	10

Visoka električna provodnost bakra je dovela do toga da se bakar upotrebljava kao tehnički standard za električnu provodnost ostalih metala i legura. Međunarodni standard (International Annealed Copper Standard - IACS) definiše električnu provodnost preko električne provodnosti bakarne žice, dugačke 1 m, sa masom od 0,1kg, čija je otpornost $0,15327 \Omega$ na 20°C . Električnoj provodnosti od $100\% \text{IACS} = 58 \text{MSm}^{-1}$ (ili $\text{m}\Omega^{-1}\text{mm}^{-2}$) odgovara otpornost od $1,7243793 \mu\Omega\text{cm}$. Bakar

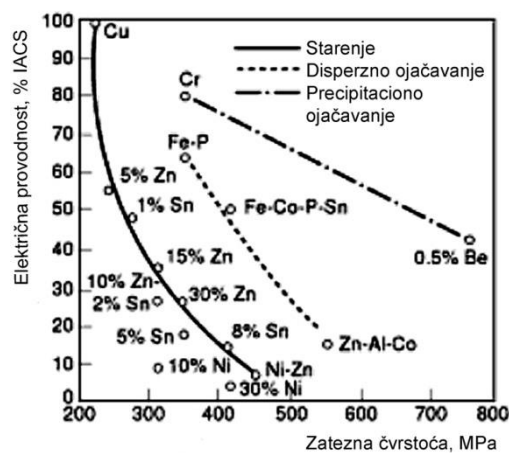
proizveden u današnjim uslovima sa čistoćom od 99,999 % ima električnu provodnost od 103 % IACS, i jedino srebro ima veće vrednosti električne provodnosti od bakra [30]. Električna provodnost je jako zavisna od vrste i koncentracije nečistoća, slika 2.1 [32].

Bakar se legira različitim elementima u cilju postizanja boljih mehaničkih osobina, bez značajnog smanjenja plastičnosti i obradivosti. α čvrsti rastvor na bazi bakra dominira u najvećem broju bakarnih materijala. On je ojačan atomima legirajućeg elementa, s , usled rastvarajućeg ojačavanja koje je proporcionalno parametru nepoklapanja η_s , koji se definiše razlikom u atomskim prečnicima atoma legirajućeg elementa r_s i bakra r_{Cu} [32]:

$$\eta_s = \frac{2 \cdot (r_s - r_{Cu})}{(r_s + r_{Cu})} \dots \dots \dots (2.1)$$



Slika 2.1 Uticaj primesa na električnu provodnost bakra [32]



Slika 2.2 Električna provodnost u funkciji zatezne čvrstoće za različite bakarne legure [30]

Međutim, dodatak legirajućih elemenata dovodi do smanjenja električne i toplotne provodnosti u različitom stepenu, koji zavisi od vrste legirajućih elemenata,

njihove koncentracije i mikrostrukture (čvrsti rastvor, precipitati, disperzni talozi), slika 2.2. Najbolji kompromis među osobinama se postiže precipitacionim ojačavanjem, koje međutim, često, poskupljuje proces, što zbog legirajućih elemenata što zbog dodatnih operacija [30].

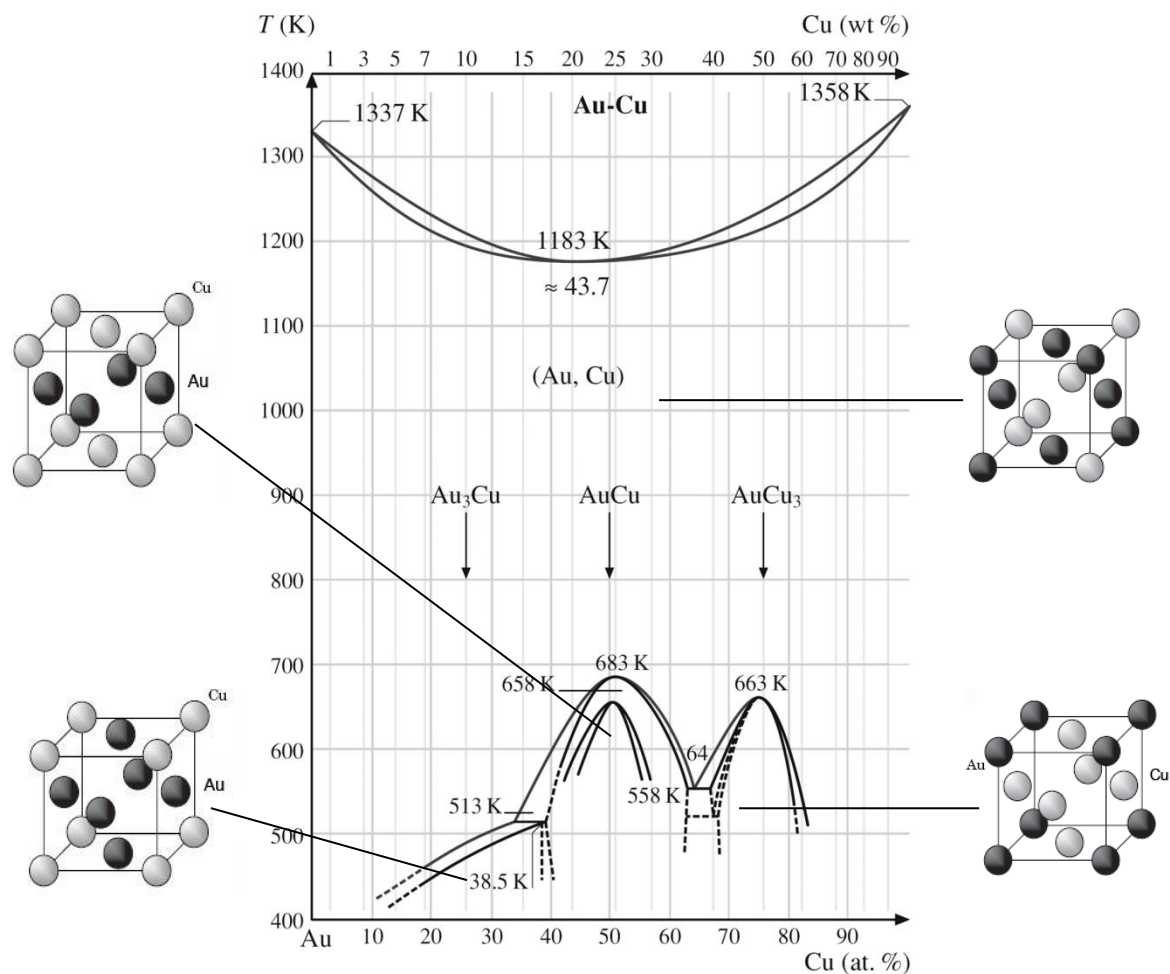
Sve legure na bazi bakra su otporne na koroziju u slatkoj vodi i pari, a većina je otporna na koroziju u industrijskim atmosferama. Bakar je otporan u slanim rastvorima, solima, neoksidnim mineralima, organskim kiselinama i baznim rastvorima. Vlažan amonijak, halogenidi, sulfidi, rastvori koji sadrže amonijum jone i oksidne kiseline napadaju bakar. I bakarne legure su slabo otporne na dejstvo neorganskih kiselina. Otpornost na koroziju legura bakra potiče iz formiranja zaštitnog filma na površini materijala. Ovaj film je relativno otporan, pa stoga štiti osnovni materijal od dalje korozije [34].

2.1 Legure sistema Cu-Au

Od legura prelaznih metala Cu-Au sistem ima poseban značaj zbog atomski sređenih struktura - superstruktura dugog dometa (LPSs-long period superstructures) ili superrešetaka [34, 35], koje se javljaju na nižim temperaturama. Čvrsti rastvori sa superstrukturom mogu se zbog svog sređenog rasporeda atoma smatrati i metalidima tj. intermetalnim jedinjenjima ili intermedijatnim fazama [3]. Sistem Cu-Au je bio osnova za eksperimentalna kao i za teorijska istraživanja transformacije red-nered, pa otud i relativno veliki broj literaturnih podataka o sastavu sistema i njegovim svojstvima [36-38].

Bakar ima površinski centriranu kubnu rešetku i sa zlatom, koje takođe ima površinski centriranu kubnu rešetku, na višim temperaturama u svim odnosima gradi homogene čvrste rastvore sa statistički nepravilnom raspodelom atoma, koji su, prirodno, takođe kubno površinski centrirani [3], slika 2.3. Pri ravnotežnim uslovima hlađenja, zavisno od koncentracije zlata, a kada je odnos elemenata u atomskim procentima jednak stehiometrijskom odnosu 3:1, 1:1 i 1:3, dolazi do obrazovanja uređenih struktura jedinjenja Cu_3Au , CuAu , CuAu_3 . Step en uređenosti zavisi od sastava legure. Sa većim odstupanjem od stehiometrijskog sastava uređenost se smanjuje [3,

39]. Podaci o strukturnim fazama su sumirani u tabeli 2.2 [40].



Slika 2.3 Dijagram stanja Cu-Au [32] sa sređenim strukturama [39]

Tabela 2.2 Podaci o kristalnoj strukturi sistema Cu-Au [40]

Faza	Sastav, at.% Cu	Pearsonov simbol	Prostorna grupa	Strukturna oznaka	Prototip
(Cu, Au)	0 - 100	cF4	Fm3m	A1	Cu
Cu_3Au (I)	67 - 81	cP4	Pm3m	$L1_2$	AuCu_3
Cu_3Au (II)	66 - ?	tP28	P4mm	...	Cu_3Pd
CuAu (I)	42 - 57	tP4	P4/mmm	$L1_0$	AuCu
CuAu (II)	38,5 - 63	oI40	Imma	...	AuCu(II)
CuAu_3	10 - 38,5	cP4	Pm3m	$L1_2$	AuCu_3

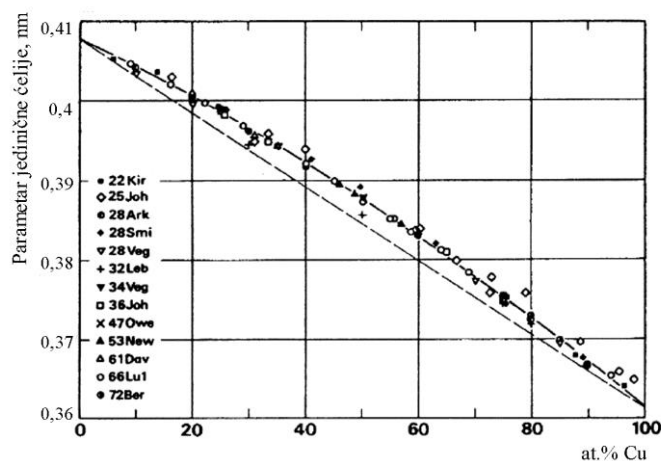
Kako se iz tabele 2.2 uočava, pet različitih superstrukture je identifikovano u sistemu Cu-Au: dve odgovaraju jedinjenju Cu_3Au , dve odgovaraju jedinjenju CuAu i

jedna odgovara jedinjenju CuAu_3 . Granicama su definisani dvofazni regioni koji okružuju svaku superstrukturu, pri čemu se seku i obrazuju maksimum. Maksimum kod Cu_3Au faze se javlja na 390°C , dok maksimumi za CuAu fazu leže na 410°C i 385°C , sa tim što se niskotemperaturna faza formira hlađenjem visokotemperaturne faze. Stoga kada se legura sa sastavom koji aproksimativno odgovara sastavu CuAu hladi sa temperature blizu solidus linije, prvo se transformiše visokotemperaturna sredena faza kratkog dometa (nesređena površinski centrirana kubna rešetka) u fazu CuAuII (ortorombična rešetka). Daljim hlađenjem rešetka trpi faznu transformaciju u CuAuI fazu (tetragonalna rešetka). Slično se i faza Cu_3Au na višim temperaturama transformiše preko Cu_3AuII faze sa ortorombičnom rešetkom u Cu_3AuI fazu sa površinski centriranom kubnom rešetkom [41].

Kod elementarne ćelije superstrukture Cu_3AuI , koja ima površinski centriranu kubnu rešetku, sredine strana su zaposednute atomima bakra, a rogļevi kuba atomima zlata, na taj način se menjaju i konstante rešetke, zato što prečnik atoma bakra iznosi $0,1277\text{ nm}$, a atoma zlata $0,1442\text{ nm}$ [3]. Lako je dokazati da ova konfiguracija odgovara stehiometrijskom odnosu Cu_3Au . Postoje šest površinski centrirana atoma bakra, a svaki pripada dvema rešetkama, što bi značilo tri atoma bakra po jednoj elementarnoj rešetki. Na drugoj strani se ima osam atoma zlata, pri čemu svaki atom ulazi u sastav osam elementarnih rešetki ili jedan atom zlata po elementarnoj ćeliji.

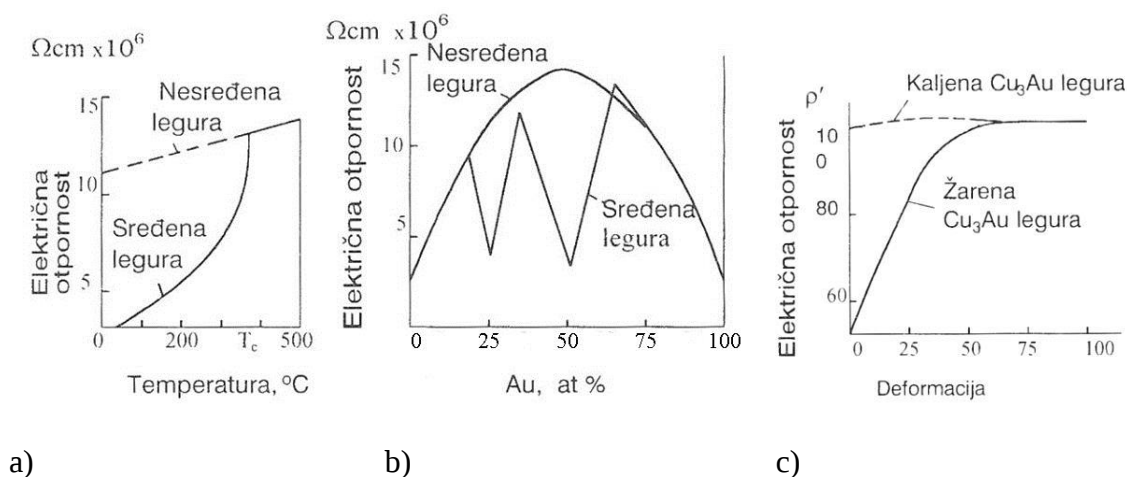
Pri sređivanju CuAu strukture, atomi bakra grade dve proste rešetke, a atomi zlata druge dve. Zajedničku rešetku grade paralelni slojevi uspravni na z osu [42]. To znači da se u superstrukтури CuAuI smenjuju kristalografske ravni od Cu- odnosno Au-atoma, obrazujući tetragonalnu površinski centriranu rešetku sa konstantama $c=0,398\text{ nm}$ i $a=0,365\text{ nm}$ [3], tj. odnosom osa $c/a=0,931-0,938$ [40].

Na osnovu rendgenostrukturne analize i difraktograma pokazano je da je kristalna struktura Au_3Cu faze tipa Cu_3Au . Ovo je neravnotežna struktura jer veličina sređenih Au_3Cu domena, koji su formirani u kaljenoj leguri sa viših temperatura, raste u toku žarenja na 150°C , što je potvrđeno merenjem otpornosti, elektronskom mikroskopijom i termoelastičnim merenjima [40].



Slika 2.4 Parametar jedinične ćelije legura sistema Cu-Au [40]

Na slici 2.4 je prikazano pozitivno odstupanje od Vegardovog zakona parametra jedinične ćelije neprekidnog niza čvrstog rastvora legura sistema Cu-Au.



Slika 2.5 Uticaj različitih faktora na električnu otpornost Cu-Au legura (a) uticaj temperature; (b) uticaj sastava; (c) uticaj deformacije; [42, 43]

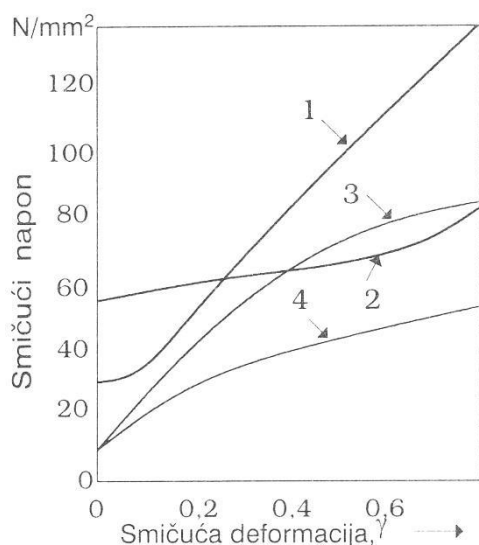
Sređivanje strukture ima veliki uticaj na električnu otpornost. Ispod kritične temperature T_c superstruktura ima malu električnu otpornost, ali se ona naglo povećava sa rastom temperature, slika 2.5a. Uticaj sredenosti strukture na električnu otpornost Cu-Au legura ilustruje slika 2.5b. Pri sastavu blizu CuAu, gde je sredenost skoro potpuna, električna otpornost je vrlo niska, dok dalje od ovog sastava otpornost naglo raste. Električna otpornost je niska i u blizini sastava Cu_3Au , jer se radi o sređenoj strukturi. Kaljene Cu-Au legure imaju visoku električnu otpornost jer brzo hlađenje sprečava

reakciju sređivanja [42, 43]. Termička aktivacija je najčešći način narušavanja sređenosti dugog dometa, mada i drugi uticaji mogu da budu efektni. Na primer, hladna deformacija praktično ne utiče na električnu otpornost kaljene legure (nesređena struktura), ali ima veliki uticaj na električnu otpornost žarene (sređene) legure, slika 2.5c [42, 43].

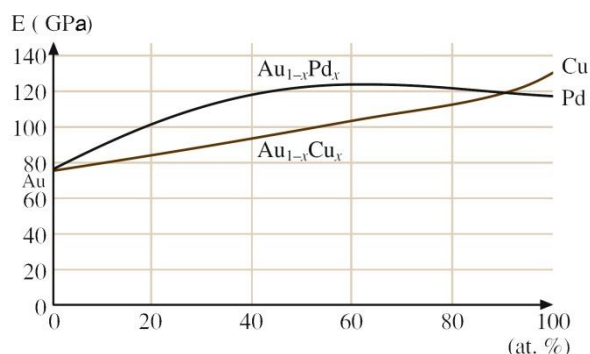
U procesu sređivanja strukture mehaničke osobine se znatno menjaju. Pri tome promena granice tečenja nije u direktnoj relaciji sa stepenom sređenosti. Cu_3Au kristali imaju manju granicu tečenja kada su potpuno sređeni nego u delimično sređenom stanju. Takav uticaj stepena sređenosti se može pripisati činjenici da je porast granice tečenja pri sređivanju strukture povezan sa veličinom domena. Uzorci legure Cu_3Au imaju maksimalnu granicu tečenja posle kaljenja sa visoke temperature i žarenja 5 minuta na 350°C , kada je srednja veličina domena oko 6 nm. Međutim, kada je legura potpuno sređena domeni su mnogo krupniji, pa je ojačavanje sređivanjem neznatno [42].

Za legure sa sređenom strukturom je karakteristično da deformaciono ojačavaju brže nego kada su u nesređenom stanju. To pokazuju rezultati ispitivanja monokristala sa sređenom strukturom tipa Cu_3Au , koji su dati na slici 2.6 [42]. Kristal koji je kaljen sa temperature iznad T_c , pri ispitivanju se ponaša kao čvrsti rastvor sa nesređenom strukturom (kriva 2); ima povećanu vrednost τ_0 i proširenu oblast lakog klizanja sa malom brzinom deformacionog ojačavanja. Međutim, žareni uzorak sa sređenom strukturom ponaša se slično čistom metalu sa malom energijom greške u redosledu (kriva 1). Za žareni uzorak je karakteristična velika brzina linearnog ojačavanja i dosta visok napon τ_3 , dok napon τ_0 ima srednju vrednost između kritičnog razložnog smičućeg napona čistog bakra i kaljene legure. Pri deformaciji sređenog čvrstog rastvora stvara se veći broj antifaznih domena, zbog čega je brzina deformacionog ojačavanja veća nego u nesređenom stanju [42].

Na slici 2.7 je data promena modula elastičnosti u legurama sistema Au-Cu u zavisnosti od sadržaja bakra.



Slika 2.6 Krive deformacije monokristala Cu_3Au na sobnoj temperaturi; 1 – sređena struktura; 2 – nesređena struktura; 3 – kriva deformacije monokristala bakra; 4 – kriva deformacije monokristala zlata; [42]



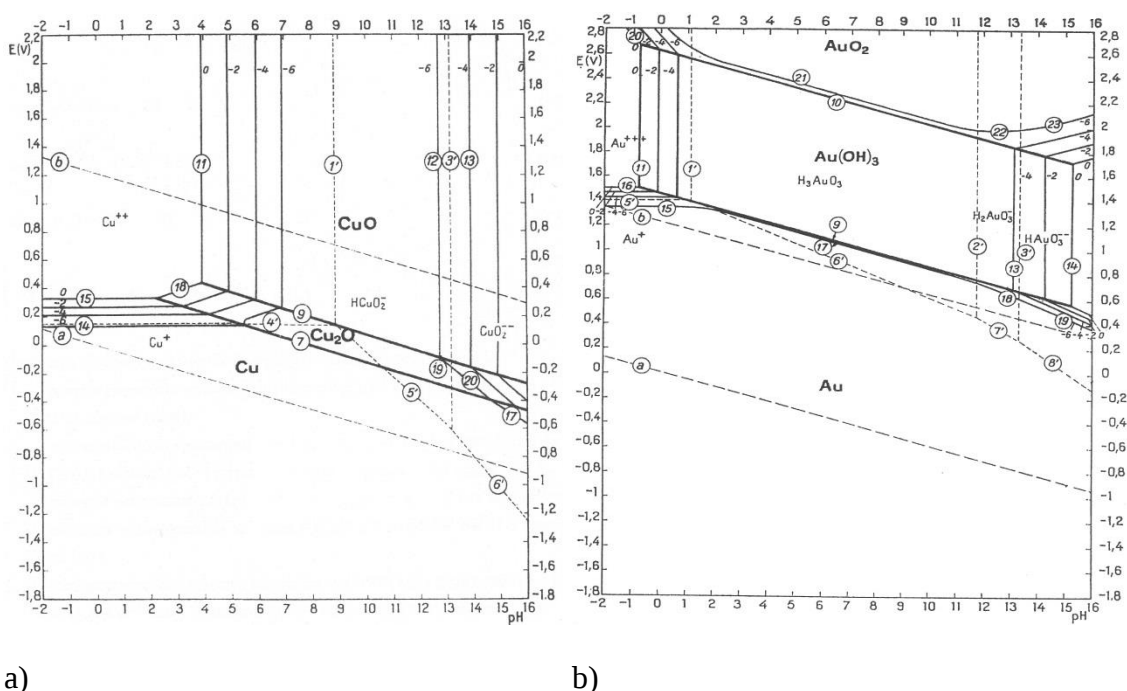
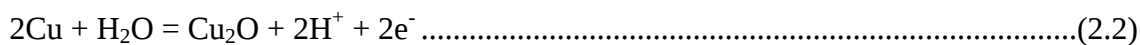
Slika 2.7 Modul elastičnosti Au-Cu i Au-Pd legura [32]

2.1.1 E-pH dijagrami za sistem Cu-H₂O i Au-H₂O

Na slikama 2.8a i 2.8b su dati dijagrami ravnotežnog potencijala elektrode od pH vrednosti (Pourbeovi dijagrami) za sistem Cu-H₂O, odnosno Au-H₂O, koji omogućavaju da se na osnovu ravnotežnih potencijala metala, pH vrednosti rastvora i koncentracije katjona u rastvoru odrede oblasti koje odgovaraju stabilnosti različitih jonskih i molekulskih vrsta koje mogu da se jave u posmatranom sistemu.

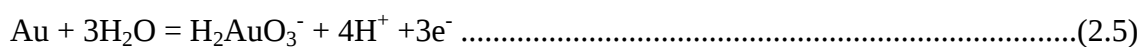
Sa E-pH dijagrama sistema Cu-H₂O se zapaža da je bakar relativno stabilan metal. Pri negativnijim potencijalima od oko 0,1 V bakar ne korodira, a pri pozitivnijim potencijalima i pH vrednostima od 7 do 13 po površini se stvaraju nerastvorna koroziono stabilna jedinjenja. Pri pH vrednostima manjim od 7 i pozitivnijim potencijalima od 0,1 V bakar korodira i javlja se u obliku katjona Cu^{2+} . I pri pH vrednostima većim od 13 i potencijalima pozitivnijim od -0,6 V bakar korodira i javlja

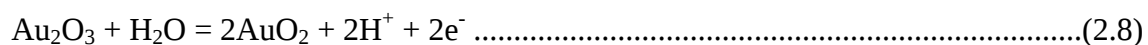
se u vidu anjona HCuO^- ili CuO_2^{2-} . Na osnovu E-pH dijagrama za sistem Cu-H₂O na 25°C, pri pH=12 su moguće sledeće reakcije:



Slika 2.8 E-pH dijagrami na 25°C a) za sistem Cu-H₂O; b) za sistem Au-H₂O; [44]

Sa E-pH dijagrama za sistem Au-H₂O se može videti jako velika oblast stabilnosti elementarnog zlata koja se prostire ispod O₂-H₂O linije, što upućuje da je zlato termodinamički stabilno pri svim pH vrednostima i negativnijim potencijalima od 1,3 V [45]. Pri pozitivnijim potencijalima i pH vrednostima manjim od -1 zlato prelazi u katjon Au^{3+} . Pri pozitivnijim potencijalima i pH vrednostima od -1 do 12 zlato je u vidu oksida, a pri većim pH vrednostima i potencijalima od oko 0,4 V do oko 1,7 V zlato je u vidu anjona H_2AuO_3^- ili HAuO_3^{2-} . Na osnovu E-pH dijagrama za sistem Au-H₂O na 25°C, pri pH=12 su moguće sledeće reakcije:





Na osnovu prikazanih E-pH dijagrama je dat uvid o termodinamičkoj mogućnosti da se navedene reakcije jave pri datoj pH vrednosti. Navedene elektrohemijske reakcije su termodinamički najverovatnije i rezultat su sveobuhvatnog mehanizma, ali konačan odgovor da li se ove reakcije zaista dešavaju, u kom stepenu i kojim mehanizmom mora se dobiti kinetičkim ispitivanjima u kombinaciji sa dopunskom analizom produkata reakcija [46].

3. EFEKAT OJAČAVANJA ŽARENJEM

Ojačavajući mehanizam koji nije dovoljno proučen, a koji znatno utiče na poboljšanje mehaničkih osobina nekih bakarnih legura je ojačavanje žarenjem (anneal hardening effect). Efekat ojačavanja žarenjem je proces gde dolazi do ojačavanja određenih hladno deformisanih legura u toku niskotemperaturnog žarenja. Maksimalna temperatura na kojoj ojačavanje žarenjem može da se detektuje u bakarnim legurama je oko 300°C, jer se na višim temperaturama istovremeno odvijaju oporavljanje i rekristalizacija, maskirajući reakciju ojačavanja [47].

Na osnovu pregleda literature mogu se sumirati opšte karakteristike efekta ojačavanja žarenjem: (i) Efekat ojačavanja žarenjem se sa vremenom javlja preko dva stadijuma; (ii) Veličina ojačavanja žarenjem raste sa porastom stepena prethodne hladne deformacije; (iii) Intenzivnije ojačavanje žarenjem se javlja kod sitnozrnijih materijala, a uopšte se ne javlja kod monokristala; (iv) Porast ojačavanja se javlja bliže granicama zrna u odnosu na unutrašnjost zrna; (v) Sa vremenom žarenja, porast u gustini i smanjenju električne otpornosti se odvija preko dva stadijuma; (vi) Ojačavanje je takođe registrovano u čistim metalima, pri čemu se smatra da odgovara prvom stadijumu ojačavanja [48].

U literaturi je predloženo par objašnjenja u cilju definisanja prirode ovog fenomena, među kojima su najverovatnija sledeća dva tumačenja [49]:

- Formiranje i narušavanje sređivanja kratkog dometa
- Reakcije dislokacija sa rastvorenim atomima i njihova segregacija na dislokacijama

Termin „sređivanje kratkog dometa“ obuhvata dva različita značenja. Prvo značenje se javlja u čvrstim rastvorima koji imaju sklonost ka formiranju superstruktura dugog dometa pri idealnim uslovima, gde totalno sređeni regioni ne mogu da rastu u velike domene zbog nekog razloga, ali zaostaju kao sitne, dispergovane i nasumično raspoređene oblasti. Drugo značenje se zasniva na mogućnosti grupisanja atoma u čvrstom rastvoru. To bi značilo da ako je u čvrstom rastvoru (koji se sastoji iz atoma A i

atoma B koji ne formiraju nikakvu superrešetku) broj atoma B koji okružuju atom A veći od prosečnog broja atoma B, onda čvrsti rastvor ima tendenciju formiranja sređivanja kratkog dometa [49].

U čvrstim rastvorima dolazi do reakcije između rastvorenih atoma i dislokacija, koje mogu biti elastične (A.H. Cottrell), hemijske (H. Suzuki), električne (A.H. Cottrell, F.R.N. Nabarro, S.C. Hunter) i geometrijske (A.H. Cottrell i J.C. Fisher) [50]. Kako se u literaturi ojačavanje žarenjem objašnjava ili elastičnim ili hemijskim reakcijama između rastvorenih atoma i dislokacija, to će one biti detaljnije objašnjene.

U okolini rastvorenih atoma u kristalu, bilo da su manji ili veći od atoma osnovnog metala, rešetka se elastično deformiše. Zbog toga se povećava elastična energija rešetke, a samim tim i Gibbsova energija kristala. Pošto je rešetka elastično deformisana i oko dislokacija, to okupljanje rastvorenih atoma oko dislokacija smanjuje elastičnu energiju kristala iz dva razloga. Prvo, smanjuje se elastična energija dislokacije, jer se smanjuje elastična deformacija rešetke pri ugradnji rastvorenih atoma na odgovarajućim mestima oko dislokacije. Drugo, usled smanjenja koncentracije rastvorenih atoma u delu rešetke izvan dislokacije, smanjuje se elastična energija tog dela rešetke. Prema tome, u kristalima čvrstog rastvora stalno je prisutna tendencija da se strani atomi okupljaju oko dislokacija. Takve skupine rastvorenih atoma oko dislokacija se nazivaju Cottrellove atmosfere, a obrazuju se elastičnom reakcijom rastvorenih atoma sa dislokacijama. Elastična naponska polja oko rastvorenih atoma stupaju u reakciju sa elastičnim naponskim poljima oko dislokacija, i na taj način se smanjuje energija kristala. Oko supstitucijski rastvorenih atoma naponsko polje sadrži samo komponente normalnih napona, jer se oko njih rešetka simetrično deformiše. Zbog toga ovi atomi mogu da stupaju u elastičnu reakciju samo sa ivičnim dislokacijama, oko kojih deluju normalni i smičući naponi. Za razliku od ivičnih dislokacija, oko zavojnih dislokacija deluju samo smičući naponi, pa ne dolazi do elastične reakcije ovih dislokacija sa supstitucijski rastvorenim atomima [42, 43, 50].

Suzuki je svojim originalnim radom [51] pokazao da je moguće okupljanje rastvorenih atoma na greškama u redosledu, što ima za posledicu blokiranje dislokacija. U metalima sa površinski centriranom kubnom rešetkom jedinične dislokacije su obično razložene na parcijalne, između kojih se nalazi greška u redosledu, koja predstavlja

heksagonalni sloj debljine nekoliko atomskih prečnika. Rastvorljivost legirajućeg elementa u tom sloju može da bude veća od njegove rastvorljivosti u matičnoj strukturi sa površinski centriranom kubnom rešetkom. Zbog toga se atomi legirajućeg elementa okupljaju na greškama u redosledu. Ovo obično dovodi do širenja greške u redosledu, mada se može javiti i suprotan efekat. Okupljanje atoma na greškama u redosledu izaziva blokiranje dislokacija i za njihovo pokretanje potrebno je primeniti dodatni napor. Opisani način okupljanja rastvorenih atoma je poznat kao Suzuki efekat [50].

Jedan od najsistematičnijih radova koji proučava mehanizam efekta ojačavanja žarenjem u nisko legiranim bakarnim legurama je rad Viteka i Warlimonta [8]. Polazna hipoteza koja je poslužila za objašnjenje njihovih rezultata je da je segregacija rastvorenih atoma na dislokacijama, analogno formiranju Cottrellovih atmosfera, primarno odgovorna za pojavu ojačavanja žarenjem. Ukoliko je to slučaj, čak i u nisko legiranim čvrstim rastvorima se pojavljuje ojačavanje žarenjem, a intenzitet ojačavanja je u vezi sa onim osobinama rastvorenih atoma koje određuju trajanje i efikasnost njihove segregacije na dislokacijama.

Slobodna energija interakcije rastvorenih atoma sa dislokacijama $\Delta G(r)$ se daje preko promene Gibbsove slobodne energije čvrstog rastvora, kada rastvoreni atomi difunduju iz nesređenog rastvora ka vektoru r u ravni normalnoj na dislokacionu liniju. Maksimalna interakcija se ostvaruje kada je $\Delta G(0)=G_B$, gde je G_B slobodna energija vezivanja rastvorenih atoma sa jezgrom dislokacija. G_B je proporcionalna veličini rada koji je potreban za oslobađanje dislokacija od rastvorenih atoma, pa usled toga sledi da je G_B mera povećanja napona usled segregacije rastvorenih atoma na dislokacijama. Pošto je:

$$G_B = H_B - T \cdot S_B \dots\dots\dots(3.1)$$

gde su H_B i S_B entalpija i entropija vezivanja, a vrednost entropije vezivanja je uporedljivo mala, može se aproksimirati da je slobodna energija vezivanja direktno zavisna od entalpije vezivanja. Entalpija vezivanja se sastoji od tri komponente: elastične interakcija usled različite veličine osnovnih i legirajućih atoma, H_B^s ; elastične interakcija usled efekta modula rastvorenih atoma, H_B^m ; električne interakcije električnog polja dislokacija sa nabojem rastvorenih atoma, H_B^e . Izračunate vrednosti

H_B^m , kao i procenjene vrednosti H_B^e su mnogo manje od veličine H_B^s , tako da se one ne uzimaju u razmatranje već samo H_B^s . Za ivične dislokacije entalpija vezivanja usled elastičnih interakcija je data jednačinom:

$$H_B^s = -4 \cdot \mu \cdot r_0^3 \cdot k_\alpha \dots\dots\dots (3.2)$$

gde je μ modul sečenja, r_0 poluprečnik atoma osnovnog metala, $k_\alpha = (r_{\text{eff}} - r_0)/r_0$, a r_{eff} je efektivni poluprečnik rastvorenih atoma. Na osnovu navedenih razmatranja, pokazano je da je intenzitet efekta ojačavanja žarenjem proporcionalan naponu potrebnom za oslobađanje dislokacija, koji je srazmeran entalpiji vezivanja H_B , a ona prvenstveno zavisi od razlike prečnika atoma osnovnog metala i legirajućeg elementa [8].

Bader i saradnici [9] su na osnovu ispitivanja zatezanjem, Young-ovog modula, električne otpornosti i elektronske mikroskopije Cu-16at.%Al legura zaključili da se tri glavna stadijuma odvijaju u toku žarenja.

Prvi stadijum se odvija na temperaturama nižim od 150°C i karakteriše se neprekidnim promenama u mehaničkim osobinama [9] i egzotermnim pikom, koji se javlja na DTA krivama [52]. Aktivacione energije prvog stadijuma efekta ojačavanja žarenjem kaljenih i deformisanih α čvrstih rastvora Cu-Al su date u tabeli 3.1.

Tabela 3.1 Aktivacione energije prvog stadijuma efekta ojačavanja žarenjem u kaljenim i deformisanim α Cu-Al legurama [9]

Sadržaj Al/Tretman	Osobine	Temperatura, °C	Q, kJ/mol
14 at.% (450°C/H ₂ O)	Rezonantna frekvencija	29-50	66,6
15 at.% (450°C/H ₂ O)	Otpornost	45-100	72-113
15 at.% (350, 400°C/ morska voda na -5°C)	Specifična toplota	< 150	64 (T _q =350°C) 55 (T _q =400°C)
13,1 at.% (ϵ =33%-80%)	Otpornost	200	103-128

Ovi podaci pokazuju da se sledeći procesi odvijaju tokom prvog stadijuma:

- Migracija deformacijom prouzrokovanih intersticijala ka rastvorenim atomima i dislokacijama, i poništavanje intersticijala na dislokacijama i usled rekombinacije sa vakancijama. Ovi procesi zahtevaju energiju, koja se obezbeđuje oslobađanjem uskladištene energije u toku žarenja deformisanih bakarnih legura;

- Migracija viška vakancija koja dovodi do formiranja klastera vakancija i poništavanja vakancija na dislokacijama. Ovo ukazuje na povećanje središnosti kratkog dometa, koje se jedino može ostvariti migracijom vakancija. Međutim, na temperaturama nižim od 150°C ovi procesi se ne odvijaju potpuno jer su temperature suviše niske.

Porast energije aktivacije sa vremenom se javlja zbog smanjenja pokretljivosti i migracije defekata, a dešava se kao posledica progresivnih promena u prirodi ovih defekata i povećanja stepena središnosti kratkog dometa. Iz ovih podataka je jasno da je migracija defekata odgovorna za promene osobina u prvom stadijumu ojačavanja.

Drugi stadijum se javlja u toku žarenja na temperaturama iz intervala 150°C do 275°C i odlikuje se egzotermnim procesima, koji dovode do glavnog poboljšanja mehaničkih osobina i najveće promene fizičkih osobina. DTA analiza [52] pokazuje da je oslobođena toplota iz deformisanih uzoraka tokom zagrevanja oko 3,65 puta veća nego kod kaljenih uzoraka. Oslobođanje toplote iz kaljenih uzoraka se može isključivo pripisati sređivanju kratkog dometa, a razlika oslobođene toplote deformisanih i zakaljenih uzoraka se mora pripisati procesima koji ne dovode do ravnotežne središnosti kratkog dometa.

Vezivanje rastvorenih atoma za dislokacije ima glavni uticaj na promenu osobina u drugom stadijumu žarenja. Smanjenje električne otpornosti se može analizirati preko segregacije rastvorenih atoma na dislokacijama. Wechsler i Kernohan [53] su na osnovu merenja otpornosti zakaljenih bakarnih legura sa 15 at.% - 18,9 at.% aluminijuma dobili odnos $\Delta\rho_{\text{sto}}/\rho \approx -0,3\%$. Kod hladno deformisanih uzoraka pokazan je kontinualan pad otpornosti do vrednosti $|\Delta\rho/\rho| > 20\%$, što znači da se glavno smanjenje otpornosti mora pripisati procesima segregacije, a ne sređivanju kratkog dometa. Takođe, jaka zavisnost smanjenja otpornosti od stepena prethodne deformacije ukazuje na dominantan uticaj segregacije rastvorenih atoma na dislokacijama. Promena modula elastičnosti deformisanih uzoraka sa temperaturom žarenja takođe ukazuje na jako dejstvo rastvorenih atoma sa dislokacijama. TEM mikrofotografija delimično rekristalisalog uzorka, prikazana na slici 3.1, donosi kvalitativan dokaz o jakoj interakciji dislokacija sa rastvorenim atomima.



Slika 3.1 TEM mikrofotografija delimično rekristalizalog uzorka Cu-8,5mas.%Al ($\varepsilon=80\%$, $T=300^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{h}$); 21625x [9]

Uočava se deformisana struktura sa velikom gustinom dislokacija, a individualne dislokacione linije nisu vidljive. Mikrostruktura ne pokazuje karakteristike oporavljanja, kao što je značajno smanjenje koncentracije grešaka u poređenju sa deformisanim stanjem i preraspodela preostalih dislokacija u dobro razvijenu dislokacionu mrežu na početku rekristalizacionog fronta. Ovo pokazuje da su dislokacije efektno zarobljene segregovanim atomima i da ne mogu da klizaju, uspinju se ili poništavaju čak i na visokim temperaturama.

Treći stadijum odgovara početku rekristalizacije, zavisi od sprovedene termomehaničke obrade uzoraka i kreće se od oko 275°C do oko 350°C . Ogleda se u strmom padu granice tečenja i povećanju izduženja, egzotermnom piku na DTA krivoj, povećanju Young-ovog modula i relativnom povećanju električne otpornosti. Sve ove promene su posledica poništavanja dislokacija i preraspodele rastvorenih atoma [54-57].

4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Kako je istraživanje efekta ojačavanja žarenjem obavljeno na hladno deformisanim sinterovanim i livenim Cu-Au legurama, u ovoj tački će biti dat pregled dosadašnjih istraživanja na legurama sistema Cu-Au, kao i pregled istraživanja efekta ojačavanja žarenjem.

4.1 Pregled dosadašnjih istraživanja sistema Cu-Au

Binarni Cu-Au sistem je jedan od najstarijih sistema u kojem je utvrđeno postojanje transformacija tipa red-nered. Kao rezultat toga je proistekao veliki broj radova, uglavnom baziranih na sređivanju faza. Binarna intermetalna legura Cu_3Au je bila predmet brojnih istraživanja [58-62] zbog poboljšanih elektronskih osobina i tehnološke primene uključujući katalizu, prevlake i visokotemperaturne uređaje. CuAu legura, koja ima površinski centriranu kubnu rešetku iznad 410°C , je bila interesantna za proučavanje [63-66] zbog formiranja dve različite superrešetke (CuAuI i CuAuII). Uticaj dodatka trećeg elementa u leguri CuAu na procese sređivanja i fazne transformacije su obradili Volkov (dodatak Pd) [67], Shiraishi sa saradnicima (dodatak Ag) [68], kao i Hisatsune sa saradnicima (dodatak In) [69]. Superstruktura CuAu_3 je proučavana [70, 71] u manjem obimu u odnosu na ostale dve superstrukture sistema Cu-Au.

Električna provodnost legura sistema Cu-Au na različitim temperaturama je data u radu Ho-a i saradnika [72]. Termodinamičke osobine Cu-Au sistema su obradili Okamoto [40] i Sahara sa saradnicima [73], a elektronsku strukturu Weinberger [74] i Yu [75] sa saradnicima. Rösner [25] i Greenberg [76] sa saradnicima su primenom transmisije elektronske mikroskopije analizirali mikrostrukture pojedinih legura sistema Cu-Au.

U višekomponentnim legurama na bazi zlata veći broj autora je proučavao mehanizme ojačavanja starenjem [77-81]. Karakterizacijom bimetalnih zlato-bakar

nanočestica su se bavili Bracey sa saradnicima [82], a karakterizacija nanokristala zlato-bakar legura visokorezolutivnim elektronskim mikroskopom je izvršena od strane Nyakiti-a i saradnika [83].

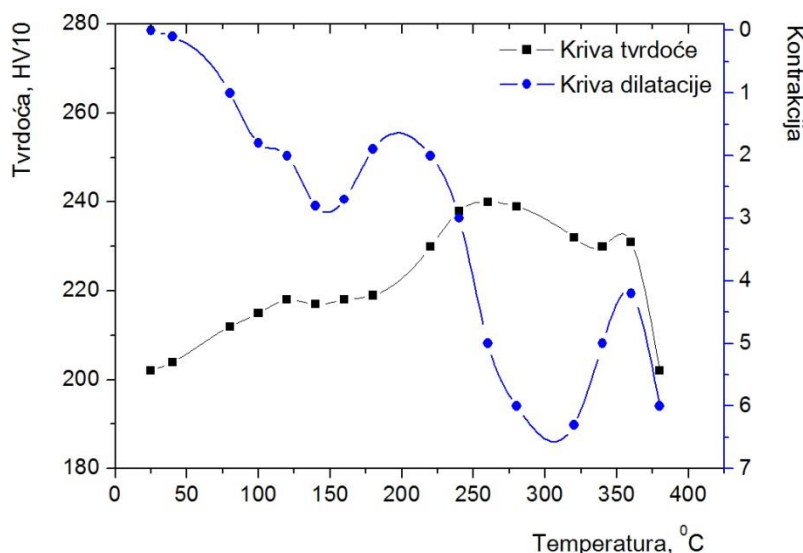
4.2 Pregled dosadašnjih istraživanja efekta ojačavanja žarenjem

Dobro je poznato da se proces omekšavanja javlja kod hladno deformisanih metala i legura u toku žarenja, kao posledica oporavka i rekristalizacije [84-88]. Međutim, pedesetih godina XX veka utvrđeno je netipično ponašanje nekih hladno deformisanih bakarnih legura u toku žarenja, tj. utvrđeno je njihovo ojačavanje u toku žarenja. U to vreme dati fenomen se često nazivao “netipično ojačavanje usled niskotemperaturnog žarenja” [89-91]. Termin “ojačavanje žarenjem” je prvi put uveden od strane Nasiguti-ja 1955. godine [92]. U navedenom radu daje se teorija za objašnjenje ojačavanja hladno deformisanih α mesinga u toku niskotemperaturnog žarenja. Po toj teoriji, koncentracija atoma cinka se povećava unutar grešaka pakovanja između parcijalnih dislokacija, koje se formiraju tokom hladne plastične deformacije. Porast koncentracije cinka je uslovljen Suzuki hemijskom reakcijom između parcijalnih dislokacija i rastvorenih atoma. Veće koncentracije cinka utiču na formiranje nukleusa Guinier-Prestonovih (GP) zona. Nukleusi GP zona rastu i postaju GP zone koje izazivaju ojačavanje žarenjem. U α fazi se javlja sređivanje kratkog dometa, ali se zaključuje da ono ne doprinosi ojačavanju legura.

Shinoda i Amano [93] su pokazali da je u mesinzima efekat ojačavanja žarenjem intenzivniji u oblastima bliže granici zrna u odnosu na centar zrna.

Jedan od najsveobuhvatnijih preglednih radova o proučavanju ojačavanja žarenjem kod bakarnih legura je rad Nishino-a [94]. Slika 4.1 prikazuje krivu dilatacije kao i krivu tvrdoća-temperatura Cu-7,9Al legure vučene sa 64 %. Zapaža se da se porast tvrdoće manifestuje preko dva stadijuma, koji odgovaraju primarnom i sekundarnom skupljanju. Nishino osporava da blokiranje dislokacija rastvorenim atomima i formiranje GP zona ima primarni uticaj na ojačavanje žarenjem i prednost daje vakancijama koje se stvaraju u velikom broju tokom hladne deformacije, a koje međusobno reaguju i stvaraju parove vakancija i agregate sa većom pokretljivošću.

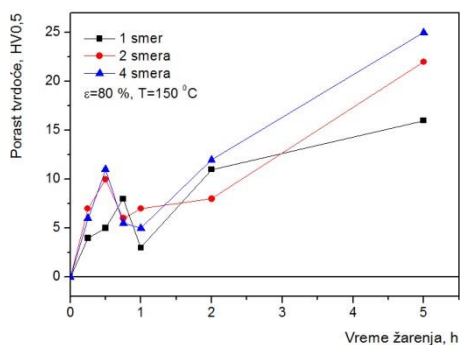
Tako formirane vakancije migriraju pokazujući anizotropno grupisanje, koje zavisi od uslova deformisanja, uzrokujući povratno naprezanje koje potiče od unutrašnjeg naprezanja nakupina, usled čega se stvara i značajan neelastični efekat u materijalu [94, 95].



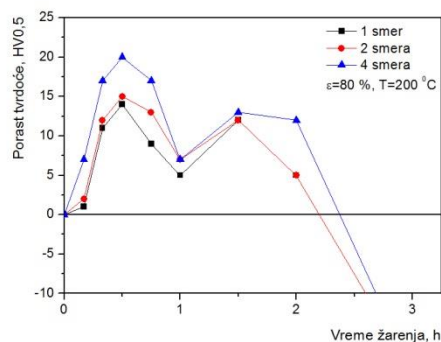
Slika 4.1 Krive dilatacije i tvrdoće Cu-7,9Al legure vučene sa 64 % [94]

Izumi je jedan od najproduktivnijih autora koji se bavio problematikom efekta ojačavanja žarenjem kod mesinga. U jednom od svojih radova pokazuje da primarno ojačavanje na 150°C nije proporcionalno stepenu primenjene deformacije, dok sekundarno ojačavanje na 250°C raste sa stepenom deformacije, osim za niske redukcije [96]. Bavio se proučavanjem promene početne mikrostrukture tokom termomehaničke obrade, koja izaziva efekat ojačavanja žarenjem [97]. Pokazao je da su promene u tvrdoći u toku ojačavanja žarenjem zavisne od početne veličine zrna, koja utiče na stepen deformisanosti strukture posle valjanja [96, 97]. On je, takođe, proučavao uticaj vrste valjanja na promene osobina legura tokom žarenja [98]. U svim uzorcima je uzdužno i poprečno valjanje u sva četiri smera dovelo do najvećeg intenziteta efekta ojačavanja žarenjem. U toku izotermalnog žarenja na 150°C, sekundarno ojačavanje je intenzivnije nego primarno ojačavanje, slika 4.2. Međutim, u slučaju žarenja na 200°C intenzivnije ojačavanje je utvrđeno u toku prvog stadijuma u odnosu na drugi stadijum, i središnje omekšavanje se skoro konstantno javlja između prvog i drugog ojačavajućeg

stadijuma, slika 4.3. Izumi i Iwamoto [99] su proučavali i efekat ojačavanja žarenjem kod trokomponentnih bakarnih legura sa niklom i cinkom tzv. novo srebro. U ovim legurama ojačavanje žarenjem se ne ispoljava kao dvostepeno ojačavanje, već kao jednostav proces. U ispitivanim legurama nisu uočili promene u mikrostrukтури žarenih u odnosu na deformisane uzorke, kao što je to bio slučaj kod mesinga.



Slika 4.2 Promene tvrdoće tokom niskotemperaturnog žarenja na 150°C sitnozrne Cu-30Zn legure deformisane sa 80 % [98]



Slika 4.3 Promene tvrdoće tokom niskotemperaturnog žarenja na 200°C sitnozrne Cu-30Zn legure deformisane sa 80 % [98]

Otte je [100] potvrdio smanjenje parametra jedinične ćelije hladno deformisane Cu-30Zn legure za 0,00029 nm nakon žarenja na 120°C u trajanju od 1000 h. Ovu pojavu je objasnio grupisanjem atoma cinka i obrazovanjem klastera.

Hida i Koda [101] su potvrdili da se efekat ojačavanja žarenjem ne javlja u legurama sistema Cu-Ge i u leguri Cu-20at.%Ni, ali da je intenzivan u leguri Cu-10at.%Al. Tokom izotermalnog žarenja dolazi do promena u razlici između (111) i (200) refleksionih linija preko dva stadijuma, što odgovara dvostepenom izotermalnom ojačavanju. Oni zaključuju da su navedene promene posledica formiranja sređenih struktura, pre nego segregacije rastvorenih atoma na greškama pakovanja.

Sugino i saradnici [49] su pratili netipično ponašanje koje je praćeno oslobađanjem toplote, skupljanjem i smanjenjem električne otpornosti na oko 250°C za vreme kontinuiranog zagrevanja kaljenih α čvrstih rastvora Cu-Al legure. Za

objašnjenje ovih promena oni uvode koncept „parcijalnog sređivanja dugog dometa“ tipa Cu_3Al (površinski centrirane kubne) superrešetke. Superrešetka tipa Cu_3Al ne može rasti u velike domene u α fazi, jer idealnom sastavu Cu_3Al odgovara 12,4 % Al, dok je rastvorljivost Al u α fazi samo 9,4 %. Zato superrešetka tipa Cu_3Al formira samo domene sa sređenošću kratkog dometa.

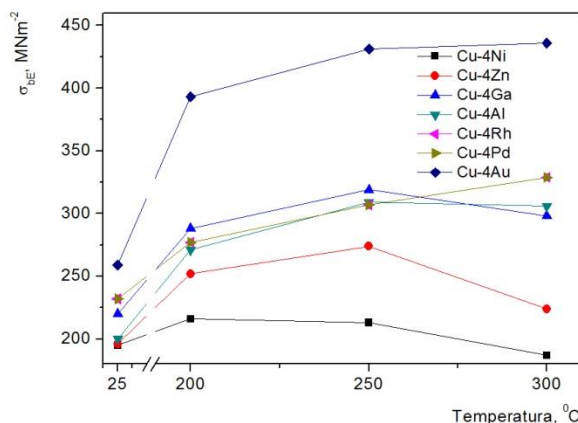
Zagovornici dominantnog uticaja formiranja sredene faze Cu_3Al u legurama sa većim sadržajem aluminijuma su i Popplewell i Crane [52]. Oni su koristili brojne tehnike: diferencijalno-termijsku analizu, elektronsku mikroskopiju, difrakciju i na osnovu dobijenih rezultata izveli postulat da su naponska polja oko sređenih regiona, koji se grupišu na greškama pakovanja, primarno odgovorna za ojačavanje žarenjem.

Tomokiyo i Kuwano sa saradnicima takođe daju prednost sređivanju kratkog dometa [5, 12]. Oni zaključuju da Suzuki efekat ima veliki uticaj u nisko legiranim legurama, dok se ojačavanje žarenjem u visoko legiranim legurama ne može u potpunosti objasniti samo ovim efektom. Porast parametra jedinične ćelije α čvrstih rastvora Cu-Al legura tokom deformacije se javlja kao posledica narušavanja sredenosti kratkog dometa, dok stepenasto žarenje utiče na oporavak sredenosti kratkog dometa, poništavanje grešaka pakovanja i rast koherentnih domena sa temperaturom žarenja. Porast asimetričnosti difrakcionog linijskog profila tokom žarenja upućuje na efekat lokalnog sređivanja usled segregacije rastvorenih atoma, što izaziva poboljšanje mehaničkih osobina.

Mehanizmom ojačavanja žarenjem su se bavili Bader i saradnici [9]. Pokazali su da se tri glavna stadijuma mogu razlikovati u toku procesa žarenja. Prvi stadijum se javlja na temperaturama nižim od 150°C i karakteriše se poništavanjem vakancija i lokalnim difuzionim procesima koji dovode do tri uzastopna, blaga maksimuma na krivama zavisnosti granice tečenja i zatezne čvrstoće od vremena žarenja. Drugi stadijum se javlja na temperaturama između 150°C i 275°C i upućuje na segregaciju rastvorenih atoma na dislokacijama, što dovodi do glavnog porasta napona tečenja. U trećem stadijumu, između 275°C i 350°C , dolazi do početka rekristalizacije.

Tabela 4.1 Promena granice elastičnog savijanja, σ_{bE} , posle valjanja sa 50 % i žarenja [8]

Legirajući element	Maksimalni relativni porast $\Delta\sigma_{bE}/\sigma_{bE}^0$
Al	0,55
Au	0,68
Ga	0,45
Ni	0,1
Pd	0,42
Rh	0,34
Zn	0,4

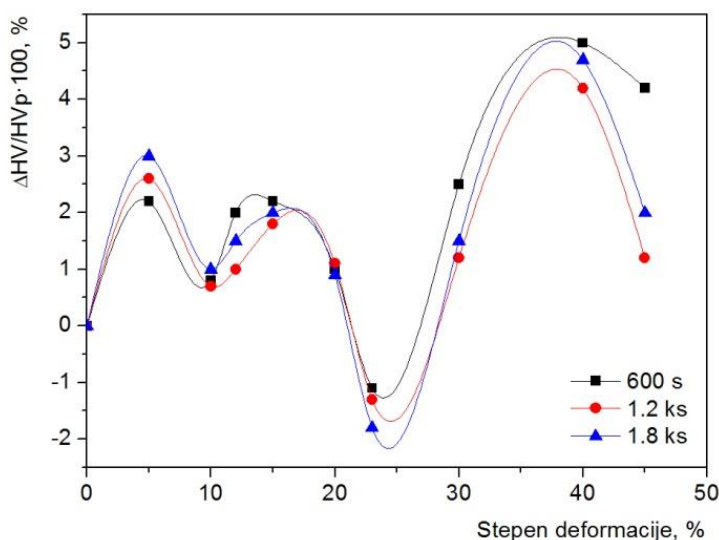


Slika 4.4 Promena granice elastičnog savijanja, σ_{bE} , u funkciji vremena žarenja različitih bakarnih legura [8]

Kao osnova za istraživanje u ovoj disertaciji je poslužio rad Viteka i Warlimonta [8]. Oni su istraživali mehanizam efekta ojačavanja žarenjem u sedam različitih, nisko legiranih, livenih, binarnih bakarnih legura sa istim atomskim udelom sledećih legirajućih elemenata: Al, Au, Ga, Ni, Pd, Rh i Zn. Pratili su promenu granice elastičnog savijanja, σ_{bE} , u cilju ispitivanja ponašanja ojačavanja žarenjem. Najveći porast granice elastičnog savijanja je ostvaren kod Cu-Au legure, tabela 4.1 i slika 4.4. Upravo zbog najvećeg poboljšanja mehaničkih osobina u toku žarenja hladno deformisanih uzoraka u odnosu na ostale ispitivane sisteme je i izabrana legura sistema Cu-Au kao predmet rada ove doktorske disertacije. U radu su zaključili da u nisko legiranim legurama koje pokazuju ojačavanje žarenjem, veličina ojačavanja je u vezi sa onim osobinama legirajućih elemenata koje određuju efikasnost njihove segregacije na dislokacijama.

Miura i Tajima [48] su ispitivali niskotemperaturno ojačavanje žarenjem u mono-, bi- i polikristalima Cu-13,5at.%Al legure. Pokazali su da je u bikristalnom uzorku, gde nagomilane dislokacije imaju pretežno ivičnu orijentaciju, uočljiv porast tvrdoće u blizini granice zrna kao rezultat niskotemperaturnog žarenja posle deformacije zatezanjem. Međutim, u zrnima gde nagomilane dislokacije imaju pretežno zavojnu orijentaciju vrednosti tvrdoće su opale u toku žarenja. U monokristalu porast tvrdoće na

račun niskotemperaturnog žarenja nije zabeležen. Ovi rezultati ukazuju da granice zrna igraju veliku ulogu u niskotemperaturnom ojačavanju. Segregacija rastvorenih atoma je jako aktivirana zbog formiranja velikog broja vakancija i velikog stepena krivljenja rešetke, usled nagomilavanja dislokacija po granicama zrna.



Slika 4.5 Porast tvrdoće u zavisnosti od stepena deformacije posle žarenja na 200°C različito vreme Cu-20Zn polikristala [102]

Detaljno ispitivanje uticaja veličine prethodnog hladnog valjanja na stepen ojačavanja žarenjem dali su Yamagata i Izumi [14, 102]. Oni su pokazali da porast tvrdoće hladno valjanih uzoraka nije kontinuiran, već diskontinuiran jer je uočen pad tvrdoće pri određenim stepenima deformacije pri kojima se menjaju karakteristike deformisanih uzoraka, slika 4.5.

I Lee i Duggen su proučavali uticaj stepena deformacije na intenzitet efekta ojačavanja žarenjem. Pokazali su da intenzitet porasta tvrdoće u toku žarenja značajno raste pri stepenima deformacije većim od 50 % usled formiranja traka klizanja, jako lokalizovanog oblika plastične deformacije, koje su karakteristične za hladno valjane materijale sa malom energijom greške pakovanja. Hladno valjanje od 5 % nakon žarenja uklanja ojačavanje i materijal se ponaša donekle isto kao i pre žarenja [47].

Aruga i saradnici [103] su proučavali uticaj klastera na niskotemperaturno

ojačavanje žarenjem u nisko legiranim Cu-Fe-P legurama, odakle su zaključili da u površinskim oblastima dolazi do pada gustine dislokacija na pola, dok se zapreminski udeo Fe-P klastera učetvorostručuje. Kombinacija dislokacionog ojačavanja i ojačavanja elastičnim naponima su u dobroj vezi sa eksperimentalnim porastom tvrdoće.

Tokom proučavanja rastvarajuće ojačanih bakarnih legura sa velikom čvrstoćom i električnom provodnošću, Maki sa saradnicima [104] je pokazao da dolazi do porasta granice tečenja i zatezne čvrstoće u trokomponentnoj leguri Cu-15Al-3Mg u toku žarenja na 200°C. Kako precipitati nisu pronađeni transmisijom elektronskom mikroskopijom, navedene promene su pripisane pojavi efekta ojačavanja žarenjem.

Intenzitet efekta ojačavanja žarenjem u različitim livenim [16, 17] i sinterovanim [18, 27-29, 105] bakarnim legurama, kao i uticaj kompleksne termomehaničke obrade [13, 15] na intenzitet ojačavanja žarenjem je proučavala Nestorović sa saradnicima. Elektrohemijsko ponašanje bakarnih legura tokom termomehaničke obrade, koja izaziva pojavu efekta ojačavanja žarenjem je proučavala Rajčić-Vujasinović sa saradnicima [46, 106, 107].

Na osnovu pregleda dostupne literature može se zaključiti da je efekat ojačavanja žarenjem potvrđen u Cu-Au legurama, ali drugi podaci o njegovom mehanizmu, uticaju na različite osobine ovih legura ili, pak, uticaju različitih polaznih mikrostruktura dobijenih različitim postupcima na njegov intenzitet, nisu pronađeni. Zbog navedenih razloga su kao predmet istraživanja ovog rada i izabrane sinterovane i livene Cu-4at.%Au legure, kod kojih su primenom različitih parametara termomehaničke obrade postignuti različiti intenziteti efekta ojačavanja žarenjem, na osnovu čega je mogla da se izvrši optimizacija kombinacije ispitivanih osobina.

5. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Iako je sistem Cu-Au tipičan predstavnik za proučavanje red-nered faznih transformacija koje doprinose poboljšanju mehaničkih osobina, na osnovu dijagrama stanja (slika 2.3), bakarna legura izabrana za ovo ispitivanje sa 4 at.% zlata je neuređeni ili sređeni čvrsti rastvor kratkog dometa, i sređivanje dugog dometa se ne dešava u njoj [25]. Ipak, tokom niskotemperaturnog žarenja neuređenog čvrstog rastvora ove legure posle hladne plastične deformacije, dolazi do značajnog ojačavanja na račun drugog, manje proučavanog mehanizma ojačavanja tzv. efekta ojačavanja žarenjem [8, 9].

Pregledom dostupne literature nije pronađeno da su istraživačke grupe, koje su se bavile istraživanjima ovog ojačavajućeg mehanizma, proučavale efekat ojačavanja žarenjem na sinterovanim bakarnim legurama, a takođe pronađeno je jako malo literaturnih podataka o njegovom intenzitetu i mehanizmu u livenim Cu-Au legurama. Zbog toga je osnovni cilj istraživanja ovog rada proučavanje mehanizma ojačavanja žarenjem u sinterovanim i livenim Cu-Au legurama, kao i upoređenje njihovih intenziteta, a takođe i upoređenje poboljšanja svojstava Cu-Au legura u odnosu na čist bakar, tokom kompleksne termomehaničke obrade, kojom je intenziviran efekat ojačavanja žarenjem u Cu-Au legurama.

Imajući u vidu izneta uvodna i teorijska razmatranja kao i pregled dosadašnjih istraživanja, ispitivanja koja su izvršena u okviru ove doktorske disertacije su bila usmerena na:

- Dobijanje sinterovanih i livenih Cu-Au legura izvanredno poboljšanih svojstava u odnosu na čist bakar, koja su postignuta na račun ključnog mehanizma ojačavanja žarenjem, koji se kod legura sistema Cu-Au javlja, a intenziviran je sprovedenom termomehaničkom obradom;
- Upoređenje intenziteta efekta ojačavanja žarenjem, kao i upoređenje mikrostrukturnih promena nakon sprovedene termomehaničke obrade kod bakarnih Cu-Au legura dobijenih različitim postupcima – postupkom metalurgije praha i klasičnom ingot metalurgijom;

- Mnogo bolje objašnjenje složenog mehanizma ojačavanja žarenjem u sinterovanim i livenim Cu-Au legurama primenom savremenih metoda ispitivanja rendgenskom difrakcijom, diferencijalno-termijskom analizom, TEM mikroskopijom i elektrohemijskim metodama (potencijal otvorenog kola i ciklična voltametrij);
- Eksperimentalno dobijanje podataka o fizičkim, mehaničkim, termijskim i korozionim svojstvima kao i mikrostrukturnim promenama na mikro i nano nivou sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura nakon različitih stadijuma termomehaničke obrade;
- Proučavanje dodatnih mehanizama ojačavanja – legiranja i hladne plastične deformacije ostvarene predzavršnim i završnim valjanjem u sinterovanom i livenom bakru i Cu-Au legurama, kroz karakterizaciju materijala tokom kompleksne termomehaničke obrade.

6. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalna istraživanja su obuhvatila izradu sinterovanih i livenih uzoraka čistog bakra kao i izradu sinterovanih i livenih uzoraka Cu-Au legura sa 4 at.% zlata (u daljem tekstu Cu-Au legura). Tako dobijeni uzorci su bili podvrgnuti termomehaničkoj obradi po istoj proceduri, radi upoređenja svojstava legura jedne u odnosu na drugu i obe u odnosu na čist bakar. U tu svrhu je obavljena karakterizacija nakon svake faze termomehaničke obrade. Postupak dobijanja sinterovanih uzoraka, postupak dobijanja livenih uzoraka, termomehanička obrada sinterovanih i livenih uzoraka kao i karakterizacija sinterovanih i livenih uzoraka nakon svake faze eksperimenta, biće izloženi u daljem tekstu.

6.1 Dobijanje sinterovanih uzoraka bakra i Cu-Au legure

Kao polazne sirovine u procesu dobijanja sinterovanih uzoraka je korišćen elektrolitički bakarni prah ($\text{Cu} > 99,7\%$; $\text{O}_2 < 0,07\% - 0,08\%$) i prah zlata čistoće 99,934%. Bakarni prah dobijen elektrolitičkim postupkom je korišćen zbog svojih prednosti u odnosu na druge postupke dobijanja, a to su visoka čistoća, visoka specifična površina i dobra kompresibilnost [108].

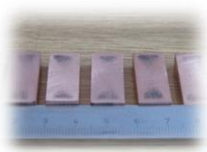
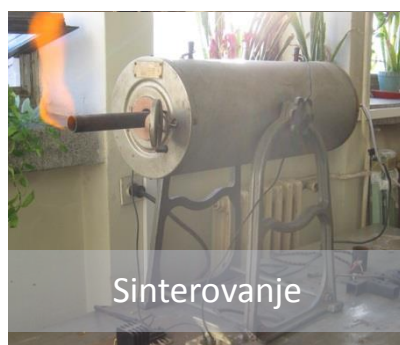
Dobijanje sinterovanih uzoraka je realizovano preko sledećih faza:

- mešanje i homogenizacija prahova
- presovanje prahova
- sinterovanje otpresaka

Mešanje i homogenizacija smeše prahova je izvedena u troosnom mikseru „Turbula T2F“, u trajanju od 2 h sa ciljem postizanja ravnomerne i fine raspodele komponenti i dobrog stepena homogenizacije [2, 109].

Presovanje po 17 g elementarnog bakarnog praha i homogene smeše bakarnog i zlatnog praha je izvršeno u jednostranoj hidrauličnoj presi „Mohr & Federhaff &

Losenhausen“, pri pritisku presovanja od 360 MPa, bez dodatka podmaznih sredstava. Upotrebljeni alat za izradu otpresaka je bio pravougaonog poprečnog preseka, dimenzija 12 mm x 30 mm.



Slika 6.1 Prikaz postupka dobijanja sinterovanih uzoraka

Sinterovanje otpresaka je izvršeno u „T-40/600“ cevnoj peći u redukcionoj atmosferi struje vodonika. Sinterovanje je obavljeno na temperaturi od 850°C u trajanju od 1 h, nakon čega je hlađenje sinterovanih uzoraka do 200°C izvršeno u struji vodonika još narednih 1 h, da bi se sprečila oksidacija na višim temperaturama [110]. Dalje hlađenje uzoraka do sobne temperature je izvršeno na vazduhu.

Na slici 6.1 je dat prikaz postupka dobijanja sinterovanih uzoraka, u vidu prikaza korišćenih uređaja i promena na materijalu.

6.2 Dobijanje livenih uzoraka bakra i Cu-Au legure

Dobijanje livenih uzoraka je realizovano preko sledećih faza:

- proračun šarže
- topljenje polaznih sirovina
- livenje bakra i legure
- homogenizaciono žarenje odlivaka
- sečenje odlivaka

Na slici 6.2 je dat prikaz postupka dobijanja livenih uzoraka, u vidu prikaza korišćenih uređaja i promena na materijalu.

Kao polazni materijal je korišćen bakar hemijskog sastava: Cu>99,95%, O₂<0,04%, Bi<0,0005%, Pb<0,005% i ostatka nečistoća<0,03% i zlato čistoće 99,95%.

Nakon odmeravanja proračunate količine bakra, odnosno bakra i zlata, izvršeno je njihovo topljenje u elektrootpornoj peći na 100°C iznad očekivane likvidus linije, pod slojem boraksa kao pokrivnog sredstva.

Livenje rastopa je izvršeno u čeličnoj kokili, pravougaonog poprečnog preseka sa dimenzijama 12 mm x 30 mm. Kokila je pre livenja bila zagrejana na 200°C. Nakon očvršćavanja u kokili, odlivci su vađeni iz nje pri temperaturi od oko 200°C, pri čemu je hlađenje do sobne temperature izvršeno na vazduhu. Odlivci legure su ponovo pretopljeni, a rastop je ponovo liven sa istim parametrima u cilju postizanja bolje homogenizacije.

Odlivci bakra i legure su dalje homogenizaciono žareni pod slojem grafitu u cilju sprečavanja odgorevanja i oksidacije materijala. Homogenizaciono žarenje je obavljeno na 800°C u trajanju od 24 h u „Heraeus K 1150/2“ elektrootpornoj peći. Homogenizaciono žarenje je izvedeno sa ciljem da se difuzijom izjednači koncentracija zlata u kristalima i na taj način umanju štetan efekat kristalne segregacije [111]. Nakon žarenja, odlivci su hlađeni malim brzinama unutar peći, još naredna 24 h.



Slika 6.2 Prikaz postupka dobijanja livenih uzoraka

Homogenizaciono žareni odlivci su isečeni na erozimat u „Fanuc Sudes - Model H“ na visine od 5 mm, čime su dobijeni uzorci dimenzija 12 mm x 30 mm x 5 mm, koji su bili podvrgnuti daljoj termomehaničkoj obradi.

6.3 Termomehanička obrada sinterovanih i livenih uzoraka

Nakon dobijanja sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura izvršena je ista termomehanička obrada koja se sastojala iz sledećih faza:

- predzavršno valjanje
- zagrevanje i kaljenje
- završno valjanje
- žarenje hladno deformisanih uzoraka

Predzavršno valjanje sinterovanih i livenih uzoraka je izvršeno na „Marshall Richard“ mašini za valjanje. Da bi izbegli uticaj visine uzoraka na osobine [112, 113], završnim valjanjem je bilo predviđeno da svi uzorci imaju istu visinu od 2 mm, primenom četiri različita stepena deformacije 0 %, 20 %, 40 % i 60 %. Na osnovu završne visine i završnih stepena deformacije proračunate su predzavršne visine od 2 mm; 2,5 mm; 3,3 mm i 5 mm za završne stepene deformacije od 0 %, 20 %, 40 % i 60 %.

Predzavršno valjani uzorci su dalje žareni na 500°C u trajanju od 45 minuta u „T 40/600“ cevnoj peći u redukcionoj atmosferi vodonika, nakon čega su zakaljeni u vodi sa ledom. Cilj ovog žarenja je da se u sinterovanim i livenim legurama obezbedi formiranje nesređenog α čvrstog rastvora zlata u bakru.

Nakon kaljenja, izvršeno je završno valjanje sinterovanih i livenih uzoraka na „Marshall Richard“, kao i na „Karl Fuhr“ mašini za valjanje. Završnim valjanjem sa stepenima deformacije od 0 %, 20 %, 40 % i 60 %, svi uzorci su svedeni na istu visinu od 2 mm.

Završno valjani uzorci, deformisani različitim stepenima deformacije su bili podvrgnuti izohronom žarenju, a uzorci deformisani najvećim stepenom deformacije od 60 % su bili podvrgnuti i izotermalnom žarenju. Stepenasto izohrono žarenje je

obavljeno u „Heraeus K 1150/2“ elektrootpornoj peći na vazduhu na temperaturama iz intervala 60°C do 700°C, u trajanju od po 30 minuta. Uzorci su prvo žareni na nižim temperaturama, a zatim na sledećoj višoj temperaturi u skokovima od po 20°C do temperature žarenja od 350°C, nakon čega su temperature povećavane za po 50°C do 700°C. Izotermalno žarenje je izvršeno na 250°C u vremenskom intervalu od 1 minut do 100 sati.



Slika 6.3 Prikaz termomehaničke obrade sinterovanih i livenih uzoraka

Na slici 6.3 je dat prikaz izvršene termomehaničke obrade sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura.

6.4 Karakterizacija sinterovanih i livenih uzoraka

Nakon svake faze eksperimenta su određene mehaničke, električne i strukturne karakteristike kao i elektrohemijsko ponašanje putem karakterizacije ispitivanih uzoraka, a sa ciljem proučavanja uticaja termomehaničke obrade na mehanizme ojačavanja i strukturne promene u sinterovanim i livenim legurama sistema Cu-Au i njihovog upoređenja sa čistim bakrom, koji je dobijen na isti način. Za karakterizaciju sinterovanog i livenog bakra, kao i legura u ispitivanom sistemu Cu-Au u toku sprovedene termomehaničke obrade korišćeno je više savremenih, standardizovanih, visoko rezolutivnih metoda i analitičkih tehnika.

Kako je osnovna mehanička osobina materijala njegova tvrdoća [114], ispitivanja mehaničkih karakteristika obuhvatila su merenja tvrdoće i mikrotvrdoće primenom standardizovanih metoda merenja po ASTM E384 standardu [115]. Tvrdoća je merena primenom Vickersove metode na tvrdomeru „VEB Leipzig“, pri opterećenju od 5 kgf (49,05 N) i vremenu trajanja opterećenja od 15 s. Mikrotvrdoća je određena na tvrdomeru „PMT 3“ primenom Vickersove metode, pri opterećenju od 100 gf (0,98 N) i trajanju opterećenja od 15 s.

Električna svojstva su praćena merenjem električne provodnosti. Za ova merenja je korišćen uređaj za merenje električne provodnosti „Institut dr. Förster SIGMATEST 2.063“, koji meri električnu provodnost nemagnetnih materijala preko promene kompleksne impedanse merne sonde. Pre svakog merenja instrument je kalibrisan pomoću dve merne pločice poznatih električnih provodnosti od $8,4 \text{ M}\Omega^{-1}$ i $58,0 \text{ M}\Omega^{-1}$.

Tvrdoća, mikrotvrdoća i električna provodnost su merene na površinama uzoraka koje su bile zahvaćene valjcima, u pravcu valjanja i normalno na pravac valjanja da bi se minimizirale greške vezane za anizotropiju osobina [116], a svi rezultati su prikazani kao srednje vrednosti 8-10 merenja.

Mikrostrukturalna analiza je obavljena primenom optičke mikroskopije (LOM) i skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetsko-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS). Za optičku mikroskopiju je korišćen „Carl Zeiss Jena EPITYP 2“ optički

mikroskop za uvećanja od 200 ili 500 puta i optički mikroskop „Reichert MeF2“ za uvećanja od 1000 puta. SEM analiza je izvršena na skenirajućem elektronskom mikroskopu „Jeol JSM 6610LV“, koji koristi W žicu ili LaB₆ kao izvor elektrona i poseduje SE, BSE, CL i EDS detektore. Uzorci za mikrostrukturnu analizu sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura su nakon svake faze termomehaničke obrade sečeni i zatapani u hladnopolimerizujuću akrilnu smolu trgovačkog naziva „Simgal“. Nakon toga su ručno brušeni, mehanički polirani i nagriženi. Za nagrivanje Cu-Au legura je korišćena sveže pripremljena smeša 10 % rastvora KCN i 10 % rastvora (NH₄)₂S₂O₈ u odnosu 1:1, dok je rastvor feri-hlorida (20 g Fe₃Cl + 6 cm³ HCl + 100 cm³ H₂O) korišćen za nagrivanje bakarnih uzoraka (ASTM E3 [117], ASTM E407 [118]).

Za analizu mikrostrukture na nano nivou završno valjanih sinterovanih i livenih uzoraka Cu-Au legura sa stepenom deformacije od 60 %, kao i nakon žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta primenjena je transmisiona elektronska mikroskopija (TEM). U cilju dobijanja elektron transparentnih TEM folija vršeno je poliranje i tanjenje na uređaju za pripremu „Gatan PIPS 691“. Korišćen je jonizovan čist argon, a energija jonskog snopa je menjana od 5 keV na početku do 3 keV na kraju postupka, kako bi se dobila fino polirana elektron transparentna folija i izbeglo prekomerno oštećivanje uzoraka. TEM analiza je izvedena na „Jeol JEM 2010F“ transmisijom elektronskom mikroskopu.

Identifikacija prisutnih faza i određivanje parametara jediničnih ćelija završno valjanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura sa stepenom deformacije od 60 %, kao i nakon žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta su obavljeni primenom metode rendgenske difrakcije (XRD) pomoću difraktometra za prah „Philips PW 1710“ pod sledećim uslovima - radni napon: U=40 kV; jačina struje: I=30 mA; rendgensko zračenje sa antikatode bakra, talasna dužina: CuK α =1,54178 Å; grafitni monohromator, opseg ispitivanja: 10°-100°; korak: 0,02°; vremenska konstanta: 0,8 s po koraku.

Termijsko ponašanje sinterovanih i livenih Cu-Au legura nakon završnog valjanja stepenom deformacije od 60 % je praćeno primenom metode diferencijalno-termijske analize (DTA). Eksperimenti su vršeni u atmosferi vazduha uz konstantnu brzinu zagrevanja od 5°Cmin⁻¹, podešavanu pomoću promenljivog transformatora. Kao referentni materijal je korišćen Al₂O₃.



Merenje tvrdoće



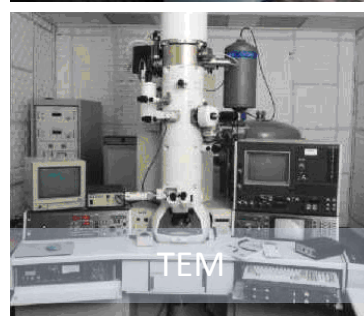
Merenje mikrotvrdoće

Merenje električne
provodnosti

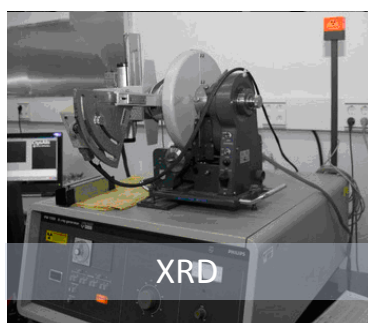
LOM



SEM



TEM



XRD



DTA

Elektrohemijska
ispitivanja*Slika 6.4 Prikaz uređaja za karakterizaciju sinterovanih i livenih uzoraka*

Elektrohemijska karakterizacija sinterovanih i livenih uzoraka Cu-Au legura nakon određenih stadijuma termomehaničke obrade je ispitivana primenom metode merenja potencijala otvorenog kola i metode ciklične voltametrije. Elektrohemijska ispitivanja su izvedena na sistemu koji se sastoji od: elektrohemijske ćelije sa tri elektrode (radne, referentne i kontra), hardvera (PC, AD/DA konvertor PCI – 20428 W proizveden od strane Burr – Brown i analogni interfejs razvijen na Tehničkom fakultetu u Boru [119]), softvera za merenje i upravljanje (LabVIEW 8.2 platforma i specijalno razvijena aplikacija za elektrohemijska merenja) i termostata za održavanje konstantne radne temperature od $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

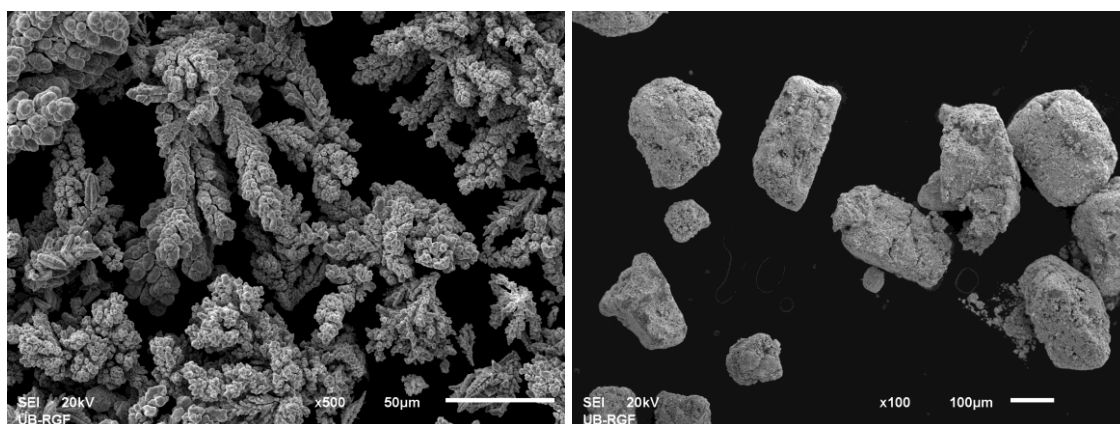
Merenje potencijala otvorenog kola je izvršeno u rastvoru 0,1 M NaOH. Ciklični voltamogrami su snimani u oblasti potencijala od -0,7 V do 0,8 V u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE), pri brzini promene potencijala od 20 mVs^{-1} u rastvoru 0,1 M NaOH.

Na slici 6.4 je dat prikaz uređaja na kojima je obavljena karakterizacija sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura.

7. REZULTATI I DISKUSIJA

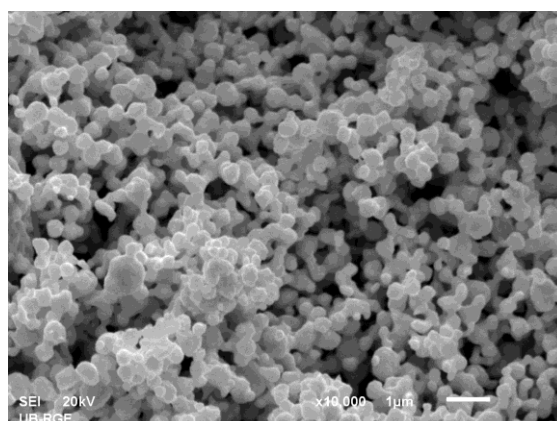
7.1 Karakterizacija prahova, otpresaka i sinterovanih uzoraka

Svojstva metalnih prahova utiču na ponašanje prahova tokom presovanja i sinterovanja kao i na sastav, strukturu i svojstva sinterovanog materijala [120-122]. Prahove karakteriše niz specifičnih svojstava kao što su oblik, veličina, tečljivost, prividna gustina, specifična površina, poroznost itd. U literaturi se navode čak 22 svojstva praha [123, 124].



a)

b)



c)

Slika 7.1 SEM slike (a) čestica praha bakra; (b) aglomerata praha zlata; (c) morfologija aglomerata praha zlata;

Kao osnovni prah je korišćen elektrolitički bakarni prah, sa karakterističnim dendritnim oblikom čestica, prikazanim na slici 7.1a. Korišćen je i prah zlata koji je dobijen hemijskim postupkom, pri čemu su obrazovani aglomerati prikazani na slici 7.1b. Aglomerat praha zlata se sastojao od razgranatih zaobljenih čestica koje su prikazane na slici 7.1c.

Dalja karakterizacija elementarnog praha bakra je obavljena određivanjem veličina čestica, prividne gustine i tečljivosti, što je prikazano u tabeli 7.1.

Tabela 7.1 Fizička i tehnološka svojstva praha bakra

	Granulometrijski sastav (ASTM E2651[125])		Prividna gustina, gcm ⁻³ (ASTM B212 [126])	Tečljivost, s(50g) ⁻¹ (ASTM B212 [126])
	Frakcija	Udeo frakcije, %		
Prah bakra	-45	77,8	1,28	67
	-45+106	19,32		
	+106	2,88		

Nakon karakterizacije praha bakra pristupilo se presovanju elementarnog praha bakra i smeše prahova bakra i zlata. Bakarnim otprescima i otprescima smeše prahova bakra i zlata su izmerene dimenzije, masa, gustina i tvrdoća, a rezultati istih su dati u tabeli 7.2, dok su u tabeli 7.3 date navedene osobine ispitivanih uzoraka nakon sinterovanja.

Tabela 7.2 Dimenzije i osobine otpresaka bakra i smeše prahova bakra i zlata

Vrsta otpreska	Cu	Cu-Au
Dužina, mm	30,12	30,19
Širina, mm	12,16	12,22
Visina, mm	6,86	6,32
Zapremina, cm ³	2,512	2,331
Masa, g	16,85	16,71
Gustina, gcm ⁻³	6,71	7,17
Tvrdoća, HV5	35	41
Mikrotvrdoća, HV0,1	62	57
El. provodnost, MSm ⁻¹	-	-

Tabela 7.3 Dimenzije i osobine sinterovanog bakra i Cu-Au legure

Vrsta uzorka	S Cu	S Cu-Au
Dužina, mm	28,57	28,57
Širina, mm	11,56	11,51
Visina, mm	6,34	5,96
Zapremina, cm ³	2,093	1,96
Masa, g	16,85	16,43*
Gustina, gcm ⁻³	8,05	8,38
Tvrdoća, HV5	51	63
Mikrotvrdoća, HV0,1	97	105
El. provodnost, MSm ⁻¹	49,09	24,98

* nakon skidanja površinskog sloja

Tokom sinterovanja došlo je do kvalitativnih i kvantitativnih promena među česticama praha u otpresku usled povećane pokretljivosti atoma na kontaktnim

površinama između čestica praha [109, 127]. Intenzivno skupljanje u toku sinterovanja se očekivalo, jer je sinterovan jako dendritni bakarni prah, što je prednost u pogledu postizanja visokih sinterovanih gustina [128, 129]. Nakon sinterovanja došlo je do poboljšanja mehaničkih osobina, zbog spajanja čestica usled procesa difuzije koja se odvijala na povišenim temperaturama [109, 130, 131].

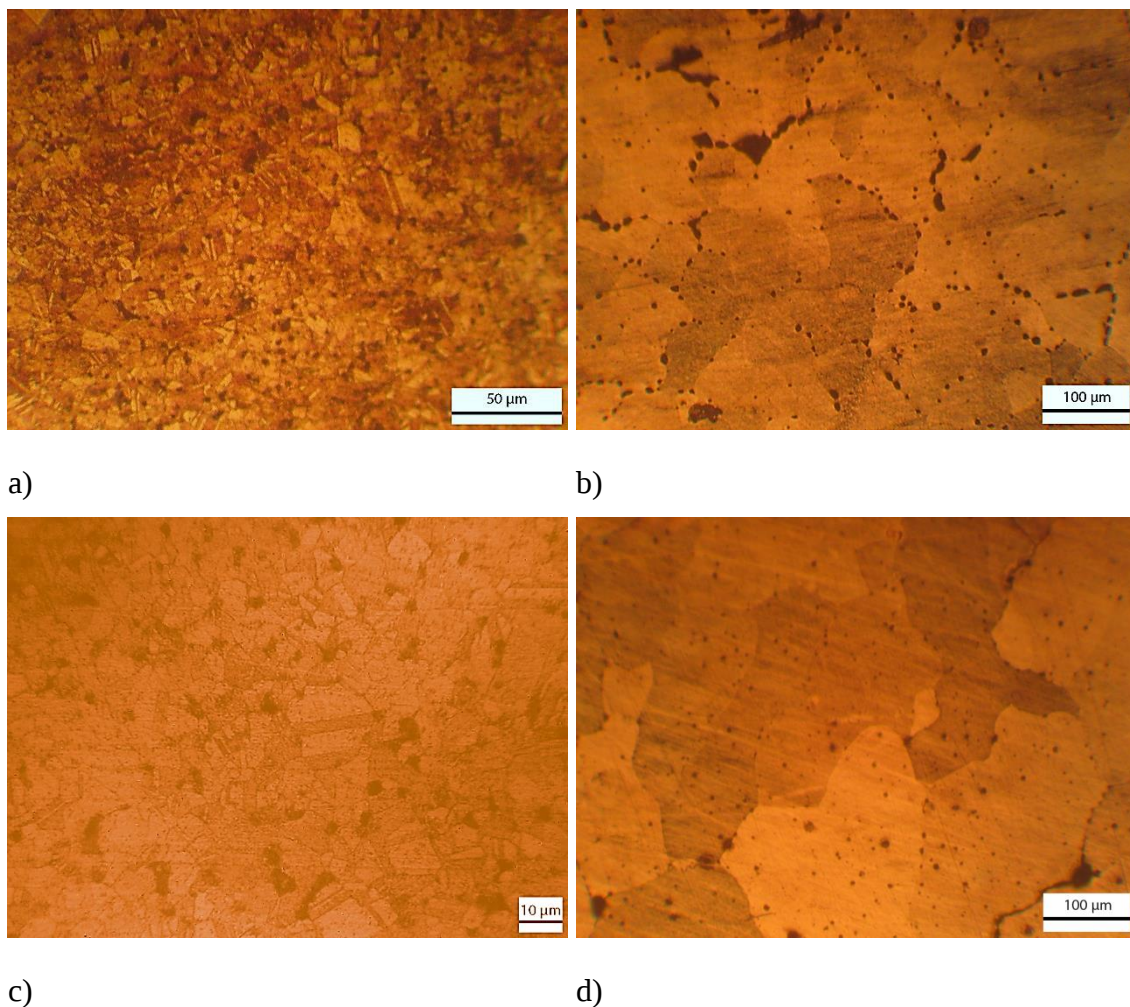
Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije obuhvatila su eksperimentalna ispitivanja sinterovanih i livenih Cu-Au legura, kao i čistog bakra sa ciljem proučavanja različitih mehanizama ojačavanja - legiranja, hladne plastične deformacije predzavršnim i završnim valjanjem, ali je najveća pažnja posvećena proučavanju mehanizma ojačavanja žarenjem. Promene osobina i strukturne promene biće obrađene za svaki ojačavajući mehanizam ponaosob.

7.2 Uticaj legiranja zlatom na promene osobina sinterovanog i livenog bakra

Osobine čistih metala se mogu značajno promeniti primenom legiranja, odnosno rastvarajućeg ojačavanja [132]. Na taj način nastaju čvrsti rastvori koji predstavljaju kompleksniji sistem u odnosu na čiste metale, jer sada pored međusobnih reakcija dislokacija i reakcija dislokacija sa granicama zrna, deformacija i ojačavanje zavise i od reakcija dislokacija sa rastvorenim atomima.

7.2.1 Rezultati ispitivanja strukturnih promena usled legiranja zlatom

Kako su mehaničke osobine i električna provodnost materijala direktno kontrolisane mikrostrukturom [133], najpre će biti date polazne mikrostrukture sinterovanog i livenog bakra, kao i promene u navedenim mikrostrukturama nakon legiranja sa 4 at.% zlata. Na slici 7.2 su prikazane optičke mikrofotografije sinterovanog bakra i Cu-Au legure, kao i livenog bakra i Cu-Au legure posle homogenizacionog žarenja na 800°C, dok su na slici 7.3 prikazane SEM mikrofotografije sinterovanog bakra i Cu-Au legure, kao i livenog bakra i Cu-Au legure posle homogenizacionog žarenja na 800°C.

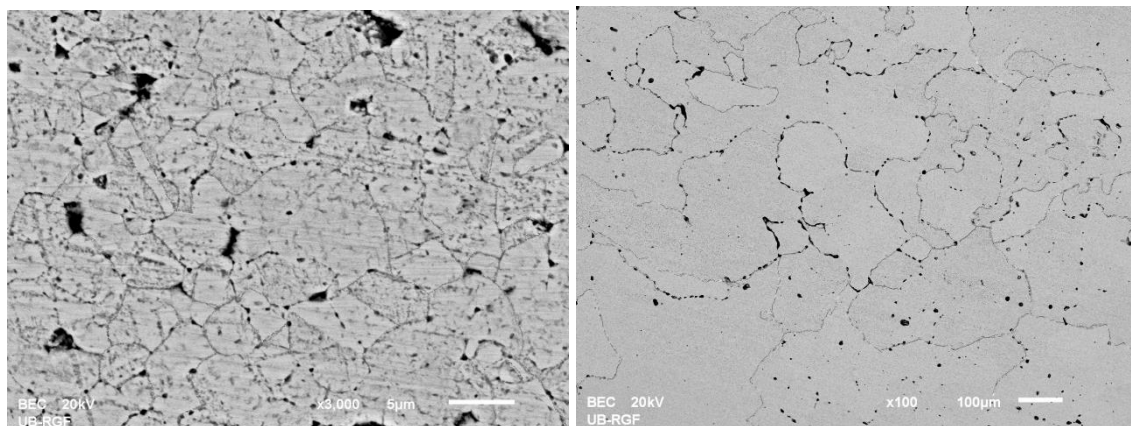


Slika 7.2 Optičke mikrofotografije (a) sinterovanog Cu, 500x; (b) livenog Cu posle homogenizacionog žarenja na 800°C, 200x; (c) sinterovane Cu-Au legure, 1000x; (d) livene Cu-Au legure posle homogenizacionog žarenja na 800°C, 200x;

Na slikama 7.2a i 7.3a su prikazane mikrostrukture sinterovanog bakra. U toku sinterovanja došlo je do preobražaja u strukturi u odnosu na presovano stanje [134], što je doprinelo da se ne uočavaju originalne granice čestica, već se struktura sastoji od jednakoosnih zrna odvojenih granicama zrna. Struktura je sitnozrna, sa veličinom zrna od 2 µm do 5 µm. U strukturi se zapažaju karakteristične sferične pore sinterovanog materijala.

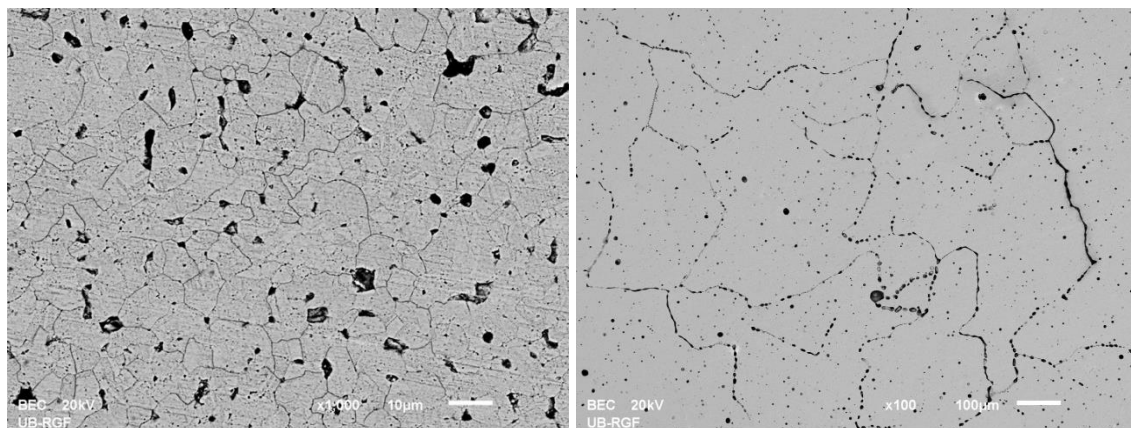
Na slikama 7.2b i 7.3b su prikazane mikrostrukture livenog bakra posle homogenizacionog žarenja na 800°C. Dendritna struktura je opšta karakteristika bakarnih ingota i ingota bakarnih legura [30]. Zbog toga je izvedeno homogenizaciono žarenje sa ciljem uklanjanja nepoželjne dendritne strukture livenja u bakarnom ingotu.

Početna mikrostruktura homogenizovanog uzorka bakra ukazuje na to da je prosečna veličina zrna veća od 200 μm .



a)

b)



c)

d)

Slika 7.3 SEM mikrofotografije (a) sinterovanog Cu, 3000x; (b) livenog Cu posle homogenizacionog žarenja na 800°C, 100x; (c) sinterovane Cu-Au legure, 1000x; (d) livene Cu-Au legure posle homogenizacionog žarenja na 800°C, 100x;

Mikrostruktura sinterovane Cu-Au legure nakon sinterovanja na 850°C u trajanju od 1 h (slika 7.2c i 7.3.c) se sastoji od ravnoosnih zrna čvrstog rastvora zlata u bakru. Struktura je sitnozrna sa veličinom zrna u opsegu od 5 μm do 20 μm . Karakteristične sferične pore za proces sinterovanja su vidljive unutar zrna, a naročito duž granica zrna.

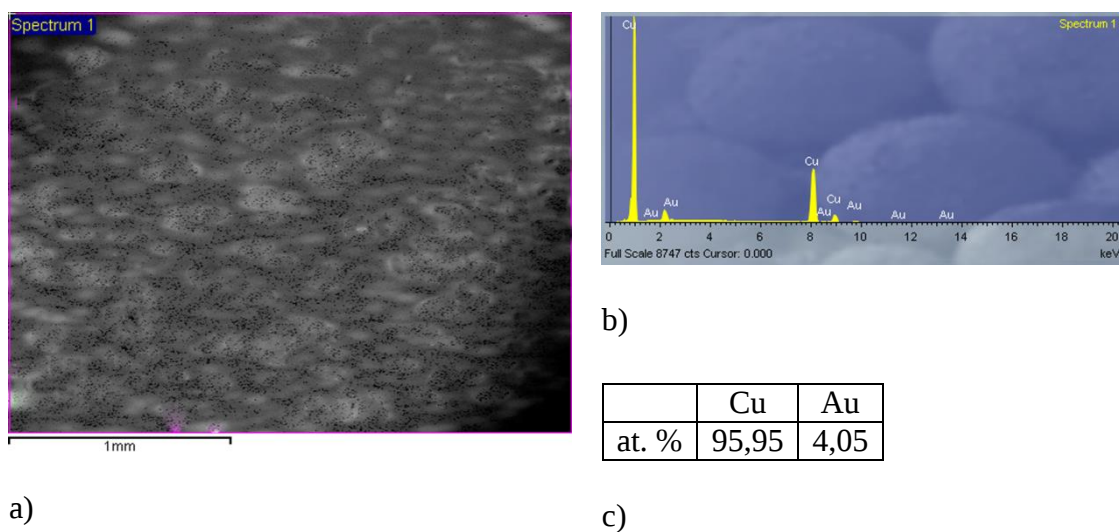
Mikrostruktura Cu-Au legure posle homogenizacionog žarenja na 800°C u trajanju od 24 h, prikazana na slikama 7.2d i 7.3d, se sastoji od jako krupnih kristala α faze prosečne veličine veće od 300 μm . Kako su liveni ingoti skloni kristalnoj

segregaciji, homogenizaciono žarenje je izvršeno u cilju uklanjanja mikrosegregacije u ingotu legure. Pošto je homogenizacija difuzionom kontrolisan proces, izabrana je visoka temperatura homogenizacionog žarenja i male brzine hlađenja, da bi se smanjila sklonost ka obrazovanju pukotina usled termalnih naprezanja [135]. Nakon homogenizacionog žarenja segregacija legirajućeg elementa se skoro eliminiše, a raspored legirajućeg elementa je homogen od granice zrna ka unutrašnjosti [136]. Ipak, visoke temperature homogenizacionog žarenja, izvedenog sa ciljem uklanjanja segregacija i dobijanja homogene strukture, kao i male brzine hlađenja su uslovile jako krupno zrno. Unutar zrna, a naročito po granicama zrna se zapaža gasna poroznost. Naime, u toku procesa topljenja rastop se zasitio gasovima, a pri hlađenju i očvršćavanju rastopa gasovi su se izlučili izazivajući gasnu poroznost u odlivcima [137].

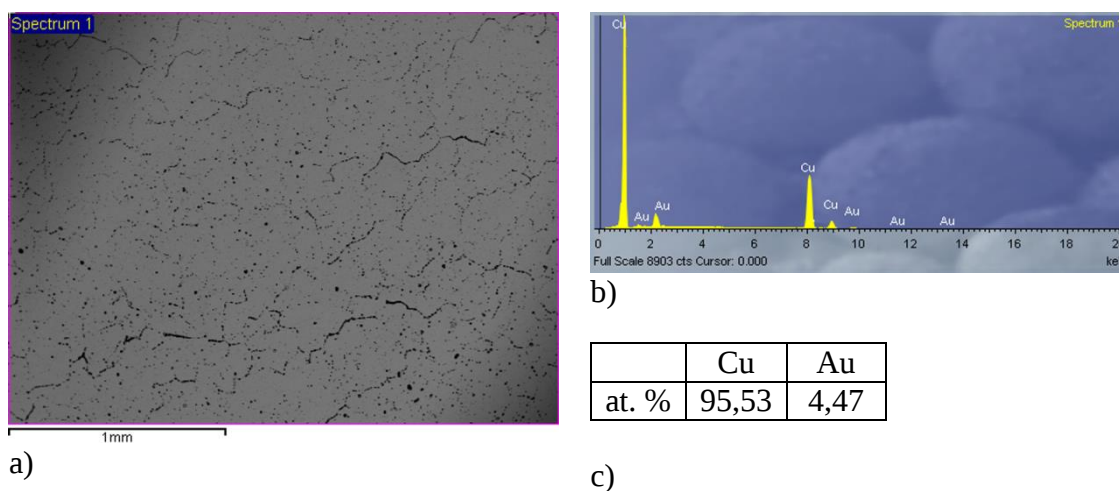
Ukoliko se uporede mikrostrukture livenog bakra i livene Cu-Au legure, zapaža se krupnozrnija struktura legure u odnosu na čist metal. Ista zapažanja važe i za mikrostrukture bakra i Cu-Au legure koje su dobijene sinterovanjem. Upoređenjem veličine zrna kod livenih uzoraka sa veličinom zrna kod sinterovanih uzoraka, zapaža se da se sinterovanjem dobija znatno sitnozrnija struktura i kod čistog bakra i kod Cu-Au legure u odnosu na livene materijale.

7.2.2 Rezultati ispitivanja promene tvrdoće usled legiranja zlatom

U cilju utvrđivanja sastava za sinterovane i livene Cu-Au legure, urađena je SEM-EDS analiza za pet odabranih površina istih dimenzija 3 mm x 2,5 mm, a pri uvećanju od 50 puta. SEM mikrofotografija i EDS spektar za jednu od odabranih površina, kao i srednja koncentracija prisutnih elemenata u svih pet izabranih površina su date na slici 7.4 za sinterovanu Cu-Au leguru, odnosno na slici 7.5 za livenu Cu-Au leguru. Apcisa na EDS spektru predstavlja energiju rendgenskog zračenja u kiloelektron voltima (keV) i na osnovu položaja pikova utvrđeno je prisustvo hemijskih elemenata bakra i zlata tj. dobijena je kvalitativna hemijska analiza. Na ordinati iz intenziteta pikova izraženim u brojevima impulsa, dobijena je koncentracija elemenata na osnovu čega je izvršena kvantitativna hemijska analiza.



Slika 7.4 Rezultati SEM-EDS analize površine sinterovane Cu-Au legure (a) SEM mikrofotografija jedne od odabranih površina; (b) EDS spektar za jednu odabranu površinu; (c) srednja koncentracija prisutnih elemenata u svih pet izabranih površina;



Slika 7.5 Rezultati SEM-EDS analize površine livene Cu-Au legure posle homogenizacionog žarenja (a) SEM mikrofotografija jedne od odabranih površina; (b) EDS spektar za jednu odabranu površinu; (c) srednja koncentracija prisutnih elemenata u svih pet izabranih površina;

U tabeli 7.4 su date vrednosti tvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure kao i livenog bakra i Cu-Au legure nakon homogenizacionog žarenja.

Tabela 7.4 Vrednosti tvrdoće početnih uzoraka

Tvrdoća, HV5			
S Cu	L Cu	S Cu-Au	L Cu-Au
51	44	63	60

Zapaža se da su vrednosti tvrdoće sinterovanih uzoraka, generalno, nešto veće u odnosu na vrednosti tvrdoće livenih uzoraka. Poroznost utiče na mehaničke osobine, a samim tim i na vrednosti tvrdoće, jer sa porastom poroznosti dolazi do smanjenja vrednosti mehaničkih osobina [138, 139]. Sa slika 7.2c, 7.2d, 7.3c i 7.3d se zapaža porozna struktura u i slučaju sinterovane i u slučaju livene Cu-Au legure, ali su pore u sinterovanoj leguri homogenije, manje ali i brojnije u odnosu sa gasnu poroznost u livenoj leguri, a data razlika u izgledu, veličini i rasporedu pora je uslovila nešto veće vrednosti tvrdoće sinterovanih uzoraka.

Legiranjem bakra sa 4 at.% Au ostvaren je porast tvrdoće sa 51 HV5 na 63 HV5 u sinterovanom materijalu, dok je kod livenog materijala ostvaren porast sa 44 HV5 na 60 HV5.

Pionirski rad [140] o rastvarajućem ojačavanju je objavljen 1921. godine od strane Rosenhaina, u kome je pokazano da rastvaranje legirajućeg elementa u metalnoj osnovi doprinosi ojačavanju čvrstog rastvora. Od tog vremena brojne teorije o rastvarajućem ojačavanju su objavljene i sve opisuju različite interakcije rastvorenih atoma sa dislokacijama [141]. Ispitivanja većeg broja čvrstih rastvora su pokazala da stepen rastvarajućeg ojačavanja zavisi od tri osnovna faktora: (i) faktora relativne veličine atoma; (ii) faktora relativne veličine modula elastičnosti; (iii) faktora relativne valentnosti [42,142, 143].

Sa povećanjem razlike u veličini atoma povećava se elastična deformacija osnovne rešetke, a time i polje elastičnih napona oko svakog rastvorenog atoma. Rastvarajuće ojačavanje, izazvano ovom vrstom elastične reakcije dislokacija sa rastvorenim atomima proporcionalno je faktoru relativne veličine atoma ε_a , koji se definiše kao:

$$\varepsilon_a = \frac{1}{a} \frac{d_a}{d_c} \dots\dots\dots (7.1)$$

gde je a parametar rešetke osnovnog metala, a d_a/d_c promena parametra jedinične ćelije sa koncentracijom rastvorenih atoma [42]. Sa povećanjem razlike prečnika dva atoma stepen rastvarajućeg ojačavanja se linearno povećava [143], jer se intenzivnije narušava osnovna kristalna struktura što otežava klizanje [142]. Kako atomski prečnici bakra i zlata iznose redom $r_{Cu}=128$ pm i $r_{Au}=144$ pm [144], tako i relativna razlika u atomskim prečnicima od $(r_{Au}-r_{Cu})100/r_{Cu}=12,5$ % uslovljava ojačavanje čak i pri dodatku male količine zlata od 4 at.% i formiranju nisko legiranog čvrstog rastvora.

Kada su moduli elastičnosti osnovnog metala i rastvorenog elementa različiti kao u slučaju Cu-Au legura (modul elastičnosti za bakar iznosi 115 GPa, a za zlato 77GPa [145]), javlja se i drugi vid elastične reakcije dislokacija sa rastvorenim atomima. Na mestima rastvorenih atoma postoji lokalna promena modula elastičnosti kristala. Svaki rastvoreni atom deluje na dislokaciju kao elastična nehomogenost elementarne zapremine, sa kojom dislokacija pri kretanju stupa u reakciju. Usled toga se stepen rastvarajućeg ojačavanja povećava sa povećanjem razlike modula elastičnosti osnovnog metala i legirajućeg elementa [42, 143].

Oko svakog rastvorenog atoma, čija se valenca razlikuje od valence osnovnog metala, postoji izvesno lokalno naelektrisanje koje može da stupi u reakciju sa dislokacijama koje imaju svoje električne dipole. Ova reakcija rastvorenih atoma sa dislokacijama je mnogo slabija od prethodno opisanih i postaje značajna samo pri velikoj razlici valenci rastvorenih atoma i osnovnog metala, što u Cu-Au leguri nije slučaj [42, 143].

7.2.3 Rezultati ispitivanja promene mikrotvrdoće usled legiranja zlatom

U tabeli 7.5 su date vrednosti mikrotvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure, kao i vrednosti mikrotvrdoće za uzorke od livenog bakra i Cu-Au legure nakon homogenizacionog žarenja.

Tabela 7.5 Vrednosti mikrotvrdoće početnih uzoraka

Mikrotvrdoća, HV _{0,1}			
S Cu	L Cu	S Cu-Au	L Cu-Au
97	90	105	109

Razmatranja vezana za ponašanje tvrdoće važe i za opis promena mikrotvrdoće. Vrednosti mikrotvrdoće Cu-Au legura su veće u odnosu na vrednosti mikrotvrdoće čistih bakarnih uzoraka, kao posledica rastvarajućeg ojačavanja.

7.2.4 Rezultati ispitivanja promene električne provodnosti usled legiranja zlatom

U tabeli 7.6 su date vrednosti električne provodnosti sinterovanog bakra i Cu-Au legure, kao i vrednosti električne provodnosti za uzorke od livenog bakra i Cu-Au legure nakon homogenizacionog žarenja.

Tabela 7.6 Vrednosti električne provodnosti početnih uzoraka

Električna provodnost, MSm ⁻¹			
S Cu	L Cu	S Cu-Au	L Cu-Au
49,09	53,15	24,98	22,92

Ukoliko se uporede električne provodnosti čistih bakarnih uzoraka sa električnom provodnošću uzoraka Cu-Au legura, zapaža se da dodatak 4 at.% zlata značajno obara električnu provodnost bakra. Naime, električna provodnost sinterovanog bakra opada sa 49,09 MSm⁻¹ na 24,98 MSm⁻¹, dok električna provodnost livenog bakra opada sa 53,15 MSm⁻¹ na 22,92 MSm⁻¹. Električna provodnost čvrstih rastvora je manja u odnosu na električnu provodnost čistih metala, jer se rastvoreni atomi zlata ponašaju kao nečistoće koje rasipaju provodne elektrone i na taj način izazivaju smanjenje električne provodnosti [1].

Električna provodnost jako zavisi od gustine materijala. Sa porastom gustine, električna provodnost raste [143, 146]. Liveni bakar ima nešto veće vrednosti električne provodnosti u odnosu na sinterovani bakar, a to je uslovljeno oblikom i veličinom pora.

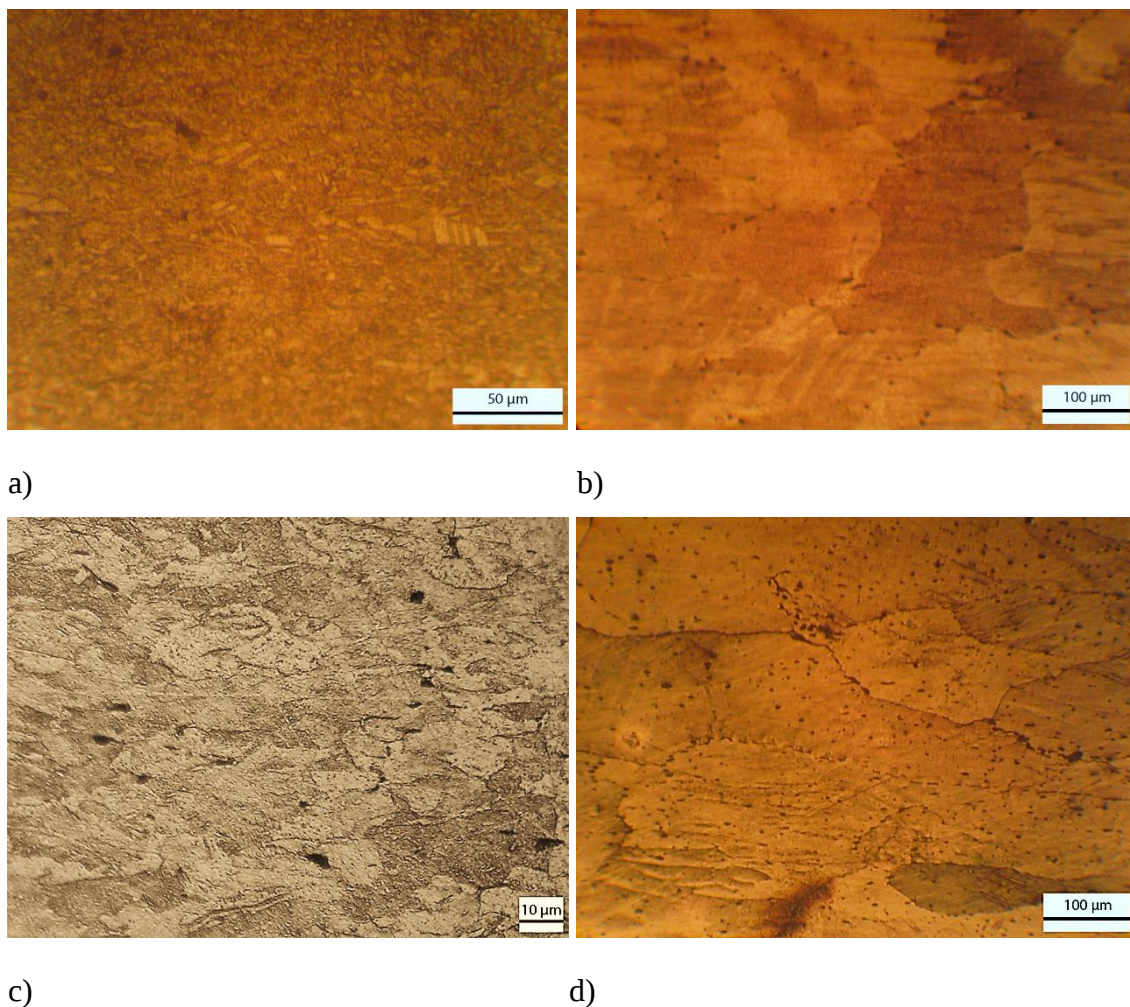
Naime, uniformnija distribucija manjih pora u slučaju sinterovanog bakra, više otežava kretanje elektrona nego manji broj pora većih dimenzija u livenom bakru [147]. Ipak u slučaju legure, situacija je drugačija jer livena Cu-Au legura pokazuje nešto manje vrednosti električne provodnosti u odnosu na sinterovanu Cu-Au leguru. Uzrok ovakvom ponašanju je najverovatnije nešto malo veća koncentracija atoma zlata u livenoj Cu-Au leguri (4,47 at.%) u odnosu na sinterovanu Cu-Au leguru (4,05 at.%).

7.3 Uticaj predzavršnog valjanja na promene osobina sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura

Drugi mehanizam ojačavanja koji je obrađen u ovom radu je deformaciono ojačavanje. Od svih promena osobina koje su rezultat deformacije, najvažnije je deformaciono ojačavanje, koje se manifestuje u kontinuiranom povećanju otpora deformaciji sa rastom stepena deformacije. Termomehanička obrada je podrazumevala dvostruku hladnu plastičnu defomaciju preko predzavršnog i završnog valjanja. U ovoj tački će biti date strukturne promene i promene osobina u toku predzavršnog valjanja sinterovanog i livenog bakra, kao i Cu-Au legura. Predzavršnom valjanju su podvrgnuti sinterovani uzorci bakra i Cu-Au legure i uzorci livenog bakra i Cu-Au legure nakon homogenizacionog žarenja.

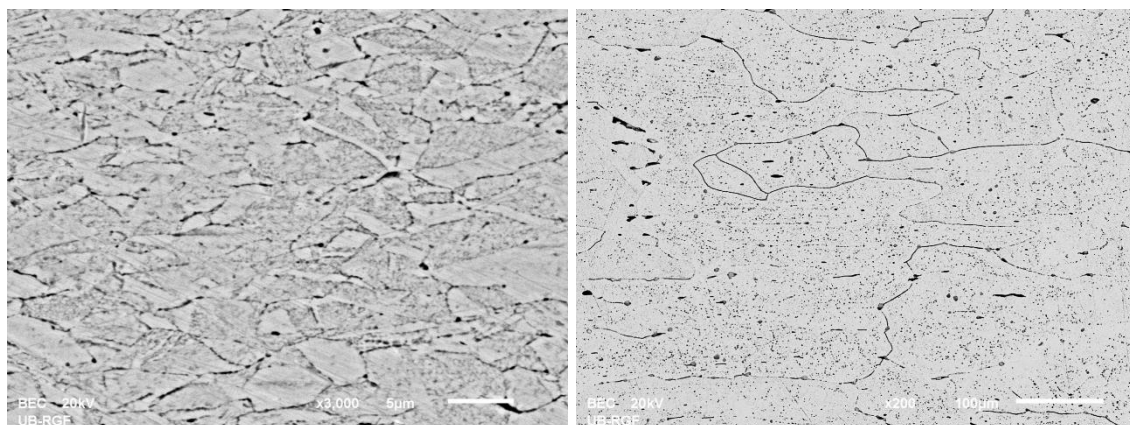
7.3.1 Rezultati ispitivanja strukturnih promena tokom predzavršnog valjanja

Na slici 7.6 su prikazane optičke mikrofotografije sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legure u toku predzavršnog valjanja, dok su na slici 7.7 prikazane SEM mikrofotografije sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legure u toku predzavršnog valjanja.



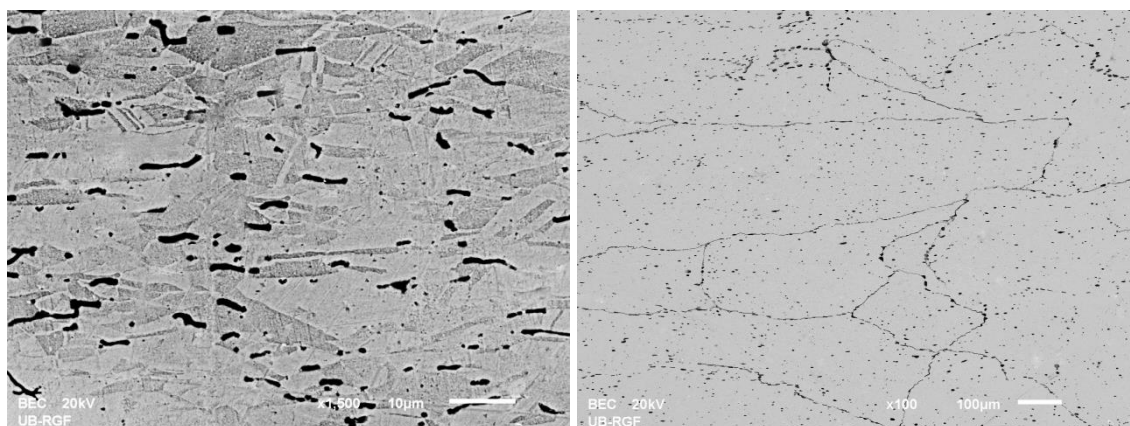
Slika 7.6 Optičke mikrofotografije posle predzavršnog valjanja (a) sinterovanog Cu posle deformisanja $\epsilon=47\%$, 500x; (b) livenog Cu posle deformisanja $\epsilon=33\%$, 200x; (c) sinterovane Cu-Au legure posle deformisanja $\epsilon=45\%$, 1000x; (d) livene Cu-Au legure posle deformisanja $\epsilon=33\%$, 200x;

Sa svih mikrofotografija prikazanim na slikama 7.6 i 7.7 se uočava da hladna plastična deformacija izaziva karakteristične mikrostrukturne promene - izduženje zrna u pravcu deformacije i pojavu linija klizanja [148]. Kod polikristalnih materijala, zbog različite kristalografske orijentacije brojnih zrna, pravci klizanja variraju od zrna do zrna. Za svako zrno dislokacije se kreću po sistemu klizanja koji ima najpovoljniju orijentaciju. Promene u orijentaciji zrna utiču na razliku u položaju linija klizanja u određenim zrnima [149].



a)

b)



c)

d)

Slika 7.7 SEM mikrofotografije posle predzavršnog valjanja (a) sinterovanog Cu posle deformisanja $\epsilon=47\%$, 3000x; (b) livenog Cu posle deformisanja $\epsilon=33\%$, 200x; (c) sinterovane Cu-Au legure posle deformisanja $\epsilon=45\%$, 1500x; (d) livene Cu-Au legure posle deformisanja $\epsilon=33\%$, 100x;

Mikrostruktura sinterovanog bakra posle predzavršnog valjanja stepenom deformacije od 47 % je prikazana na slikama 7.6a i 7.7a. Zapaža se deformisana sitnozrna struktura.

Na slikama 7.6b i 7.7b su prikazane mikrostrukture livenog bakra posle predzavršnog valjanja stepenom deformacije od 33 %. Zapaža se krupnozrna struktura izdužena u pravcu valjanja, sa linijama i trakama klizanja prisutnim u nekim zrnima.

Slike 7.6c i 7.7c pokazuju mikrostrukturu sinterovane Cu-Au legure posle predzavršnog valjanja sa stepenom deformacije od 45 %. U procesu plastične deformacije kristalna rešetka rotira i teži da se postavi u povoljniji položaj, u pravcu

deformacije [150]. Stoga su polazna sinterovana ravnoosna zrna deformisana i izdužena u pravcu valjanja, a takođe spljoštena normalno na pravac valjanja. Takođe se zapaža da pore nisu više sferične, već su i one izdužene u pravcu valjanja.

Na slikama 7.6d i 7.7d je prikazana mikrostruktura homogenizovane Cu-Au legure nakon predzavršnog valjanja sa stepenom deformacije od 33 %. Zapaža se izduživanje zrna u pravcu deformacije. Svako kristalno zrno je usaglašeno deformisano sa zrnima koja ga okružuju, aktiviranjem više sistema klizanja [42]. Kako stepen predzavršnog valjanja nije mnogo veliki, tragovi klizanja koji nastaju kao rezultat izlaska dislokacija na slobodnu površinu kristala se jedva zapažaju u pojedinim zrnima, u vidu linija i traka klizanja (slika 7.6d).

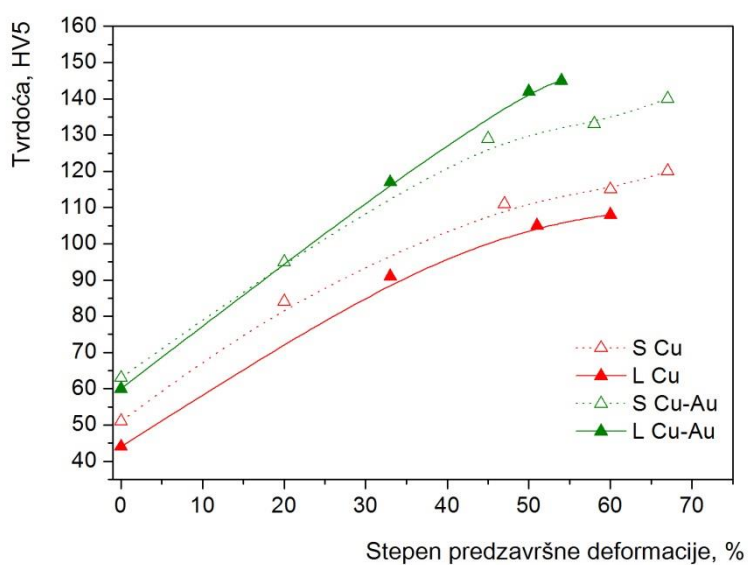
7.3.2 Rezultati ispitivanja promene tvrdoće tokom predzavršnog valjanja

Predzavršno valjanje je izvedeno sa ciljem dobijanja izračunatih predzavršnih visina od 2 mm; 2,5 mm; 3,3 mm i 5 mm, koje bi naknadnim završnim valjanjem sa stepenima deformacije redom 0 %, 20 %, 40 % i 60 % bile svedene na istu visinu od 2mm. U zavisnosti od početne visine i krajnje predzavršne visine izračunati su stepeni deformacije sa kojima je izvršeno predzavršno valjanje, a koji su dati u drugoj koloni u tabeli 7.7. Vrednosti tvrdoće sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura nakon predzavršnog valjanja su date u tabeli 7.7 i na slici 7.8.

Porast stepena deformacije pri hladnom valjanju doprinosi porastu tvrdoće usled stvaranja dislokacija fluktuacijama u lokalno napregnutim oblastima uzoraka, interakcije među stvorenim dislokacijama i usled stvaranja prepreka koje dovode do njihovog otežanog kretanja, što ima za posledicu deformaciono ojačavanje svih uzoraka [151].

Tabela 7.7 Vrednosti tvrdoće nakon predzavršnog valjanja

Materijal	Stepen predzavršne deformacije, %	Tvrdoća, HV5
S Cu	0	51
	20	84
	47	111
	60	115
	67	120
L Cu	0	44
	33	91
	51	105
	60	108
S Cu-Au	0	63
	20	95
	45	129
	58	133
	67	140
L Cu-Au	0	60
	33	117
	50	142
	54	145



Slika 7.8 Vrednosti tvrdoće nakon predzavršnog valjanja

Tvrdoća sinterovane Cu-Au legure raste sa 63 HV5 na 140 HV5 posle predzavršnog valjanja stepenom deformacije od 67 %. U homogenizovanom stanju tvrdoća Cu-Au legure iznosi 60 HV5 i tokom predzavršnog hladnog valjanja skoro linearno raste do 145 HV5, nakon valjanja stepenom deformacije od 54 %. U toku deformisanja manjim stepenima deformacije vrednosti tvrdoće sinterovanih i livenih uzoraka Cu-Au legura su slične, dok pri većim stepenima deformacije od 30 % livena legura pokazuje brže deformaciono ojačavanje. Pri višim stepenima deformacije brzina deformacionog ojačavanja je praktično nezavisna od veličine zrna [43].

Pri svim stepenima deformacije sinterovani bakar pokazuje veće vrednosti tvrdoće u odnosu na liveni bakar, kao posledica veće početne tvrdoće i sitnozrnije strukture.

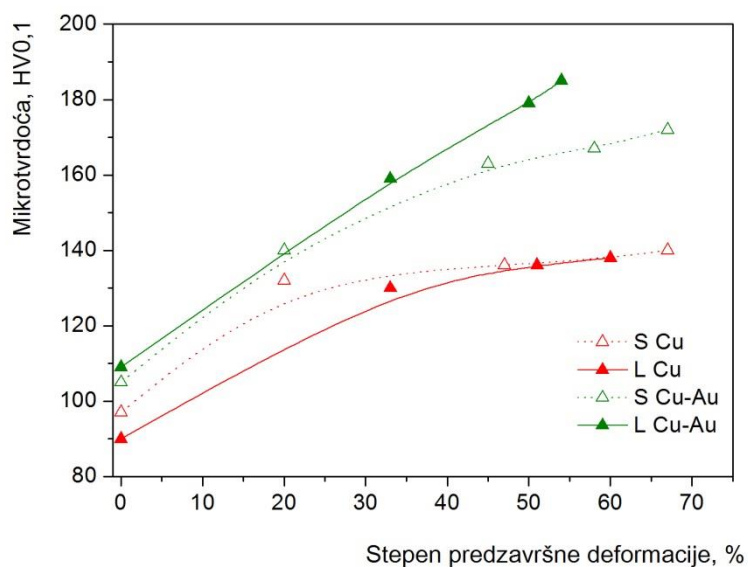
Zapaža se da su vrednosti tvrdoće Cu-Au legura veće u odnosu na vrednosti tvrdoće čistog bakra, dobijenog istim postupkom, usled veće početne tvrdoće legura, kao i bržeg deformacionog ojačavanja u odnosu na čist bakar, jer legiranje doprinosi smanjenju energije greške u redosledu [42]. Takođe, u Cu-Au legurama dislokacije reaguju sa atomima zlata i sa drugim stvorenim dislokacijama, koje postaju sve nepokretnije tokom hladnog valjanja, uzrokujući brže deformaciono ojačavanje legura. Dalje poboljšanje mehaničkih osobina sa sve većim stepenom valjanja je izraženije zbog sve većeg broja grešaka u rešetki [152].

7.3.3 Rezultati ispitivanja promene mikrotvrdoće tokom predzavršnog valjanja

U tabeli 7.8 i na slici 7.9 su prikazane vrednosti mikrotvrdoće sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura nakon predzavršnog valjanja. Izgled krivih na dijagramu zavisnosti mikrotvrdoće od stepena predzavršne deformacije je sličan izgledu krivih na dijagramu zavisnosti tvrdoće od stepena predzavršne deformacije.

Tabela 7.8 Vrednosti mikrotvrdoće nakon predzavršnog valjanja

Materijal	Stepen predzavršne deformacije, %	Mikrovrdoća, HV0,1
S Cu	0	97
	20	132
	47	136
	60	138
	67	140
L Cu	0	90
	33	130
	51	136
	60	138
S Cu-Au	0	105
	20	140
	45	163
	58	167
	67	172
L Cu-Au	0	109
	33	159
	50	179
	54	185



Slika 7.9 Vrednosti mikrotvrdoće nakon predzavršnog valjanja

Vrednost mikrotvrdoće sinterovane Cu-Au legure je porasla sa 105 HV0,1 na

172 HV_{0,1} nakon valjanja sa stepenom deformacije od 67 %. Vrednost mikrotvrdoće livene Cu-Au legure raste sa 109 HV_{0,1} na 185 HV_{0,1}, nakon deformisanja stepenom deformacije od 54 %. Kao u slučaju tvrdoće, i mikrotvrdoća sinterovanih i livenih Cu-Au legura je slična pri malim stepenima deformacije, dok pri većim stepenima deformacije brže deformaciono ojačavanje se zapaža kod livenih Cu-Au legura, najverovatnije kao posledica malo veće koncentracije atoma zlata, koje smanjenjem energije greške u redosledu utiče na brže deformaciono ojačavanje [42].

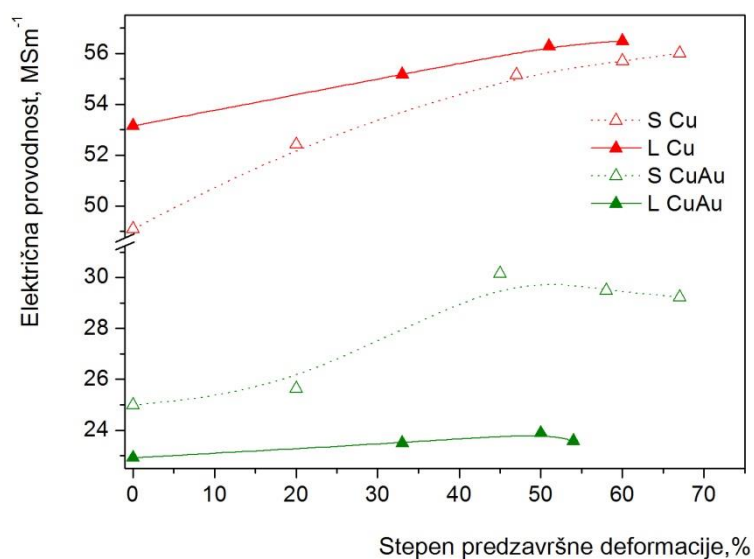
Mikrotvrdoće sinterovanog bakra su nešto veće u odnosu na vrednosti mikrotvrdoće livenog bakra, ali sa porastom stepena deformacije ta razlika se gubi.

7.3.4 Rezultati ispitivanja promene električne provodnosti tokom predzavršnog valjanja

U tabeli 7.9 i na slici 7.10 su prikazane vrednosti električne provodnosti sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura nakon predzavršnog valjanja.

Tabela 7.9 Vrednosti električne provodnosti nakon predzavršnog valjanja

Materijal	Stepen predzavršne deformacije, %	Električna provodnost, MSm ⁻¹
S Cu	0	49,09
	20	52,42
	47	55,16
	60	55,7
	67	56
L Cu	0	53,15
	33	55,18
	51	56,29
	60	56,49
S Cu-Au	0	24,98
	20	25,63
	45	30,15
	58	29,48
	67	29,23
L Cu-Au	0	22,92
	33	23,5
	50	23,89
	54	23,58



Slika 7.10 Vrednosti električne provodnosti nakon predzavršnog valjanja

Uočava se kontinuirani porast električne provodnosti za sinterovani i liveni bakar u toku predzavršnog valjanja. Električna provodnost livenog bakra je porasla sa $53,15 \text{ MSm}^{-1}$ na $56,49 \text{ MSm}^{-1}$ posle predzavršnog valjanja sa 60 %, dok je porast električne provodnosti sinterovanog bakra intenzivniji, sa $49,09 \text{ MSm}^{-1}$ na 56 MSm^{-1} posle predzavršnog valjanja sa 67 %.

Sa krivih za sinterovane i livene Cu-Au legure (slika 7.10) se zapaža da sa porastom stepena predzavršne deformacije do oko 50 % rastu i vrednosti električne provodnosti, a nakon toga neznatno opadaju. Kod sinterovane Cu-Au legure porast električne provodnosti sa porastom stepena predzavršne deformacije je intenzivniji, kada legura ostvaruje porast električne provodnosti sa $24,98 \text{ MSm}^{-1}$ na $30,15 \text{ MSm}^{-1}$ posle deformisanja stepenom predzavršne deformacije od 45 %. Posle deformisanja stepenom predzavršne deformacije od 67 % dolazi do pada električne provodnosti na $29,23 \text{ MSm}^{-1}$. Električna provodnost livene Cu-Au legure raste sa $22,92 \text{ MSm}^{-1}$ na $23,89 \text{ MSm}^{-1}$ posle predzavršnog valjanja stepenom deformacije od 50 %, dok veći stepen deformacije od 54 % uzrokuje blagi pad na $23,58 \text{ MSm}^{-1}$. Ovakvo ponašanje električne provodnosti je rezultat pojave dva suprotna fenomena. Prvi fenomen je porast električne provodnosti kao rezultat porasta gustine u toku hladne plastične deformacije [43]. Drugi fenomen je smanjenje električne provodnosti usled kontinualnog porasta

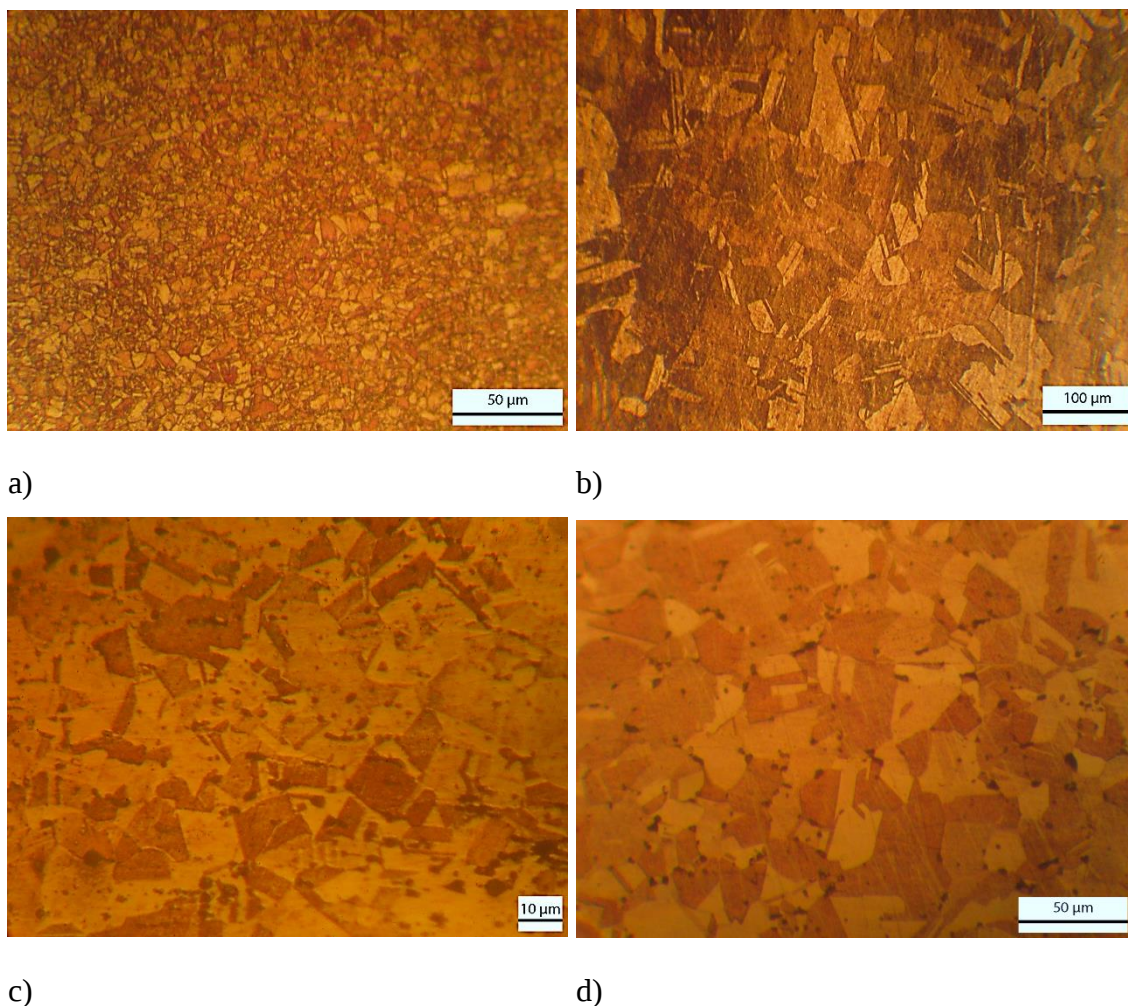
dislokacione gustine tokom hladne plastične deformacije [153, 154]. Uporedno dejstvo ova dva suprotna fenomena utiče na ponašanje električne provodnosti tokom predzavršnog valjanja. Pri valjanju manjim stepenima deformacije prvi fenomen je intenzivniji. Poroznost izazvana zarobljenim gasovima u livenim uzorcima, i tipična poroznost u sinterovanim uzorcima opada. Smanjenje poroznosti u toku valjanja je potvrđeno i merenjem veličina pora u sinterovanoj i predzavršno valjanoj Cu-Au leguri deformisanoj sa 45 %, kao i u homogenizovanoj i predzavršno valjanoj Cu-Au leguri deformisanoj sa 33 %, korišćenjem softvera J Micro Vision v1.2.7 za analizu slika. Srednja veličina pora sinterovane Cu-Au legure sa mikrostrukturom prikazanom na slici 7.2c je iznosila $7,5 \mu\text{m}^2$, dok je veličina pora u predzavršno valjanom stanju posle deformacije od 45 % određena sa mikrostrukture na slici 7.6c i iznosila je $4,62 \mu\text{m}^2$. Prosečna veličina pora za homogenizovanu leguru sa mikrostrukturom prikazanom na slici 7.2d je iznosila $16,63 \mu\text{m}^2$, dok je prosečna veličina pora u predzavršno valjanoj Cu-Au leguri deformisanoj sa 33 % sa mikrostrukturom prikazanom na slici 7.6d iznosila $13,62 \mu\text{m}^2$. Smanjenje poroznosti tokom predzavršnog valjanja utiče na porast gustine i porast električne provodnosti deformisanih uzoraka. Međutim, sa daljim porastom stepena deformacije drugi fenomen postaje izraženiji u odnosu na prvi. Stoga, efekat kontinualnog porasta broja dislokacija i krivljenja rešetke postaje dominantniji, što utiče na rasipanje elektrona i njihovo otežano kretanje doprinoseći blagom padu električne provodnosti legura [154].

7.4 Uticaj završnog valjanja na promene osobina sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura

Posle predzavršnog valjanja uzorci sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura su bili podvrgnuti zagrevanju na 500°C i kaljenju u vodi sa ledom. Kaljenje je izvedeno da bi se u Cu-Au legurama obezbedila struktura nesređenog čvrstog rastvora. Tako zakaljeni uzorci su podvrgnuti završnom valjanju sa stepenima završne deformacije od 0 %, 20 %, 40 % i 60 %.

7.4.1 Rezultati ispitivanja strukturnih promena tokom završnog valjanja

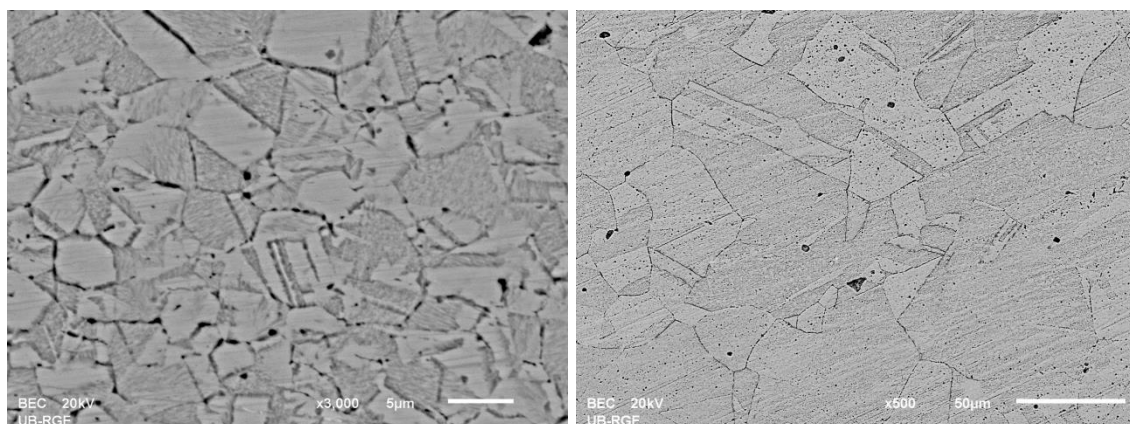
Važan uticaj mikrostrukture na fizičke i mehaničke osobine, čine metalografska ispitivanja osnovom za razumevanje i analizu poboljšanja mehaničkih osobina materijala [155]. Zbog toga su u ovoj tački najpre dati rezultati ispitivanja mikrostrukturnih promena sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura u toku završnog valjanja.



Slika 7.11 Optičke mikrofotografije posle kaljenja (a) sinterovanog Cu, 500x; (b) livenog Cu, 200x; (c) sinterovane Cu-Au legure, 1000x; (d) livene Cu-Au legure, 500x;

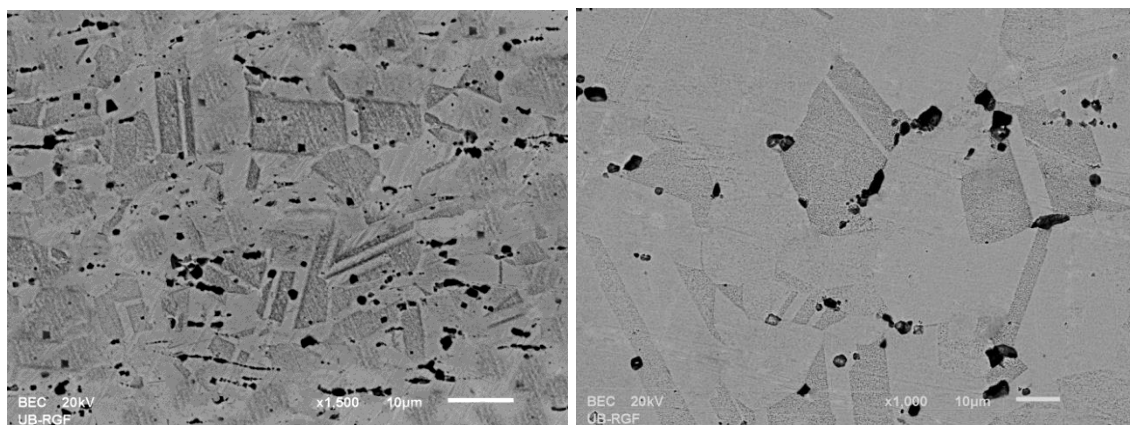
Polazni uzorci koji su bili podvrgnuti završnom valjanju su zakaljeni uzorci. Na slici 7.11 su prikazane optičke mikrofotografije sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u zakaljenom stanju, dok su na slici 7.12 prikazane SEM mikrofotografije

sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura posle kaljenja u vodi sa ledom.



a)

b)



c)

d)

Slika 7.12 SEM mikrofotografije posle kaljenja (a) sinterovanog Cu, 3000x; (b) livenog Cu, 500x; (c) sinterovane Cu-Au legure, 1500x; (d) livene Cu-Au legure, 1000x;

Generalno, na svim mikrofotografijama prikazanim na slikama 7.11 i 7.12 su prisutni dvojnici žarenja, tj. mnogobrojne trake koje prolaze sa jednog do drugog kraja zrna. Dvojnici nastaju jer je u bakru i njegovim legurama površinska energija koherentne granice dvojnika vrlo mala, svega oko 5 % od energije granice zrna pod velikim uglom. Zbog toga lako dolazi do stvaranja klica dvojnika pri žarenju, jer se sa poremećajem u redosledu gusto pakovanih slojeva atoma energija kristala neznatno povećava [42].

Mikrostruktura predzavršno valjanog sinterovanog bakra posle kaljenja sa 500°C je prikazana na slikama 7.11a i 7.12a. Struktura je sitnozrna sa veličinom zrna u

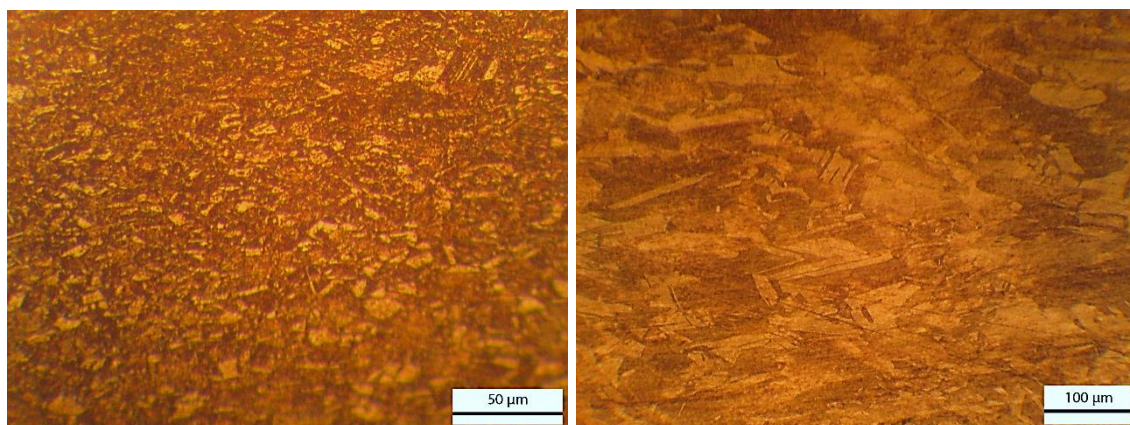
intervalu od 2 μm do 7 μm , i velikim brojem dvojnika.

Mikrostruktura predzavršno valjanog livenog bakra posle kaljenja sa 500°C je prikazana na slikama 7.11b i 7.12b. Zapažaju se krupna poligonalna zrna, sa ravnim i pravim granicama zrna. Unutar pojedinih zrna su prisutni dvojnici.

Mikrostruktura sinterovane Cu-Au legure posle kaljenja sa 500°C je data na slikama 7.11c i 7.12c. Posle predzavršnog valjanja, uzorci legure su zakaljeni sa ciljem zadržavanja visokotemperaturne strukture i na sobnim temperaturama. Rastvoreni atomi su zarobljeni u nepovoljnim položajima, obrazujući nesređeni čvrsti rastvor. Za vreme zagrevanja predzavršno valjanog materijala, došlo je do rekristalizacije i rasta novih nedeformisanih zrna. Dakle, mikrostruktura zakaljene sinterovane Cu-Au legure se sastoji od poligonalnih zrna sa jasno vidljivim pravim i ravnim granicama zrna. Veliki broj dvojnika žarenja se pojavljuje u mikrostrukturi usled stvaranja dvostrukih linija ili traka kao rezultat smicanja. Pore su homogeno distribuirane, ponovo su sferične i manje u odnosu na sinterovano stanje (slika 7.2c i 7.3c).

Mikrostruktura predzavršno valjane livene Cu-Au legure nakon kaljenja sa 500°C je data na slikama 7.11d i 7.12d. Zapaža se homogena struktura nesređenog α čvrstog rastvora na bazi bakra sa poligonalnim i ravnoosnim zrnima veličine 10 μm do 50 μm . U strukturi su prisutni i dvojnici žarenja, usled stvaranja dvojnih traka ili linija, kao posledica smicanja. Bakar i zlato su metali sa malom energijom greške pakovanja, 45 mJm^{-2} i 32 mJm^{-2} redom [156], a kako napon potreban za dvojnikovanje pada sa smanjenjem energije greške pakovanja [157] to se i kod legura sistema Cu-Au javljaju dvojnici nakon žarenja hladno deformisanog materijala. Broj dvojnika u zrnju ne zavisi direktno od veličine zrna, već prvenstveno od vremena i temperature žarenja [158].

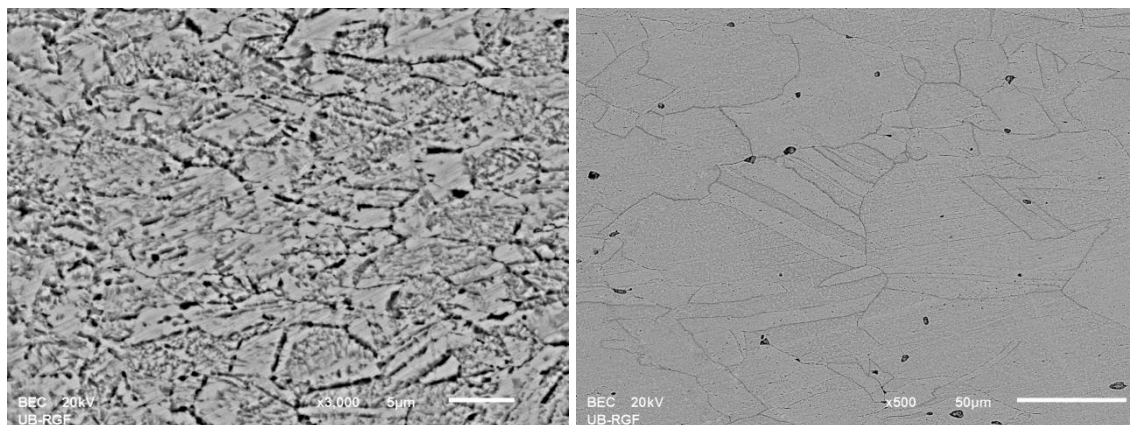
Nakon kaljenja svi uzorci su podvrgnuti završnom valjanju sa stepenima deformacije 0 %, 20 %, 40 % i 60 %. Na slikama 7.13-7.18 su prikazane optičke i SEM mikrofotografije ispitivanih uzoraka posle završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 %.



a)

b)

Slika 7.13 Optičke mikrofotografije posle kaljenja i završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 % (a) sinterovanog Cu, ravan normalna na pravac valjanja, 500x; (b) livenog Cu, ravan normalna na pravac valjanja, 200x;



a)

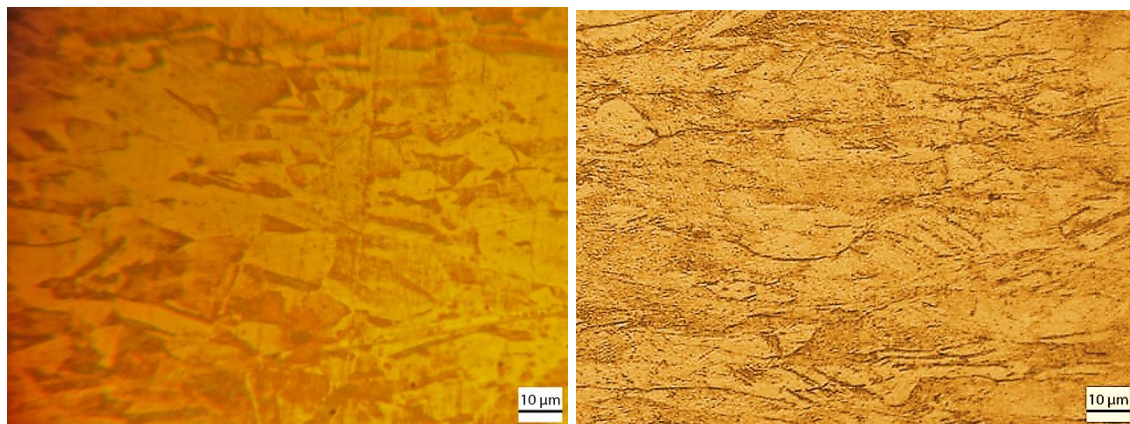
b)

Slika 7.14 SEM mikrofotografije posle kaljenja i završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 % (a) sinterovanog Cu, ravan normalna na pravac valjanja, 3000x; (b) livenog Cu, ravan normalna na pravac valjanja, 500x;

Na slikama 7.13a i 7.14a su prikazane mikrofotografije sinterovanog bakra posle kaljenja i završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 %. Zapaža se deformisana struktura koja je sitnozrnija i homogenija u odnosu na deformisanu strukturu livenog bakra (slike 7.13b i 7.14b).

Sa mikrofotografije livenog bakra posle kaljenja i završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 %, zapaža se da dolazi do deformacije ravnoosnih zrna dobijenih kaljenjem. Zrna se izdužuju u pravcu valjanja, a sažimaju normalno na ravan dejstva

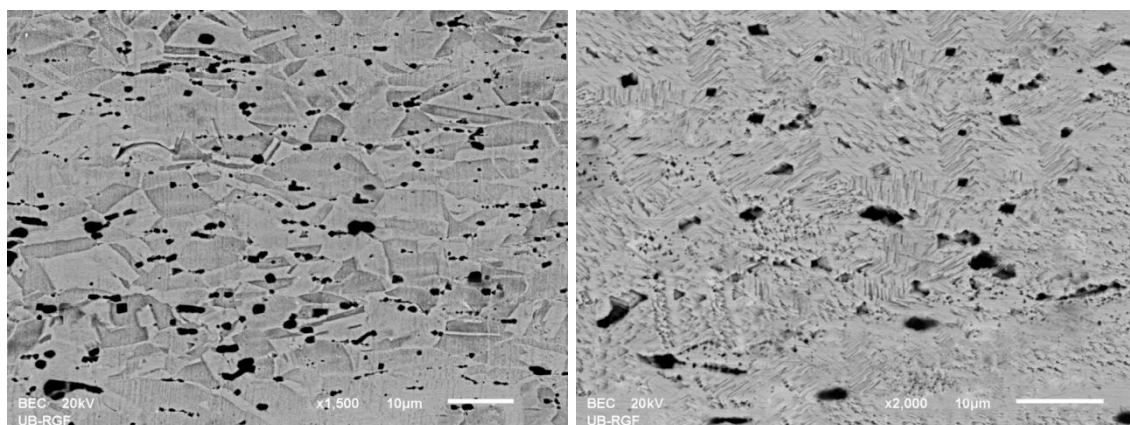
valjaka. Gustina dislokacija raste sa porastom stepena deformacije; nove dislokacije se stvaraju hladnom deformacijom i reaguju sa već postojećim dislokacijama u materijalu [159].



a)

b)

Slika 7.15 Optičke mikrofotografije sinterovane Cu-Au legure posle kaljenja i završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 % (a) ravan normalna na pravac valjanja, 1000x; (b) ravan paralelna sa pravcem valjanja, 1000x;



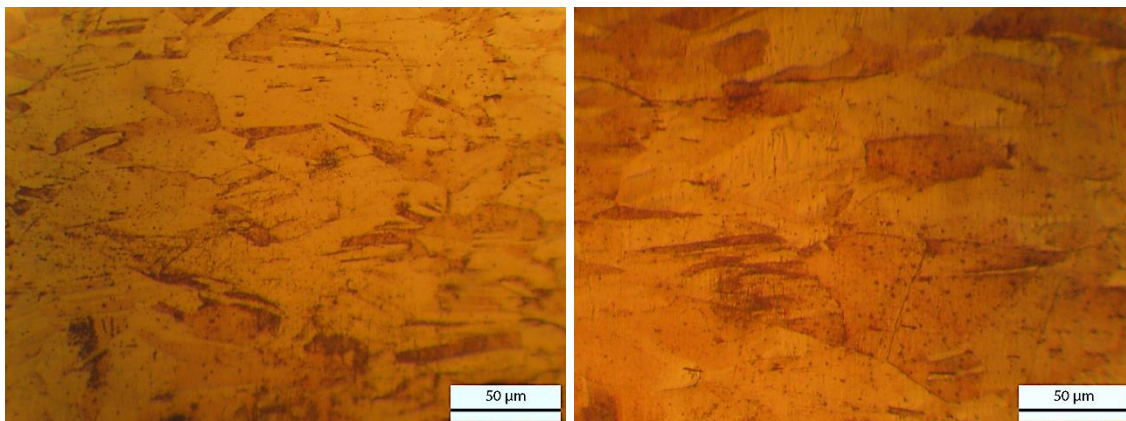
a)

b)

Slika 7.16 SEM mikrofotografije sinterovane Cu-Au legure posle kaljenja i završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 % (a) ravan normalna na pravac valjanja, 1500x; (b) ravan paralelna sa pravcem valjanja, 2000x;

Završno valjanje sinterovane Cu-Au legure sa stepenom deformacije od 40 % izaziva značajnu promenu u mikrostrukturi, kako slike 7.15 i 7.16 pokazuju. Zrna u ravni normalno na pravac valjanja su spljoštena i jasno uočljiva sa definisanim granicama zrna. Zrna u ravni paralelnoj pravcu valjanja su izdužena i poravnana u istom

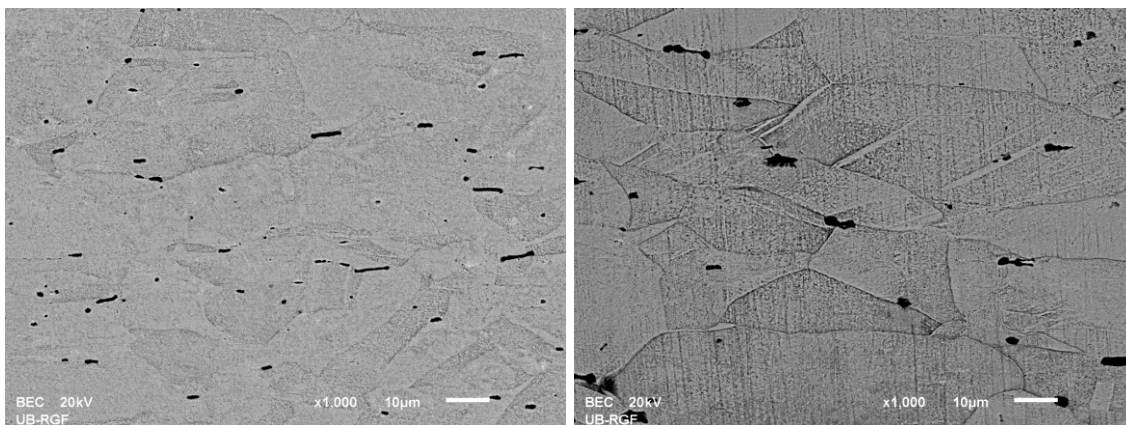
pravcu, ali bez jasno definisanih granica. Tokom valjanja, dislokacije se kreću po ravni klizanja, uzrokujući korake kao rezultat ukrštanja ravni klizanja sa kristalnom površinom [160]. Ovi koraci tzv. linije klizanja ili tragovi klizanja su prikazani na mikrofotografijama na slikama 7.15b i 7.16b. Duge i ravne linije klizanja su jasno uočljive u kristalnim zrnima, a njihovo postojanje pokazuje da plastično tečenje nije uniformno.



a)

b)

Slika 7.17 Optičke mikrofotografije livene Cu-Au legure posle kaljenja i završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 % (a) ravan normalna na pravac valjanja, 500x; (b) ravan paralelna sa pravcem valjanja, 500x;



a)

b)

Slika 7.18 SEM mikrofotografije livene Cu-Au legure posle kaljenja i završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 % (a) ravan normalna na pravac valjanja, 1000x; (b) ravan paralelna sa pravcem valjanja, 1000x;

Sa slika 7.17 i 7.18, koje pokazuju mikrostrukturu završno valjane livene Cu-Au

legure sa stepenom deformacije od 40 %, se zapaža deformisana struktura. Granice zrna se još uvek jasno uočavaju, dok su zrna izdužena u pravcu valjanja, a linije i trake klizanja se pojavljuju sporadično u pojedinim deformisanim zrnima. I Izumi je pokazao da se u krupnozrnim mesinzima, koji ojačavaju žarenjem, strukturne promene sa deformacijom sporo odvijaju [97].

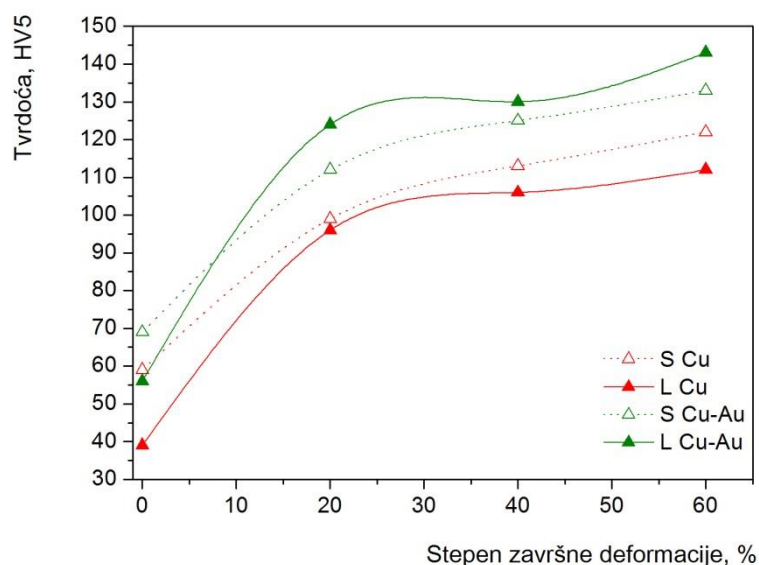
7.4.2 Rezultati ispitivanja promene tvrdoće tokom završnog valjanja

Opisane mikrostrukturne promene u toku završnog valjanja se ogledaju u poboljšanju mehaničkih svojstava sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura. Tvrdoća je jedan od najznačajnijih indikatora koji služi za procenu mehaničkih osobina materijala [161]. Vrednosti tvrdoće sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura nakon završnog valjanja sa stepenima deformacije od 0 %, 20 %, 40 % i 60 % su date u tabeli 7.10 i na slici 7.19.

Tabela 7.10 Vrednosti tvrdoće nakon završnog valjanja

Stepen završne deformacije, %	Tvrdoća, HV5			
	S Cu	L Cu	S Cu-Au	L Cu-Au
0	59	39	69	56
20	99	96	112	124
40	113	106	125	130
60	122	112	133	143

Uočava se da sa porastom stepena deformacije rastu i vrednosti tvrdoće, pri čemu je brzina deformacionog ojačavanja najveća na početku procesa deformisanja. Pri stepenima deformacije većim od 20 % porast tvrdoće sa porastom stepena deformacije postaje sve manji. Svi ispitivani uzorci ostvaruju najveći porast tvrdoće posle deformisanja sa najvećim stepenom deformacije. Sinterovani bakar ostvaruje maksimalan porast tvrdoće sa 59 HV5 na 122 HV5, dok to povećanje kod livenog bakra iznosi od 39 HV5 na 112 HV5. Kod sinterovane Cu-Au legure tvrdoća raste sa 69 HV5 na 133 HV5, a kod livene Cu-Au legure sa 56 HV5 na 143 HV5 posle završnog valjanja stepenom deformacije od 60 %.



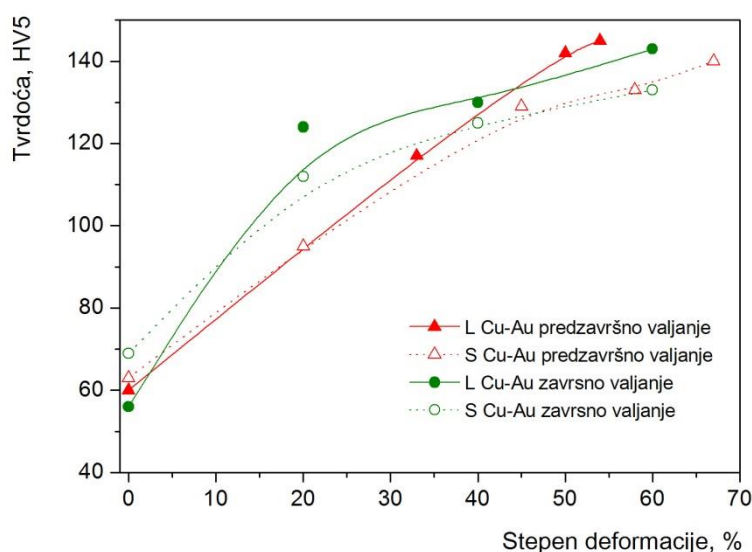
Slika 7.19 Vrednosti tvrdoće nakon završnog valjanja

Početna struktura zakaljenih sinterovanih uzoraka je sitnozrnija u odnosu na krupnozrnu strukturu zakaljenih livenih uzoraka (slike 7.11 i 7.12). Međutim, brzina deformacionog ojačavanja površinski centriranih kubnih metala jako malo zavisi od veličine zrna. Klizna ili slobodna putanja dislokacija u ovim metalima zavisi od veličine zrna samo dok višestruko klizanje ne zahvati celu zapreminu zrna (a to je do 1 % plastične deformacije), odnosno dok se ne stvori dovoljan broj dislokacija u primarnim i sekundarnim ravnima.

Sa druge strane, u čvrstim rastvorima u kojima je proces poprečnog klizanja otežan (mala energija greške u redosledu), najveći broj dislokacija nalazi se u primarnim ravnima sve do 10 % deformacije, bez obzira što na raspolaganju stoji dovoljan broj nezavisnih sistema klizanja. Klizna ili slobodna putanja dislokacija približno je jednaka prečniku zrna, tako da deformaciono ojačavanje zavisi od reakcije dislokacija sa granicama zrna. Brzina deformacionog ojačavanja veća je u materijalu koji ima manju veličinu zrna, sve dok se pri većim stepenima deformacije ne stvore uslovi za kretanje dislokacija mehanizmom poprečnog klizanja, čime klizna putanja dislokacija postaje manja od prečnika zrna, tako da veličina zrna više ne utiče na naprezanje za dalju deformaciju [42,143].

Opisana veza brzine deformacionog ojačavanja od veličine zrna se zapaža kod krupnozrne livene Cu-Au legure, kod koje nakon valjanja sa većim stepenima deformacije dolazi do postizanja većih vrednosti tvrdoće u odnosu na sitnozrniju sinterovanu Cu-Au leguru.

Uporedni prikaz deformacionog ponašanja sinterovanih i livenih Cu-Au legura tokom predzavršnog i završnog valjanja je dat na slici 7.20.



Slika 7.20 Vrednosti tvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura nakon predzavršnog i završnog valjanja

Može se uočiti da kaljena sinterovana Cu-Au legura ima veću vrednost tvrdoće od sinterovane Cu-Au legure, jer se mehaničke osobine poboljšavaju sa povećanjem gustine uzoraka i sa povećanjem koncentracije tačkastih grešaka u rešetki [162]. Visoka koncentracija termalnih vakancija se zadržava kaljenjem sa visokih temperatura, izazivajući porast tvrdoće kaljene sinterovane Cu-Au legure u odnosu na sinterovanu Cu-Au leguru [163].

Zapaža se da je vrednost tvrdoće zakaljane livene Cu-Au legure slična vrednosti tvrdoće homogenizovane Cu-Au legure. Pri valjanju manjim stepenima deformacije vrednosti tvrdoće kaljene livene Cu-Au legure brže rastu u odnosu na vrednosti tvrdoće homogenizovane Cu-Au legure. Ovo se dešava usled sitnozrnije strukture kaljene livene

Cu-Au legure (slika 7.11d i 7.12d) u odnosu na homogenizovanu Cu-Au leguru (slika 7.2d i 7.3d). Veći broj granica zrna u sitnozrnijem materijalu predstavlja veći broj prepreka kretanju dislokacija, koje ne mogu da pređu iz jednog u drugo zrno usled razlike u orijentaciji zrna, a samim tim i razlike u orijentaciji ravni i pravca klizanja. Granice dvojnika, koje se zapažaju u strukturi zakaljene livene Cu-Au legure, utiču na kretanje dislokacija slično kao i granice zrna, jer se orijentacija rešetke s jedne i druge granice dvojnika razlikuje [42]. Pri većim stepenima deformacije brzina deformacionog ojačavanja je praktično nezavisna od veličine zrna [43].

7.4.3 Rezultati ispitivanja promene mikrotvrdoće tokom završnog valjanja

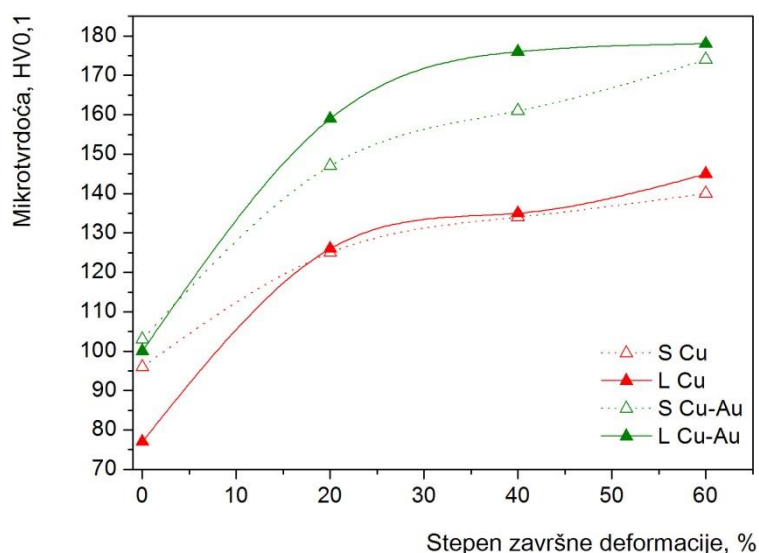
Vrednosti mikrotvrdoće sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura nakon završnog valjanja sa stepenima deformacije 0 %, 20 %, 40 % i 60 % su date u tabeli 7.11 i na slici 7.21.

Tabela 7.11 Vrednosti mikrotvrdoće nakon završnog valjanja

Stepen završne deformacije, %	Mikrotvrdoća, HV _{0,1}			
	S Cu	L Cu	S Cu-Au	L Cu-Au
0	96	77	103	100
20	125	126	147	159
40	134	135	161	176
60	140	145	174	178

Sa povećanjem stepena završne deformacije, vrednosti mikrotvrdoće za sve ispitivane uzorke kontinuirano rastu. Izgled krivih koje pokazuju zavisnost mikrotvrdoće od stepena završne deformacije je skoro isti izgledu krivih koje pokazuju zavisnost tvrdoće od stepena završne deformacije (slika 7.19), tako da sva opisana razmatranja vezana za ponašanje tvrdoće važe i za mikrotvrdoću. Vrednost mikrotvrdoće sinterovanog bakra posle kaljenja iznosi 96 HV_{0,1} i u toku završnog valjanja ostvaruje maksimalni porast od 140 HV_{0,1}. Posle kaljenja mikrotvrdoća livenog bakra iznosi 77 HV_{0,1} i u toku završnog valjanja raste na 145 HV_{0,1} posle deformisanja stepenom deformacije od 60 %. Sinterovana Cu-Au legura posle kaljenja

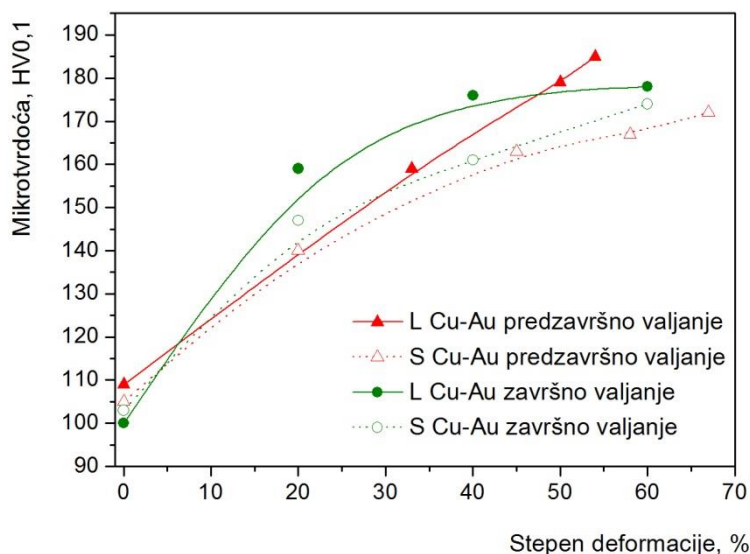
ima vrednost mikrotvrdoće od 103 HV_{0,1} koja tokom završnog valjanja raste na 174 HV_{0,1}. Mikrotvrdoća livene Cu-Au legure posle kaljenja iznosi 100 HV_{0,1} i raste na 178 HV_{0,1} posle završnog valjanja sa 60 %.



Slika 7.21 Vrednosti mikrotvrdoće nakon završnog valjanja

Na slici 7.22 je dat uporedni prikaz promene vrednosti mikrotvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura tokom predzavršnog i završnog valjanja.

Ukoliko se uporede vrednosti mikrotvrdoće sinterovane Cu-Au legure tokom predzavršnog i završnog valjanja, zapaža se da završno valjani uzorci pokazuju veću vrednost mikrotvrdoće od predzavršno valjanih uzoraka pri svim stepenima deformacije. Tokom valjanja sa manjim stepenima deformacije, vrednosti mikrotvrdoće kaljene sinterovane Cu-Au legure rastu nešto brže nego vrednosti mikrotvrdoće sinterovane Cu-Au legure, jer kaljena mikrostruktura poseduje više tačkastih defekata u odnosu na mikrostrukturu sinterovanih uzoraka. Brojniji tačkasti defekti i formiranje klastera od vakancija [43] u kaljenoj sinterovanoj Cu-Au leguri stvaraju više poteškoća u kretanju dislokacija, izazivajući brže deformaciono ojačavanje na početku procesa valjanja.



Slika 7.22 Vrednosti mikrotvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura nakon predzavršnog i završnog valjanja

Zapaža se da kaljenje livene Cu-Au legure uslovljava malu promenu vrednosti mikrotvrdoće u odnosu na homogenizovano stanje. Pri malim stepenima deformacije zapaža se intenzivniji porast vrednosti mikrotvrdoće zakaljene livene legure u odnosu na homogenizovanu livenu leguru, dok je pri stepenima deformacije većim od 40 % uočljiv samo blag porast vrednosti mikrotvrdoće za kaljenu livenu Cu-Au leguru.

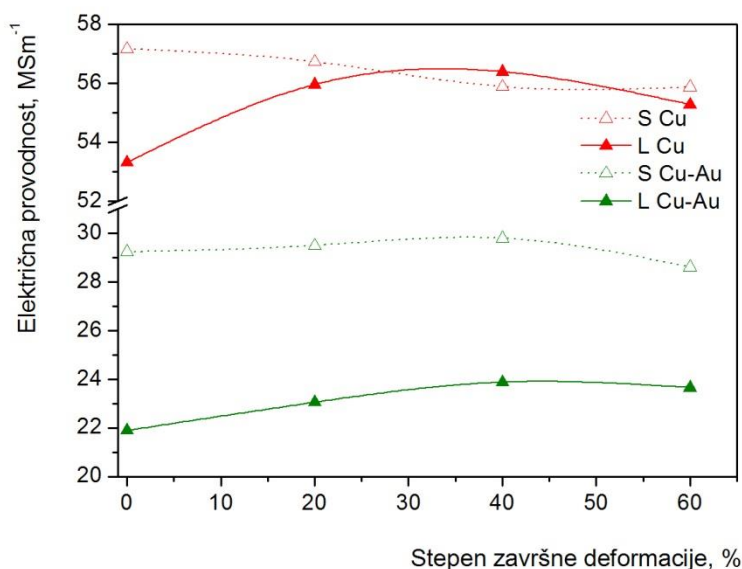
7.4.4 Rezultati ispitivanja promene električne provodnosti tokom završnog valjanja

Vrednosti električne provodnosti sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura nakon završnog valjanja sa stepenima deformacije 0 %, 20 %, 40 % i 60 % su date u tabeli 7.12 i na slici 7.23. U tabeli 7.12 su takođe date i vrednosti gustine sinterovanih i livenih Cu-Au legura u zavisnosti od stepena završnog valjanja.

Uočava se da skoro svi zakaljeni uzorci pokazuju porast električne provodnosti sa porastom stepena završne deformacije do 40 %, nakon čega sledi blagi pad. Jedino vrednosti električne provodnosti zakaljenog sinterovanog bakra kontinuirano padaju sa porastom stepena deformacije.

Tabela 7.12 Vrednosti električne provodnosti i gustine nakon završnog valjanja

Stepen završne deformacije, %	Električna provodnost, MSm^{-1}				Gustina, gcm^{-3}	
	S Cu	L Cu	S Cu-Au	L Cu-Au	S Cu-Au	L Cu-Au
0	57,16	53,32	29,24	21,9	8,91	8,69
20	56,73	55,96	29,5	23,06	8,93	8,7
40	55,88	56,39	29,8	23,88	8,95	8,93
60	55,87	55,28	28,61	23,66	9,05	8,98



Slika 7.23 Vrednosti električne provodnosti nakon završnog valjanja

Električna provodnost sinterovanog bakra u toku završnog valjanja opada sa $57,16 \text{ MSm}^{-1}$ na $55,87 \text{ MSm}^{-1}$. Električna provodnost livenog bakra je porasla sa $53,32 \text{ MSm}^{-1}$ na $56,39 \text{ MSm}^{-1}$ posle završnog valjanja sa 40 %, dok je dalji porast stepena završne deformacije od 60 % oborio električnu provodnost livenog bakra na $55,28 \text{ MSm}^{-1}$.

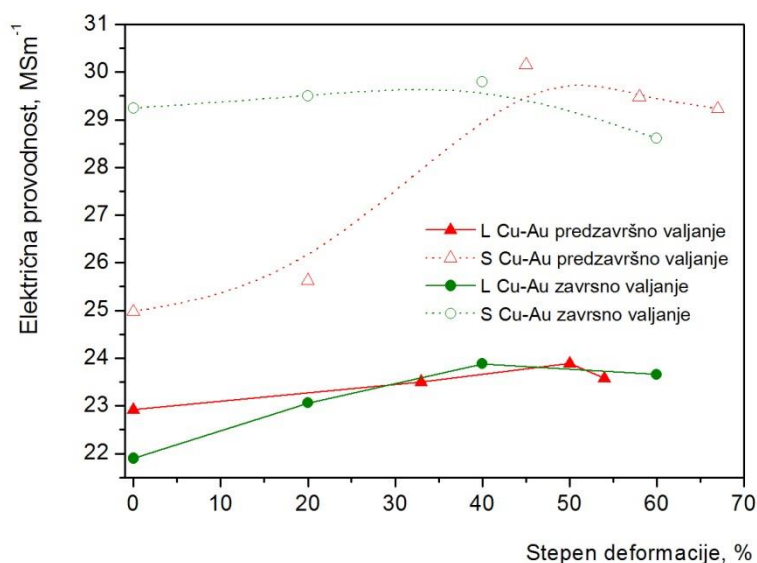
Sinterovana Cu-Au legura ostvaruje blagi porast električne provodnosti sa $29,24 \text{ MSm}^{-1}$ na $29,8 \text{ MSm}^{-1}$ posle deformisanja stepenom završne deformacije od 40 %, nakon čega vrednost električne provodnosti opada na $28,61 \text{ MSm}^{-1}$ posle završnog valjanja sa 60 %. Električna provodnost livene Cu-Au legure raste sa $21,9 \text{ MSm}^{-1}$ na $23,88 \text{ MSm}^{-1}$ posle završnog valjanja stepenom deformacije od 40 %, dok nakon porasta

stepena deformacije od 60 % blago pada na $23,66 \text{ MSm}^{-1}$.

Električna provodnost sinterovanog i livenog bakra kao i Cu-Au legura zavisi od dejstva dva suprotna efekta, koji se javljaju u toku samog procesa deformacije [18, 164]. Prvi efekat je porast električne provodnosti sa porastom stepena deformacije usled uklanjanja neravnotežnih vakancija unetih kaljenjem, kompaktiranja uzoraka usled smanjenja poroznosti i porasta gustine. Porast gustine sa porastom stepena završnog valjanja je i potvrđen (tabela 7.12), pri čemu su vrednosti gustine zakaljane sinterovane Cu-Au legure porasle sa $8,91 \text{ gcm}^{-3}$ na $9,05 \text{ gcm}^{-3}$, a zakaljane livene Cu-Au legure sa $8,69 \text{ gcm}^{-3}$ na $8,98 \text{ gcm}^{-3}$ nakon valjanja stepenom deformacije od 60 %. Drugi efekat je smanjenje električne provodnosti sa porastom stepena deformacije, a izazvan je elektronskim rasejanjem, usled krivljenja rešetke i unošenja defekata deformacijom u strukturu materijala [143, 165]. Uticaj defekata na električnu provodnost zavisi od njihove vrste (vakancije, dislokacije, površinski defekti i dr.) [166]. Višak vakancija izazvan kretanjem dislokacija tokom procesa valjanja se naglo smanjuje tokom stajanja, i posle jednog dana držanja na sobnoj temperaturi se potpuno poništava, što je i eksperimentalno pokazano [167]. Dislokacije unete hladnim valjanjem utiču na smanjenje električne provodnosti, koje zavisi od gustine dislokacija [168]. Površinski defekti uključujući granice zrna i dvojnike deluju kao prepreke pri kretanju elektrona, pa i električna provodnost opada sa usitnjavanjem mikrostrukture [169].

Ponašanje električne provodnosti je uslovljeno preovladavanjem jednog od opisanih efekata. U toku predzavršnog valjanja sinterovani bakar je pokazao najintenzivniji porast električne provodnosti usled najintenzivnijeg smanjenja poroznosti, tako da pri završnom hladnom valjanju njegova električna provodnost opada kao posledica intenzivnijeg unošenja defekata u strukturu i dominantnosti drugog efekta. Kod ostalih uzoraka sa porastom stepena završne deformacije njihova električna provodnost raste, kao posledica dominantnijeg smanjenja poroznosti, uklanjanja vakancija i porasta gustine pri hladnom valjanju, tako da je kod njih prvi efekat intenzivniji, ali sa napredovanjem deformacije drugi efekat postaje dominantniji dovodeći do smanjenja električne provodnosti.

Na slici 7.24 je dat uporedni prikaz promene vrednosti električne provodnosti sinterovanih i livenih Cu-Au legura tokom predzavršnog i završnog valjanja.



Slika 7.24 Vrednosti električne provodnosti sinterovanih i livenih Cu-Au legura nakon predzavršnog i završnog valjanja

U toku predzavršnog valjanja ostvaren je veliki porast električne provodnosti sinterovane Cu-Au legure na račun pada poroznosti usled zaptivanja pora. Tokom završnog valjanja niskim stepenima deformacije, efekat smanjenja poroznosti i uklanjanja vakancija unetih kaljenjem izaziva blag porast električne provodnosti kaljene sinterovane Cu-Au legure. Međutim, sa daljim povećanjem stepena valjanja, efekti stalnog rasta broja dislokacija i deformacije rešetke postaju dominantni izazivajući smanjenje električne provodnosti kaljene sinterovane Cu-Au legure [153, 154].

Upoređenjem vrednosti električne provodnosti livene Cu-Au legure u toku predzavršnog i završnog valjanja zapaža se da je kaljenje predzavršno valjanih uzoraka uticalo na smanjenje električne provodnosti u većoj meri nego što je uticalo na promenu mehaničkih osobina [43]. Neravnotežna koncentracija vakancija dobijena kaljenjem uslovljava naprezanja i krivljenje rešetke, što utiče na rasipanje elektronskih talasa i smanjenje električne provodnosti. Porast električne provodnosti kaljene livene legure sa porastom stepena završnog valjanja može se objasniti većom unetom toplotom pri većim stepenima deformacije, usled većeg unutrašnjeg trenja između atoma i većeg trenja između površine uzoraka i valjaka, što uzrokuje parcijalan oporavak i gubljenje vakancija. Slične rezultate su dobili Raygan i saradnici pri proučavanju legura na bazi

bakra [170].

7.5 Uticaj žarenja na promene osobina hladno deformisanog sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura

Nakon završnog valjanja stepenima deformacije od 0 %, 20 %, 40 % i 60 % sinterovani i liveni uzorci bakra i Cu-Au legura su podvrgnuti izohronom i izotermalnom žarenju u cilju praćenja promena osobina i proučavanja efekta ojačavanja žarenjem u Cu-Au legurama. Izohrono žarenje je izvedeno na temperaturama iz intervala 60°C do 700°C sa porastom temperature za po 20°C do 350°C, nakon čega se porast temperature ostvaruje u skokovima od po 50°C, do krajnje temperature od 700°C.

Izotermalno žarenje je izvršeno za uzorke deformisane najvećim stepenom deformacije od 60 % na temperaturi žarenja od 250°C, u vremenskom intervalu od 1 minut do 100 sati. Tokom izohronog i izotermalnog žarenja merene su vrednosti tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodnosti, i posmatrane su mikrostrukturne promene primenom LOM i SEM mikroskopije.

7.5.1 Uticaj izohronog žarenja na promene osobina hladno deformisanog sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura

7.5.1.1 Rezultati ispitivanja promene tvrdoće tokom izohronog žarenja

Radi bolje preglednosti i upoređenja osobina, rezultati merenja promene tvrdoće tokom izohronog žarenja su predstavljeni u vidu:

- Uporednog prikaza promene tvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja;
- Uporednog prikaza promene tvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja;
- Uporednog prikaza promene tvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku izohronog žarenja;
- Uporednog prikaza promene tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au

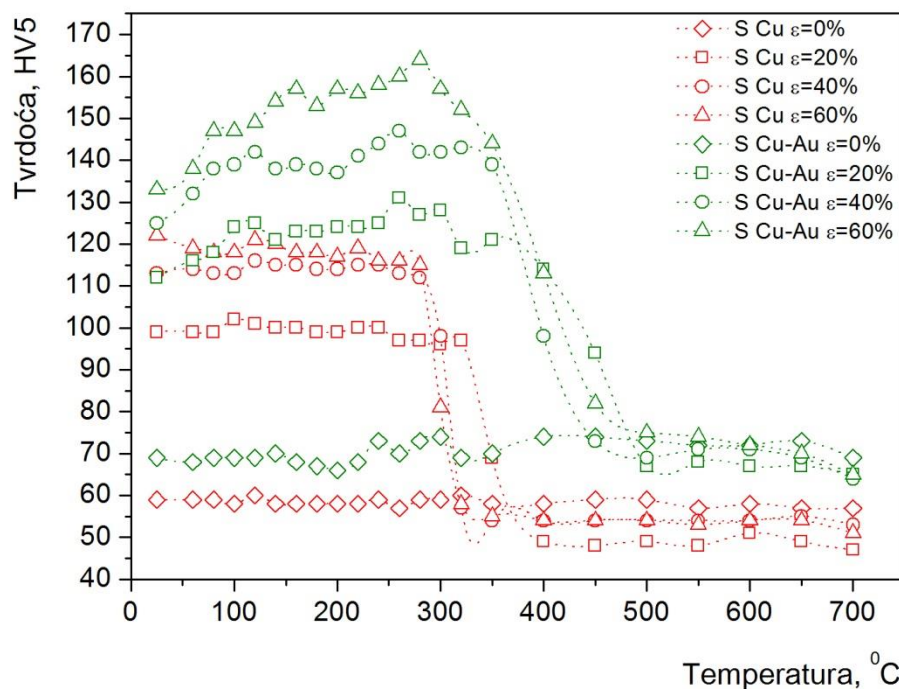
legura deformisanih istim stepenima završne deformacije u toku izohronog žarenja.

7.5.1.1.1 *Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja*

Rezultati merenja tvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure tokom izohronog žarenja su dati u tabeli 7.13 i na slici 7.25.

Tabela 7.13 Vrednosti tvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure u zavisnosti od temperature izohronog žarenja

Temperatura žarenja, °C	Tvrdoća S Cu, HV5				Tvrdoća S Cu-Au, HV5			
	$\varepsilon=0\%$	$\varepsilon=20\%$	$\varepsilon=40\%$	$\varepsilon=60\%$	$\varepsilon=0\%$	$\varepsilon=20\%$	$\varepsilon=40\%$	$\varepsilon=60\%$
25	59	99	113	122	69	112	125	133
60	59	99	114	119	68	116	132	138
80	59	99	113	118	69	118	138	147
100	58	102	113	118	69	124	139	147
120	60	101	116	121	69	125	142	149
140	58	100	115	120	70	121	138	154
160	58	100	115	118	68	123	139	157
180	58	99	114	118	67	123	138	153
200	58	99	114	117	66	124	137	157
220	58	100	115	119	68	124	141	156
240	59	100	115	116	73	125	144	158
260	57	97	113	116	70	131	147	160
280	59	97	112	115	73	127	142	164
300	59	96	98	81	74	128	142	157
320	60	97	57	58	69	119	143	152
350	58	69	54	55	70	121	139	144
400	58	49	54	54	74	114	98	113
450	59	48	54	54	74	94	73	82
500	59	49	54	54	73	67	69	75
550	57	48	54	53	72	68	71	74
600	58	51	54	54	72	67	71	72
650	57	49	55	54	73	67	69	70
700	57	47	53	51	69	65	64	65



Slika 7.25 Zavisnost tvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure od temperature izohronog žarenja

U slučaju zakaljenog sinterovanog bakra se zapaža da se u toku žarenja ne odvijaju promene u tvrdoći. Tvrdoća hladno deformisanih sinterovanih uzoraka bakra neznatno se menja do oko 280°C-320°C, u zavisnosti od stepena deformacije, nakon čega dolazi do naglog pada vrednosti tvrdoće kao posledica rekristalizacije. Sinterovani bakar deformisan najvećim stepenom deformacije od 60 % najbrže rekristališe. Uzorci sinterovanog bakra deformisani sa 40 % i 60 % ostvaruju nagli pad tvrdoće na temperaturi od oko 280°C. Sinterovani bakar deformisan najmanjim stepenom deformacije od 20 %, tek na temperaturi višoj od oko 320°C započinje proces rekristalizacije, koji se završava na oko 400°C.

Kada se završno valjana sinterovana Cu-Au legura žari na nekoj temperaturi iz temperaturnog intervala 60°C-350°C, vrednosti tvrdoće rastu kao rezultat pojave efekta ojačavanja žarenjem. Povećanje tvrdoće se odvija preko dva stadijuma, koji odgovaraju primarnom i sekundarnom ojačavanju [94]. Tokom žarenja na temperaturama nižim od 200°C, primetno je primarno ojačavanje. Nakon primarnog ojačavanja, tvrdoća lagano

opada, a zatim se javlja sekundarno ojačavanje u intervalu od 200°C do 350°C. Maksimalno povećanje tvrdoće se postiže u sekundarnom stadijumu ojačavanja, nakon žarenja na 260°C.

Literaturnim pregledom nije pronađeno da je efekat ojačavanja žarenjem proučavan na sinterovanim bakarnim legurama, sem radova Nestorović i saradnika [18, 27-29]. Takođe, ni sam mehanizam ojačavanja žarenjem u bakarnim legurama još uvek nije dovoljno proučen, ali se na osnovu pregleda dostupne literature mogu navesti dve najprihvatljivije teorije za njegovo objašnjenje: sređivanje kratkog dometa i segregacija rastvorenih atoma na greškama u rešetki, prvenstveno na dislokacijama. Tomokiyo i saradnici su ispitivali sistem Cu-Al sa različitim udelom legirajućeg elementa i na osnovu komplikovanih difraktograma su zaključili da duple difrakcije mogu biti opisane sređivanjem kratkog dometa, nagomilanim greškama i dvojnicima [5]. Miura i Tajima navode, pak, da je uzrok poboljšanja osobina segregacija rastvorenih atoma koja u toku žarenja postaje aktivirana zbog velikog broja vakancija i velikog krivljenja rešetke, usled nagomilavanja dislokacija koje imaju pretežno ivičnu orijentaciju [48]. Međutim, najverovatnije je udruživanje oba opisana mehanizma. Tako Bader i saradnici [9] navode da se u prvom stadijumu ojačavanja promena osobina javlja kao posledica migracije vakancija, obrazovanja njihovih klastera i poništavanja vakancija na dislokacijama. Takođe i usled migracije deformacijom uzrokovanih intersticijala, njihovog okupljanja na dislokacijama i oko rastvorenih atoma, i poništavanja intersticijala na dislokacijama i usled rekombinacije sa vakancijama. Svi ovi kratko dometni difuzioni procesi uslovljavaju porast sređivanja kratkog dometa, ali se ne završavaju u prvom stadijumu već nastavljaju da se dešavaju i u drugom stadijumu ojačavanja. U drugom stadijumu ojačavanja, ipak najveći uticaj na promenu osobina ima segregacija rastvorenih atoma na greškama u rešetki, prvenstveno na dislokacijama.

Vrednost tvrdoće završno valjane sinterovane legure deformisane sa 20 % je iznosila 112 HV5, a nakon žarenja u prvom stadijumu ojačavanja je porasla na 125HV5. Maksimalna vrednost tvrdoće od 131 HV5 je postignuta u drugom stadijumu ojačavanja posle žarenja na 260°C.

Vrednost tvrdoće završno valjane sinterovane Cu-Au legure deformisane sa 40% je iznosila 125 HV5, i ojačavanjem u prvom stadijumu je porasla na 142 HV5. Nakon

malog pada vrednosti tvrdoće, ona ponovo raste tokom druge faze ojačavanja kada dostiže maksimum od 147 HV5 nakon žarenja na 260°C.

Sinterovana Cu-Au legura deformisana stepenom deformacije od 60 % ostvaruje porast tvrdoće sa 133 HV5 na 157 HV5 tokom primarnog ojačavanja. Sekundarno ojačavanje je intenzivnije, a maksimalna vrednost tvrdoće se postiže posle žarenja na 280°C i iznosi 164 HV5.

Sinterovana Cu-Au legura završno valjana sa stepenima deformacije od 20 %, 40 % i 60 % posle žarenja na temperaturama 260°C-280°C postiže apsolutni porast tvrdoće od 19 HV5, 22 HV5 i 31 HV5 redom, što odgovara relativnom povećanju tvrdoće od 17 %, 17,6 % i 23,3 %, respektivno. Ovi rezultati potvrđuju da intenzitet efekta ojačavanja žarenjem raste sa porastom stepena prethodnog valjanja, kao što i brojni literaturni podaci potvrđuju [5, 8, 9, 18, 28, 105].

Vrednost tvrdoće sinterovane Cu-Au legure u kaljenom i nedeformisanom stanju je iznosila 69 HV5 i blago je porasla do 73 HV5 nakon žarenja u temperaturnom opsegu 250°C-300°C. Slični rezultati su dobijeni od strane Viteka i Warlimonta [8] i Tomokiyo-a i saradnika [5].

7.5.1.1.2 Uporedni prikaz promene tvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja

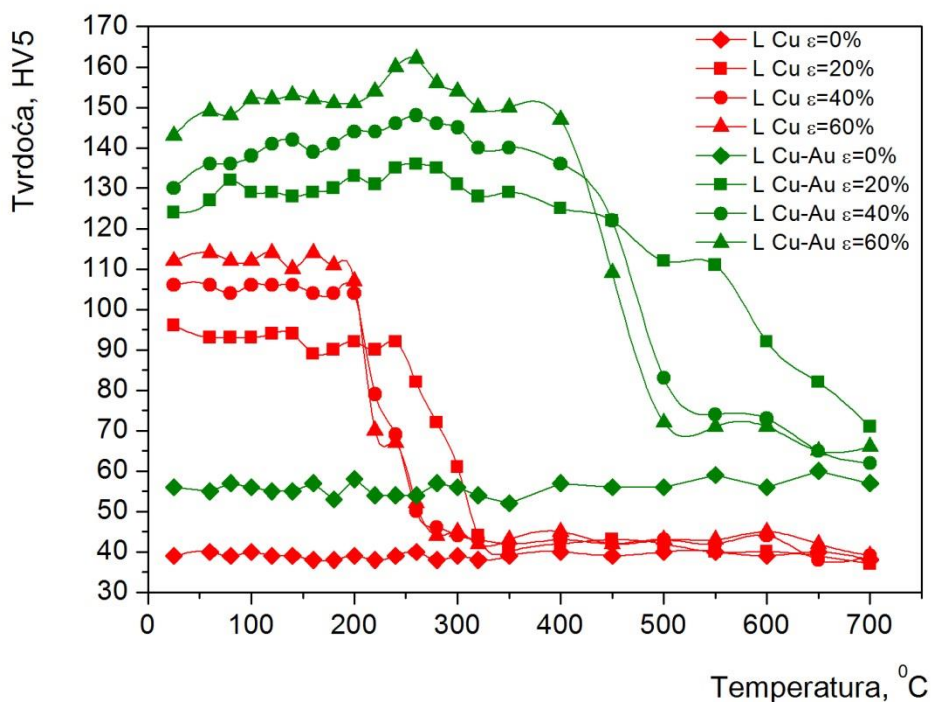
Rezultati merenja tvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure tokom izohronog žarenja su dati u tabeli 7.14 i na slici 7.26.

Zapaža se da zakaljeni liveni bakar u toku žarenja ne pokazuje promenu u vrednosti tvrdoće, koja se kreće od 38 HV5 do 40 HV5. Nasuprot tome, hladno deformisani liveni uzorci bakra pokazuju blagi pad tvrdoće pri niskim temperaturama žarenja, da bi na temperaturama nešto višim od 200°C došlo do značajnog pada tvrdoće kao posledica rekristalizacije. Temperatura rekristalizacije jako zavisi od stepena deformacije, koji utiče na količinu akumulirane energije i broj potencijalnih mesta za stvaranje klica, u kojima je gustina dislokacija velika i rešetka jako zakrivljena. Pri manjim stepenima deformacije manja je i akumulirana energija i uslovi za stvaranje klica su nepovoljniji [42, 143, 171, 172]. To dovodi do pojave da uzorci deformisani

većim stepenima deformacije rekristališu na nižim temperaturama. Liveni bakar deformisan najvećim stepenom deformacije od 60 % ostvaruje nagli pad tvrdoće već na temperaturi od oko 200°C, dok na temperaturi od oko 280°C tvrdoća ostvaruju vrednost koja se jako malo menja sa daljim nastavkom žarenja. Liveni bakar deformisan najmanjim stepenom deformacije od 20 % tek na temperaturi od oko 240°C započinje proces rekristalizacije, koji se završava na oko 320°C.

Tabela 7.14 Vrednosti tvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure u zavisnosti od temperature izohronog žarenja

Temperatura žarenja, °C	Tvrdoća L Cu, HV5				Tvrdoća L Cu-Au, HV5			
	$\varepsilon=0\%$	$\varepsilon=20\%$	$\varepsilon=40\%$	$\varepsilon=60\%$	$\varepsilon=0\%$	$\varepsilon=20\%$	$\varepsilon=40\%$	$\varepsilon=60\%$
25	39	96	106	112	56	124	130	143
60	40	93	106	114	55	127	136	149
80	39	93	104	112	57	132	136	148
100	40	93	106	112	56	129	138	152
120	39	94	106	114	55	129	141	152
140	39	94	106	110	55	128	142	153
160	38	89	104	114	57	129	139	152
180	38	90	104	111	53	130	141	151
200	39	92	104	107	58	133	144	151
220	38	90	79	70	54	131	144	154
240	39	92	69	67	54	135	146	160
260	40	82	50	52	54	136	147	162
280	38	72	46	44	57	135	146	156
300	39	61	44	45	56	131	145	154
320	38	44	43	42	54	128	140	150
350	39	40	42	43	52	129	140	150
400	40	42	43	45	57	125	136	147
450	39	43	42	42	56	122	122	109
500	40	42	43	43	56	112	83	72
550	40	40	42	43	59	111	74	71
600	39	40	44	45	56	92	73	71
650	40	39	38	42	60	82	65	65
700	38	37	39	39	57	71	62	66



Slika 7.26 Zavisnost tvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure od temperature izohronog žarenja

Liveni uzorci Cu-Au legure, prethodno hladno deformisani različitim stepenima deformacije, u toku žarenja na temperaturama iz intervala 60°C-400°C ostvaruju porast tvrdoće. Navedeni porast tvrdoće je posledica pojave efekta ojačavanja žarenjem, koji se javlja u nekim jednofaznim, hladno deformisanim, bakarnim legurama u kojima dolazi do izvesnog ojačavanja u toku niskotemperaturnog žarenja. U toku žarenja hladno deformisanih livenih Cu-Au legura tvrdoća raste preko dva stadijuma: I stadijum na temperaturama žarenja nižim od 150°C i II stadijum na temperaturama žarenja iz intervala 150°C-400°C.

Tvrdoća livene Cu-Au legure posle završnog valjanja sa stepenom deformacije od 20 % iznosi 124 HV5 i u prvom stadijumu ojačavanja raste do 132 HV5 posle žarenja na temperaturi od 80°C, nakon blagog pada ponovo raste i dostiže maksimum od 136 HV5 na temperaturi žarenja od oko 260°C. Livena Cu-Au legura završno valjana stepenom deformacije od 40 % u prvom stadijumu ojačavanja ostvaruje porast tvrdoće od 130 HV5 na 142 HV5, dok najveću vrednost tvrdoće od 147 HV5 ostvaruje u

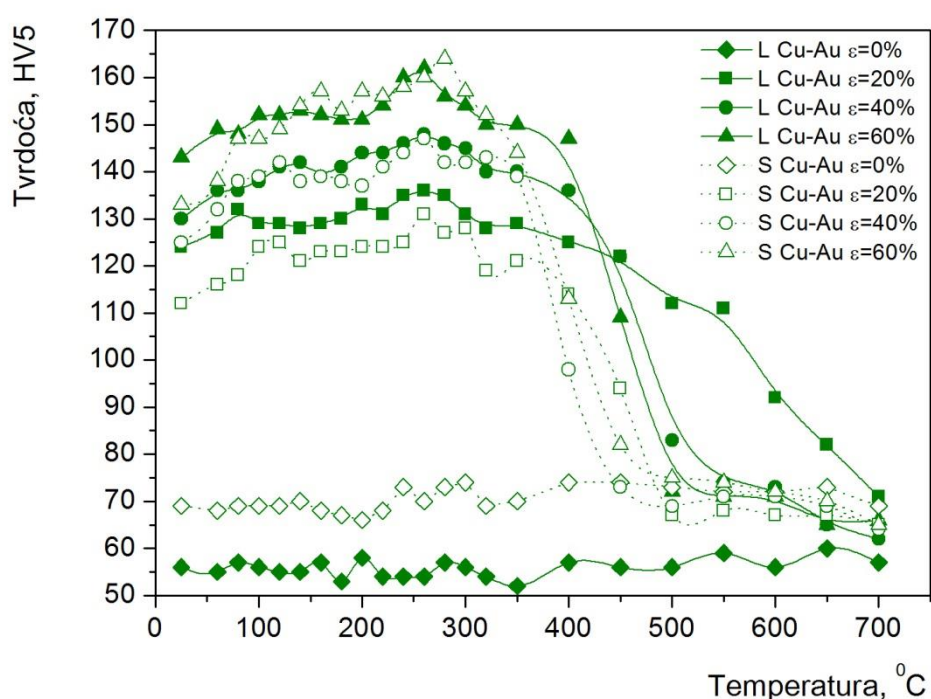
drugom stadijumu ojačavanja na temperaturi žarenja od oko 260°C. Livena Cu-Au legura koji je deformisana najvećim stepenom deformacije od 60 % poseduje vrednost tvrdoće od 143 HV5. U toku žarenja u prvom ojačavajućem stadijumu njena tvrdoća raste na 153 HV5 posle žarenja na 140°C, dok maksimalnu vrednost tvrdoće od 162HV5 ostvaruje nakon žarenja na 260°C.

U cilju praćenja uticaja hladne plastične deformacije na intenzitet efekta ojačavanja žarenjem date su i promene tvrdoće u toku žarenja nedeformisanog uzorka livene Cu-Au legure tj. samo zakaljene legure. Zapaža se da se vrednost tvrdoće zakaljenog livenog uzorka Cu-Au legure ne menja značajno sa porastom temperature žarenja. Tomokiyo i saradnici [5] navode da se efekat ojačavanja žarenjem ne može registrovati kod kaljenih uzoraka jer je koncentracija grešaka, koje predstavljaju potencijalne klice nukleacije sređivanja kratkog dometa, manja u odnosu na deformisane uzorke. Apsolutni porast tvrdoće za uzorke završno valjane stepenom deformacije od 20 %, 40 % i 60 % u toku žarenja na 260°C iznosi redom 12 HV5, 17 HV5 i 19 HV5, odnosno, ostvaruje se relativni porast tvrdoće od 9,7 %, 13,1 % i 13,3 % redom. Dati podaci idu u prilog i literaturnim podacima da sa porastom stepena deformacije raste i intenzitet efekta ojačavanja žarenjem [48]. Međutim, Yamagata i saradnici su pokazali da poboljšanje mehaničkih osobina, izazvano efektom ojačavanja žarenjem, sa porastom stepena deformacije nije kontinualno, već da pri izvesnim stepenima deformacije postoje i izvesni prekidi [102].

Sa slike 7.26 se zapaža da udruženo dejstvo legiranja bakra sa zlatom i efekta ojačavanja žarenjem u hladno deformisanim livenim Cu-Au legurama pomera temperaturu rekristalizacije do 400°C-450°C. Zapaža se da tvrdoća uzoraka završno valjanih stepenom deformacije od 60 % i 40 % naglo opada na temperaturama žarenja između 400°C i 500°C, a sa produžetkom žarenja nastavlja se blagi pad. Kod uzorka završno valjanog stepenom deformacije od 20 % temperaturni interval pojave rekristalizacije je širi. Sa porastom stepena deformacije, temperatura rekristalizacije livene Cu-Au legure se pomera ka nižim temperaturama kao posledica veće nagomilane energije, koja uslovljava manju kritičnu veličinu nukleusa i smanjenje aktivacione energije rekristalizacije, tj. nukleacija i rast rekristalisalih zrna postaju lakši [173-175].

7.5.1.1.3 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku izohronog žarenja

U cilju upoređenja intenziteta efekta ojačavanja žarenjem kod sinterovanih i livenih Cu-Au legura u zavisnosti od početne različite mikrostrukture, dobijene putem dva različita postupka (sinterovanjem, odnosno klasičnim postupkom topljenja i livenja), na slici 7.27 je dat uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku izohronog žarenja.



Slika 7.27 Zavisnost tvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura od temperature izohronog žarenja

Sa slike 7.27 se zapaža se da svi deformisani uzorci Cu-Au legura, bilo da su prethodno dobijeni sinterovanjem bilo livenjem, u toku niskotemperaturnog žarenja pokazuju porast tvrdoće, odnosno pokazuju pojavu ojačavanja žarenjem.

Livena Cu-Au legura deformisana najvećim stepenom deformacije od 60 % ostvaruje vrednost tvrdoće od 143 HV5, dok vrednost tvrdoće sinterovane Cu-Au legure posle završnog valjanja sa 60 % iznosi 133 HV5. Najveći porast tvrdoće, u odnosu na

hladno deformisano stanje je ostvaren žarenjem hladno deformisanih uzoraka na temperaturi od 260°C za livenu, odnosno na 280°C za sinterovanu leguru, i iznosio je oko 19 HV5 za livenu Cu-Au leguru, odnosno oko 31 HV5 za sinterovanu Cu-Au leguru, što odgovara relativnom porastu tvrdoće od 13,3 % i 23,3 %, redom za livenu i sinterovanu Cu-Au leguru. Maksimalno postignute vrednosti tvrdoće uzoraka završno valjanih sa 60 % posle žarenja su iznosile oko 162 HV5 za livenu Cu-Au leguru, odnosno 164 HV5 za sinterovanu Cu-Au leguru. Uočeno je da su, tokom žarenja hladno deformisanih uzoraka valjanih sa 60 %, vrednosti tvrdoće sinterovane i livene Cu-Au leguru slične i da postoje izvesna preklapanja. Međutim, kako hladno deformisani sinterovani uzorak ima manju početnu vrednost tvrdoće u odnosu na hladno deformisani liveni uzorak, porast tvrdoće na račun efekta ojačavanja žarenjem je intenzivniji kod sinterovane hladno deformisane Cu-Au legure.

Livena Cu-Au legura koja je deformisana stepenom deformacije od 40 %, ima vrednost tvrdoće od oko 130 HV5, odnosno oko 125 HV u slučaju hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure. Nakon žarenja obe legure na temperaturi od 260 °C javlja se najveći porast tvrdoće, i to od oko 17 HV5 za hladno deformisanu livenu Cu-Au leguru, odnosno od oko 22 HV5 za hladno deformisanu sinterovanu Cu-Au leguru, što odgovara relativnom porastu tvrdoće od 13,1 % i 17,6 %, redom za livenu i sinterovanu hladno deformisanu Cu-Au leguru. Maksimalna vrednost tvrdoće nakon žarenja hladno deformisanih ($\varepsilon=40\%$) i sinterovanih i livenih uzoraka Cu-Au legure je iznosila oko 147HV5.

Livena Cu-Au legura završno deformisana sa 20 % pri svim temperaturama žarenja pokazuje veće vrednosti tvrdoće u odnosu na hladno deformisanu sinterovanu Cu-Au leguru. Livena Cu-Au legura deformisana sa 20 % ostvaruje maksimalan porast tvrdoće sa 124 HV5 na 136 HV5 posle žarenja na 260°C, što odgovara apsolutnom porastu tvrdoće od 12 HV5 i relativnom porastu tvrdoće od 9,7 %. Ipak sinterovana Cu-Au legura deformisana stepenom deformacije od 20 % tokom žarenja na 260°C ostvaruje intenzivniji porast tvrdoće sa 112 HV5 na 131 HV5, što odgovara apsolutnom porastu tvrdoće od 19 HV5 i relativnom porastu tvrdoće od 17 %.

Na osnovu navedenih podataka sledi da je efekat ojačavanja žarenjem, za iste stepene prethodne završne deformacije, intenzivniji za sinterovane uzorke Cu-Au legure

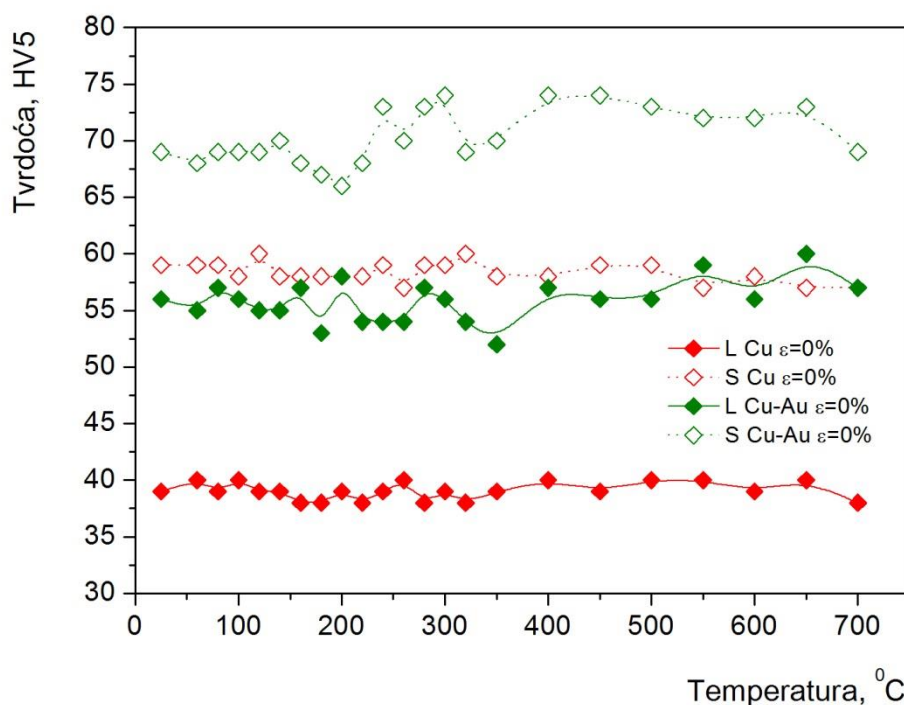
u odnosu na livene Cu-Au legure. Pri datom režimu termomehaničke obrade sintermetalurgija, kao postupak za dobijanja uzoraka, stvara podobniju, sitnozrniju mikrostrukturu (slike 7.15 i 7.16) sa većim brojem defekata, koja obezbeđuje povoljnije uslove za pojavu ojačavanja žarenjem u odnosu na mikrostrukturu dobijenu klasičnim postupkom livenja (slike 7.17 i 7.18). Veći broj granica zrna u sitnozrnijem materijalu ima veliku ulogu pri niskotemperaturnom ojačavanju žarenjem. Kao posledica obrazovanja velikog broja vakancija i velikog krivljenja rešetke, koje je izazvano gomilanjem dislokacija po granicama zrna, segregacija rastvorenih atoma postaje jako aktivirana. Suzukijeve nepokretne atmosfere se lako formiraju u blizini granica zrna, što uslovljava da prvenstveno ovi regioni budu ojačani niskotemperaturnim žarenjem [48]. U literaturi ne postoje podaci o upoređenju svojstava na račun efekta ojačavanja žarenjem livenih i sinterovanih legura, tako da su dobijeni rezultati originalnog karaktera.

Sa slike 7.27 se zapaža da iako sinterovani hladno deformisani uzorci Cu-Au legure pokazuju intenzivniji porast tvrdoće u toku žarenja u odnosu na livene hladno deformisane uzorke Cu-Au legure, pad tvrdoće hladno deformisanih sinterovanih Cu-Au legura se ostvaruje na temperaturama višim od 350°C. Hladno deformisani uzorci livene Cu-Au legure ostvaruju pad tvrdoće i početak rekristalizacije na nešto višim temperaturama tj. na temperaturi od oko 400°C. Početna sitnozrnija mikrostruktura sinterovane Cu-Au legure utiče na veću brzinu rekristalizacije, usled povećavanja brzine stvaranja klica. Brzina stvaranja klica se povećava iz dva razloga [143]. Prvi razlog je što početna sitnozrnija struktura povećava ukupnu površinu granice zrna. U slučaju kada se klice pretežno stvaraju u blizini granica zrna, onda je broj klica utoliko veći ukoliko je ukupna površina granica zrna veća. Drugo, sa smanjenjem prvobitne veličine zrna povećavaju se količina akumulirane energije i gustina dislokacija pri deformaciji, odnosno povećava se zakrivljenost rešetke i broj subzrna kritične veličine u unutrašnjosti zrna, zbog čega se povećava brzina stvaranja klica. Brzina rasta se, takođe, povećava (sa povećanjem akumulirane energije, povećava se pokretačka sila za rast zrna) ali u znatno manjoj meri od brzine stvaranja klica, zbog čega se dobijaju mala rekristalisana zrna. Konačno, povećanje brzine stvaranja klica i brzine rasta sa smanjenjem prvobitne veličine zrna prećeno je smanjenjem temperature rekristalizacije.

7.5.1.1.4 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih istim stepenima završne deformacije u toku izohronog žarenja

7.5.1.1.4.1 Uporedni prikaz promene tvrdoće kaljenog ($\epsilon=0\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u toku izohronog žarenja

Na slici 7.28 je data zavisnost tvrdoće zakaljenog sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura od temperature izohronog žarenja. Vrednosti tvrdoće zakaljenog sinterovanog i livenog bakra se skoro uopšte ne menjaju tokom žarenja. Vrednosti tvrdoće zakaljene livene Cu-Au legure pokazuju neznatna odstupanja od konstantnih vrednosti. Jedino vrednosti tvrdoće zakaljene sinterovane Cu-Au legure pokazuju blagi skok od nekoliko Vikersa u toku žarenja na temperaturama iz intervala 200°C-300°C.

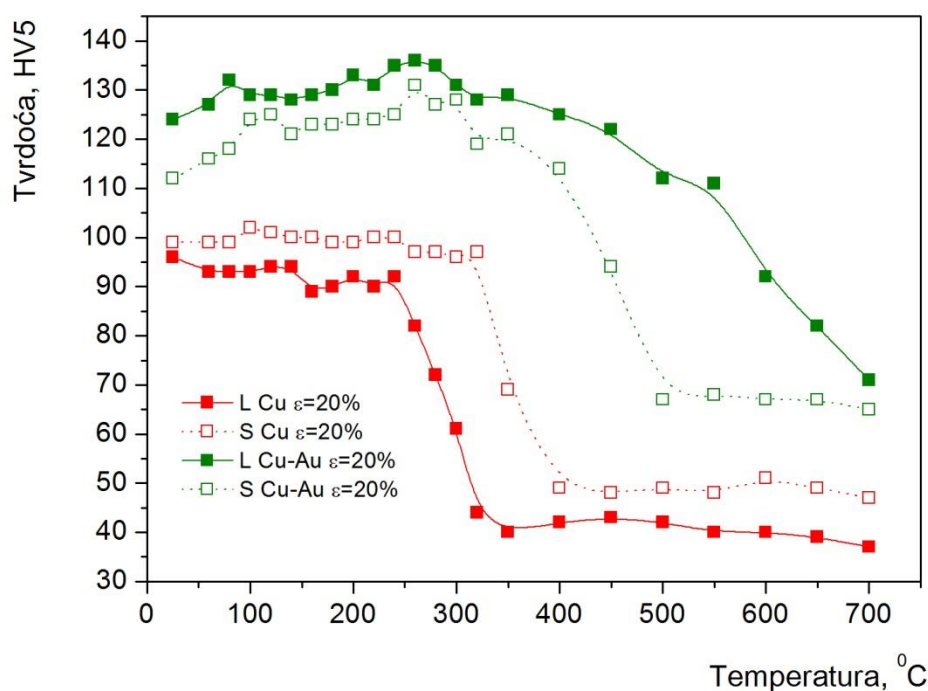


Slika 7.28 Zavisnost tvrdoće kaljenog ($\epsilon=0\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura od temperature izohronog žarenja

7.5.1.1.4.2 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\varepsilon=20\%$ u toku izohronog žarenja

Na slici 7.29 je data promena vrednosti tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa stepenom deformacije od 20 % tokom izohronog žarenja.

Zapaža se da za isti stepen prethodne deformacije od 20 % sinterovani bakar pokazuje veće vrednosti tvrdoće u odnosu na liveni bakar pri svim temperaturama žarenja. Hladno deformisani liveni bakar pokazuje početak rekristalizacije na temperaturi višoj od 240°C, dok je za hladno deformisani sinterovani bakar ta temperatura nešto viša, i iznosi oko 320°C.



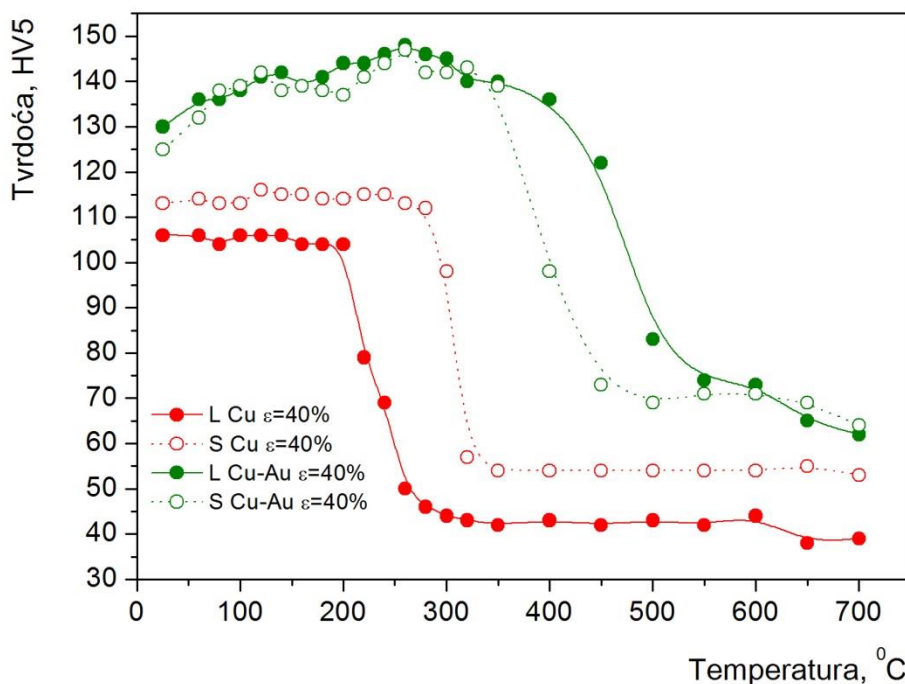
Slika 7.29 Zavisnost tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa $\varepsilon=20\%$ od temperature izohronog žarenja

U toku žarenja hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura zapaža se porast vrednosti tvrdoće na račun efekta ojačavanja žarenjem. Pri svim temperaturama žarenja hladno deformisana livena Cu-Au legura poseduje veće

vrednosti tvrdoće u odnosu na hladno deformisanu sinterovanu Cu-Au leguru. Ipak, hladno deformisana sinterovana legura je ostvarila veći porast tvrdoće tokom žarenja, čime su se vrednosti tvrdoće hladno deformisanih sinterovanih i livenih legura značajno približile u oblasti najintenzivnijeg porasta tvrdoće (260°C-300°C). Takođe je evidentna veća brzina rekristalizacije kod hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure u odnosu na hladno deformisanu livenu leguru.

7.5.1.1.4.3 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\varepsilon=40\%$ u toku izohronog žarenja

Na slici 7.30 je data promena vrednosti tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa stepenom deformacije od 40 % tokom izohronog žarenja.



Slika 7.30 Zavisnost tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa $\varepsilon=40\%$ od temperature izohronog žarenja

I sa slike 7.30 se zapaža da sinterovani bakar deformisan sa 40 % pri svim temperaturama žarenja pokazuje veće vrednosti tvrdoće u odnosu na liveni bakar, koji je

prethodno deformisan istim stepenom deformacije. Pad tvrdoće, kao rezultat početka procesa rekristalizacije, hladno deformisanog sinterovanog bakra se dešava na temperaturi nešto višoj od 280°C, dok je kod hladno deformisanog livenog bakra ta temperatura nešto niža i iznosi oko 200°C.

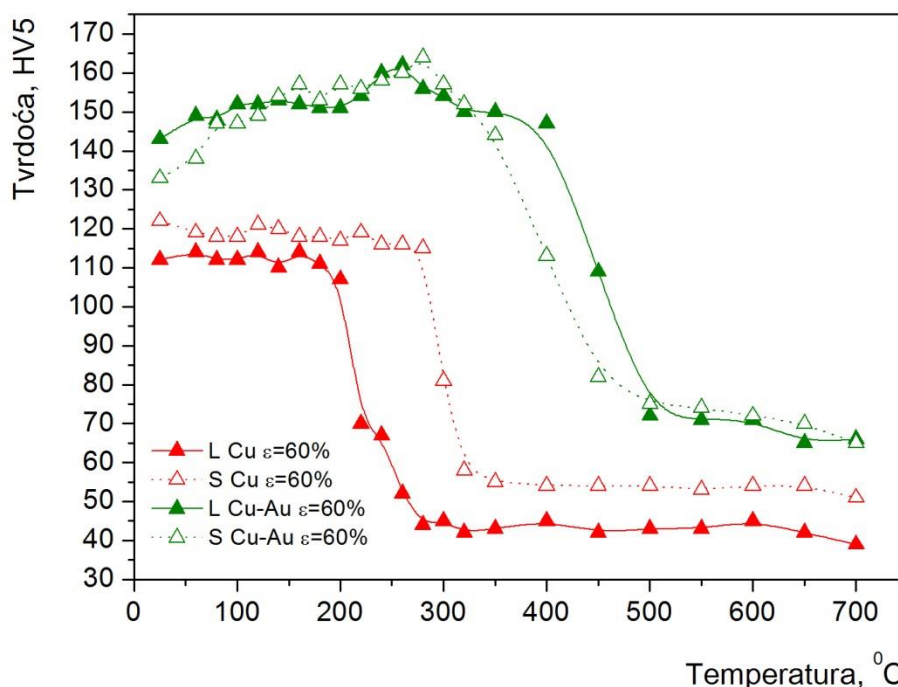
Hladno deformisane sinterovane i livene Cu-Au legure pokazuju približno iste vrednosti tvrdoće u toku žarenja do temperature od oko 350°C. Ipak hladno deformisana sinterovana legura je ostvarila veći porast tvrdoće na račun efekta ojačavanja žarenjem, ali i nižu temperaturu rekristalizacije, kao i veću brzinu rekristalizacije u odnosu na livenu leguru deformisanu istim stepenom prethodne deformacije.

7.5.1.1.4.4 Uporedni prikaz promene tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=60\%$ u toku izohronog žarenja

Na slici 7.31 je data promena vrednosti tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa stepenom deformacije od 60 % tokom izohronog žarenja.

Slika 7.31 pokazuje da sinterovani bakar deformisan sa 60 % pri svim temperaturama žarenja ima veće vrednosti tvrdoće u odnosu na liveni bakar prethodno deformisan istim stepenom deformacije. Pad tvrdoće, kao rezultat početka procesa rekristalizacije hladno deformisanog sinterovanog bakra se dešava na temperaturi nešto višoj od 280°C, dok je kod hladno deformisanog livenog bakra ta temperatura nešto niža i iznosi oko 200°C. Uporedni prikazi vrednosti tvrdoće za sinterovani i liveni bakar, koji su prethodno deformisani istim stepenima deformacije od 20 %, 40 % i 60 % (slike 7.29, 7.30 i 7.31) pokazuju višu temperaturu rekristalizacije sinterovanog bakra u odnosu na liveni. Presudni uticaj na ovakvo ponašanje ima veća čistoća polaznog livenog bakra (Cu>99,95%) u odnosu na sinterovani bakar (Cu>99,7%). Prisutne primese u čistom metalu se okupljaju na granicama zrna i subzrna obrazujući atmosfere. Granice zrna ili subzrna oko kojih su okupljene atmosfere rastvorenih atoma teže se kreću, zbog čega se brzina rekristalizacije smanjuje. Pošto se pri rekristalizaciji klice stvaraju kretanjem subgranica, dok se rast odvija kretanjem granica, to se pretpostavlja da rastvoreni atomi više utiču na granice zrna, jer su ove pokretljivije. Prema tome,

rastvoreni atomi više utiču na brzinu rasta nego na brzinu stvaranja klica [143].



Slika 7.31 Zavisnost tvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa $\epsilon=60\%$ od temperature izohronog žarenja

Sinterovane i livene Cu-Au legure, koje su prethodno deformisane sa 60 % pokazuju približno iste vrednosti tvrdoće u toku žarenja do temperature od oko 350°C. Hladno deformisana sinterovana Cu-Au legura je ostvarila veći porast tvrdoće na račun efekta ojačavanja žarenjem, ali i nižu temperaturu rekristalizacije za oko 50°C u odnosu na livenu leguru deformisanu istim stepenom prethodne deformacije.

7.5.1.2 Rezultati ispitivanja promene mikrotvrdoće tokom izohronog žarenja

Merenje mikrotvrdoće se obično sprovodi kao efikasan način da se prate promene u mikrostrukтури, koje zauzvrat utiču na promene u električnoj provodnosti metala i legura [166]. Zbog toga će u ovoj tački biti dati rezultati ispitivanja promena mikrotvrdoće sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura tokom izohronog žarenja.

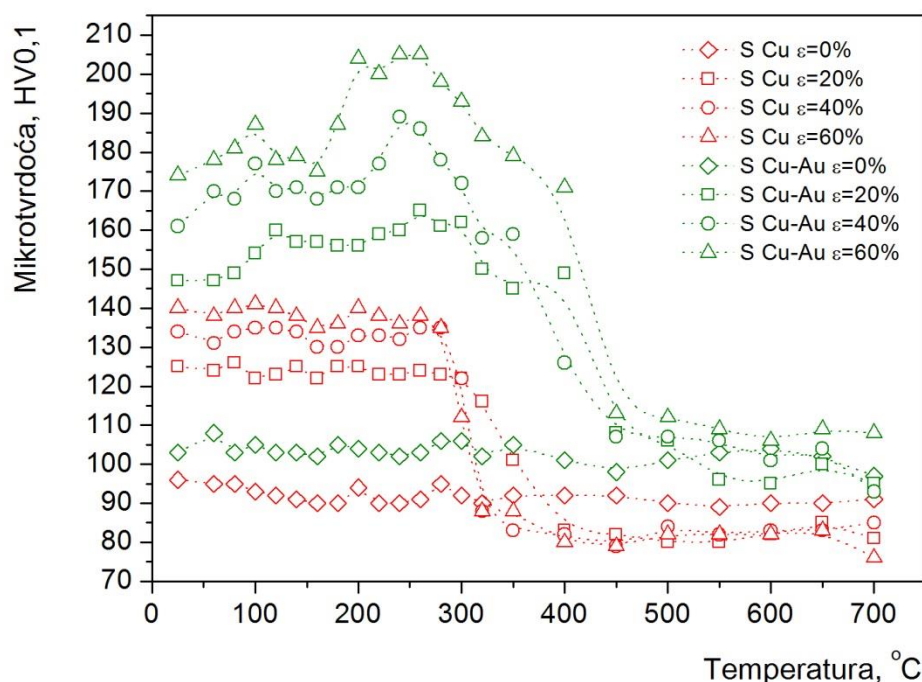
7.5.1.2.1 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja

Rezultati merenja mikrotvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure tokom izohronog žarenja su dati u tabeli 7.15 i na slici 7.32.

Tabela 7.15 Vrednosti mikrotvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure u zavisnosti od temperature izohronog žarenja

Temperatura žarenja, °C	Mikrotvrdoća S Cu, HV0,1				Mikrotvrdoća S Cu-Au, HV0,1			
	$\varepsilon=0\%$	$\varepsilon=20\%$	$\varepsilon=40\%$	$\varepsilon=60\%$	$\varepsilon=0\%$	$\varepsilon=20\%$	$\varepsilon=40\%$	$\varepsilon=60\%$
25	96	125	134	140	103	147	161	174
60	95	124	131	138	108	147	170	178
80	95	126	134	140	103	149	168	181
100	93	122	135	141	105	154	177	187
120	92	123	135	140	103	160	170	178
140	91	125	134	138	103	157	171	179
160	90	122	130	135	102	157	168	175
180	90	125	130	136	105	156	171	187
200	94	125	133	140	104	156	171	204
220	90	123	133	138	103	159	177	200
240	90	123	132	136	102	160	189	205
260	91	124	135	138	103	165	186	205
280	95	123	135	135	106	161	178	198
300	92	122	122	112	106	162	172	193
320	90	116	88	88	102	150	158	184
350	92	101	83	88	105	145	159	179
400	92	83	82	80	101	149	126	171
450	92	82	79	79	98	108	107	113
500	90	80	84	82	101	106	107	112
550	89	80	82	82	103	96	106	109
600	90	82	83	82	104	95	101	106
650	90	85	83	83	102	100	104	109
700	91	81	85	76	97	95	93	108

Vrednosti mikrotvrdoće zakaljenog sinterovanog bakra ($\varepsilon=0\%$) se ne menjaju značajno tokom žarenja, dok se mikrotvrdoća hladno deformisanih (sa 20 %, 40 % i 60 %) sinterovanih uzoraka bakra blago menja do oko 280°C-320°C (u zavisnosti od stepena deformacije), nakon čega dolazi do naglog pada vrednosti mikrotvrdoće kao posledica rekristalizacije.



Slika 7.32 Zavisnost mikrotvrdoće sinterovanog bakra i Cu-Au legure od temperature izohronog žarenja

Na osnovu krivih datih na slici 7.32, u temperaturnom intervalu žarenja od 60°C do 350°C se zapaža znatan porast vrednosti mikrotvrdoće hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure u odnosu na vrednosti mikrotvrdoće nežarene hladno deformisane sinterovane legure. Porast mikrotvrdoće u tom intervalu se javlja kao posledica dvostepenog efekta ojačavanja žarenjem, preko primarnog i sekundarnog ojačavanja [94]. Tokom žarenja na temperaturama nižim od 200°C, primetno je primarno ojačavanje. Nakon primarnog ojačavanja, mikrotvrdoća lagano opada, a zatim se javlja sekundarno ojačavanje u intervalu od 200°C do 350°C. Tek na temperaturama žarenja iznad 350°C dolazi do intenzivnijeg pada mikrotvrdoće, kao posledice početka procesa rekristalizacije.

Vrednost mikrotvrdoće sinterovane Cu-Au legure u kaljenom i nedeformisanom stanju iznosi oko 103 HV0,1 i neznatno se menja tokom žarenja.

Vrednost mikrotvrdoće završno valjane sinterovane Cu-Au legure, nakon deformisanja sa stepenom deformacije od 20 % je iznosila 147 HV0,1, a nakon žarenja

u prvom stadijumu ojačavanja je porasla na 160 HV_{0,1}. Maksimalna vrednost mikrotvrdoće od 165 HV_{0,1} je postignuta u drugom stadijumu ojačavanja, posle žarenja na 260°C.

Vrednost mikrotvrdoće završno valjane sinterovane Cu-Au legure deformisane sa 40 % je iznosila 161 HV_{0,1} i ojačavanjem u prvom stadijumu je porasla na 177 HV_{0,1}. Nakon malog pada vrednosti mikrotvrdoće ona ponovo raste tokom drugog stadijuma ojačavanja kada dostiže maksimum od 189 HV_{0,1} nakon žarenja na 240°C.

Sinterovana Cu-Au legura deformisana stepenom deformacije od 60 % ostvaruje porast mikrotvrdoće sa 174 HV_{0,1} na 187 HV_{0,1} tokom primarnog ojačavanja. Sekundarno ojačavanje je intenzivnije, a maksimalna vrednost mikrotvrdoće se postiže posle žarenja na 260°C i iznosi 205 HV_{0,1}.

I ovi rezultati potvrđuju intenzivniji porast vrednosti mikrotvrdoće sinterovanih Cu-Au legura za veće stepene prethodne deformacije, jer su za uzorke deformisane redom sa 20 %, 40 % i 60 % posle žarenja na temperaturama iz intervala 240°C-260°C ostvareni apsolutni porasti mikrotvrdoće od 18 HV_{0,1}, 28 HV_{0,1} i 31 HV_{0,1}, respektivno.

7.5.1.2.2 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja

Rezultati merenja mikrotvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure tokom izohronog žarenja su dati u tabeli 7.16 i na slici 7.33.

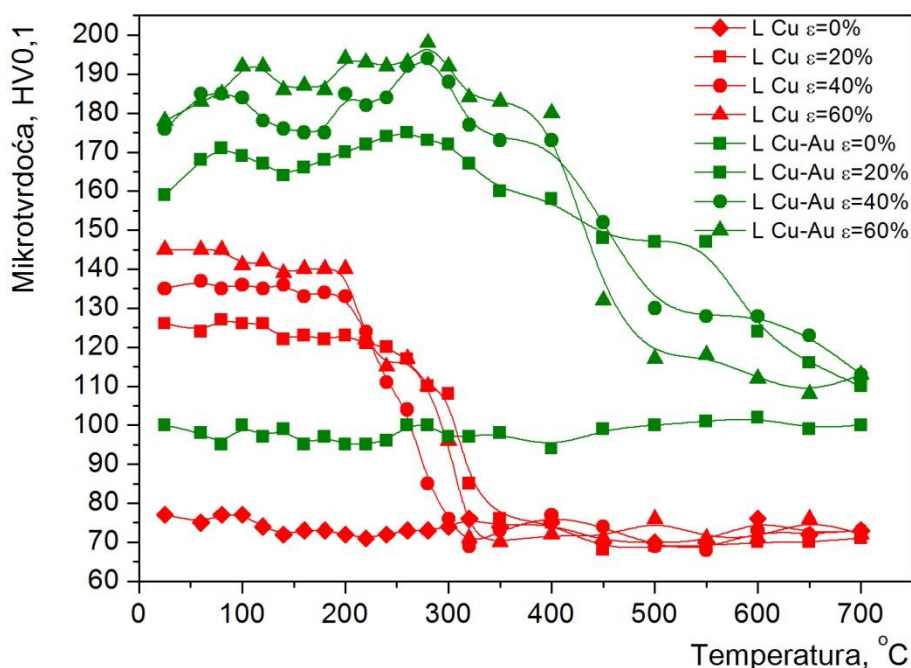
Sa slike 7.33 se zapaža da je izgled krivih koje pokazuju zavisnost mikrotvrdoće od temperature žarenja skoro identičan izgledu krivih koje pokazuju zavisnost tvrdoće od temperature žarenja livenih uzoraka bakra i Cu-Au legure (slika 7.26). Zapaža se da liveni uzorci Cu-Au legure, prethodno hladno deformisani različitim stepenima deformacije, u toku žarenja na temperaturama iz intervala 60°C-400°C ostvaruju porast mikrotvrdoće preko dva stadijuma.

Tabela 7.16 Vrednosti mikrotvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure u zavisnosti od temperature izohronog žarenja

Temperatura žarenja, °C	Mikrotvrdoća L Cu, HV0,1				Mikrotvrdoća L Cu-Au, HV0,1			
	$\varepsilon=0\%$	$\varepsilon=20\%$	$\varepsilon=40\%$	$\varepsilon=60\%$	$\varepsilon=0\%$	$\varepsilon=20\%$	$\varepsilon=40\%$	$\varepsilon=60\%$
25	77	126	135	145	100	159	176	178
60	75	124	137	145	98	168	185	183
80	77	127	135	145	95	171	185	185
100	77	126	136	141	100	169	184	192
120	74	126	135	142	97	167	178	192
140	72	122	136	139	99	164	176	186
160	73	123	133	140	95	166	175	187
180	73	122	134	140	97	168	175	186
200	72	123	133	140	95	170	185	194
220	71	121	124	122	95	172	182	193
240	72	120	111	115	96	174	184	192
260	73	117	104	117	100	175	192	193
280	73	110	85	110	100	173	194	198
300	74	108	76	96	97	172	188	192
320	76	85	69	71	97	167	177	184
350	74	76	73	70	98	160	173	183
400	75	75	77	72	94	158	173	180
450	70	68	74	71	99	148	152	132
500	70	69	69	76	100	147	130	117
550	70	69	68	71	101	147	128	118
600	76	70	73	71	102	124	128	112
650	72	70	72	76	99	116	123	108
700	73	71	73	72	100	110	113	113

Mikrotvrdoća livenog uzorka Cu-Au legure posle završnog valjanja sa stepenom deformacije od 20 % iznosi 159 HV0,1 i u prvom stadijumu ojačavanja raste do 171HV0,1, nakon čega se ostvaruje blagi pad. U drugom stadijumu ojačavanja mikrotvrdoća ponovo raste i dostiže maksimum od 175 HV0,1 na temperaturi žarenja od oko 260°C. Liveni uzorak Cu-Au legure završno valjan stepenom deformacije od 40 % u prvom stadijumu ojačavanja ostvaruje porast mikrotvrdoće od 176 HV0,1 do 185 HV0,1, dok je najveća vrednost mikrotvrdoće od 194 HV0,1 ostvarena u drugom stadijumu ojačavanja na temperaturi žarenja od oko 280°C. Liveni uzorak Cu-Au legure koji je deformisan najvećim stepenom deformacije od 60 % poseduje vrednost mikrotvrdoće od 178 HV0,1. U toku žarenja u prvom ojačavajućem stadijumu njegova tvrdoća raste na 192 HV0,1, dok se maksimalni porast mikrotvrdoće ostvaruje nakon žarenja na 280°C i iznosi 198 HV0,1. Vrednost mikrotvrdoće samo zakaljenog,

nedeformisanog livenog uzorka Cu-Au legure se ne menja u toku izohronog žarenja. U toku žarenja na 260°C-280°C ostvaren je apsolutni porast vrednosti mikrotvrdoće za uzorke završno valjane stepenima deformacije od 20 %, 40 % i 60 % od 16 HV0,1, 18 HV0,1 i 20 HV0,1 redom. Navedeni porast mikrotvrdoće potvrđuje intenzivniji efekat ojačavanja žarenjem za veće stepene prethodne deformacije [48].



Slika 7.33 Zavisnost mikrotvrdoće livenog bakra i Cu-Au legure od temperature izohronog žarenja

Dominantnost rekristalizacije nad efektom ojačavanja žarenjem u hladno deformisanim livenim Cu-Au legurama se zapaža tek na temperaturama višim od 400°C. Pri manjim stepenima deformacije, usled manje akumulirane energije i uslovi za stvaranje klica rekristalisale faze su nepovoljniji [42], pa se početak rekristalizacije i značajan pad vrednosti mikrotvrdoće manifestuje tek iznad 450°C.

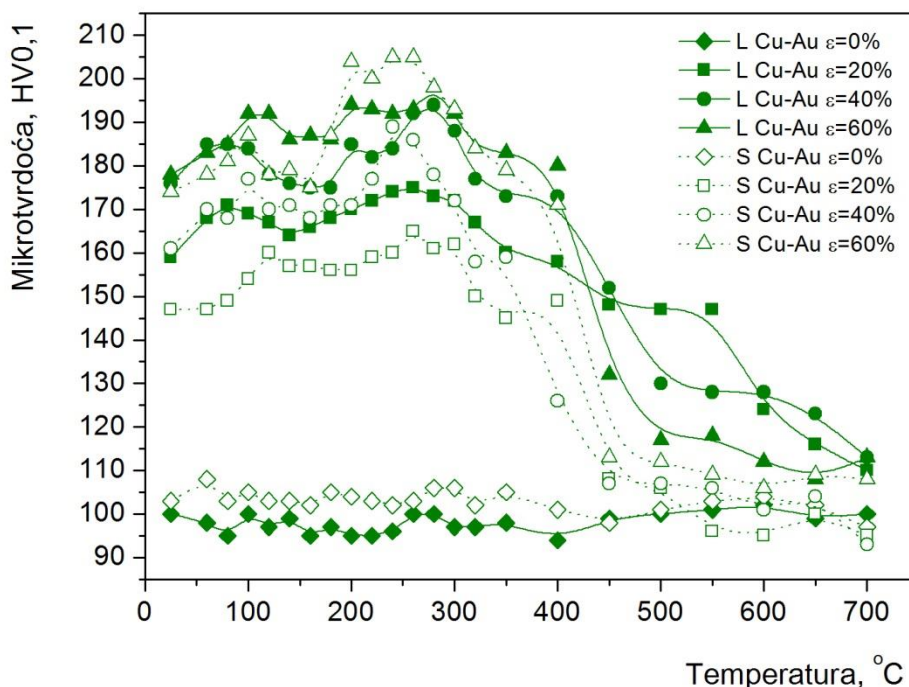
Mikrotvrdoća zakaljenog nedeformisanog livenog bakra ne pokazuje značajne promene tokom žarenja, dok hladno deformisani liveni uzorci bakra pokazuju blagi pad mikrotvrdoće sa porastom temperature žarenja do oko 200°C, kada dolazi do značajnog pada mikrotvrdoće kao posledice rekristalizacije. Liveni bakar deformisan stepenima

deformacije od 60 % i 40 % ostvaruje nagli pad mikrotvrdoće već na temperaturi od oko 200°C, dok liveni bakar deformisan najmanjim stepenom deformacije od 20 % ostvaruje značajniji pad mikrotvrdoće tek na temperaturi od oko 260°C.

7.5.1.2.3 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku izohronog žarenja

Na slici 7.34 je dat uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku izohronog žarenja.

Svi hladno deformisani uzorci Cu-Au legura, bilo da su prethodno dobijeni sinterovanjem bilo livenjem, u toku niskotemperaturnog žarenja pokazuju dvostepeni porast mikrotvrdoće, kao rezultat pojave efekta ojačavanja žarenjem u ispitivanoj leguri. U toku žarenja dolazi do porasta mikrotvrdoće čiji intenzitet zavisi od postupka dobijanja uzoraka, stepena deformisanja i temperature žarenja, što uslovljava preklapanje pojedinih krivih.



Slika 7.34 Zavisnost mikrotvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura od temperature izohronog žarenja

Upoređenjem vrednosti mikrotvrdoće za Cu-Au legure deformisane najvećim stepenom deformacije od 60 % zapaža se da sinterovana Cu-Au legura ima nešto manju vrednost mikrotvrdoće (174 HV_{0,1}) u odnosu na livenu Cu-Au leguru (178 HV_{0,1}). U prvom stadijumu ojačavanja, hladno deformisana livena legura i dalje poseduje veće vrednosti mikrotvrdoće u odnosu na hladno deformisanu sinterovanu leguru, sve do 200°C. Tada kao posledica intenzivnijeg porasta mikrotvrdoće, vrednosti mikrotvrdoće hladno deformisane sinterovane legure postaju veće u odnosu na hladno deformisanu livenu Cu-Au leguru. Najveći porast mikrotvrdoće je ostvaren žarenjem na temperaturi od 260°C-280°C, i iznosio je oko 20 HV_{0,1} za hladno deformisanu livenu Cu-Au leguru, odnosno oko 31 HV_{0,1} za hladno deformisanu sinterovanu Cu-Au leguru. Maksimalno postignute vrednosti mikrotvrdoće završno valjanih uzoraka sa 60 % posle žarenja su iznosile oko 198 HV_{0,1} za livenu Cu-Au leguru, odnosno 205 HV_{0,1} za sinterovanu Cu-Au leguru.

Livena Cu-Au legura koja je deformisana stepenom deformacije od 40 %, imala je veće vrednosti mikrotvrdoće (oko 176 HV_{0,1}) u odnosu na sinterovanu leguru deformisanu istim stepenom deformacije (161 HV_{0,1}). Iako hladno deformisana sinterovana Cu-Au legura u toku žarenja ostvaruje veći porast mikrotvrdoće (28 HV_{0,1}) u odnosu na hladno deformisanu livenu (18 HV_{0,1}), kao posledica manjih početnih vrednosti mikrotvrdoće i dalje je maksimalno postignuta vrednost mikrotvrdoće hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure manja (189 HV_{0,1}) u odnosu na hladno deformisanu livenu leguru (194 HV_{0,1}).

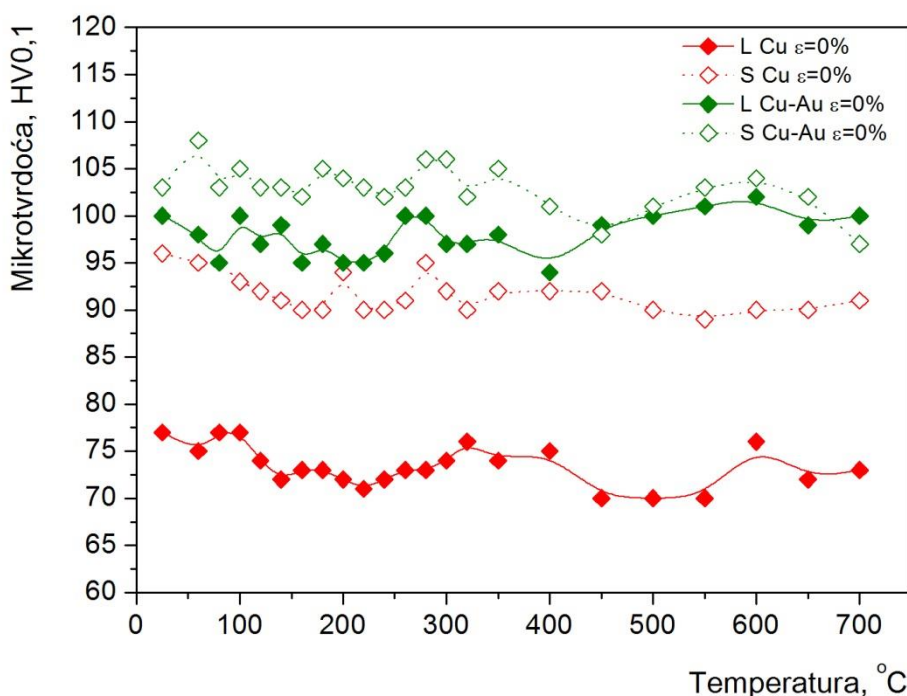
Livena Cu-Au legura završno deformisana sa 20 % pri svim temperaturama žarenja pokazuje veće vrednosti mikrotvrdoće u odnosu na hladno deformisanu sinterovanu Cu-Au leguru, slično ponašanju tvrdoće. Livena Cu-Au legura deformisana sa 20 % ostvaruje maksimalan porast mikrotvrdoće sa 159 HV_{0,1} na 175 HV_{0,1} posle žarenja na 260°C, što odgovara apsolutnom porastu mikrotvrdoće od 16 HV_{0,1}. Sinterovana Cu-Au legura deformisana stepenom deformacije od 20 % tokom žarenja na 260°C ostvaruje nešto intenzivniji porast mikrotvrdoće sa 147 HV_{0,1} na 165 HV_{0,1}, što odgovara apsolutnom porastu mikrotvrdoće od 18 HV_{0,1}.

I sinterovane i livene Cu-Au legure koje su samo zakaljene pokazuju jako malo odstupanje od konstantnih vrednosti mikrotvrdoće u toku žarenja.

7.5.1.2.4 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih istim stepenima završne deformacije u toku izohronog žarenja

7.5.1.2.4.1 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće kaljenog ($\varepsilon=0\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u toku izohronog žarenja

Na slici 7.35 je data zavisnost mikrotvrdoće zakaljenog ($\varepsilon=0\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura od temperature izohronog žarenja.



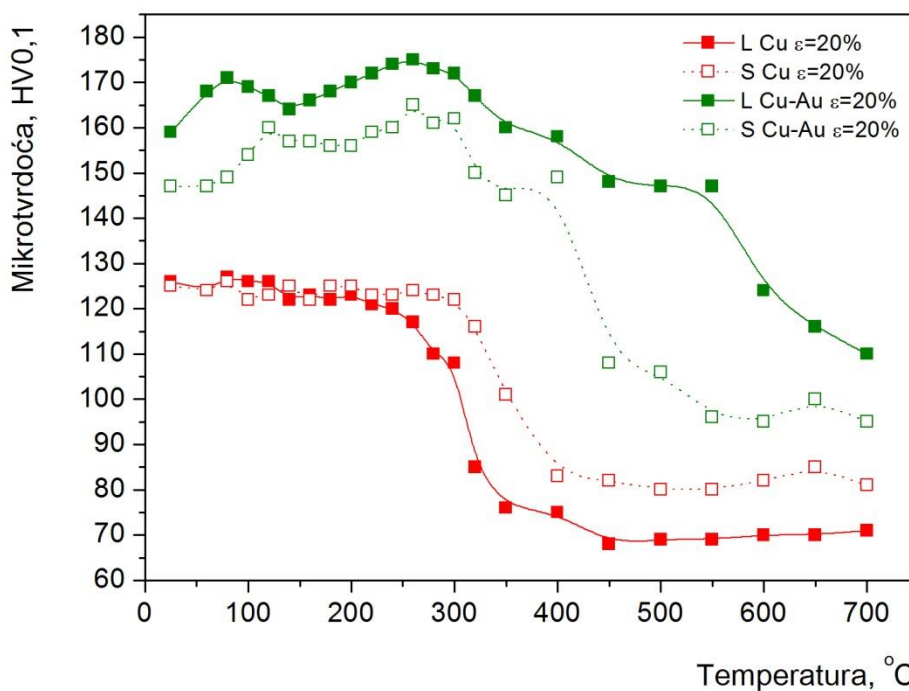
Slika 7.35 Zavisnost mikrotvrdoće kaljenog ($\varepsilon=0\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura od temperature izohronog žarenja

Mikrotvrdoće zakaljenog sinterovanog i livenog bakra kao i Cu-Au legura se jako malo menjaju tokom žarenja. Pri svim temperaturama žarenja zakaljeni sinterovani bakar pokazuje veće vrednosti mikrotvrdoće u odnosu na zakaljeni liveni bakar. Takođe, zakaljena sinterovana Cu-Au legura pokazuje nešto veće vrednosti mikrotvrdoće u odnosu na zakaljenu livenu Cu-Au leguru.

7.5.1.2.4.2 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\varepsilon=20\%$ u toku izohronog žarenja

Na slici 7.36 je data zavisnost mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura prethodno deformisanih stepenom deformacije od 20 % od temperature izohronog žarenja.

Zapaža se da se velika razlika u vrednosti mikrotvrdoće između zakaljenog sinterovanog i zakaljenog livenog bakra jako smanjila u toku hladnog valjanja stepenom deformacije od 20 %. Do oko 220°C uočljivo je preklapanje vrednosti mikrotvrdoće uzoraka sinterovanog i livenog bakra završno deformisanih sa 20 %, nakon čega dolazi do bržeg pada vrednosti mikrotvrdoće hladno deformisanog livenog bakra, dok se nepromenjena vrednost mikrotvrdoće hladno deformisanog sinterovanog bakra zadržava do oko 300°C.



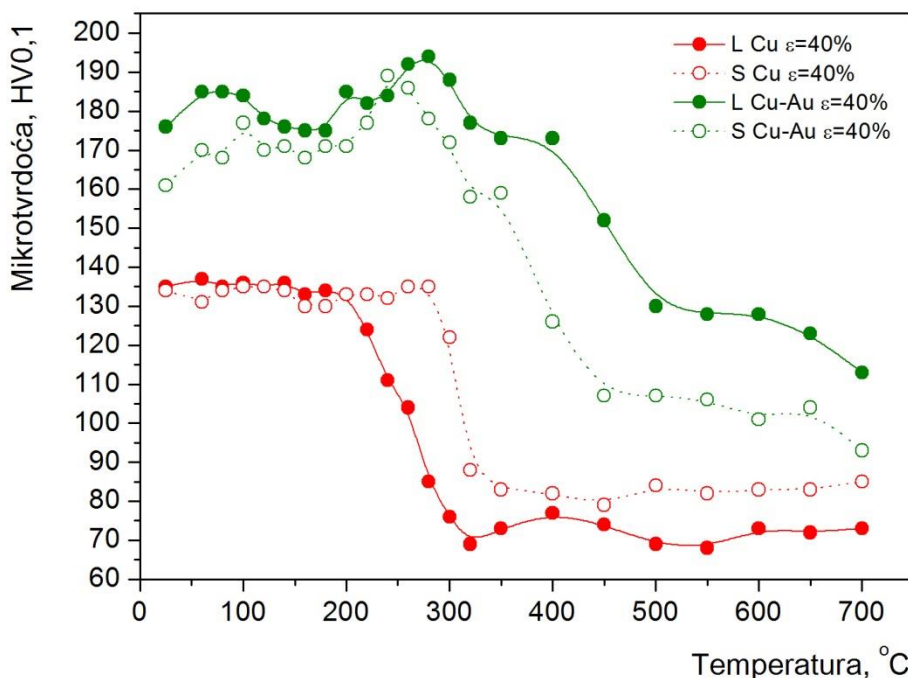
Slika 7.36 Zavisnost mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa $\varepsilon=20\%$ od temperature izohronog žarenja

U temperaturnom intervalu od 60°C do 350°C se zapaža dvostepeni porast

vrednosti mikrotvrdoće i u sinterovanim i u livenim hladno deformisanim Cu-Au legurama. Uočljivo je da se temperature na kojima se pojavljuju pikovi mikrotvrdoće u prvom ojačavajućem stadijumu ne poklapaju za hladno deformisanu sinterovanu i livenu Cu-Au leguru. Slični rezultati su dobijeni i pri merenju vrednosti tvrdoće (slika 7.29). Pri svim temperaturama žarenja hladno deformisana livena Cu-Au legura poseduje veće vrednosti mikrotvrdoće u odnosu na hladno deformisanu sinterovanu Cu-Au leguru, ali je hladno deformisana sinterovana legura ostvarila veći porast mikrotvrdoće tokom žarenja u drugom stadijum ojačavanja, ali i veću brzinu rekristalizacije.

7.5.1.2.4.3 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\varepsilon=40\%$ u toku izohronog žarenja

Na slici 7.37 je data zavisnost mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura, prethodno deformisanih stepenom deformacije od 40 %, od temperature izohronog žarenja.



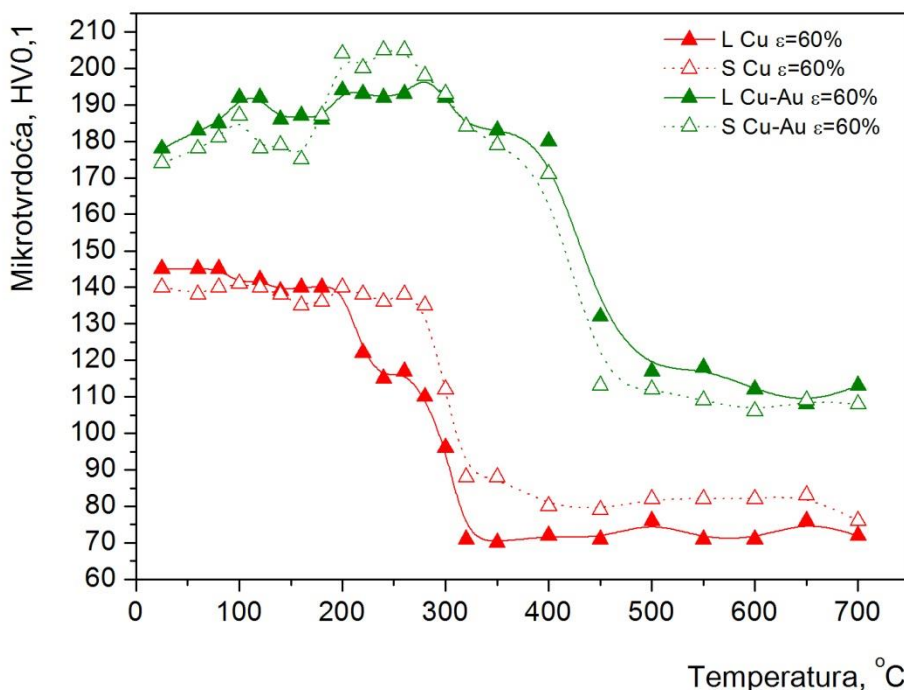
Slika 7.37 Zavisnost mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa $\varepsilon=40\%$ od temperature izohronog žarenja

Vrednosti mikrotvrdoće hladno deformisanih uzoraka ($\epsilon=40\%$) sinterovanog i livenog bakra su približno iste, i u toku žarenja do 200°C se neznatno menjaju, i međusobno preklapaju. Na 200°C započinje proces rekristalizacije hladno deformisanog livenog bakra, dok za hladno deformisani sinterovani bakar omekšavanje započinje tek na oko 280°C .

Sinterovana Cu-Au legura prethodno deformisana stepenom deformacije od 40 %, generalno, pokazuje manje vrednosti mikrotvrdoće od hladno deformisane livene Cu-Au legure, ali i veći intenzitet ojačavanja žarenjem i veću brzinu rekristalizacije.

7.5.1.2.4.4 Uporedni prikaz promene mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=60\%$ u toku izohronog žarenja

Na slici 7.38 je data zavisnost mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura prethodno deformisanih stepenom deformacije od 60 %, od temperature izohronog žarenja.



Slika 7.38 Zavisnost mikrotvrdoće sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa $\epsilon=60\%$ od temperature izohronog žarenja

Pad mikrotvrdoće, kao rezultat početka procesa rekristalizacije, hladno deformisanog sinterovanog bakra se dešava na temperaturi nešto višoj od 280°C, dok je kod hladno deformisanog livenog bakra ta temperatura značajno niža i iznosi oko 180°C. I rezultati merenja mikrotvrdoće i tvrdoće bakra su pokazali da sinterovani bakar ima višu temperaturu rekristalizacije u odnosu na liveni bakar, za sve primenjene stepene deformacije. Nečistoće rastvorene u bakru, kojih više ima u sinterovanom nego u livenom, podižu temperaturu rekristalizacije bakra jer njihovi rastvoreni atomi smanjuju brzine nukleacije i rasta nove nedeformisane faze, jer se okupljaju na dislokacijama i granicama zrna smanjujući njihovu pokretljivost [176, 177].

Krive zavisnosti mikrotvrdoće od temperature žarenja za sinterovane i livene Cu-Au legure deformisane stepenom deformacije od 60 % su po obliku slične krivama zavisnosti tvrdoće od temperature žarenja (slika 7.31). U toku prvog stadijuma ojačavanja vrednosti mikrotvrdoće za hladno deformisanu sinterovanu leguru su manje u odnosu na vrednosti mikrotvrdoće za hladno deformisanu livenu Cu-Au leguru. U drugom ojačavajućem stadijumu mikrotvrdoća hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure postaje veća u odnosu na hladno deformisanu livenu leguru, kao posledica intenzivnijeg efekta ojačavanja žarenjem.

7.5.1.3 Rezultati ispitivanja promene električne provodnosti tokom izohronog žarenja

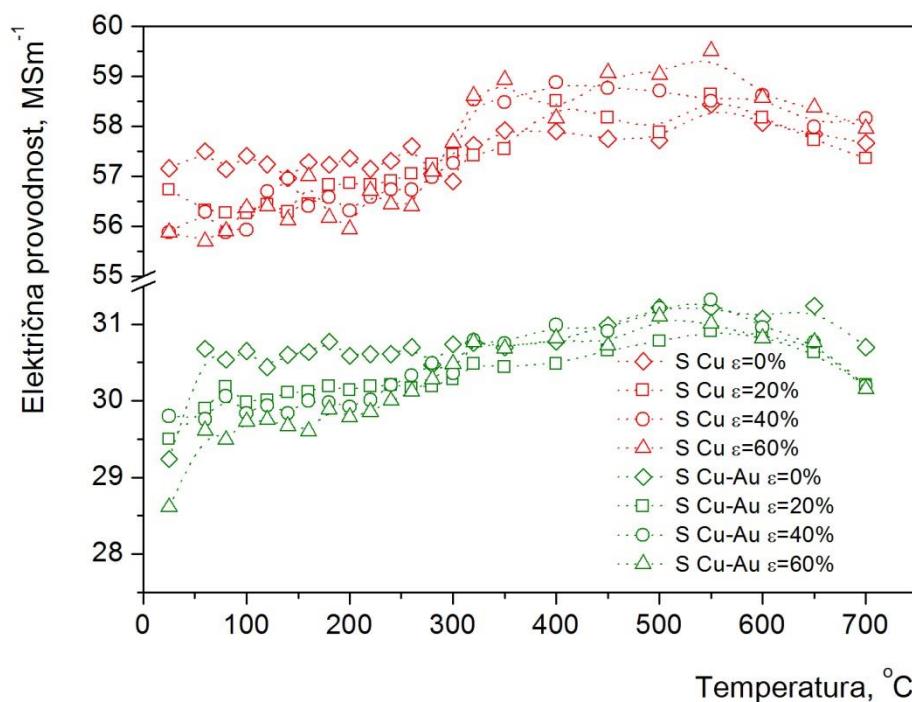
7.5.1.3.1 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja

Rezultati merenja električne provodnosti sinterovanog bakra i Cu-Au legure tokom izohronog žarenja su dati u tabeli 7.17 i na slici 7.39.

Tabela 7.17 Vrednosti električne provodnosti sinterovanog bakra i Cu-Au legure u zavisnosti od temperature izohronog žarenja

Temperatura žarenja, °C	Elektična provodnost S Cu, MSm ⁻¹				Elektična provodnost S Cu-Au, MSm ⁻¹			
	ε=0%	ε=20%	ε=40%	ε=60%	ε=0%	ε=20%	ε=40%	ε=60%
25	57,16	56,73	55,88	55,87	29,24	29,5	29,8	28,61
60	57,5	56,32	56,29	55,7	30,68	29,9	29,76	29,61
80	57,14	56,27	55,88	55,9	30,54	30,18	30,06	29,49
100	57,41	56,26	55,93	56,37	30,65	29,98	29,84	29,73
120	57,24	56,43	56,7	56,4	30,44	30,01	29,94	29,75
140	56,96	56,29	56,96	56,12	30,6	30,11	29,84	29,67
160	57,28	56,44	56,4	57	30,64	30,12	30	29,6
180	57,23	56,83	56,58	56,17	30,77	30,19	29,98	29,89
200	57,36	56,86	56,31	55,94	30,59	30,14	29,92	29,79
220	57,15	56,83	56,59	56,71	30,61	30,19	30,01	29,85
240	57,31	56,9	56,74	56,44	30,61	30,21	30,21	30
260	57,6	57,05	56,73	56,4	30,7	30,17	30,33	30,12
280	57,05	57,24	56,98	57,1	30,47	30,19	30,49	30,28
300	56,9	57,43	57,26	57,67	30,74	30,28	30,36	30,48
320	57,63	57,42	58,54	58,61	30,76	30,48	30,79	30,77
350	57,92	57,55	58,48	58,93	30,7	30,44	30,75	30,68
400	57,9	58,51	58,88	58,16	30,77	30,48	30,99	30,82
450	57,75	58,18	58,77	59,07	30,99	30,66	30,91	30,72
500	57,72	57,88	58,72	59,04	31,22	30,78	31,21	31,1
550	58,44	58,64	58,51	59,51	31,22	30,91	31,32	31,01
600	58,07	58,18	58,62	58,57	31,07	30,84	30,96	30,82
650	57,85	57,73	57,99	58,38	31,24	30,63	30,77	30,77
700	57,67	57,36	58,16	57,96	30,7	30,21	30,2	30,15

Jedna od najosetljivijih osobina na koncentraciju vakancija je električna provodnost, jer su vakancije jaki rasipnici elektrona [43, 178]. Sa slike 7.39 se može videti da se najveći porast u električnoj provodnosti tokom žarenja na 60°C postiže u čisto kaljenoj sinterovanoj Cu-Au leguri. Električna provodnost samo zakaljene, nedeformisane Cu-Au legure raste od 29,24 MSm⁻¹ do 30,68 MSm⁻¹ posle žarenja na 60°C, nakon čega nastavlja da blago raste dostižući svoj maksimum od 31,22 MSm⁻¹ posle žarenja na 550°C, nakon čega opada. Električna provodnost kaljene Cu-Au legure naglo raste tokom niskotemperaturnog žarenja, usled toplotnog uklanjanja vakancija iz materijala, zbog njihove migracije u regione sa diskontinuitetom u strukturi (npr. slobodne površine, granice zrna ili dislokacije) i njihovog poništavanja [43].



Slika 7.39 Zavisnost električne provodnosti sinterovanog bakra i Cu-Au legure od temperature izohronog žarenja

Za hladno deformisane sinterovane uzorke Cu-Au legure zapaža se dvostepeni porast vrednosti električne provodnosti u intervalu žarenja od 60°C do 350°C. U temperaturnom opsegu 200°C-350°C, gde takođe i vrednosti tvrdoće i mikrotvrdoće pokazuju značajan porast, primetan je i nagli porast vrednosti električne provodnosti hladno deformisanih uzoraka sinterovane Cu-Au legure. Ovaj porast ukazuje na siromašenje čvrstog rastvora na zlatu tokom žarenja [179], usled segregacije atoma zlata na dislokacijama. Slični rezultati su prezentovani od strane Badera i saradnika [9]. Dalje žarenje na višim temperaturama od 350°C-400°C izaziva rekristalizaciju, smanjenje gustine dislokacija i rast nedeformisanih zrna, što uslovljava dalji porast električne provodnosti [176]. Međutim, može da se zapaziti da električna provodnost svih uzoraka sinterovane Cu-Au legure opada posle žarenja iznad 500°C-550°C.

Hladno deformisani sinterovani uzorci bakra pokazuju nešto manje vrednosti električne provodnosti u odnosu na kaljeni bakar, zbog većeg elektronskog rasejanja na vakancijama, dislokacijama i površinskim greškama [180-182]. U toku žarenja do oko

300°C zapaža se blagi porast električne provodnosti hladno valjanih uzoraka bakra usled smanjenja elektronskog rasejanja na vakancijama, jer se vakancije formirane kaljenjem i tokom procesa deformacije uklanjaju u toku žarenja [180]. U toku žarenja hladno deformisanog bakra na temperaturama višim od 300°C, rekristalizacija i stvaranje novih zrna značajno smanjuju gustinu dislokacija i prisustvo površinskih grešaka, pa i elektronsko rasipanje na dislokacijama i površinskim greškama slabi izazivajući porast električne provodnosti.

7.5.1.3.2 Uporedni prikaz promene električne provodnosti livenog bakra i Cu-Au legure u toku izohronog žarenja

Rezultati merenja električne provodnosti livenog bakra i Cu-Au legure tokom izohronog žarenja su dati u tabeli 7.18 i na slici 7.40.

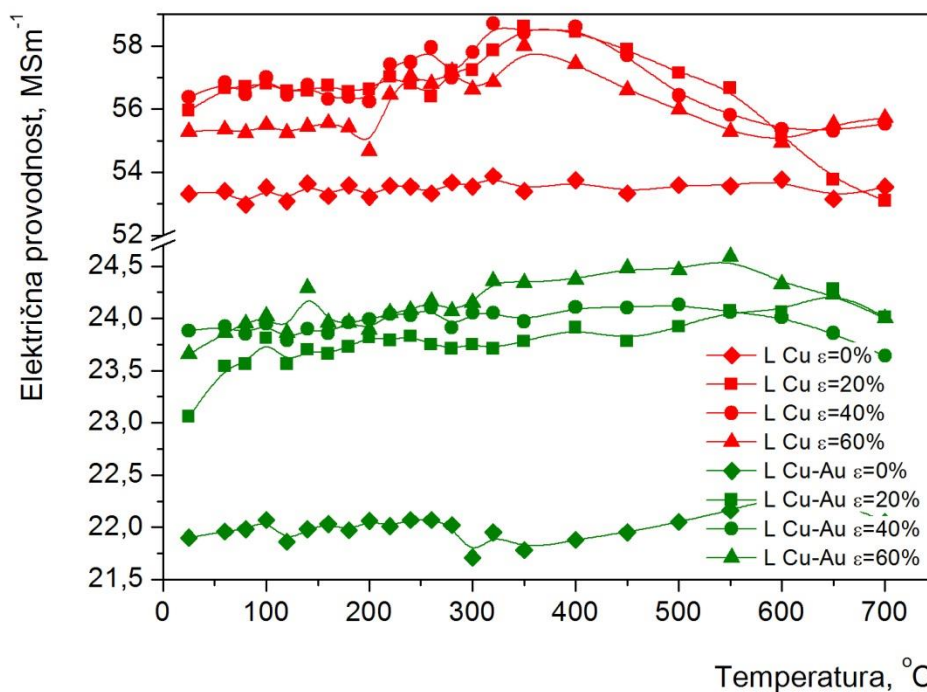
Sa slike 7.40 se uočava da se, kao i u slučaju krivih za tvrdoću (slika 7.26) i mikrotvrdoću (slika 7.33), porast električne provodnosti u temperaturnom intervalu pojave efekta ojačavanja žarenjem u hladno deformisanim legurama manifestuje preko dva stadijuma. Livena Cu-Au legura završno valjana stepenom deformacije od 20 % ostvaruje porast električne provodnosti sa 23,06 MSm^{-1} na 23,81 MSm^{-1} posle žarenja na 100°C, da bi u drugom stadijumu žarenja ostvarila maksimum od 23,83 MSm^{-1} posle žarenja na 240°C. Livena Cu-Au legura završno valjana stepenom deformacije od 40 % ostvaruje blaži porast električne provodnosti sa 23,88 MSm^{-1} na 23,95 MSm^{-1} posle žarenja na 100°C, dok je u drugom stadijumu žarenja dati porast malo veći i iznosi 24,1 MSm^{-1} posle žarenja na 260°C. Livena Cu-Au legura deformisana najvećim stepenom deformacije od 60 % ostvaruje nagli skok električne provodnosti sa 23,66 MSm^{-1} na 24,29 MSm^{-1} posle žarenja na 140°C, nakon čega sledi pad, pa ponovo porast na 24,16 MSm^{-1} posle žarenja na 260°C.

Tabela 7.18 Vrednosti električne provodnosti livenog bakra i Cu-Au legure u zavisnosti od temperature izohronog žarenja

Temperatura žarenja, °C	Električna provodnost L Cu, MSm ⁻¹				Električna provodnost L Cu-Au, MSm ⁻¹			
	ε=0%	ε=20%	ε=40%	ε=60%	ε=0%	ε=20%	ε=40%	ε=60%
25	53,32	55,96	56,39	55,28	21,9	23,06	23,88	23,66
60	53,4	56,66	56,85	55,36	21,96	23,54	23,92	23,86
80	52,98	56,72	56,46	55,24	21,98	23,56	23,85	23,95
100	53,52	56,81	57	55,5	22,07	23,81	23,95	24,02
120	53,08	56,57	56,45	55,24	21,86	23,56	23,79	23,86
140	53,64	56,58	56,76	55,44	21,98	23,7	23,9	24,29
160	53,25	56,74	56,32	55,56	22,03	23,66	23,86	23,96
180	53,59	56,55	56,39	55,42	21,97	23,73	23,96	23,96
200	53,22	56,63	56,25	54,68	22,06	23,82	23,99	23,89
220	53,58	57,02	57,42	56,47	22,01	23,79	24,04	24,05
240	53,55	56,8	57,49	57,06	22,07	23,83	24,03	24,08
260	53,33	56,4	57,95	56,8	22,07	23,75	24,1	24,16
280	53,68	57,22	56,99	57,2	22,02	23,71	23,91	24,07
300	53,55	57,24	57,8	56,63	21,71	23,75	24,05	24,15
320	53,88	57,86	58,71	56,86	21,95	23,71	24,05	24,36
350	53,4	58,62	58,42	58	21,78	23,78	23,97	24,34
400	53,75	58,46	58,62	57,44	21,88	23,91	24,11	24,37
450	53,33	57,89	57,7	56,61	21,95	23,78	24,1	24,48
500	53,6	57,15	56,43	56	22,05	23,92	24,13	24,46
550	53,57	56,67	55,82	55,29	22,16	24,07	24,06	24,59
600	53,77	55,17	55,36	54,93	22,3	24,06	24,01	24,33
650	53,16	53,77	55,31	55,53	22,27	24,28	23,86	24,23
700	53,54	53,1	55,53	55,72	22,05	24,01	23,64	24

Porast električne provodnosti hladno deformisanih livenih Cu-Au legura se na nižim temperaturama žarenja najverovatnije ostvaruje migracijom i poništavanjem praznina na dislokacijama što izaziva porast gustine, kao i migracijom i poništavanjem intersticijala rastvorenih atoma na dislokacijama ili rekombinacijom sa prazninama, što doprinosi smanjenju tačkastih defekata u strukturi i porastu stepena sređivanja kratkog dometa. U drugom stadijumu ojačavanja, porast električne provodnosti se nastavlja usled lokalnog sređivanja, ali i usled toga što čvrsti rastvor siromaši na zlatu usled segregacije atoma zlata na dislokacijama [9]. Čak i u slučaju zakaljene livene Cu-Au legure precizna merenja električne provodnosti su pokazala blagu pojavu dva maksimuma u intervalu od 60°C do 300°C, koji odgovaraju opisanim procesima, slično rezultatima Badera [9], mada merenja tvrdoće i mikrotvrdoće nisu mogla da potvrde

značajniju promenu (slike 7.26 i 7.33).

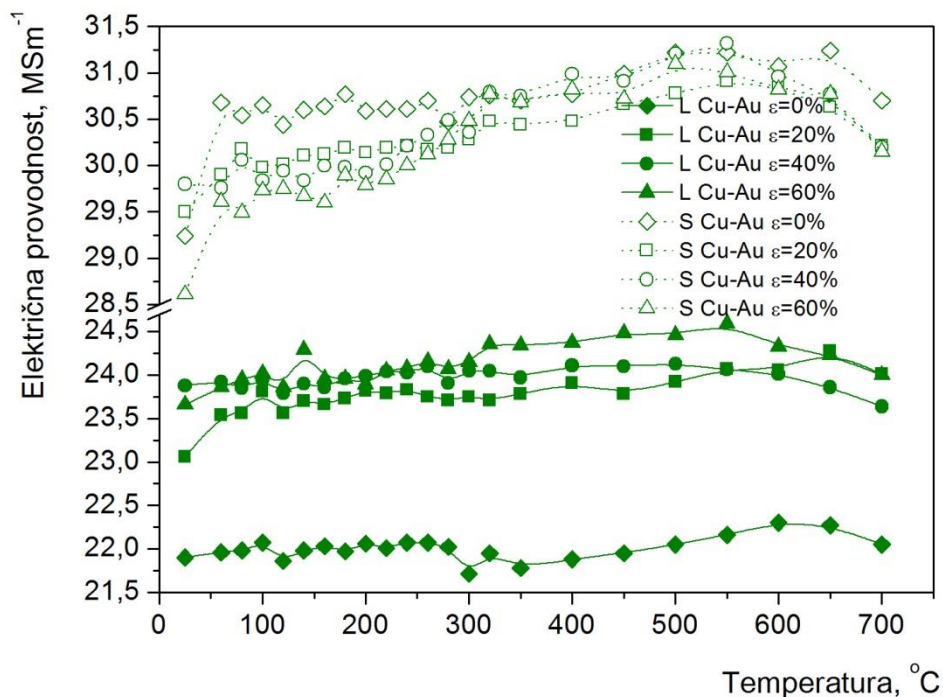


Slika 7.40 Zavisnost električne provodnosti livenog bakra i Cu-Au legure od temperature izohronog žarenja

Na višim temperaturama od 400°C, dalji porast električne provodnosti hladno deformisanih livenih Cu-Au legura je očekivan, kao posledica početka rekristalizacije i smanjenja rasipanja elektrona usled stvaranja novih nedeformisanih zrna sa manjom gustinom dislokacija, na račun deformisanih zrna sa velikom gustinom dislokacija [171]. Hladno deformisani liveni bakar pokazuje nagli porast električne provodnosti u toku žarenja na temperaturama višim od 200°C, gde započinje proces rekristalizacije.

7.5.1.3.3 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku izohronog žarenja

Na slici 7.41 je dat uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku izohronog žarenja.



Slika 7.41 Zavisnost električne provodnosti sinterovanih i livenih Cu-Au legura od temperature izohronog žarenja

Sa slike 4.41 se zapaža da u toku niskotemperaturnog žarenja zakaljenih i hladno deformisanih uzoraka Cu-Au legura, vrednosti električne provodnosti sinterovanih uzoraka ostvaruju veći porast u odnosu na livene uzorke.

Mnoga istraživanja su pokazala [50, 183] da je porast električne otpornosti u metalima $\Delta\rho_e$ tokom plastične deformacije proporcionalan stepenu deformacije ε :

$$\Delta\rho_e \propto \varepsilon^m \dots\dots\dots (7.2)$$

Kako $\Delta\rho_e$ raste usled stvaranja vakancija tokom plastične deformacije koncentracija vakancija, C_v , se može izraziti empirijskom jednačinom [183, 184]:

$$C_v \propto \varepsilon^m \dots\dots\dots (7.3)$$

Zato što se višak vakancija stvara uspinjanjem dislokacija, može se uzeti da je:

$$C_v \propto \rho_m^T \dots\dots\dots (7.4)$$

gde je ρ_m gustina pokretnih dislokacija. Kako je [183, 185, 186]:

$$\rho_m \propto \varepsilon^\beta d^{-n} \dots\dots\dots (7.5)$$

gde je d srednja veličina zrna, sledi da je:

$$C_v \propto \varepsilon^{\beta\gamma} d^{-n\gamma} \dots\dots\dots (7.6)$$

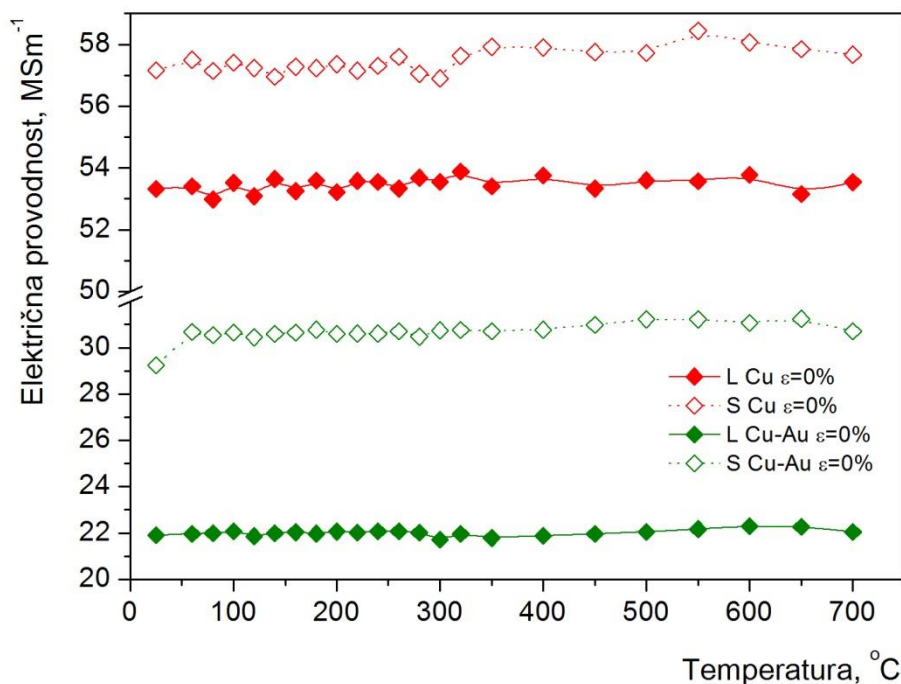
Jednačina 7.6 daje zavisnost koncentracije vakancija od veličine zrna, odakle se vidi da materijal sa manjom veličinom zrna pri istim uslovima deformisanja poseduje veću koncentraciju vakancija u odnosu na krupnozrniji materijal, pa otud i intenzivniji porast električne provodnosti sitnozrnije sinterovane Cu-Au legure u toku niskotemperaturnog žarenja, usled poništavanja većeg broja neravnotežnih vakancija u odnosu na krupnozrniju livenu Cu-Au leguru.

7.5.1.3.4 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih istim stepenima završne deformacije u toku izohronog žarenja

7.5.1.3.4.1 Uporedni prikaz promene električne provodnosti kaljenog ($\varepsilon=0\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u toku izohronog žarenja

Na slici 7.42 je data zavisnost električne provodnosti zakaljenog sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura od temperature izohronog žarenja.

Sa slike 7.42 se zapaža da sinterovani zakaljeni bakar ima veće vrednosti električne provodnosti u odnosu na liveni zakaljeni bakar, kao i da sinterovana, zakaljena Cu-Au legura poseduje veće vrednosti električne provodnosti u odnosu na zakaljenu livenu Cu-Au leguru u celokupnom temperaturnom intervalu žarenja. Ista zakonitost važi i za vrednosti tvrdoće i mikrotvrdoće (slike 7.28 i 7.35).

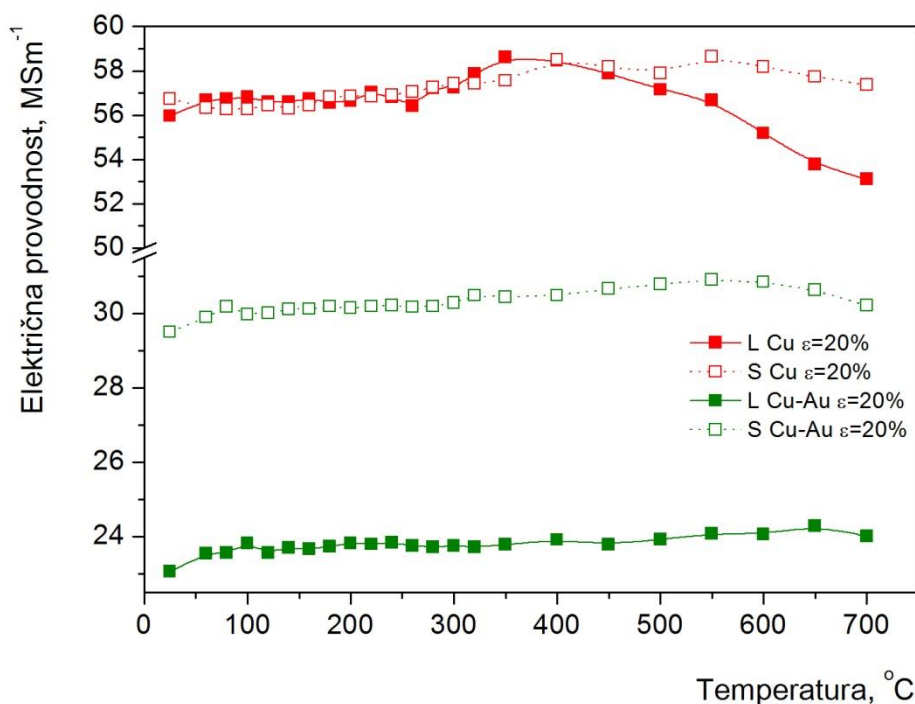


Slika 7.42 Zavisnost električne provodnosti kaljenog ($\epsilon=0\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura od temperature izohronog žarenja

Električna provodnost poroznih materijala je kontrolisana strukturom pora [187] tj. poroznošću [188], veličinom pora [189], oblikom pora [190, 191] i njihovom orijentacijom [192]. Postupak dobijanja i prethodno izvršena termomehanička obrada u sinterovanom materijalu uslovljava formiranje mikrostrukture sa finim porama uglavnom raspoređanim po granicama zrna, za razliku od dimenziono većih pora u livenom materijalu (slike 7.11 i 7.12). Hakamada i saradnici [146] navode da električna provodnost ne zavisi mnogo od veličine sitnih pora, dok u uslovima postojanja krupnih pora njihovo postojanje uslovljava smanjenje električne provodnosti, pa zato i liveni uzorci imaju manje vrednosti električne provodnosti u odnosu na sinterovane.

7.5.1.3.4.2 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=20\%$ u toku izohronog žarenja

Na slici 7.43 je data zavisnost električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura prethodno deformisanih stepenom deformacije od 20 % od temperature izohronog žarenja.

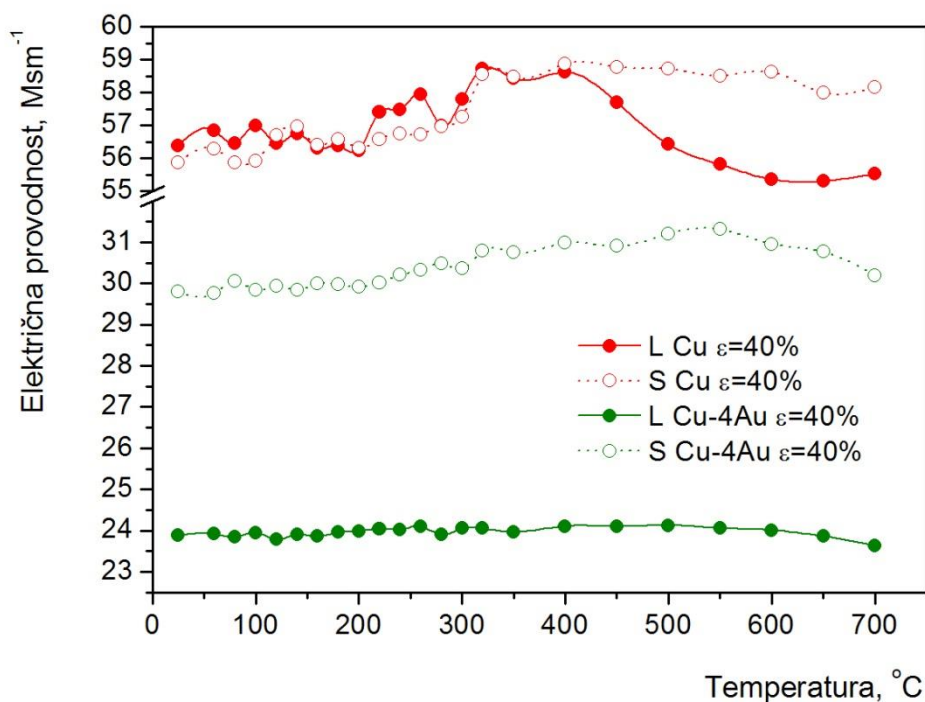


Slika 7.43 Zavisnost električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa $\epsilon=20\%$ od temperature izohronog žarenja

Zapaža se da se posle valjanja stepenom deformacije od 20 % električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra skoro izjednačavaju. Električna provodnost sinterovane Cu-Au legure deformisane sa 20 % je pri svim temperaturama žarenja veća u odnosu na električnu provodnost livene Cu-Au legure deformisane sa 20 %.

7.5.1.3.4.3 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\epsilon=40\%$ u toku izohronog žarenja

Na slici 7.44 je data zavisnost električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura prethodno deformisanih stepenom deformacije od 40 % od temperature izohronog žarenja.



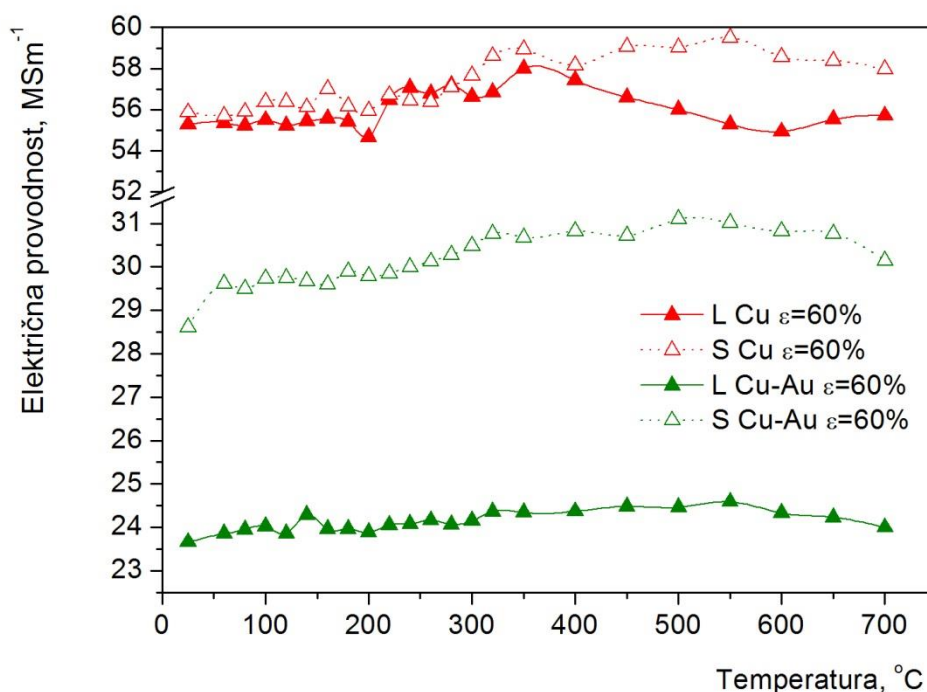
Slika 7.44 Zavisnost električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa $\epsilon=40\%$ od temperature izohronog žarenja

Kao i na slici 7.43, i na slici 7.44 se uočava da se posle valjanja stepenom deformacije od 40 % električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra poklapaju. Električna provodnost sinterovane Cu-Au legure deformisane sa 40 % je pri svim temperaturama žarenja veća u odnosu na električnu provodnost livene Cu-Au legure deformisane sa 40 %.

Zapaža se da električna provodnost hladno deformisanog sinterovanog bakra, a naročito hladno deformisanog livenog bakra značajno opada posle žarenja na 400°C. Kako je žarenje obavljeno na vazduhu dolazi do oksidacije površinskih slojeva i formiranja oksida bakra; CuO na površini uzorka i Cu₂O u dubljim slojevima [193]. Kako je električna provodnost bakarnih oksida neznatna u odnosu na čist bakar [194], njihovo prisustvo po površini uzorka smanjuje električnu provodnost. Ne tako izraženo smanjenje električne provodnosti sa porastom temperature žarenja, kod hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura se zapaža na temperaturama višim od 500°C-550°C.

7.5.1.3.4.4 Uporedni prikaz promene električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura deformisanih sa $\varepsilon=60\%$ u toku izohronog žarenja

Na slici 7.45 je data zavisnost električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura, prethodno deformisanih stepenom deformacije od 60 %, od temperature izohronog žarenja.



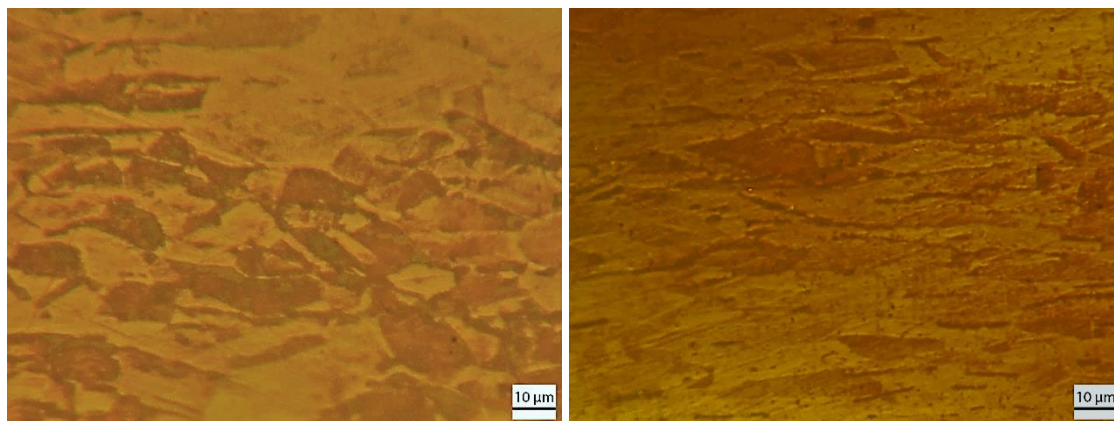
Slika 7.45 Zavisnost električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura završno deformisanih sa $\varepsilon=60\%$ od temperature izohronog žarenja

Posle valjanja stepenom deformacije od 60 % i žarenja na nižim temperaturama od 400°C, električne provodnosti sinterovanog i livenog bakra su slične. Električna provodnost sinterovane Cu-Au legure deformisane sa 60 % je pri svim temperaturama žarenja veća u odnosu na električnu provodnost livene Cu-Au legure deformisane sa 60 %.

7.5.1.4 Rezultati ispitivanja strukturnih promena tokom izohronog žarenja

7.5.1.4.1 Rezultati ispitivanja strukturnih promena posle izohronog žarenja na 260°C

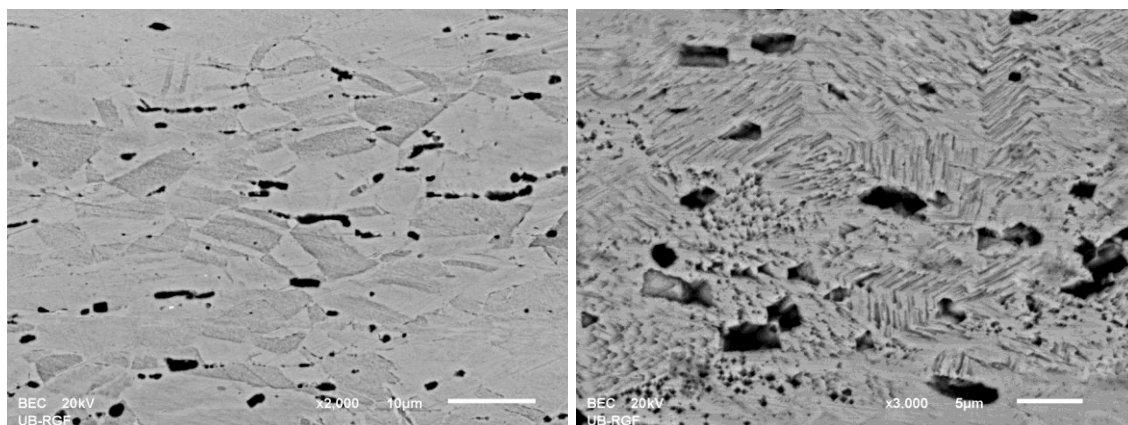
Slike 7.46a i 7.46b pokazuju optičke mikrofotografije, a slike 7.47a i 7.47b SEM mikrofotografije sinterovane Cu-Au legure završno valjane sa 40 % posle žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta.



a)

b)

Slika 7.46 Optičke mikrofotografije sinterovane Cu-Au legure posle završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 % i žarenja na 260°C u trajanju od 30 min (a) ravan normalna na pravac valjanja, 1000x; (b) ravan paralelna sa pravcem valjanja, 1000x;



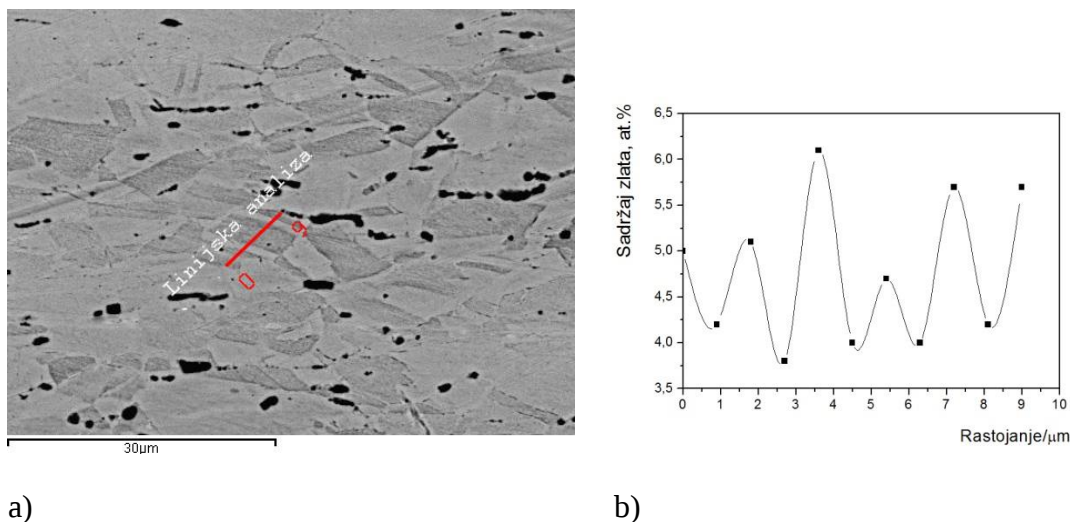
a)

b)

Slika 7.47 SEM mikrofotografije sinterovane Cu-Au legure posle završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 % i žarenja na 260°C u trajanju od 30 min (a) ravan normalna na pravac valjanja, 2000x; (b) ravan paralelna sa pravcem valjanja, 3000x;

Žarenje na temperaturi od 260°C završno valjane sinterovane Cu-Au legure sa

stepenom deformacije od 40 % izaziva značajno poboljšanje mehaničkih osobina i porast električne provodnosti, ali prikazane mikrofotografije ne pokazuju značajne razlike u odnosu na deformisanu mikrostrukturu (slike 7.15 i 7.16). Zrna su još uvek izdužena u pravcu valjanja i deformisana struktura je i dalje vidljiva. Mikrostruktura uzdužnog preseka (slika 7.46b i 7.47b) pokazuje da su tragovi deformacije još uvek vidljivi.



a)

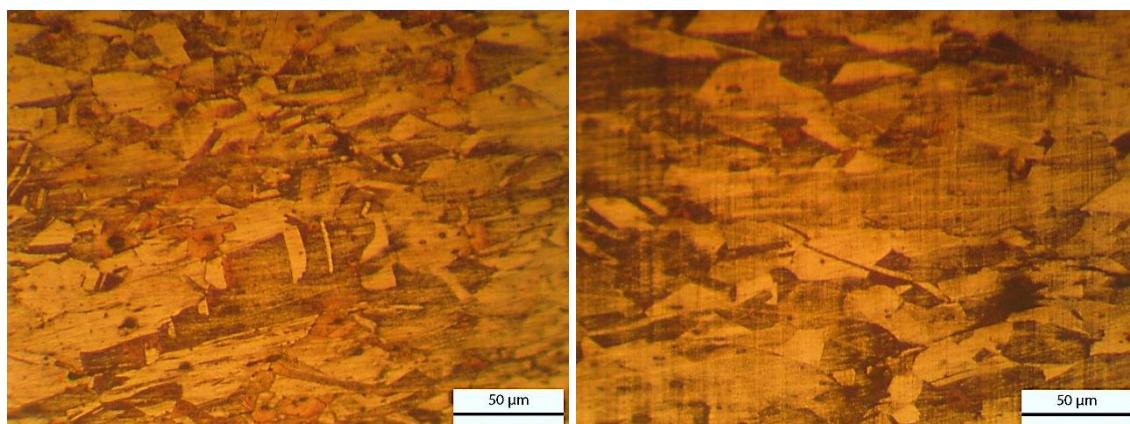
b)

Slika 7.48 Linijska analiza sinterovane Cu-Au legure posle završnog valjanja stepenom deformacije od 40 % i žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta; (a) SEM mikrofotografija sa naznačenom linijom duž koje je sa leve na desnu stranu urađena EDS analiza, ravan normalna na pravac valjanja, 2000x; (b) Promene u sadržaju zlata duž naznačene linije;

Na slici 7.48 je data linijska analiza sinterovane Cu-Au legure posle završnog valjanja stepenom deformacije od 40 % i žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta. Linija duž koje je izvršena EDS analiza je prikazana na slici 7.48a, dok slika 7.48b pokazuje promenu sadržaja zlata unutar zrna završno valjane sinterovane Cu-Au legure deformisane sa 40 % posle žarenja na 260°C, sa rastojanjem od početka linije. Može se videti da sadržaj zlata varira od 3,7 at.% do 6 at.%. Ova nehomogenost u sadržaju zlata potvrđuje obogaćivanje i osiromašenje određenih oblasti sa rastvorenim atomima, zbog segregacije atoma zlata na dislokacijama i lokalnog sređivanja.

Na slikama 7.49a i 7.49b su prikazane optičke mikrofotografije, a na slikama 7.50a i 7.50b SEM mikrofotografije livene Cu-Au legure završno valjane stepenom deformacije od 40 % i žarene na 260°C u trajanju od 30 minuta, u presecima normalnim

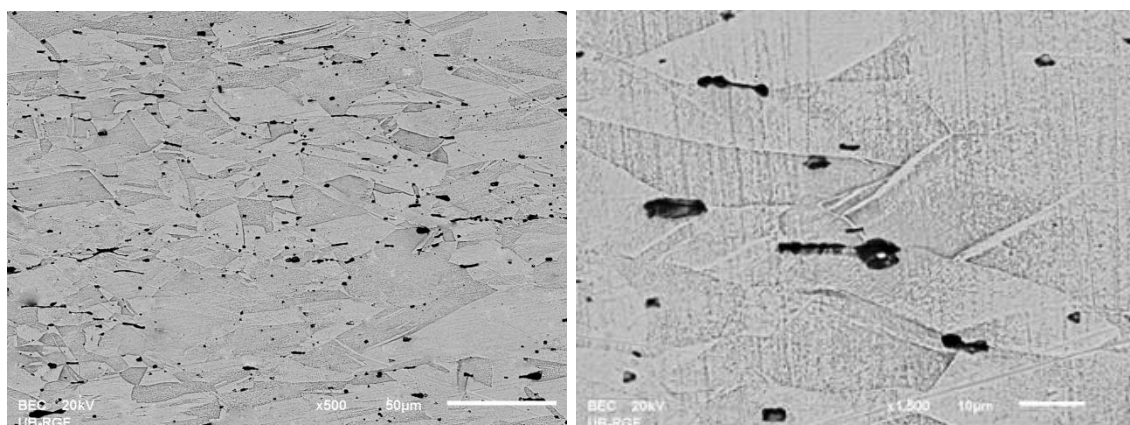
i paralelnim sa pravcem valjanja.



a)

b)

Slika 7.49 Optičke mikrofotografije livene Cu-Au legure posle završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 % i žarenja na 260°C u trajanju od 30 min (a) ravan normalna na pravac valjanja, 500x; (b) ravan paralelna sa pravcem valjanja, 500x;



a)

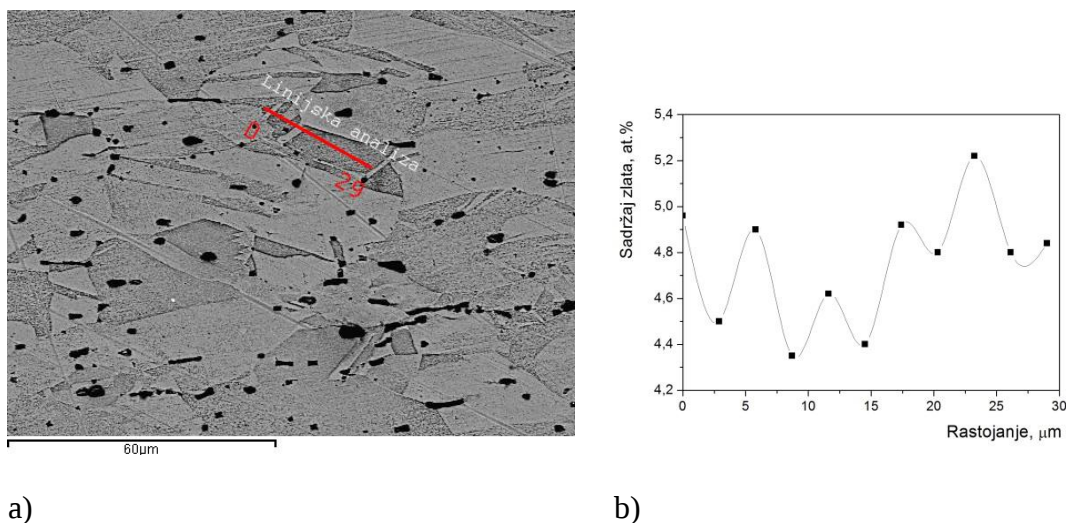
b)

Slika 7.50 SEM mikrofotografije livene Cu-Au legure posle završnog valjanja sa stepenom deformacije od 40 % i žarenja na 260°C u trajanju od 30 min (a) ravan normalna na pravac valjanja, 500x; (b) ravan paralelna sa pravcem valjanja, 1500x;

Nakon niskotemperaturnog žarenja, hladno deformisana livena Cu-Au legura je lakše nagrižena i struktura je jasnije uočljivija. Na osnovu prikazanih mikrofotografija, ne mogu se utvrditi vidljive promene u strukturi hladno deformisane livene Cu-Au legure nakon niskotemperaturnog žarenja. Još uvek su uočljiva deformisana zrna sa sporadičnom pojavom linija i traka klizanja (slika 7.49b i 7.50b). Nishino [94] je pokazao da linije klizanja nisu mogle biti otkrivene u deformisanim Cu-Al legurama sa

manje od 3 mas.% aluminijuma. Pokazao je da se u toku žarenja mesta, gde su linije klizanje zakrivljene, lokalno dele na male, prave fragmente. Dakle, linije klizanja su podeljene na fragmente. Ova pojava se intenzivira sa produženjem vremena žarenja i povećanjem koncentracije rastvorenih atoma. Zbog relativno kratkog vremena žarenja i niske koncentracije atoma zlata, ova tendencija nije jasno uočljiva u ispitivanoj livenoj Cu-Au leguri.

Na slici 7.51 je data linijska analiza livene Cu-Au legure posle završnog valjanja stepenom deformacije od 40 % i žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta.



a)

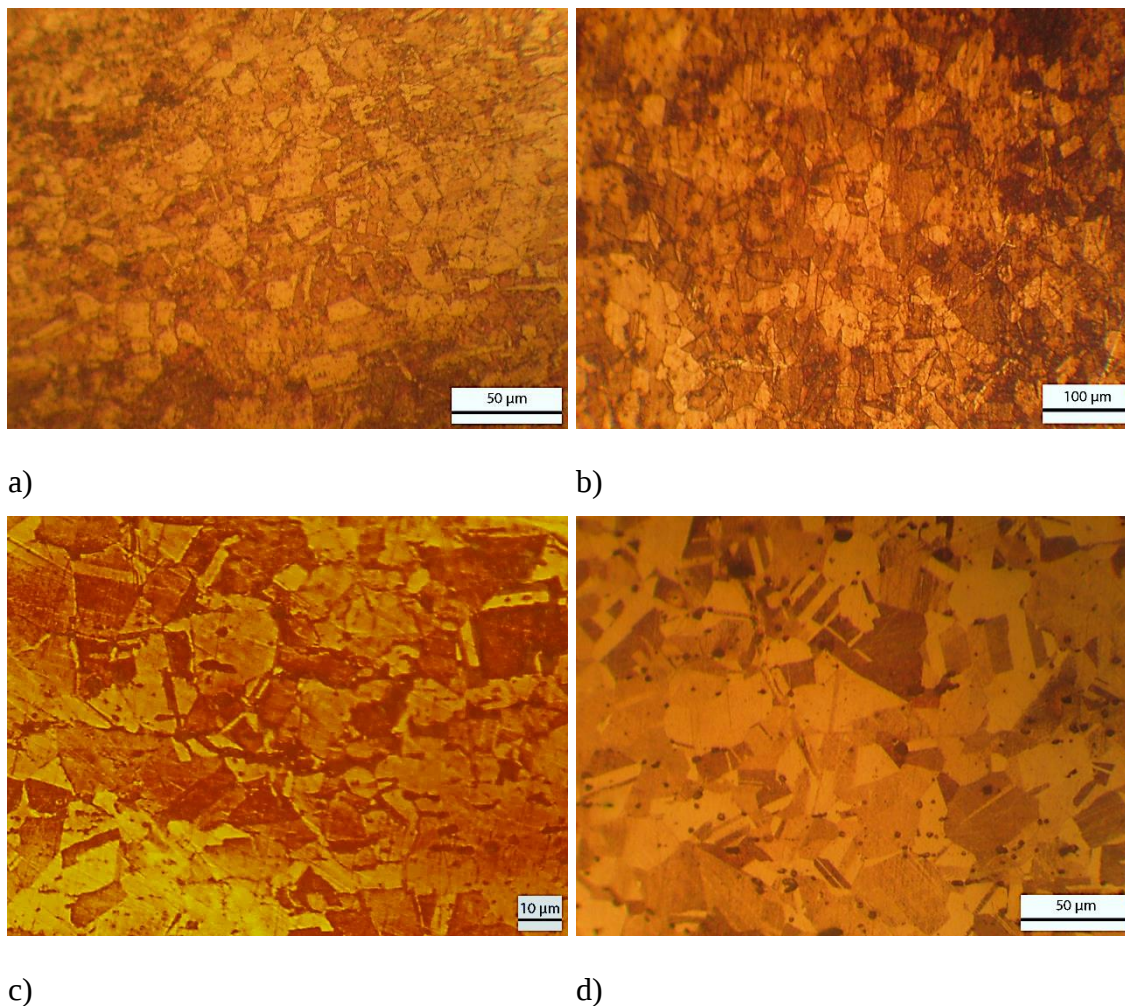
b)

Slika 7.51 Linijska analiza livene Cu-Au legure posle završnog valjanja stepenom deformacije od 40 % i žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta; (a) SEM mikrofotografija sa naznačenom linijom duž koje je sa leve na desnu stranu urađena EDS analiza, ravan normalna na pravac valjanja, 1000x; (b) Promene u sadržaju zlata duž naznačene linije;

EDS analiza je pokazala promene u sadržaju zlata duž linije prikazane na slici 7.51a, koje su prikazane na slici 7.51b kao zavisnost sadržaja zlata od rastojanja od početka linije. Pokazano je da se sadržaj zlata u čvrstom rastvoru na bazi bakra menja unutar samog zrna od 4,35 at.% do 5,22 at.%. Data nehomogenost unutar zrna je najverovatnije posledica segregacije atoma zlata na greškama u rešetki i lokalnog kratkog dometnog sređivanja, usled čega dolazi do siromašenja nekih oblasti na zlatu kao i bogaćenju nekih drugih oblasti atomima zlata.

7.5.1.4.2 Rezultati ispitivanja strukturnih promena posle izohronog žarenja na 700°C

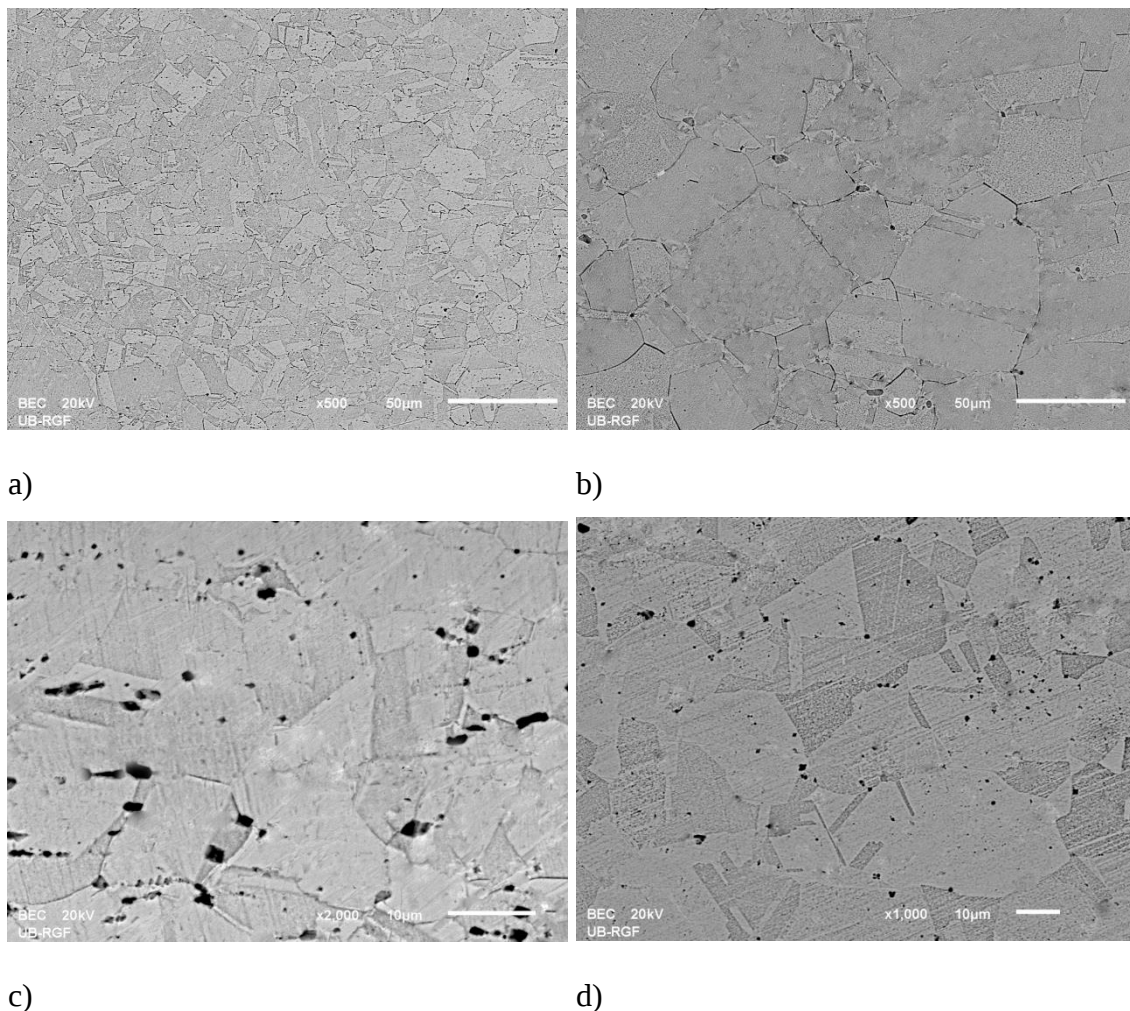
Na slici 7.52 su prikazane optičke mikrofotografije, dok su na slici 7.53 prikazane SEM mikrofotografije sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura posle rekristalizacionog žarenja na 700°C u trajanju od 30 minuta.



Slika 7.52 Optičke mikrofotografije završno valjanih uzoraka deformisanih sa 40 % posle rekristalizacionog žarenja na 700°C u trajanju od 30 minuta (a) sinterovanog Cu, 500x; (b) livenog Cu, 200x; (c) sinterovane Cu-Au legure, 1000x; (d) livene Cu-Au legure, 500x;

Rekristalizacija je termalno aktiviran proces, koji se sastoji od stvaranja nenapregnutih zrna i njihovog rasta na račun deformisane osnove. Pokretačka sila je elastična energija dislokacija stvorenih tokom deformacije [195]. U toku rekristalizacije dolazi do poništavanja tačkastih grešaka i dislokacija, usled migracije granica zrna pod velikim uglom i redukcije površine granica zrna usled rasta zrna [196].

Na svim mikrofotografijama se zapaža rekristalisana struktura. Centri novih poligonalnih zrna su nastali u oblastima maksimalno akumulirane energije, tj. u oblastima sa najvećim brojem defekata (na granicama zrna, subzrna, na trakama deformacije) [197, 198].



Slika 7.53 SEM mikrofotografije završno valjanih uzoraka deformisanih sa 40 % posle rekristalizacionog žarenja na 700°C u trajanju od 30 minuta (a) sinterovanog Cu, 500x; (b) livenog Cu, 500x; (c) sinterovane Cu-Au legure, 2000x; (d) livene Cu-Au legure, 1000x;

Na slikama 7.52a i 7.53a su prikazane mikrostrukture sinterovanog bakra deformisanog sa 40 % posle rekristalizacionog žarenja na 700°C u trajanju od 30 minuta. Zapaža se homogena sitnozrna struktura sa veličinom zrna od oko 10 µm do 20 µm i prisutnim dvojnicima žarenja. Površinska energija granice dvojnika u bakru je vrlo mala, svega oko 5 % od energije granica pod velikim uglom, pa zbog toga lako

dolazi do stvaranja klica dvojnika pri rekristalizaciji, jer se sa poremećajem u redosledu gusto pakovanih slojeva atoma energija kristala neznatno povećava [42].

Na slikama 7.52b i 7.53b su date mikrofotografije završno valjanog livenog bakra deformisanog sa 40 %, posle rekristalizacionog žarenja na 700°C u trajanju od 30 minuta. Zapaža se da se obrazovala mikrostruktura sa rekristalisalim zrnima.

Mikrostruktura završno valjane sinterovane Cu-Au legure deformisane sa 40 %, a posle rekristalizacionog žarenja na 700°C je prikazana na slikama 7.52c i 7.53c. U rekristalisanoj mikrostrukturi poligonalna, nedeformisana zrna sa dvojnicima žarenja su jasno uočljiva.

Slike 7.52d i 7.53d prikazuju mikrostrukture livene Cu-Au legure deformisane sa 40 % posle rekristalizacionog žarenja na 700°C u trajanju od 30 minuta. Na slikama se zapaža da su nova, nedeformisana zrna relativno neuniformna u pogledu veličine koja se kreće od 10 μm do 50 μm i sa prisutnim dvojnicima žarenja.

Takođe, u Cu-Au legurama rastvoreni atomi zlata se okupljaju u blizini dislokacija, blokirajući difuziju vakancija, pa je stoga rekristalisalo zrno u Cu-Au legurama nešto manje veličine u odnosu na čist bakar. Slične rezultate je dobio i Zhu sa saradnicima, pri proučavanju Cu-Te legura [176, 199].

7.5.2 Uticaj izotermalnog žarenja na promene osobina hladno deformisanog sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura

Pošto je izohronim žarenjem u temperaturnom intervalu od 60°C do 400°C potvrđeno poboljšanje mehaničkih osobina i porast električne provodnosti na račun pojave efekta ojačavanja žarenjem kod hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura, cilj daljeg istraživanja je bio da se utvrdi maksimalno ojačavanje ovih legura, kao i uslovi pri kojima se manifestuje. Sa tim u vezi je izvršeno izotermalno žarenje. Izohronim žarenjem je uočeno da su maksimalne vrednosti mehaničkih osobina hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura postignute nakon žarenja na temperaturama 240°C-260°C, pa je zbog toga izotermalno žarenje izvršeno na temperaturi od 250°C. Izotermalnom žarenju su bili podvrgnuti samo sinterovani i liveni

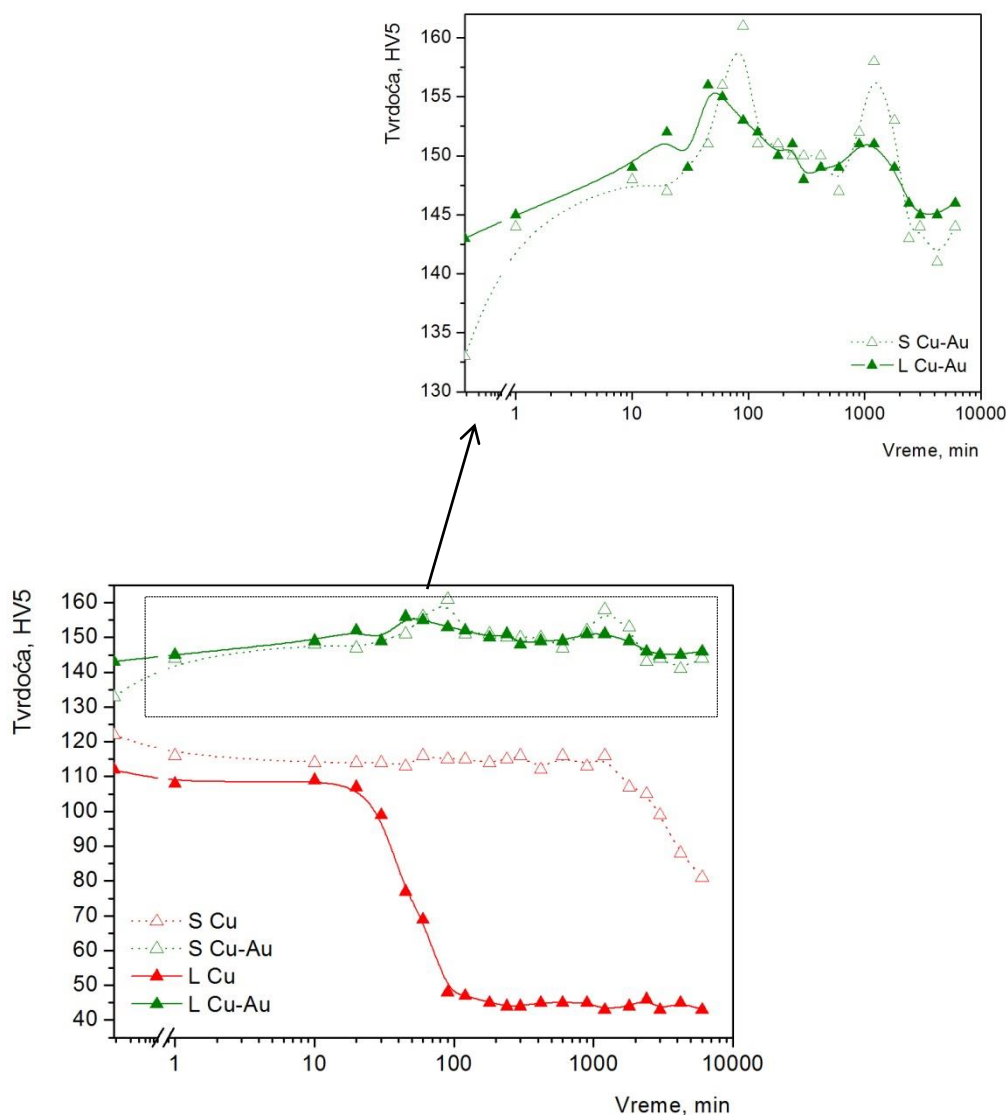
uzorci bakra i Cu-Au legura prethodno deformisani najvećim stepenom deformacije od 60 %, jer je izohronim žarenjem potvrđen najintenzivniji efekat ojačavanja žarenjem upravo kod uzoraka legura koji su bili deformisani najvećim stepenom deformacije, što je u skladu i sa brojnim literaturnim podacima [47, 94].

7.5.2.1 Rezultati ispitivanja promene tvrdoće tokom izotermalnog žarenja

Izotermalno žarenje je izvršeno na 250°C u vremenskom intervalu od 1 minut do 100 sati. Duža žarenja su izabrana u cilju utvrđivanja veze između vremena žarenja potrebnog za mekuomekšavanje i vremena žarenja potrebnog za rekristalizaciju, po uzoru na radove Izumi-a [96, 98]. U tabeli 7.19 i na slici 7.54 su date vrednosti tvrdoće hladno deformisanih uzoraka ($\epsilon=60\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura nakon izotermalnog žarenja na 250°C.

Tabela 7.19 Vrednosti tvrdoće hladno deformisanog ($\epsilon=60\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u zavisnosti od vremena izotermalnog žarenja ($T=250^\circ\text{C}$)

Vreme žarenja na 250°C, min	Tvrdoća, HV5			
	S Cu	L Cu	S Cu-Au	L Cu-Au
0	122	112	133	143
1	116	108	144	145
10	114	109	148	149
20	114	107	147	152
30	114	99	149	149
45	113	77	151	156
60	116	69	156	155
90	115	48	161	153
120	115	47	151	152
180	114	45	151	150
240	115	44	150	151
300	116	44	150	148
420	112	45	150	149
600	116	45	147	149
900	113	45	152	151
1200	116	43	158	151
1800	107	44	153	149
2400	105	46	143	146
3000	99	43	144	145
4200	88	45	141	145
6000	81	43	144	146



Slika 7.54 Zavisnost tvrdoće hladno deformisanog ($\epsilon=60\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura od vremena izotermalnog žarenja ($T=250^{\circ}\text{C}$)

Jedna od osnovnih karakteristika efekta ojačavanja žarenjem je da se ojačavanje javlja preko dva stadijuma sa porastom vremena žarenja [48]. Sa porastom vremena žarenja dolazi do porasta vrednosti tvrdoće hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura. Prvi pik na krivoj zavisnosti tvrdoća-vreme kod hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura se javlja relativno brzo, posle žarenja u trajanju od 90 minuta, odnosno 45 minuta. Nakon blagog omekšavanja, maksimumi tvrdoće karakteristični za drugi ojačavajući stadijum se javljaju posle žarenja u trajanju od oko

1200 minuta.

Na krivoj zavisnosti tvrdoće od vremena žarenja na 250°C za sinterovanu Cu-Au leguru deformisanu sa 60 % jasno se izdvajaju dva stadijuma ojačavanja. U toku prvog ojačavajućeg stadijuma vrednosti tvrdoće hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure rastu sa 133 HV5 na 161 HV5, posle žarenja u trajanju od 90 minuta. Maksimalna vrednost tvrdoće u drugom ojačavajućem stadijumu u iznosu od 158 HV5 je postignuta posle 1200 minuta, za razliku od hladno deformisanog sinterovanog bakra koji pri tim uslovima rekristališe.

Livena Cu-Au legura deformisana sa 60 % u toku žarenja na 250°C ostvaruje porast tvrdoće u prvom stadijumu ojačavanja sa 143 HV5 na 156 HV5, posle žarenja u trajanju od 45 minuta. Posle prvog stadijuma ojačavanja sledi omekšavanje, nakon čega dolazi do daljeg porasta vrednosti tvrdoće u drugom stadijumu ojačavanja. Posle žarenja u trajanju od 1200 minuta je postignuta vrednost tvrdoće od 151 HV5.

I u slučaju hladno deformisane sinterovane, kao i u slučaju hladno deformisane livene Cu-Au legure, intenzivnije ojačavanje je postignuto u prvom ojačavajućem stadijumu u odnosu na drugi, slično rezultatima Izumi-a [98]. Njegovi rezultati su pokazali da je, u slučaju žarenja na 150°C, sekundarno ojačavanje intenzivnije u odnosu na primarno. Sa druge strane u slučaju žarenja na 200°C intenzivnije ojačavanje se manifestuje u prvom stadijumu, nego u drugom. Mada je početak rekristalizacije zavistan od veličine zrna i stepena deformacije, međuomekšavanje se skoro konstantno pojavljuje između primarnog i sekundarnog ojačavanja. Svoje rezultate je obrazložio postojanjem dve pojave koje određuju intenzitet ojačavanja žarenjem - jedna je vezana za ojačavanje, a druga za omekšavanje.

Efekat ojačavanja žarenjem u hladno deformisanim Cu-Au legurama je intenzivniji kod sitnozrnijih sinterovanih uzoraka, u odnosu na krupnozrne livene uzorke. U toku prvog stadijuma ojačavanja hladno deformisana livena Cu-Au legura je ostvarila porast tvrdoće od 13 HV5 u odnosu na hladno deformisano stanje, dok je porast tvrdoće kod hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure intenzivniji, i iznosio je 28 HV5.

Takođe se zapaža da pri dugotrajnom žarenju (više od 40 h) hladno deformisana

livena Cu-Au legura poseduje veće vrednosti tvrdoće u odnosu na hladno deformisanu sinterovanu Cu-Au leguru. Ova pojava je u vezi sa činjenicom da je deformaciona struktura jednostavnija u krupnozrnom materijalu (livena hladno deformisana Cu-Au legura), nego u sitnozrnom (sinterovana hladno deformisana Cu-Au legura) [98]. Pojava jednostavnije deformacione strukture i uniformno razvijanje teksture valjanja značajno smanjuju šanse za nukleaciju, rezultujući kašnjenje omekšavanja u krupnozrnom materijalu.

Nakon žarenja u trajanju od 100 h, vrednosti tvrdoće hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure su manje u odnosu na vrednosti tvrdoće hladno deformisane livene Cu-Au legure, ali su vrednosti tvrdoće u datom žarenom stanju i dalje veće u odnosu na vrednosti tvrdoće hladno deformisanih stanja. Ovo pokazuje da efekat ojačavanja žarenjem još uvek traje, čak i posle žarenja u trajanju od 100 h na temperaturi od 250°C.

Krive za bakar pokazuju da na temperaturi žarenja od 250°C dolazi do pada tvrdoće kao posledica početka procesa rekristalizacije, posle 45 minuta u slučaju livenog hladno deformisanog bakra, odnosno posle 20 h u slučaju sinterovanog hladno deformisanog bakra. Pri datim uslovima izvođenja ovog eksperimenta, i rezultati izotermalnog, kao i rezultati izohronog žarenja su potvrdili da je hladno deformisani sinterovani bakar otporniji prema omekšavanju u odnosu na hladno deformisani liveni bakar.

7.5.2.2 Rezultati ispitivanja promene mikrotvrdoće tokom izotermalnog žarenja

U tabeli 7.20 i na slici 7.55 su date vrednosti mikrotvrdoće hladno deformisanog sinterovanog i livenog bakra kao i Cu-Au legura deformisanih stepenom deformacije od 60 % nakon izotermalnog žarenja na 250°C.

Krive na slikama zavisnosti mikrotvrdoće od vremena žarenja na 250°C hladno deformisanog sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura imaju istu tendenciju rasta i pada kao i krive na slikama zavisnosti tvrdoće od vremena žarenja (slika 7.54).

Zapaža se da vrednosti mikrotvrdoće za hladno deformisane sinterovane i livene Cu-Au legure rastu preko dva stadijuma. Intenzivnije ojačavanje je postignuto u prvom

ojačavajućem stadijumu, u odnosu na drugi.

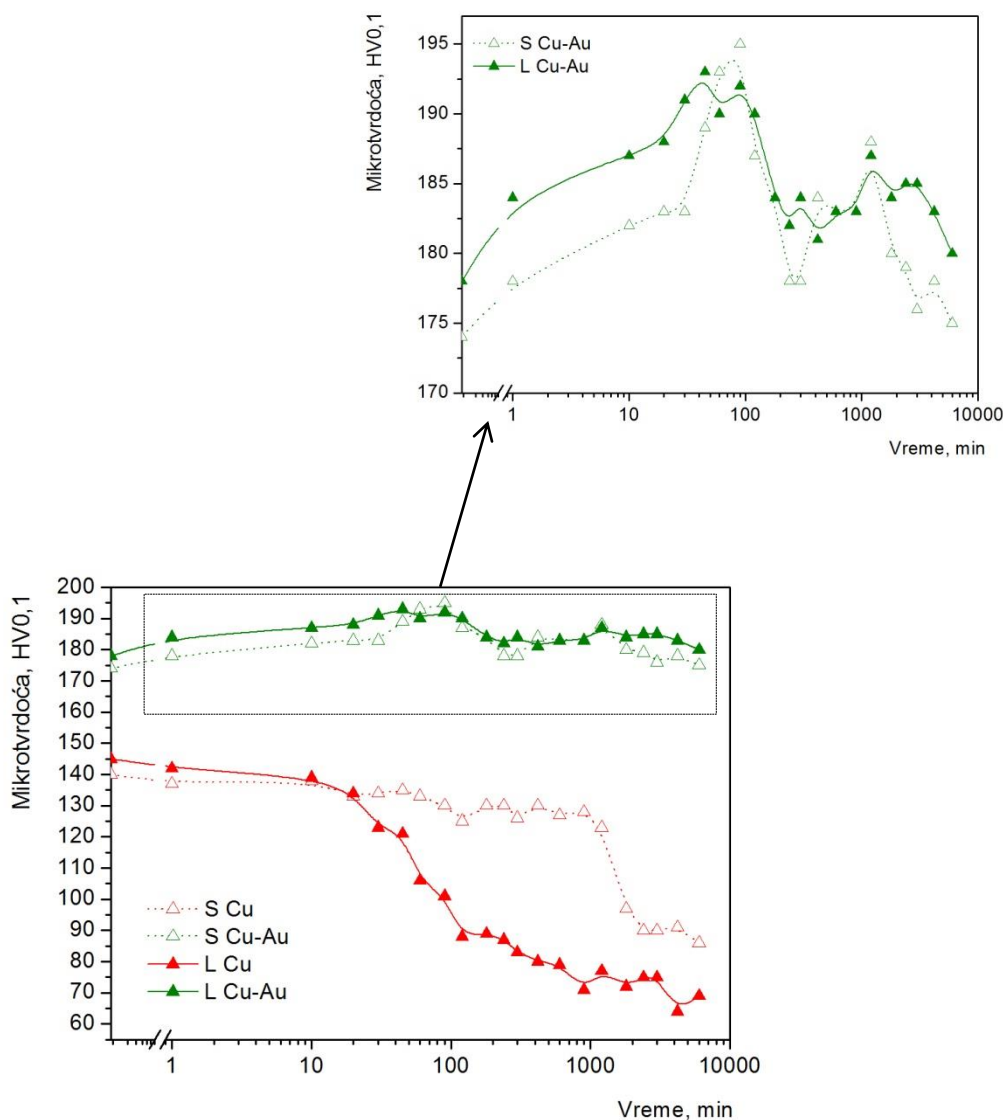
Tabela 7.20 Vrednosti mikrotvrdoće hladno deformisanog ($\varepsilon=60\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u zavisnosti od vremena izotermalnog žarenja ($T=250^{\circ}\text{C}$)

Vreme žarenja na 250°C , min	Mikrotvrdoća, HV0,1			
	S Cu	L Cu	S Cu-Au	L Cu-Au
0	140	145	174	178
1	137	142	178	184
10	138	139	182	187
20	133	134	183	188
30	134	123	183	191
45	135	121	189	193
60	133	106	193	190
90	130	101	195	192
120	125	88	187	190
180	130	89	184	184
240	130	87	178	182
300	126	83	178	184
420	130	80	184	181
600	127	79	183	183
900	128	71	183	183
1200	123	77	188	187
1800	97	72	180	184
2400	90	75	179	185
3000	90	75	176	185
4200	91	64	178	183
6000	86	69	175	180

Sinterovana Cu-Au legura prethodno deformisana sa 60 % tokom izotermalnog žarenja na 250°C , a u toku prvog ojačavajućeg stadijuma ostvaruje porast vrednosti mikrotvrdoće sa 174 HV0,1 na 195 HV0,1 posle žarenja u trajanju od 90 minuta, što odgovara apsolutnom porastu vrednosti mikrotvrdoće od 21 HV0,1. U drugom ojačavajućem stadijumu ostvaren je blaži porast vrednosti mikrotvrdoće, pri čemu je vrednost mikrotvrdoće iznosila 188 HV0,1 posle žarenja u trajanju od 1200 minuta.

Livena Cu-Au legura koja je prethodno deformisana sa 60 % u toku izotermalnog žarenja na 250°C ostvaruje maksimalni porast mikrotvrdoće u prvom stadijumu ojačavanja sa 178 HV0,1 na 193 HV0,1 posle žarenja u trajanju od 45 minuta, što odgovara apsolutnom porastu vrednosti mikrotvrdoće od 15 HV0,1. Posle postizanja maksimalne vrednosti mikrotvrdoće sledi omekšavanje, nakon čega dolazi do

daljeg porasta vrednosti mikrotvrdoće na račun drugog stadijuma ojačavanja, pri čemu su postignute vrednosti mikrotvrdoće od 187 HV_{0,1} posle žarenja u trajanju od 1200 minuta.



Slika 7.55 Zavisnost mikrotvrdoće hladno deformisanog ($\epsilon=60\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura od vremena izotermalnog žarenja ($T=250^{\circ}\text{C}$)

Krive zavisnosti mikrotvrdoće od vremena izotermalnog žarenja za sinterovani i liveni hladno deformisani bakar pokazuju da na temperaturi žarenja od 250°C dolazi do pada vrednosti mikrotvrdoće, kao posledica početka procesa rekristalizacije, posle žarenja u trajanju od 30 minuta u slučaju livenog bakra, odnosno posle 20 h u slučaju

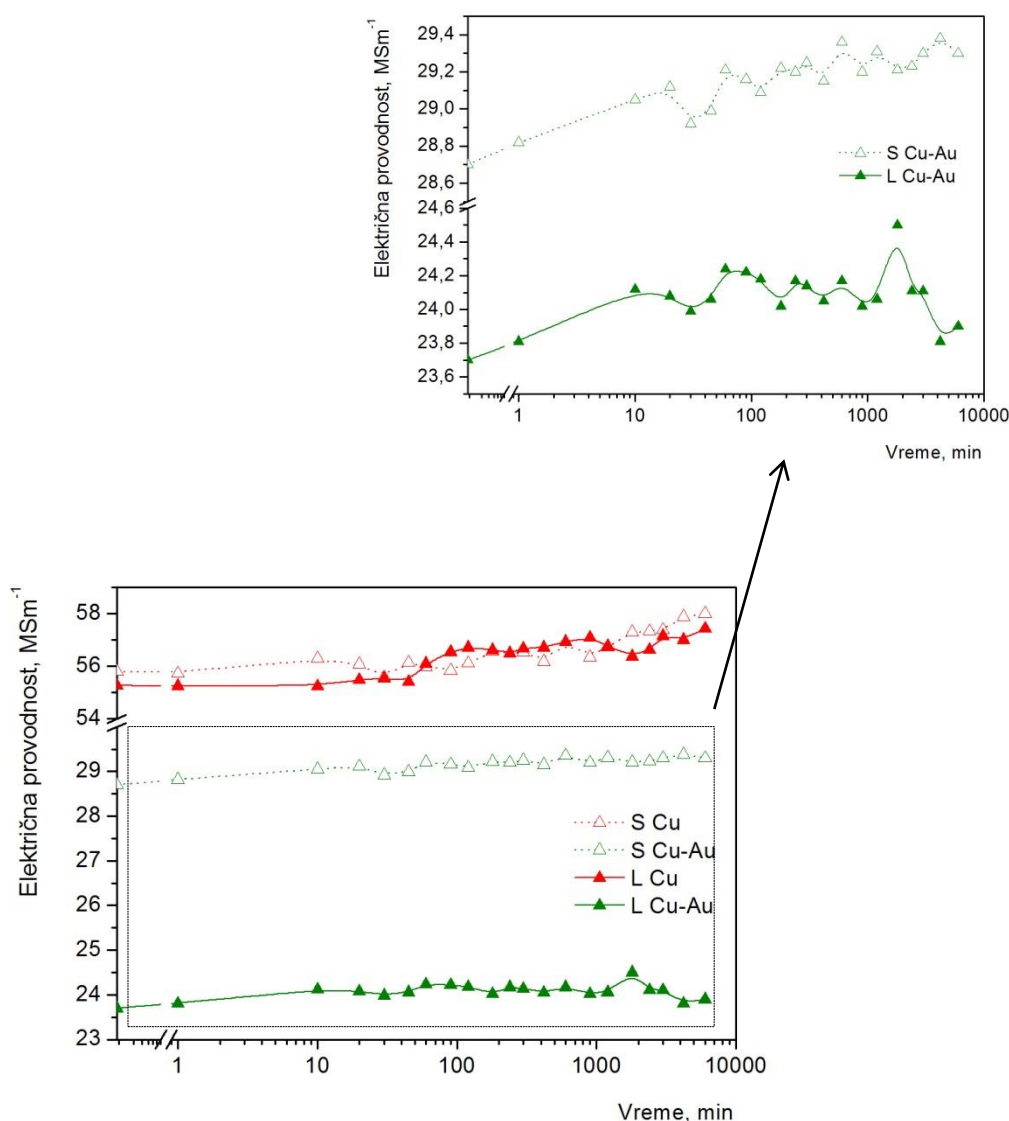
sinterovanog bakra.

7.5.2.3 Rezultati ispitivanja promene električne provodnosti tokom izotermalnog žarenja

U tabeli 7.21 i na slici 7.56 su date vrednosti električne provodnosti hladno deformisanog sinterovanog i livenog bakra kao i Cu-Au legura deformisanih stepenom deformacije od 60 % nakon izotermalnog žarenja na 250°C.

Tabela 7.21 Vrednosti električne provodnosti hladno deformisanog ($\epsilon=60\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura u zavisnosti od vremena izotermalnog žarenja ($T=250^{\circ}\text{C}$)

Vreme žarenja na 250°C, min	Električna provodnost, MSm^{-1}			
	S Cu	L Cu	S Cu-Au	L Cu-Au
0	55,8	55,27	28,7	23,7
1	55,73	55,26	28,82	23,81
10	56,3	55,24	29,05	24,12
20	56,08	55,49	29,12	24,08
30	55,58	55,54	28,92	23,99
45	56,14	55,41	28,99	24,06
60	55,98	56,11	29,21	24,24
90	55,84	56,54	29,16	24,22
120	56,12	56,71	29,09	24,18
180	56,55	56,62	29,22	24,02
240	56,5	56,5	29,2	24,17
300	56,53	56,67	29,25	24,14
420	56,18	56,71	29,15	24,05
600	56,93	56,93	29,36	24,17
900	56,35	57,09	29,2	24,02
1200	56,74	56,77	29,31	24,06
1800	57,3	56,37	29,21	24,5
2400	57,34	56,63	29,23	24,11
3000	57,39	57,15	29,3	24,11
4200	57,88	57,01	29,38	23,81
6000	58	57,43	29,3	23,9



Slika 7.56 Zavisnost električne provodnosti hladno deformisanog ($\epsilon=60\%$) sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura od vremena izotermalnog žarenja ($T=250^{\circ}\text{C}$)

Za uzorke Cu-Au legura na slici 7.56 se zapaža blaga tendencija rasta električne provodnosti sa porastom vremena žarenja, što je naročito izraženo za hladno deformisanu sinterovanu leguru. U toku dvostepenog ojačavanja žarenjem aluminijumskih bronzi i mesinga, Nishino [94] je pokazao da intervali u kojima dolazi do poboljšanja mehaničkih osobina odgovaraju intervalima u kojima se javlja skupljanje legura, što uslovljava porast gustine. Porast gustine u toku žarenja hladno deformisanog

materijala, na račun skupljanja doprinosi porastu električne provodnosti. Dilatacione promene nisu uslovljene relaksacijom makronaprezanja, već promenama u mikrostrukturi u kojoj vakancije i dislokacije pokazuju anizotropnu distribuciju. Zaključeno je da su dilatacione promene, a samim tim i promene u gustini, u vezi sa difuzijom defekata kristalne rešetke u toku žarenja.

Bader i saradnici [9] su promene u električnoj otpornosti Cu-Al legura analizirali sa stanovišta segregacije rastvorenih atoma na dislokacijama. Za sve ispitivane temperature žarenja, koje odgovaraju drugom stadijumu ojačavanja, pokazali su da električna otpornost kontinuirano opada do vrednosti $\left| \frac{\Delta \rho}{\rho} \right| > 20\%$. Kako je u legurama bakra sa aluminijumom smanjenje električne otpornosti na račun sređivanja kratkog dometa veličine $\left| \frac{\Delta \rho_{sro}}{\rho} \right| \approx -0,3\%$, zaključili su da veliki deo smanjenja otpornosti mora biti u vezi sa procesima koji nisu vezani za sređivanje kratkog dometa. Kako su pokazali i jaku vezu između smanjenja električne otpornosti i stepena prethodne deformacije, zaključili su da dominantan uticaj na smanjenje električne otpornosti u toku žarenja hladno deformisanih bakarnih legura ima segregacija rastvorenih atoma na dislokacijama.

U slučaju hladno deformisanog bakra kratkotrajno žarenje na 250°C blago poboljšava električnu provodnost usled procesa oporavka i smanjenja gustine vakancija, što izaziva smanjenje rasipanja elektrona. Duža žarenja od 45 minuta za hladno deformisani liveni, odnosno od 1200 minuta za hladno deformisani sinterovani bakar značajnije poboljšavaju električnu provodnost, usled rekristalizacije strukture. Poništavanje dislokacija i rast ravnoosnih zrna za vreme rekristalizacije značajno smanjuju gustinu defekata u strukturi, izazivajući smanjenje rasipanja elektrona [200]. Tendencija rasta električne provodnosti sa daljim nastavkom žarenja, usled ukрупnjavanja zrna, biva blaža sa produžetkom vremena žarenja.

7.5.3 Uporedni prikaz promena osobina sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura tokom različitih stadijuma termomehaničke obrade

U cilju praćenja poboljšanja osobina sinterovog i livenog bakra i Cu-Au legura tokom izvedene termomehaničke obrade, u tabeli 7.22 je dat uporedni prikaz mehaničkih osobina i električne provodnosti tokom ispitivanih mehanizama ojačavanja: rastvarajućeg ojačavanja, hladne plastične deformacije ostvarene predzavršnim i završnim valjanjem i efekta ojačavanja žarenjem.

Tabela 7.22 Uporedni prikaz promene osobina nekih ispitivanih uzoraka tokom različitih stadijuma termomehaničke obrade

	S Cu			S Cu-Au			L Cu			L Cu-Au		
Stanje	HV5	HV0,1	MSm ⁻¹	HV5	HV0,1	MSm ⁻¹	HV5	HV0,1	MSm ⁻¹	HV5	HV0,1	MSm ⁻¹
Homogenizovano/ sinterovano	51	97	49,09	63	105	24,98	44	90	53,15	60	109	22,92
Predzavršno valjano $\epsilon=33\%-47\%$	111	136	55,16	129	163	30,15	91	130	55,18	117	159	23,5
Kaljano	59	96	57,16	69	103	29,24	39	77	53,32	56	100	21,9
Završno valjano $\epsilon=60\%$	122	140	55,87	133	174	28,61	112	145	55,28	143	178	23,66
Izohrono žareno $\epsilon=60\%+T=260^{\circ}\text{C}-$ $280^{\circ}\text{C } t=30 \text{ min}$	116	138	56,4	164	205	30,12	52	117	56,8	162	198	24,16
Izotermalno žareno $\epsilon=60\%+T=250^{\circ}\text{C}$	115 1,5h	130 1,5h	55,84 1,5h	161 1,5h	195 1,5h	29,16 1,5h	77 3/4h	121 3/4h	55,41 3/4h	156 3/4h	193 3/4h	24,06 3/4h

Iz tabele 7.22 se zapaža da je najintenzivnije poboljšanje mehaničkih osobina sinterovanih i livenih Cu-Au legura ostvareno na račun efekta ojačavanja žarenjem. Ukupno ojačavanje žarenih hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura ostvareno je na račun superponiranja rastvarajućeg ojačavanja, završnog valjanja i efekta ojačavanja žarenjem. Na taj način je vrednost tvrdoće sinterovane Cu-Au legure posle završnog valjanja stepenom deformacije od 60 % i izohronog žarenja na 280°C porasla sa 63 HV5 na 164 HV5. Dobijeni rezultati ukazuju da je sprovedena termomehanička obrada uticala na porast tvrdoće sinterovane Cu-Au legure za više od tri puta u odnosu na tvrdoću sinterovanog bakra. Takođe i livena Cu-Au legura, posle termomehaničke obrade kojom je izazvana pojava efekta ojačavanja žarenjem, ostvaruje

porast tvrdoće sa 60 HV5 na 162 HV5, odnosno ostvaruje porast tvrdoće od skoro četiri puta u odnosu na liveni bakar.

U toku termomehaničke obrade, kojom je intenziviran efekat ojačavanja žarenjem, došlo je do porasta vrednosti električne provodnosti sinterovanih i livenih Cu-Au legura. U svakom stadijumu termomehaničke obrade sinterovana Cu-Au legura je pokazala veće vrednosti električne provodnosti u odnosu na livenu leguru.

Rezultati dobijeni u ovom radu ukazuju na mogućnost primene sinterovanih i livenih Cu-Au legura ojačanih primenom efekta ojačavanja žarenjem u praksi, kada se zahtevaju bolje mehaničke osobine na povišenim temperaturama i veća otpornost na omekšavanje na povišenim radnim temperaturama, kao i zadovoljavajuća električna provodnost.

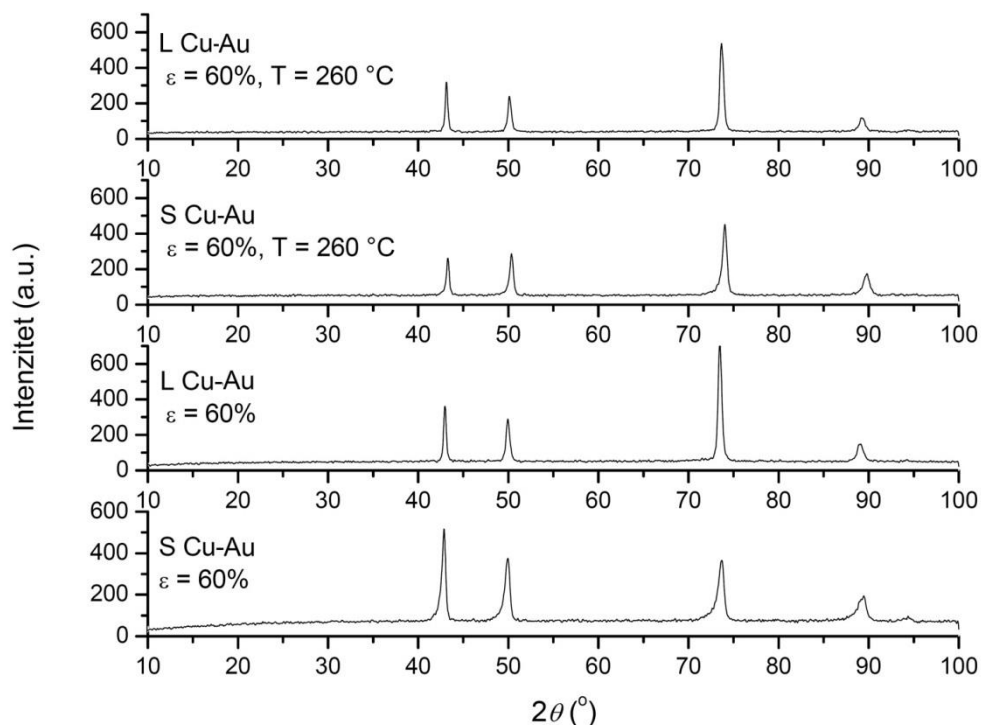
U cilju dobijanja sveobuhvatnije slike o mehanizmu efekta ojačavanja žarenjem u sinterovanim i livenim Cu-Au legurama i njegove primene u praksi izvršena su dodatna ispitivanja rendgenskom difrakcijom, diferencijalno-termijskom analizom, transmisijom elektronskom mikroskopijom i elektrohemijskim ispitivanjima.

7.5.4 Rezultati ispitivanja metodom rendgenske difrakcije

Rendgenskoj difrakciji su podvrgnuti sinterovani i liveni uzorci Cu-Au legura deformisani najvećim stepenom deformacije od 60 %, kao i isti uzorci posle stepenastog žarenja na maksimalnoj temperaturi od 260°C u trajanju od 30 minuta.

Tabela 7.23 Međupljerna rastojanja, d , i parametri jediničnih ćelija, a , ispitivanih legura

hkl	d_{hkl} , nm			
	S Cu-Au $\varepsilon=60\%$	S Cu-Au $\varepsilon=60\%$ + žarenje na 260°C u trajanju od 30 min	L Cu-Au $\varepsilon=60\%$	L Cu-Au $\varepsilon=60\%$ + žarenje na 260°C u trajanju od 30 min
111	0,21097	0,20910	0,21083	0,20998
200	0,18253	0,18109	0,18258	0,18185
220	0,12842	0,12805	0,12903	0,12859
311	0,10950	0,10920	0,10998	0,10966
222	0,10496	-	0,10522	0,10499
a , nm	0,3636(3)	0,36218(7)	0,36490(9)	0,3637(2)



Slika 7.57 Difraktogrami sinterovanih i livenih Cu-Au legura deformisanih sa 60 %, pre i posle žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta

Pomoću difraktometra za prah izmereni su intenziteti i uglovi 2θ , a vrednosti za međupljosna rastojanja d_{hkl} su izračunate iz uglova 2θ pomoću Bragg-ove jednačine $n\lambda = 2d\sin\theta$ [201]. Dobijeni podaci položaja difrakcionih maksimuma 2θ , vrednosti međupljosnih rastojanja d_{hkl} za sve hkl refleksije, kao i odgovarajući relativni intenziteti $I/I_{\max}$ su dati u tabeli 7.23 i na slici 7.57.

U svim ispitivanim uzorcima koji su podvrgnuti rendgenskoj difrakciji detektovana je samo jedna kristalna faza - čvrsti rastvor bakra sa zlatom sa strukturom teseralnog najgušćeg pakovanja, gde atomi bakra i zlata zauzimaju čvorove teseralne pljosnocentrirane rešetke formirajući teseralno najgušće pakovanje. U svim uzorcima stepen kristaliniteta ove faze je nizak, a izrazito je nizak u hladno deformisanoj sinterovanoj Cu-Au leguri posle žarenja na 260°C.

Ekvivalentni difrakcioni maksimumi u ispitivanim uzorcima različitog su intenziteta, što ukazuje na postojanje preferentne orijentacije, koja je najizraženija za niz ravni 220 u svim uzorcima.

Parametri jedinične ćelije legura Cu-Au sistema pokazuju pozitivno odstupanje od Vegardovog zakona. Pomoću metode najmanjih kvadrata iz podataka datih u radu Okamota i saradnika [40] može se izvesti aproksimativna jednačina za izračunavanje parametara jedinične ćelije legura sistema Cu-Au:

$$a = 0,40784 \cdot (1-x) + 0,36149 \cdot x + 0,01198 \cdot x \cdot (1-x) \text{ nm} \dots \dots \dots (7.7)$$

gde je x sadržaj bakra u leguri u atomskim procentima, a parametar jedinične ćelije za čisto zlato je $a_{\text{Au}}=0,40784$ nm, a za čist bakar je $a_{\text{Cu}}=0,36149$ nm. Standardna devijacija u ovom izrazu je 0,00031 nm. Koristeći Okamoto izraz može se izračunati parametar jedinične ćelije ispitivanih legura nominalnog sastava Cu-4at.%Au, i on iznosi $a=0,36339(31)$ nm. Eksperimentalno određeni parametar jedinične ćelije ispitivane hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure pokazuju malo povećanje parametra u odnosu na izračunatu vrednost, koje je u okviru standardne devijacije. Parametar jedinične ćelije ispitivane hladno deformisane livene Cu-Au legure pokazuje veće odstupanje u odnosu na izračunatu vrednost, zbog nešto većeg sadržaja zlata u livenoj leguri u odnosu na nominalnu vrednost.

Atomski radijus bakra iznosi $R_{\text{Cu}}=0,12782$ nm [202], a zlata $R_{\text{Au}}=0,144$ nm [203]. Ovo ukazuje na to da rastvaranje zlata u bakarnoj osnovi doprinosi porastu parametra jedinične ćelije čvrstog rastvora, što je i eksperimentalno potvrđeno. Ukoliko se uporede eksperimentalno određeni parametri jediničnih ćelija hladno deformisanih uzoraka Cu-Au legura sa onim posle žarenja na 260°C, zapaža se da u toku žarenja dolazi do smanjenja parametara jediničnih ćelija. Smanjenje parametara jedinične ćelije hladno deformisanih Cu-Au legura u toku žarenja se može objasniti izdvajanjem atoma zlata iz kristalne rešetke čvrstog rastvora, i siromašenjem čvrstog rastvora na zlatu. Pošto se u toku žarenja zlato izdvaja iz bakarne osnove, to će se i parametar jedinične ćelije čvrstog rastvora približavati parametru rešetke čistog bakra, pa će se sa napredovanjem žarenja i parametar jedinične ćelije čvrstog rastvora na bazi bakra smanjivati [202]. Slične rezultate je dobio i Otte [100], prilikom proučavanja promene veličine parametara jedinične ćelije legure Cu-30Zn u toku žarenja na 120°C. U cilju objašnjenja promena u parametru jedinične ćelije hladno deformisanog mesinga i sličnih legura, zaključio je da fenomen segregacije rastvorenih atoma pruža bolje objašnjenje u

odnosu na fenomen sređivanja kratkog dometa. Postoje brojni dokazi o postojanju sređivanja kratkog dometa i kod mesinga [204, 205] i kod legura sistema Cu-Au [206]. Zbog toga što porast stepena sređivanja kratkog dometa može izazvati ili smanjenje ili povećanje jedinične ćelije, smanjenje parametra jedinične ćelije nije odgovarajući kriterijum za utvrđivanje postojanja ili pojave sređivanja kratkog dometa. Iz tog razloga se zaključuje, a u skladu sa literaturnim razmatranjima [100], da je smanjenje parametra jedinične ćelije hladno deformisanog čvrstog rastvora zlata u bakru u toku žarenja prvenstveno ostvareno na račun grupisanja atoma zlata i obrazovanja klastera. Rastvoreni atomi zlata u klasterima se gube iz bakarne osnove i stoga prouzrokuju smanjenje parametra jedinične ćelije. Okupljanje rastvorenih atoma se može javiti: (i) na greškama pakovanja (Suzuki efekat), (ii) na dislokacijama, (iii) u regionima bogatim na rastvorenim atomima, koji nisu vezani ni za greške pakovanja ni za dislokacije, ali su strogo zavisni od koncentracije vakancija i njihove pokretljivosti. Sve ove tri vrste okupljanja rastvorenih atoma se mogu javiti uporedo, ali su različitog intenziteta.

Grupisanje rastvorenih atoma na deformacijom prouzrokovanim greškama pakovanja usled hemijskih interakcija izaziva ojačavanje metala sa kubnom rešetkom. Grupisanje rastvorenih atoma na greškama pakovanja uslovljava dalje deljenje dislokacija, što doprinosi širenju oblasti sa greškom. Međutim, Otte [100] navodi da je ova pojava suviše mala za merenje jer je širenje oblasti sa greškom manje od veličine koja se može detektovati, ili zato što su klasteri na greškama pakovanja neznatni u α mesinzima pri uslovima pri kojima je izveden eksperiment.

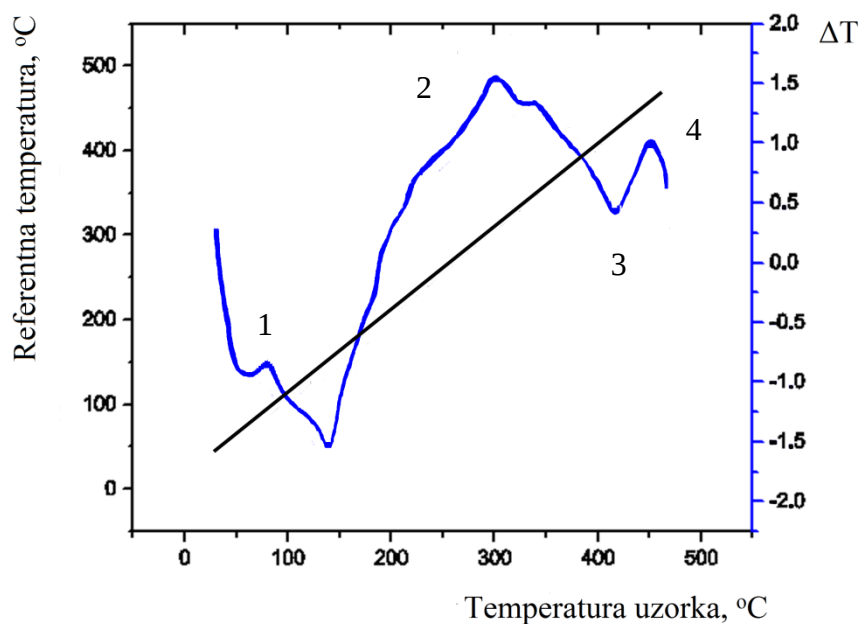
Grupisanje rastvorenih atoma na dislokacijama (ili formiranje Cottrell-ovih atmosfera) je proces koji je konkurentan Suzukijevim hemijskim interakcijama i njegova dominantnost će uglavnom zavisiti od veličine energije vezivanja rastvorenih atoma sa dislokacijama i njihove energije vezivanja u greškama pakovanja. Energija vezivanja rastvorenih atoma sa dislokacijama zavisi od razlike u atomskim prečnicima između osnovnog i legirajućeg elementa, dok je energija vezivanja rastvorenih atoma u greškama pakovanja u funkciji elektronske koncentracije, od koje zavisi relativna slobodna energija kubnih i heksagonalnih struktura. Grupisanje rastvorenih atoma na dislokacijama može biti jako intenzivno i doprinosi efektivnom siromašenju bakarne osnove na legirajućem elementu, izazivajući smanjenje parametra jedinične ćelije.

Grupisanje rastvorenih atoma koje je u vezi sa vakancijama je prihvatljivo u slučajevima čvrstih rastvora sa velikom koncentracijom legirajućih elemenata.

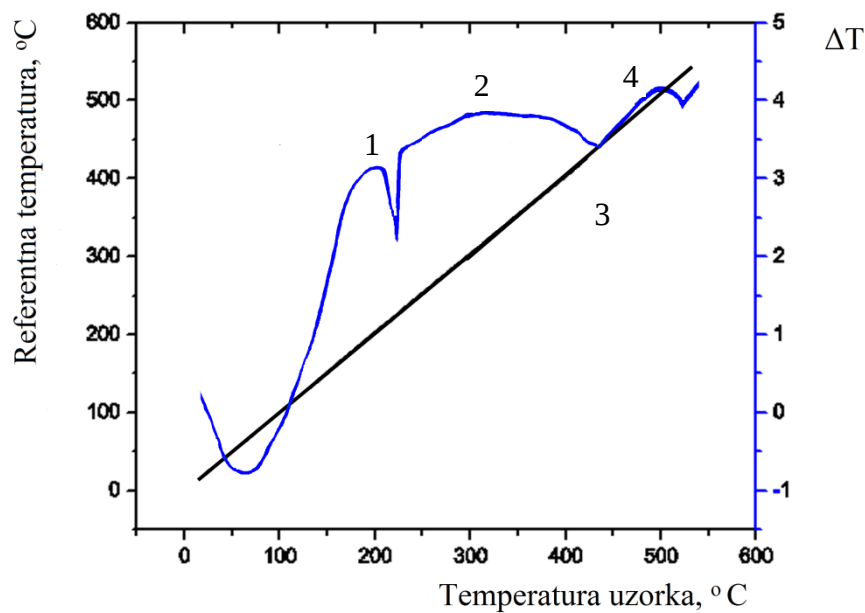
7.5.5 Rezultati ispitivanja metodom diferencijalno-termijske analize

Pokazano je da u toku žarenja hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura dolazi do promena osobina usled procesa koji se uporedo odvijaju sa oporavkom materijala, a to su uzajamna interakcija različitih atomskih vrsta, sređivanje kratkog dometa i interakcije rastvorenih atoma sa greškama rešetke. Interakcija rastvorenih atoma sa greškama u kristalnoj rešetki izaziva znatno povećanje granice tečenja, usled blokiranja dislokacija vakancijama i atomima legirajućeg elementa i usled segregacije rastvorenih atoma na greškama pakovanja [207]. U cilju kvantitativnog potvrđivanja da segregacija rastvorenih atoma na parcijalnim dislokacijama u deformisanom materijalu uslovljava dominantan ojačavajući mehanizam su i izabrane legure sistema Cu-Au, jer se kod njih uporedo javlja i sređivanje kratkog dometa i segregacija rastvorenih atoma, pa stoga ilustruju primer gde je prethodna podela na dva fenomena neophodna u smislu prepoznavanja efekta segregacije. Diferencijalno-termijska analiza (DTA) je primenjena kao efektna eksperimentalna metoda u smislu praćenja termijskog ponašanja sinterovanih i livenih Cu-Au legura nakon završnog valjanja stepenom deformacije od 60 %.

Tipične DTA krive dobijene pri konstantnoj brzini zagrevanja od $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ za sinterovanu Cu-Au leguru, odnosno livenu Cu-Au leguru, koje su prethodno deformisane stepenom deformacije od 60 %, su prikazane na slikama 7.58, odnosno 7.59.



Slika 7.58 DTA kriva dobijena pri brzini zagrevanja od $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ za sinterovanu Cu-Au leguru deformisanu stepenom deformacije od 60 %



Slika 7.59 DTA kriva dobijena pri brzini zagrevanja od $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ za livenu Cu-Au leguru deformisanu stepenom deformacije od 60 %

Obe krive se karakterišu postojanjem tri egzotermne reakcije, označene kao

stadijumi 1, 2 i 4 i blagom endotermnom reakcijom, obeleženom kao stadijum 3. Četiri navedena stadijuma su u literaturi objašnjena sledećim procesima [10, 207-210]:

Stadijum 1: Poništavanje neravnotežnih tačkastih defekata i razvoj sređivanja kratkog dometa. Posle kaljenja i hladne plastične deformacije legura je nesređena sa viškom vakancija. U toku zagrevanja dolazi do sređivanja do stepena koji je određen ravnotežnom vrednošću prvog parametra sređivanja kratkog dometa [209].

Stadijum 2: Procesi vezani za segregaciju rastvorenih atoma na dislokacijama, koji se preklapaju sa prvim stadijumom - nastavkom sređivanja kratkog dometa.

Stadijum 3: Odgovara procesima vezanim za poništavanje sređivanja i često se preklapa sa stadijumom 4.

Stadijum 4: Rekristalizacija.

Mala brzina zagrevanja je izabrana u cilju minimiziranja efekta preklapanja stadijuma, koji raste sa porastom brzine zagrevanja, čime se izbegavaju simultane reakcije sređivanja i segregacije [209].

Na DTA krivoj za hladno deformisanu sinterovanu Cu-Au leguru se jasno uočavaju sva četiri navedena stadijuma. Prvi egzotermni stadijum se javlja na početku zagrevanja i traje do oko 150°C. Drugi egzotermni stadijum je proširen na račun prvog i završava se na 410°C. Treći stadijum, koji odgovara poništavanju sređivanja se javlja na oko 410°C. Poslednji egzotermni pik koji odgovara četvrtom stadijumu – rekristalizaciji, ostvaruje maksimum na oko 450°C.

I na DTA krivoj za hladno deformisanu livenu Cu-Au leguru se zapažaju četiri stadijuma, ali su temperaturni intervali trajanja stadijuma nešto drugačiji. Naime, prvi stadijum se javlja u temperaturnom intervalu do oko 210°C, i praćen je oslobađanjem toplote. Drugi stadijum se javlja u temperaturnom intervalu od 210°C do 405°C i takođe odgovara egzo reakciji, koja odgovara procesu segregacije rastvorenih atoma na greškama u rešetki. Minimum na 405°C odgovara trećem stadijumu i poništavanju sređivanja. Dalji porast temperature i egzoterman pik sa maksimumom na 490°C ukazuje na rekristalizaciju. Ovo su nešto više temperature rekristalizacije hladno deformisanih livenih Cu-Au legura u odnosu na hladno deformisane sinterovane legure,

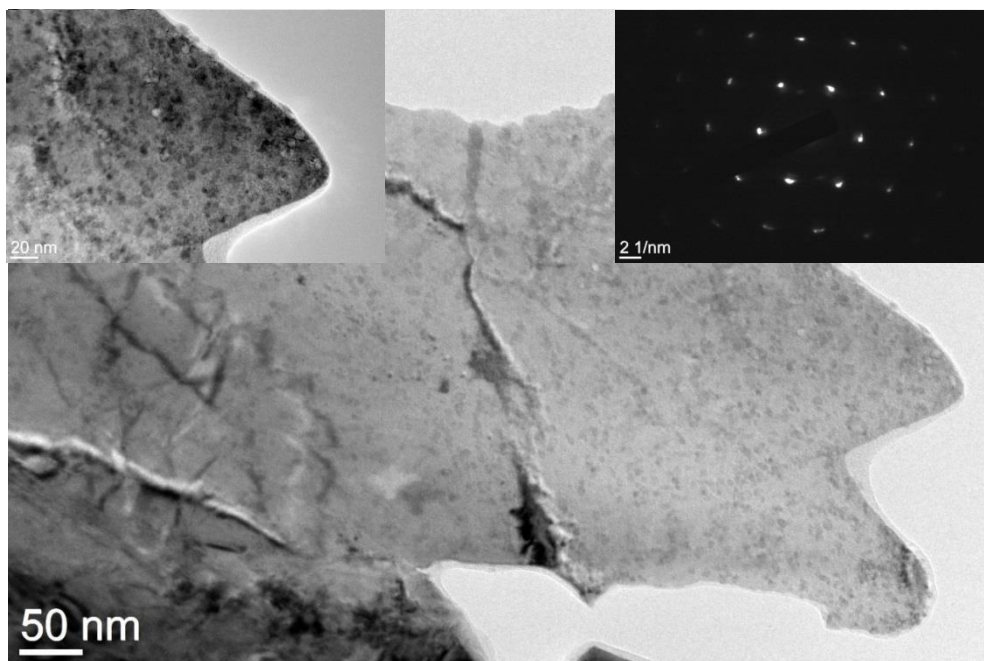
ali su i rezultati merenja mehaničkih karakteristika potvrdili navedeno ponašanje.

Temperaturni intervali navedenih stadijuma očitani sa DTA krivih su pomereni ka nešto većim vrednostima u odnosu na podatke dobijene merenjem tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodnosti. To je zato što su merenja mehaničkih i fizičkih osobina vršena u toku stepenastog zagrevanja, koje intenzivira procese koji određuju postojanje četiri stadijuma u odnosu na zagrevanja pri konstantnoj brzini, pri kojima je izvršeno snimanje DTA krivih.

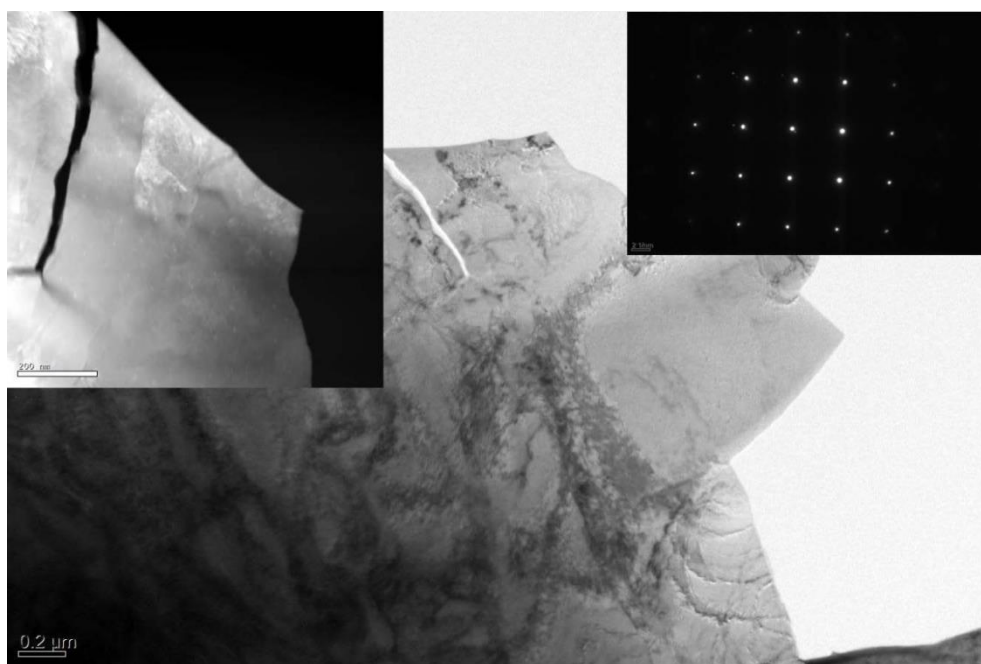
7.5.6 Rezultati ispitivanja transmisijom elektronskom mikroskopijom

Sinterovani i liveni uzorci Cu-Au legura deformisani stepenom deformacije od 60 % su bili podvrgnuti ispitivanju transmisijom elektronskom mikroskopijom pre i posle stepenastog žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta. TEM mikrografija sinterovane Cu-Au legure deformisane stepenom deformacije od 60 % i odgovarajući difraktogram su prikazani na slici 7.60, dok je TEM mikrografija navedene legure posle stepenastog žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta prikazana na slici 7.61.

Na TEM mikrografiji hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure su vidljive oblasti oblika diska, gusto raspoređene po strukturi, prečnika ispod 10 nm. TEM mikrografija pri većim uvećanjem, prikazana u gornjem levom uglu, pokazuje da su vidljive oblasti uniformno raspoređane po čvrstom rastvoru kao i da su prilično jednake u pogledu veličine. Na TEM mikrografiji sinterovane Cu-Au legure deformisane stepenom deformacije od 60 % posle stepenastog žarenja na 260°C (slika 7.61) u gornjem levom uglu je prikazana HAADF (High Angle Annular Dark Field) slika na kojoj se uočavaju male svetlije tačke, koje su ravnomerno distribuirane po ispitivanoj oblasti. Njihova veličina je oko 10 nm.



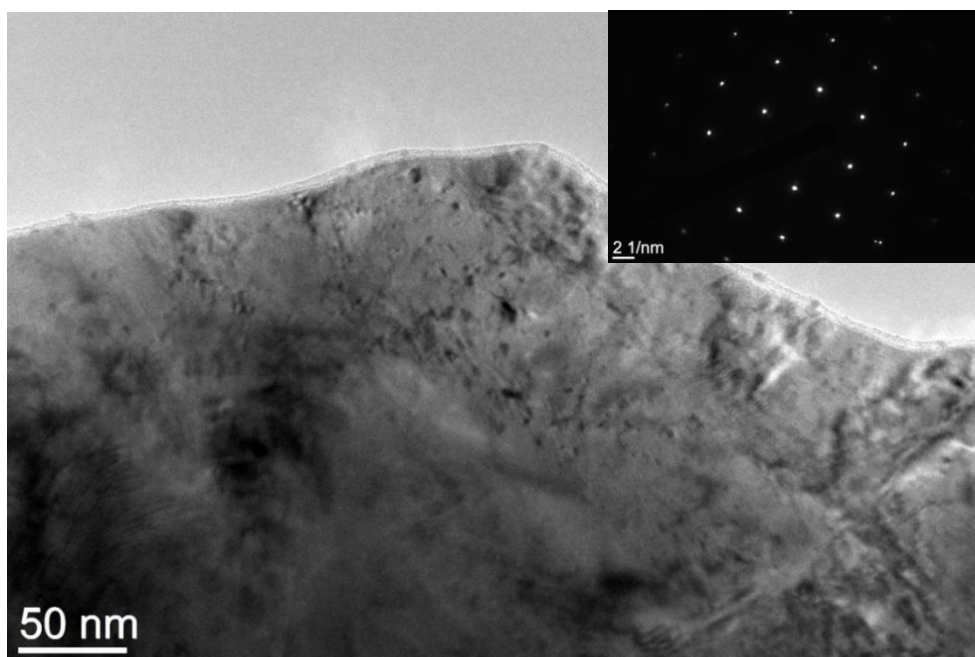
Slika 7.60 TEM mikrografija sinterovane Cu-Au legure deformisane stepenom deformacije od 60 % sa odgovarajućim difraktogramom u gornjem desnom uglu



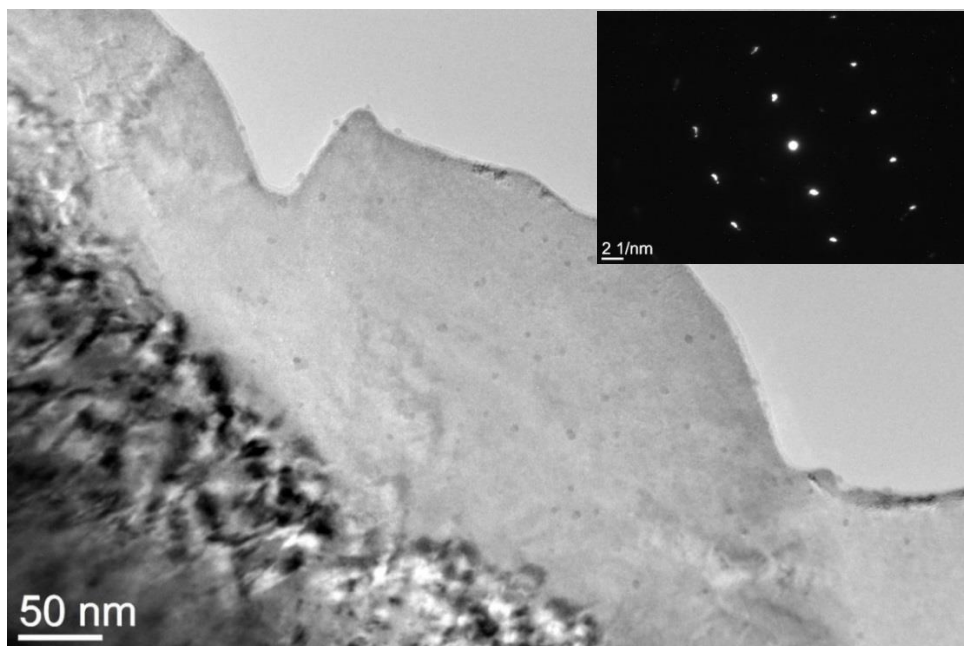
Slika 7.61 TEM mikrografija sinterovane Cu-Au legure deformisane stepenom deformacije od 60 % posle stepenastog žarenja na 260°C sa odgovarajućim difraktogramom u gornjem desnom uglu i odgovarajućom HAADF detaljnijom slikom u gornjem levom uglu

TEM mikrografija livene Cu-Au legure deformisane stepenom deformacije od 60 % i odgovarajući difraktogram su prikazani na slici 7.62, dok je TEM mikrografija navedene legure posle stepenastog žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta prikazana na slici 7.63.

I na slici 7.62 se zapažaju oblasti oblika diska veličine ispod 10 nm. Njihov broj je znatno manji u odnosu na TEM mikrografiju sinterovane hladno deformisane Cu-Au legure (slika 7.60). Difrakciona slika prikazana u gornjem desnom uglu ilustruju difrakcione tačke, koje odgovaraju čvrstom rastvoru na bazi bakra sa površinski centriranom kubnom rešetkom sa blagom deformacijom. Na priloženoj difrakcionoj slici se ne uočavaju refleksije superstrukture koje se na dijagramu stanja Cu-Au javljaju. U toku žarenja dolazi do blagog porasta dimenzija uočenih oblasti, tako da njihov prečnik iznosi oko 10 nm posle žarenja na 260°C, slika 7.63.



Slika 7.62 TEM mikrografija livene Cu-Au legure deformisane stepenom deformacije od 60 % sa odgovarajućim difraktogramom u gornjem desnom uglu

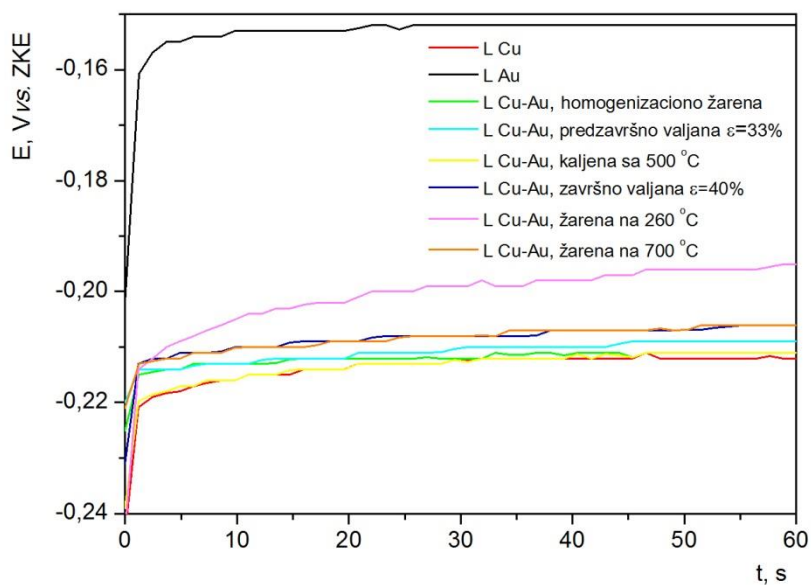


Slika 7.63 TEM mikrografija livene Cu-Au legure deformisane stepenom deformacije od 60 % posle stepenastog žarenja na 260°C sa odgovarajućim difraktogramom u gornjem desnom uglu

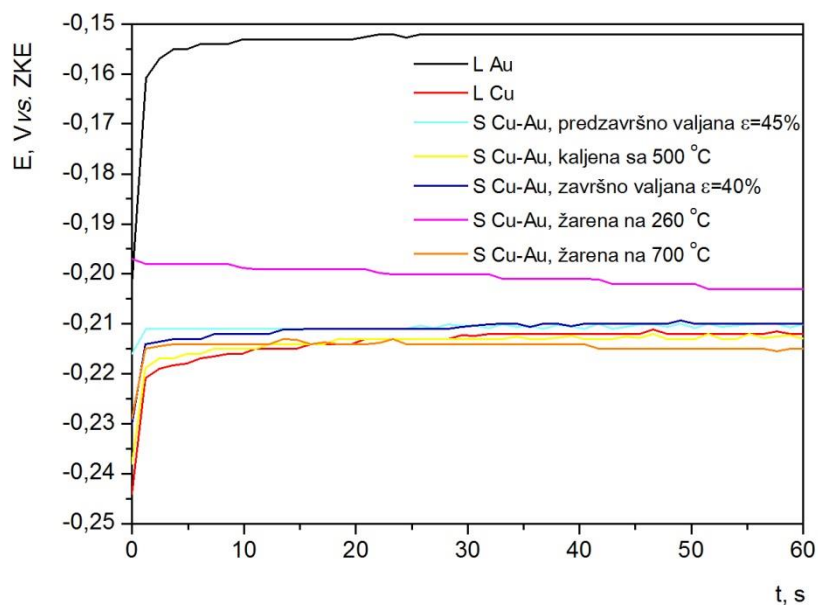
Na svim TEM mikrografijama se zapažaju oblasti oblika diska ali kod sinterovane Cu-Au legure u odnosu na livenu, te oblasti su brojnije, gusto raspoređane i uniformne po veličini. U cilju detaljnije analize uočenih oblasti potrebno je primeniti detaljniju TEM/HRTEM *in situ* analizu.

7.6 Uticaj termomehaničke obrade na elektrohemijsko ponašanje sinterovanih i livenih Cu-Au legura

Elektrohemijsko ponašanje sinterovanih i livenih Cu-Au legura tokom termomehaničke obrade je ispitivano merenjem promene vrednosti potencijala sa vremenom pri otvorenom strujnom kolu, kao i primenom metode ciklične voltametrije. Promene potencijala otvorenog kola sa vremenom za elektrode napravljene od livenih i sinterovanih Cu-Au legura tokom različitih stadijuma termomehaničke obrade su prikazane na slikama 7.64, odnosno 7.65, dok su vrednosti potencijala otvorenog kola navedenih legura posle stajanja u rastvoru 0,1 M NaOH (pH~12) na 25°C±0,5°C u trajanju od 60 s prikazane u tabeli 7.24.



Slika 7.64 Promene potencijala otvorenog kola sa vremenom livene Cu-Au legure u 0,1 M NaOH i na temperaturi $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, u zavisnosti od vrste termomehaničke obrade



Slika 7.65 Promene potencijala otvorenog kola sa vremenom sinterovane Cu-Au legure u 0,1 M NaOH i na temperaturi $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, u zavisnosti od vrste termomehaničke obrade

Tabela 7.24 Vrednosti potencijala otvorenog kola sinterovanih i livenih Cu-Au legura u zavisnosti od vrste termomehaničke obrade

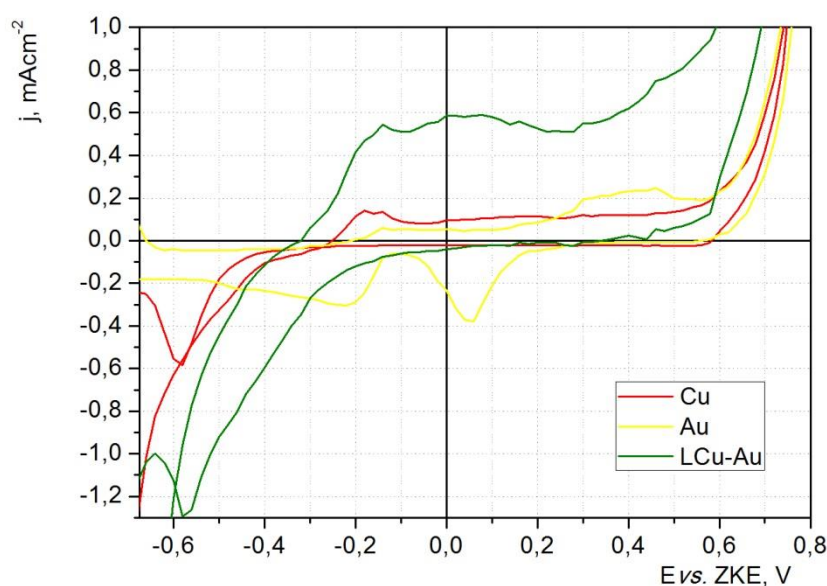
Vrste elektroda i termomehanička obrada istih	Potencijal otvorenog kola, V vs. ZKE
L Cu	-0,2117
L Au	-0,1521
L Cu-Au, homogenizaciono žarena	-0,2113
L Cu-Au, predzavršno valjana $\epsilon=33\%$	-0,2088
L Cu-Au, kaljena sa 500°C	-0,2109
L Cu-Au, završno valjana $\epsilon=40\%$	-0,2062
L Cu-Au, žarena na 260°C	-0,1953
L Cu-Au, žarena na 700°C	-0,2062
S Cu-Au, predzavršno valjana $\epsilon=45\%$	-0,2102
S Cu-Au, kaljena sa 500°C	-0,2125
S Cu-Au, završno valjana $\epsilon=40\%$	-0,2098
S Cu-Au, žarena na 260°C	-0,2035
S Cu-Au, žarena na 700°C	-0,2153

Sa slike 7.64 se zapaža da najpozitivniji potencijal poseduje liveno zlato, a najnegativniji potencijal liveni bakar, dok se vrednosti potencijala livenih Cu-Au legura nalaze između ovih graničnih vrednosti, i u zavisnosti od vrste sprovedene termomehaničke obrade se kreću u intervalu od -0,1953 V vs. ZKE do -0,2113 V vs. ZKE. Termomehanička obrada nije značajno uticala na promenu vrednosti potencijala otvorenog kola, jedino se livena Cu-Au legura završno valjana i žarena na 260°C, kod koje je došlo do pojave efekta ojačavanja žarenjem, izdvojila po nešto značajnijem porastu potencijala u odnosu na ostala stanja. Porast potencijala otvorenog kola ove legure u odnosu na ostala stanja je i očekivan, jer se zlato kao plemenitija komponenta izdvaja iz čvrstog rastvora u toku žarenja [107]. Slični rezultati su dobijeni i tokom termomehaničke obrade sinterovane Cu-Au legure (slika 7.65), pri čemu se vrednosti potencijala otvorenog kola kreću u intervalu od -0,2035 V vs. ZKE do -0,2153 V vs. ZKE, a najpozitivniji potencijal je ostvaren kod sinterovane Cu-Au legure posle završnog valjanja i žarenja na 260°C, kod koje je došlo do pojave efekta ojačavanja žarenjem. Porast potencijala sa vremenom, odnosno njegovo pomeranje u pozitivnom pravcu, ukazuje na to da postoje promene na površini ispitivanih uzoraka, koje ih čine

koroziono stabilnijim u posmatranom rastvoru [211].

U literaturi ima puno podataka o elektrohemijском ponašanju čistog bakra u alkalnoj sredini [107, 212-218], dok su ispitivanja na čistom zlatu [219-222] i legurama sistema Cu-Au [223-225] ograničena. Iz tih razloga je primenom metode ciklične voltametrije vršeno ispitivanje elektrohemijского ponašanja sinterovanih i livenih Cu-Au legura tokom različitih stadijuma termomehaničke obrade u rastvoru 0,1 M NaOH, pri brzini promene potencijala od 20 mVs^{-1} . Voltamogrami su snimani od -0,7 V vs. ZKE do 0,8 V vs. ZKE tj. do početka izdvajanja gasovitog kiseonika, što odgovara naglom porastu gustine struje.

Na slici 7.66 su dati voltamogrami za čiste livene metale bakar i zlato, kao i za livenu Cu-Au leguru (posle homogenizacionog žarenja) u rastvoru 0,1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 20 mVs^{-1} .



Slika 7.66 Voltamogrami registrovani za čiste metale Cu i Au i livenu Cu-Au leguru u rastvoru 0,1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 20 mVs^{-1}

Anodni deo voltamograma za čist bakar u baznoj sredini pokazuje jedan dvostruki strujni talas, na oko -0,2 V vs. ZKE, koji odgovara formiranju kupro (Cu_2O) i kupri (CuO) oksida, koji imaju osnovni uticaj na koroziono ponašanje bakra i njihov udeo zavisi od termodinamičke stabilnosti oksida. Neki istraživači navode da na

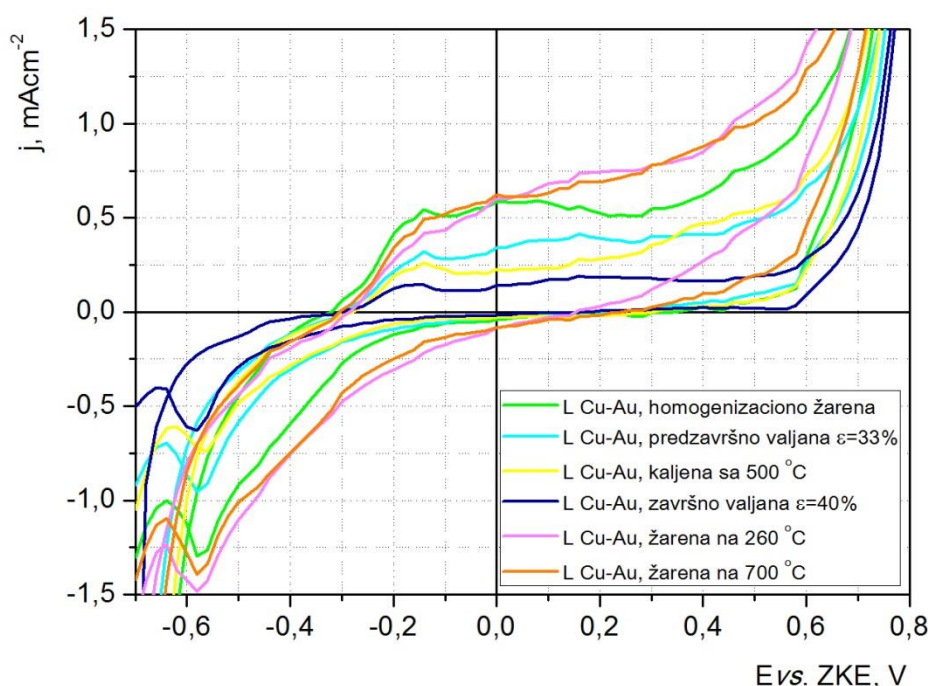
površini polarizovanog bakra u elektrolitu postoje pore [215, 218], koje se blokiraju oksidima bakra pri čemu dolazi do smanjenja anodnih gustina struje i pojave široke oblasti u kojoj je bakar pasivan. Na potencijalima od oko 0,6 V vs. ZKE dolazi do izdvajanja kiseonika i verovatno istovremenog rastvaranja bakra uz formiranje anjona CuO_2^{2-} [214, 226]. U katodnom delu se javlja jedan strujni pik koji predstavlja redukciju oksida stvorenih u anodnom periodu.

Na voltamogramu za čisto zlato se zapažaju tri strujna talasa na -0,15 V vs. ZKE, 0,3 V vs. ZKE i 0,47 V vs. ZKE. Elektrohemijska istraživanja reakcije oksidacije zlata u baznoj sredini, praćena različitim tehnikama analize elektrodne površine, pokazala su [221, 227, 228] da se pri negativnijim potencijalima javlja specifična elektrosorpcija OH^- jona na elektrodi od zlata pre formiranja „pravih oksida“, pri čemu prvi pik na voltamogramu za zlato odgovara takozvanom „početnom oksidacionom“ piku. Pri višim potencijalima se javljaju još dva strujna talasa u anodnoj oblasti, što ukazuje na mogućnost pojave različitih tipova ili struktura oksida [229, 230]. U katodnom delu se javljaju dva strujna pika koji odgovaraju redukciji viševalentnih i niževalentnih oksida zlata.

Dobro je poznato da su elektrode od legura obično aktivnije u pogledu elektrooksidacije u odnosu na čiste metale od kojih je legura sastavljena [231], pa tako i dobijeni rezultati pokazuju da livena Cu-Au legura pri svim potencijalima ostvaruje manju korozionu stabilnost u odnosu na čiste metale. Na voltamogramu za livenu Cu-Au leguru se zapaža da se gustine struje pikova koji potiču od bakra superponiraju sa gustinama struje pikova koji potiču od reakcija na zlatu. Zapaža se da proces oksidacije Cu-Au legure započinje pri negativnijim vrednostima potencijala u odnosu na čiste metale, kao i da se na leguri kiseonik izdvaja pri manjem nadnaponu u odnosu na čiste metale - zlato i bakar (za oko 100 mV).

Voltamogrami registrovani za livenu Cu-Au leguru posle različitih stadijuma termomehaničke obrade su prikazani na slici 7.67. Kao početno stanje u cilju upoređivanja uticaja termomehaničke obrade na elektrohemijsko ponašanje livene Cu-Au legure je uzeto homogenizaciono žareno stanje na 800°C, sa mikrostrukturom prikazanom na slikama 7.2d i 7.3d. Na anodnom delu voltamograma se zapažaju pikovi koji odgovaraju oksidima bakra i blagi pikovi na višim potencijalima, koji su

superponirani na strujne talase oksidacije bakra i odgovaraju oksidaciji zlata.



Slika 7.67 Voltamogrami registrovani za livenu Cu-Au leguru u zavisnosti od vrste termomehaničke obrade kojom je bila prethodno podvrgnuta u rastvoru 0,1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 20 mVs⁻¹

Dalja hladna plastična deformacija ostvarena predzavršnim valjanjem na voltamogramu pokazuje niže vrednosti anodnih gustina struja u odnosu na početno stanje, ukazujući na blagi porast korozione stabilnosti, usled zaptivanja pora i smanjenja poroznosti tokom hladnog valjanja. Inhibitorski efekat deformacije na procese korozije bakarnih legura je pokazan i u literaturi [232, 233].

Sledeće termomehanički obrađeno stanje livene Cu-Au legure je kaljeno stanje sa 500°C. Kako se kaljenjem dobija termodinamički nestabilan materijal sa velikim naprezanjima kristalne rešetke i povećanom količinom vakancija, očekivalo bi se smanjenje korozione stabilnosti datog materijala u odnosu na predzavršno valjano stanje. Međutim, kaljeno stanje pokazuje bolju korozionu stabilnost u odnosu na predzavršno valjano stanje, najverovatnije jer se kaljenjem uklanjaju dislokacije unete hladnom plastičnom deformacijom, čime se dobija površina manje elektrohemijske

aktivnosti.

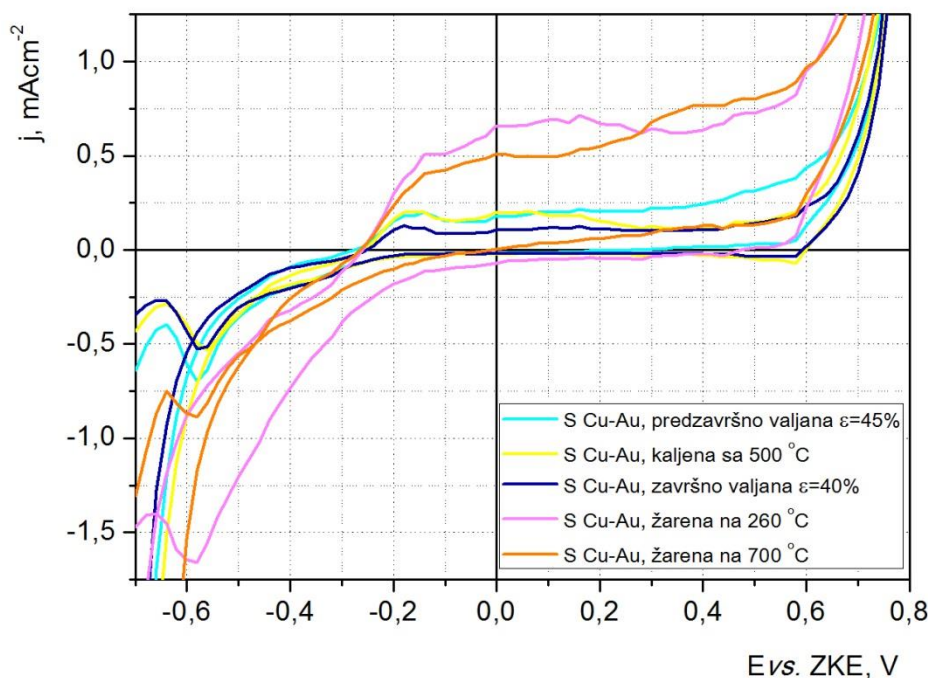
Termomehanička obrada ostvarena završnim valjanjem stepenom deformacije od 40 % zakaljene livene Cu-Au legure dovodi do koroziono najpostojanijeg stanja, usled nastavka kompaktiranja uzorka, smanjenja poroznosti i uklanjanja neravnotežnih vakancija unetih kaljenjem. Voltamogram za ovo stanje ne pokazuje ni jedan pik koji odgovara formiranju oksida zlata, što ukazuje na to da se svo zlato nalazi u vidu čvrstog rastvora.

Žarenje na 260°C završno valjane livene Cu-Au legure dovodi do porasta elektrohemijske aktivnosti, što je naročito izraženo pri pozitivnijim potencijalima, gde se zapažaju strujni talasi koji odgovaraju formiranju oksida zlata, što ukazuje na izdvajanje atoma zlata iz čvrstog rastvora. Mikro galvanski spregovi između atoma zlata na greškama u rešetki i α čvrstog rastvora na bazi bakra mogu biti povoljni uslovi za početak korozije.

Dalji nastavak žarenja na temperaturi od 700°C doprinosi smanjenju korozione stabilnosti usled ukрупnjavanja strukture i stvaranja dvojnika žarenja. Granice zrna se ponašaju kao fizičke barijere za proces korozije [234-236], tako da ukрупnjavanje strukture tokom procesa rekristalizacije utiče na smanjenje broja granica zrna i porast stepena korozije. Takođe i dvojnici prisutni u strukturi smanjuju korozionu stabilnost [236], kao i nepotpuna rekristalizacija koja je uslovlila i neuniformnost u mikrostrukturi.

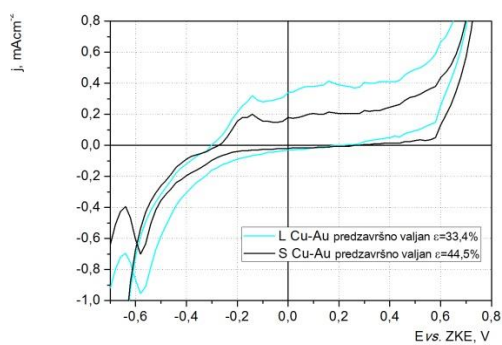
Voltamogrami registrovani za sinterovanu Cu-Au leguru posle različitih stadijuma termomehaničke obrade su prikazani na slici 7.68. Zapaža se da je raspored voltamograma sinterovane Cu-Au legure u zavisnosti od obavljene termomehaničke obrade isti kao i u slučaju livene Cu-Au legure, tako da sva razmatranja koja važe u slučaju livenog stanja važe i u slučaju sinterovanog stanja. Kao početno stanje u cilju upoređivanja uticaja termomehaničke obrade na elektrohemijsko ponašanje sinterovane Cu-Au legure je uzeto predzavršno valjano stanje deformisano stepenom deformacije od 45 %. Kaljenje sa 500°C je uticalo na nešto manje vrednosti anodnih gustina struja pri pozitivnijim potencijalima polarizacije, a dalje hladno valjanje stepenom deformacije od 40 % je doprinelo najboljoj korozionoj stabilnosti u odnosu na sva elektrohemijski obrađena stanja sinterovane Cu-Au legure. Dodatna žarenja na 260°C i 700°C doprinose

smanjenju korozione stabilnosti hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure.

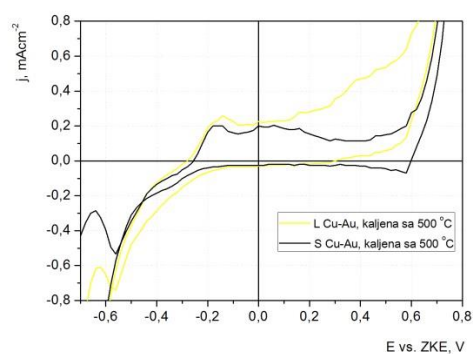


Slika 7.68 Voltamogrami registrovani za sinterovanu Cu-Au leguru u zavisnosti od vrste termomehaničke obrade kojom je bila prethodno podvrgnuta u rastvoru 0,1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 20 mVs⁻¹

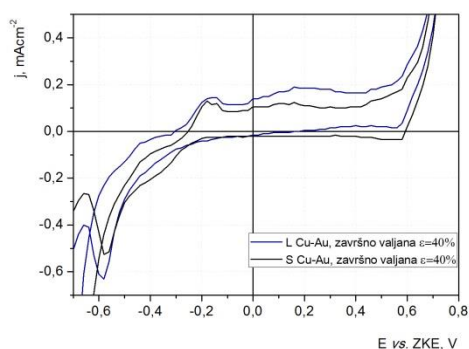
U cilju upoređenja elektrohemijskog ponašanja sinterovanih i livenih Cu-Au legura tokom sprovedene iste termomehaničke obrade, na slici 7.69 su prikazani uporedni voltamogrami registrovani za sinterovane i livene Cu-Au legure u rastvoru 0,1M NaOH pri brzini promene potencijala od 20 mVs⁻¹, posle istih stadijuma termomehaničke obrade. Uopšteno se može zapaziti da pri istom režimu termomehaničke obrade livena legura pokazuje manju korozionu stabilnost u odnosu na sinterovanu Cu-Au leguru, kao posledica početne krupnozrnije strukture koja se zadržava i pri daljoj termomehaničkoj obradi.



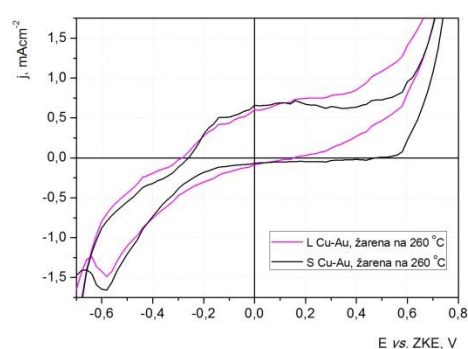
a)



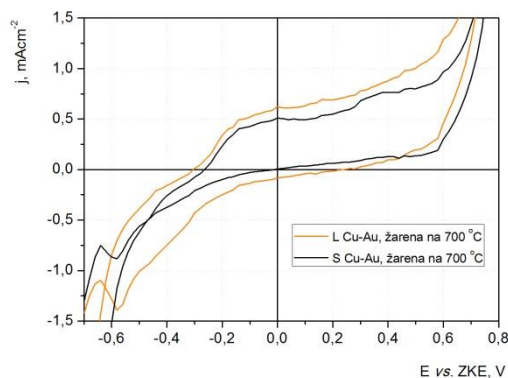
b)



c)



d)



e)

Slika 7.69 Uporedni voltamogrami registrovani za sinterovane i livene Cu-Au legure u rastvoru 0,1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 20 mVs^{-1} posle a) predzavršnog valjanja; b) kaljenja sa 500°C ; c) završnog valjanja stepenom deformacije od 40 %; d) žarenja na 260°C u trajanju od 30 minuta; e) žarenja na 700°C u trajanju od 30 minuta;

8. ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata istraživanja efekta ojačavanja žarenjem kod sinterovanih i livenih Cu-Au legura, i upoređenjem promena osobina legura u odnosu na sinterovani i liveni bakar tokom kompleksne termomehaničke obrade, koja je izvedena sa ciljem proučavanja različitih mehanizama ojačavanja (rastvarajuće ojačavanje, hladna plastična deformacija i efekat ojačavanja žarenjem) mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Osobine sinterovanog i livenog bakra su značajno promenjene primenom rastvarajućeg ojačavanja, tj. legiranja sa 4 at.% zlata i formiranja nisko legiranih čvrstih rastvora. Vrednosti tvrdoće i mikrotvrdoće sinterovanih i livenih Cu-Au legura su značajno porasle, dok su vrednosti električne provodnosti opale u odnosu na vrednosti navedenih osobina čistog bakra, dobijenog istim postupcima. Sinterovanjem bakra i Cu-Au legure su dobijeni materijali sa sitnozrnatom strukturom sa brojnim, sitnim sferičnim porama uniformno raspoređenim, dok su livenjem dobijeni materijali sa krupnozrnatom strukturom i krupnim, nehomogenim porama. Takva mikrostruktura je usloвила poboljšanje mehaničkih osobina, ali i manje vrednosti električne provodnosti sinterovanih u odnosu na livene ispitivane uzorke.
- Rezultati ispitivanja mehanizma deformacionog ojačavanja predzavršnim valjanjem su potvrdili mikrostrukturne promene – izduživanje zrna u pravcu deformacije i pojavu linija klizanja, koje su uticale na poboljšanje mehaničkih osobina na račun deformacionog ojačavanja. Takođe, je zapažena tendencija porasta električne provodnosti sa porastom stepena predzavršne deformacije kao rezultat smanjenja veličina pora usled zaptivanja, što je potvrđeno primenom softvera za analizu slika.
- Tokom kaljenja došlo je do obrazovanja dvojnika žarenja u rekristalizacionoj mikrostrukturi sa velikim brojem vakancija sinterovanog i livenog bakra i Cu-Au legura. Zakaljeni uzorci sinterovanog bakra i Cu-Au legure pokazuju veće

vrednosti mehaničkih osobina i električne provodnosti u odnosu na uzorke zakaljenog livenog bakra i Cu-Au legure. Hladna plastična deformacija ostvarena završnim valjanjem zakaljenih sinterovanih i livenih uzoraka bakra i Cu-Au legura doprinosi kontinualnom poboljšanju mehaničkih osobina, a vrednosti električne provodnosti rastu sa porastom stepena deformacije od 40 %, nakon čega sledi blagi pad. Ponašanje električne provodnosti sa porastom stepena deformacije je razmatrano preko uporednog dejstva dva suprotna efekta, i preovladavanjem jednog u odnosu na drugi. Prvi efekat je porast električne provodnosti sa porastom stepena deformacije usled kompaktiranja uzoraka, smanjenja poroznosti i uklanjanja neravnotežnih vakancija unetih kaljenjem. Drugi efekat je smanjenje električne provodnosti sa porastom stepena deformacije usled elektronskog rasejanja, koje je izazvano unošenjem defekata u strukturu materijala i krivljenjem rešetke.

- Kod prethodno hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku žarenja na temperaturama iz intervala od 60°C do 350°C-400°C došlo je do pojave efekta ojačavanja žarenjem, koji se manifestovao značajnim povećanjem vrednosti tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodnosti. Porast navedenih osobina je ostvaren preko dva stadijuma: primarnog ojačavanja (od 60°C do 150°C-200°C) i sekundarnog ojačavanja (od 150 °C-200°C do 350 °C-400°C).
- Efekat ojačavanja žarenjem kod ispitivanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura je izraženiji za uzorke deformisane većim stepenima deformacije. Najintenzivnije poboljšanje mehaničkih osobina sinterovanih i livenih Cu-Au legura je ostvareno kod uzoraka prethodno završno deformisanih najvećim stepenom deformacije od 60 %, nakon žarenja u drugom stadijumu ojačavanja na 260 °C-280°C.
- Efekat ojačavanja žarenjem je intenzivniji za hladno deformisanu sinterovanu Cu-Au leguru (maksimalno poboljšanje mehaničkih osobina od 31 HV5 i 31 HV0,1) u odnosu na hladno deformisanu livenu leguru (maksimalno poboljšanje mehaničkih osobina od 19 HV5 i 20 HV0,1), jer je postupkom sinterovanja obrazovana sitnozrnija mikrostruktura sa većim brojem granica zrna i drugih defekata, što je stvorilo povoljnije uslove za pojavu ojačavanja žarenjem u odnosu na mikrostrukturu dobijenu klasičnim postupkom livenja. Međutim,

početna sitnozrnija mikrostruktura hladno deformisane sinterovane Cu-Au legure utiče i na veću brzinu rekristalizacije, usled veće brzine stvaranja i rasta klica u odnosu na hladno deformisanu livenu Cu-Au leguru.

- Sinterovani završno deformisani bakar rekristališe na temperaturama 280°C-320°C (u zavisnosti od stepena deformacije), što su više temperature rekristalizacije u odnosu na liveni završno deformisani bakar (200°C-260°C), kao rezultat veće količine primesa u sinterovanom bakru. Efekat ojačavanja žarenjem, izazvan legiranjem, hladnom plastičnom deformacijom i žarenjem, pomera početak rekristalizacije Cu-Au legura ka višim vrednostima (350°C-400°C za sinterovanu, odnosno 400°C-450°C za livenu Cu-Au leguru, u zavisnosti od stepena prethodne deformacije).
- Linijska EDS analiza je pokazala veliku nehomogenost u sadržaju zlata, usled siromašenja nekih oblasti na zlatu kao i bogaćenju nekih drugih oblasti atomima zlata, što bi moglo da se dovede u vezu sa segregacijom atoma zlata na greškama u rešetki i lokalnim kratko dometnim sređivanjem, odnosno sa pojavom efekta ojačavanja žarenjem.
- I pri izotermalnom žarenju na 250°C hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura manifestovalo se dvostepeno ojačavanje žarenjem, pri čemu su maksimalne vrednosti mehaničkih osobina postignute vrlo brzo, u prvom stadijumu ojačavanja, posle žarenja u trajanju od 90 minuta, odnosno 45 minuta. Sinterovana hladno deformisana Cu-Au legura je ostvarila veći porast mehaničkih osobina u odnosu na livenu hladno deformisanu Cu-Au leguru, i u prvom, i u drugom ojačavajućem stadijumu. Izotermalnim žarenjem na 250°C je uočeno da efekat ojačavanja žarenjem kod hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura traje i nakon žarenja od 100 h.
- Primenom metode rendgenske difrakcije utvrđeno je smanjenje parametara jedinične ćelije hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura u toku žarenja. Kako smanjenje parametra jedinične ćelije nije odgovarajući kriterijum za utvrđivanje postojanja ili pojave sređivanja kratkog dometa, u skladu sa literaturnim razmatranjima, zaključeno je da je smanjenje parametra jedinične

- ćelije hladno deformisanog čvrstog rastvora zlata u bakru u toku žarenja prvenstveno ostvareno na račun grupisanja atoma zlata i obrazovanja klastera. Na taj način dolazi do izdvajanja atoma zlata iz kristalne rešetke čvrstog rastvora, čime čvrsti rastvor siromaši na zlatu, što doprinosi smanjenju parametara jedinične ćelije, i potvrđuje da dolazi do pojave efekta ojačavanja žarenjem.
- Diferencijalno-termijska analiza hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura je pokazala tri egzotermna pika (stadijum 1, 2 i 4) i jedan endotermni pik (stadijum 3), koji odgovaraju sledećim procesima: stadijum 1 – poništavanje neravnotežnih tačkastih grešaka i razvoj sređivanja kratkog dometa; stadijum 2 – segregacija rastvorenih atoma na dislokacijama; stadijum 3 – poništavanje sređivanja kratkog dometa; stadijum 4 – rekristalizacija. Time je pokazano da uporedno dejstvo sređivanja kratkog dometa i segregacije rastvorenih atoma na dislokacijama doprinosi poboljšanju osobina na račun efekta ojačavanja žarenjem.
 - Na svim TEM mikrografijama su uočene oblasti oblika diska, ali su kod sinterovane Cu-Au legure, u odnosu na livenu leguru, te oblasti brojnije, gusto raspoređene i uniformnije po veličini. U cilju detaljnije analize uočenih oblasti potrebno je primeniti detaljniju TEM/HRTEM *in situ* analizu.
 - I elektrohemijska ispitivanja su potvrdila segregaciju atoma zlata na greškama u rešetki, u toku žarenja hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura. Naime, vrednosti potencijala otvorenog kola žarenih hladno deformisanih sinterovanih i livenih Cu-Au legura imaju najpozitivniju vrednost u odnosu na ostala termomehanički obrađena stanja, jer se zlato kao plemenitija komponenta izdvojilo iz čvrstog rastvora u toku žarenja na 260°C. Voltamogrami za sinterovane i livene Cu-Au legure tokom različitih stadijuma termomehaničke obrade pokazuju da je koroziono najstabilnije stanje ostvareno posle završnog valjanja. Žarenje na 260°C, završno valjanje sinterovanih i livenih Cu-Au legura dovelo je do porasta elektrohemijske aktivnosti, što je naročito izraženo pri pozitivnijim potencijalima, gde su zapaženi strujni talasi koji odgovaraju formiranju oksida zlata, što je takođe ukazalo na izdvajanje atoma zlata iz čvrstog rastvora, odnosno na pojavu efekta ojačavanja žarenjem.

- Mehanička svojstva sinterovanih i livenih Cu-Au legura su znatno poboljšana u odnosu na sinterovani i liveni bakar, na račun svih primenjenih ojačavajućih mehanizama: legiranja, hladne plastične deformacije i mehanizma ojačavanja žarenjem. U toku termomehaničke obrade, najveći uticaj na poboljšanje mehaničkih osobina sinterovanih i livenih Cu-Au legura je imao efekat ojačavanja žarenjem.

Na osnovu pregleda dostupne literature utvrđeno je da efekat ojačavanja žarenjem nije proučavan na sinterovanim bakarnim legurama, kao i da nije proučavan uporedo i na sinterovanim i na livenim legurama u sklopu termomehaničke obrade. Takođe u literaturi nisu postojali podaci o intenzitetu i mehanizmu efekta ojačavanja žarenjem na hladno deformisanim sinterovanim i livenim Cu-Au legurama. Zbog toga rezultati prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji značajno dopunjuju postojeća znanja o fenomenu ojačavanja žarenjem u sinterovanim i livenim legurama sistema bakar-zlato.

Dobijeni rezultati u ovoj doktorskoj disertaciju ukazuju na mogućnost primene efekta ojačavanja žarenjem u cilju dobijanja hladno deformisanih sinterovanih i livenih legura sistema Cu-Au znatno poboljšanih svojstava. Na ovaj način dobijeni materijal sistema bakar-zlato može naći praktičnu primenu u svim oblastima, gde su potrebne bolje mehaničke osobine materijala i otpornost prema rekristalizaciji, tj. omekšavanju na povišenim radnim temperaturama, kao i zadovoljavajuća električna provodnost, što je detaljno izloženo u projektu TR34003 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

9. LITERATURA

- [1] W.B. Lee, E.H. Yoon, S.B. Jung, Effects of fine fiber structures on the mechanical and electrical properties of cold rolled Cu-Ag sheet, *Journal of Materials Science Letters*, 22(24)(2003) 1751-1754.
- [2] M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, *Metalurgija praha*, Beograd, 1998.
- [3] H. Šuman, *Metalografija*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 1989.
- [4] K.X. Song, J. Xing, B.H. Tian, P. Liu, Q. Dong, Influence of annealing treatment on properties and microstructures of alumina dispersion strengthened copper alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 15(1)(2005) 139-143.
- [5] Y. Tomokiyo, N. Kuwano, T. Eguchi, Short range ordering in deformed α Cu-Al alloys, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 16(8)(1975) 489-499.
- [6] A. Varschavsky, E. Donoso, DSC Evaluations in f.c.c. solid solutions of short-range-order kinetics as influenced by bound vacancies, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63(2)(2000) 397-413.
- [7] A. Varschavsky, E. Donoso, Short-range-ordering kinetics of Cu-5at%Zn influenced by solute-vacancy complexes and cold rolling, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65(1)(2001) 185-195.
- [8] J.M. Vitek, H. Warlimont, The mechanism of anneal hardening in dilute copper alloys, *Metallurgical Transactions A*, 10(1979) 1889-1892.
- [9] M. Bader, G.T. Eldis, H. Warlimont, The mechanisms of anneal hardening in Cu-Al alloys, *Metallurgical Transactions A*, 7(1976) 249-255.
- [10] A. Varschavsky, E. Donoso, A calorimetric investigation on the kinetics of solute segregation to partial dislocations in Cu-3.34at%Sn, *Materials Science and Engineering A*, 251(1)(1998) 208-215.
- [11] A. Varschavsky, E. Donoso, Modelling the kinetics of solute segregation to partial dislocations in cold-rolled copper alloys, *Materials Letters*, 31(3)(1997) 239-245.
- [12] N. Kuwano, Y. Tomokiyo, C. Kinoshita, T. Eguchi, Study of annealing effects on cold-worked α phase of Cu-Al alloys, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 15(5)(1974) 338-344.
- [13] S. Nestorović, I. Marković, D. Marković, L. Ivanić, Anneal hardening effect dependence on thermal cycling of copper base alloys, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 13(10)(2011) 1285-1288.
- [14] H. Yamagata, Prestrain dependence of anneal-hardening behavior of Cu alloys, *Journal of the Japan Institute of Metals*, 50(3)(1986) 275-281.
- [15] S. Nestorović, D. Marković, I. Marković, Influence of thermal cycling treatment on the anneal hardening effect of Cu-10Zn alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2010) 582-585.
- [16] S. Nestorović, D. Marković, Lj. Ivanić, Influence of degree of deformation in rolling on anneal hardening effect of a cast copper alloy, *Bulletin of Materials Science*, 26(6)(2003) 601-604.

-
- [17] S. Nestorović, I. Marković, D. Marković, Influence of thermomechanical treatment on the hardening mechanisms and structural changes of a cast Cu-6.6wt.%Ag alloy, *Materials and Design*, 31(2010) 1644-1649.
- [18] S. Nestorović, D. Marković, Influence of alloying on the anneal hardening effect in sintered copper alloys, *Materials Transactions JIM*, 40(3)(1999) 222-224.
- [19] G.D. Barrera, R.H. de Tandler, E.P. Isoardi, Structure and energetics of Cu-Au alloys, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 8(3)(2000) 389-402.
- [20] H. Dosch, H. Reichert, Ordering, disordering and segregation at binary interfaces: model system Cu₃Au(001), *Acta Materialia*, 48(18-19)(2000) 4387-4393.
- [21] G. Chen, X. Ni, T. Nsongo, Lattice parameter dependence on long-range ordered degree during order-disorder transformation, *Intermetallics*, 12(7-9)(2004) 733-739.
- [22] H.H. Kart, M. Tomak, T. Çağın, Thermal and mechanical properties of Cu-Au intermetallic alloys, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 13(5)(2005) 657-670.
- [23] K. Kuroda, Y. Tomokiyo, T. Eguchi, Critical voltage effect in Cu-based alloys containing Al or Au, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 22(7)(1981) 535-542.
- [24] F. Sachslehner, M. Milnera, M. Kocer, E. Schafner, The deviation from Matthiessen's rule and electrical dislocation density measurement in dilute Cu-Au alloys, *Physica Status Solidi A*, 179(2000) 407-421.
- [25] H. Rösner, O. Kuhlmann, E. Nembach, Dislocation configurations in ordered copper-10 at.% gold solid solutions, *Materials Science and Engineering A*, 242(1998) 296-298.
- [26] W. Ozgowicz, E. Kalinowska-Ozgowicz, B. Grzegorzczak, Thermomechanical treatment of low-alloy copper alloys of the kind CuCo₂Be and CuCo₁NiBe, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 46(2)(2011) 161-168.
- [27] S. Nestorović, B. Milićević, D. Marković, Anneal hardening effect in sintered copper alloys, *Science of Sintering*, 34(2)(2002) 169-174.
- [28] S. Nestorović, Influence of alloying and secondary annealing on anneal hardening effect at sintered copper alloys, *Bulletin of Materials Science*, 28(5)(2005) 401-403.
- [29] I. Rangelov, S. Nestorović, D. Marković, Korelacija između mehaničkih osobina i strukturnih promena sinterovane legure Cu-4at%Ag tokom termomehaničke obrade, *Hemijaska industrija*, 62(2)(2008) 78-84.
- [30] J.R. Davis, *ASM specialty handbook: copper and copper alloys*, ASM international, Ohio, USA, 2001.
- [31] E. Klar, *ASM Powder metallurgy committee*, ASM handbook, Volume 7, Powder metallurgy, 5th edition, ASM international, Ohio, USA, 1993.
- [32] W. Martienssen, H. Warlimont, *Springer handbook of condensed matter and materials data*, 1st edition, Springer, Berlin, Germany, 2005.
- [33] W.G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A.K. Biswas, *Extractive metallurgy of copper*, 4th Edition, Elsevier science ltd, Oxford, UK, 2002.
- [34] Y. Lakhtin, *Engineering physical metallurgy*, Translated from the Russian by Nicholas Weinstein, Mir publishers, Moscow, Russia, 1968.
- [35] O.I. Velikokhatnii, S.V. Eremeev, I.I. Naumov, A.I. Potekaev, Long-period structures in noble-metal alloys: new aspects, *Russian Physics Journal*, 44(2)(2001) 131-144.
- [36] D. Abeyasinghe, *Copper-gold*, Department of physics and astronomy at LSU, Baton Rouge, USA, 1995.
-

-
- [37] O.I. Velikokhatny, S.V. Eremeev, I.I. Naumov, A.I. Potekaev, Long-period incommensurate superstructures in Cu-Au alloys: relation with short-period ordering, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 90(3)(2000) 479-487.
- [38] H. Winn, T. Shiraishi, Y. Tanaka, K. Udoh, E. Miura, R.I. Hernandez, Y. Takuma, K. Hisatsune, Characteristic microstructures associated with order-disorder transition in Au-Cu-Pd ternary alloys, *Scripta Materialia*, 43(2000) 313-317.
- [39] J.A. Dantzig, M. Rappaz, *Solidification*, EPFL Press, Lausanne, Switzerland, 2009.
- [40] H. Okamoto, D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, T.B. Massalski, The Au-Cu (gold-copper) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8(5)(1987) 454-473.
- [41] R. Abbaschian, L. Abbaschian, R.E. Reed-Hill, *Physical metallurgy principles*, 4th Edition, Cengage learning, Stamford, USA, 2009.
- [42] R. Perović, *Fizička metalurgija*, Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica, Crna Gora, 1997.
- [43] R.E. Shallman, R.J. Bishop, *Modern physical metallurgy and materials engineering*, Butterworth-Heinemann, London, UK, 1999.
- [44] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria an aquwous solutions*, Pergamon, London, UK, 1966.
- [45] M.J. Nicol, C.A. Fleming, R.L. Paul, The chemistry of the extraction of gold, In: G.G. Stanley (ed.), *The extractive metallurgy of gold in South Africa*, The south african institute of mining and metallurgy, Johannesburg, South Africa, 1987.
- [46] M. Rajčić-Vujasinović, S. Nestorović, V. Grekulović, I. Marković, Z. Stević, Electrochemical behavior of sintered CuAg₄at.% alloy, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(2010) 955-961.
- [47] W.B. Lee, B.J. Duggan, Anneal hardening in α -brass, *Metals Technology*, 10(1983) 85-88.
- [48] S. Miura, T. Tajima, Effect of grain boundaries on anneal hardening in Cu-Al alloy, *Metal Science*, 12(4)(1978) 183-191.
- [49] S. Sugino, N. Nakanishi, H. Minati, Anomalous phenomena in α phase Cu-Al binary alloys, *Bulletin of University of Osaka Prefecture. Series A, Engineering and Natural Sciences*, 12(2)(1964) 97-107.
- [50] R.W. Cahn, P. Haasen, *Physical metallurgy volume 3*, 4th edition, North-Holland, Elsevier science, Amsterdam, The Netherlands, 1996.
- [51] H. Suzuki, Chemical interaction of solute atoms with dislocations, *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University - Series A: Physics, Chemistry, and Metallurgy*, 4(1952) 455-463.
- [52] J.M. Popplewell, J. Crane, Order-strengthening in Cu-Al alloys, *Metallurgical Transactions*, 2(12)(1971) 3411-3420.
- [53] M.S. Wechsler, R.H. Kernohan, Lattice defects in a copper-aluminum alloy, *Acta Metallurgica*, 7(9)(1959) 599-607.
- [54] J. Freudenberger, A. Kauffmann, H. Klauß, T. Marr, K. Nenkov, V. Subramanya Sarma, L. Schultz, Studies on recrystallization of single-phase copper alloys by resistance measurements, *Acta Materialia*, 58(7)(2010) 2324-2329.
- [55] M. Li, S.J. Zinkle, Physical and mechanical properties of copper and copper Alloys, In: R.J.M. Konings (ed.), *Comprehensive nuclear materials*, Volume 4, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2012.
-

-
- [56] W. Ozgowicz, E. Kalinowska-Ozgowicz, B. Grzegorzczak, The microstructure and mechanical properties of the alloy CuZn30 after recrystallization annealing, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 40(1)(2010) 15-24.
- [57] O. Engler, Recrystallisation textures in copper-manganese alloys, *Acta Materialia*, 49(2001) 1237-1247.
- [58] F. Povolo, E.B. Hermida, Anomalous behaviour of the Zener relaxation in Cu-Au, *Journal De Physique IV, Colloque C8, supplement au Journal de Physique III*, 6(1996) 85-88.
- [59] H. Lang, H. Uzawa, T. Mohri, W. Pfeiler, L1₂-long-range order in Cu₃Au: kinetics and equilibrium as studied by residual resistivity, *Intermetallics*, 9(2001) 9-24.
- [60] W. Pfeiler, B. Sprušil, Atomic ordering in alloys: stable states and kinetics, *Materials Science and Engineering A*, 324(2002) 34-42.
- [61] Ch.E. Lekka, N. Bernstein, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, Electronic structure of the Cu₃Au(1 1 1) surface, *Applied Surface Science*, 219(2003) 158-166.
- [62] N.D. Zemtsova, On phase equilibrium diagram of Cu-Au system, XI International Conference Mossbauer spectroscopy and its application, Book of abstracts, Ekaterinburg, 1-5 June 2009, P1-9.
- [63] K. Hisatsune, Y. Tanaka, K. Udoh, K. Yasuda, Three stages of ordering in CuAu, *Intermetallics*, 3(1995) 335-339.
- [64] R.G. Jordany, X. Xuy, S.L. Qiuy, P.J. Durhamz, G.Y. Guo, The long-period superlattice in CuAu II, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(1996) 1503-1509.
- [65] B.A. Greenberg, G. Hug, O.V. Antonova, T.S. Boyarshinova, Z.M. Pesina, I.N. Sachanskaya, A.Yu. Volkov, Ordering and recrystallization of CuAu alloy after cold deformation, *Intermetallics*, 5(1997) 297-309.
- [66] B. Sprušil, W. Pfeiler, The Retro-effect in stoichiometric CuAu: a resistometric study, *Intermetallics*, 5(1997) 501-505.
- [67] A.Yu. Volkov, Structure and mechanical properties of CuAu and CuAuPd ordered alloys, *Gold Bulletin*, 37(3-4)(2004) 208-215.
- [68] T. Shiraishi, M. Ohta, M. Nakagawa, R. Ouchida, Effects of small silver addition to AuCu on the AuCu I ordering process and age-hardening behaviours, *Journal of Alloys and Compounds*, 257(1997) 306-312.
- [69] K. Hisatsune, K. Udoh, T. Shiraishi, Y. Takuma, E. Miura, T. Fujita, Effects of indium addition to CuAu alloy on phase transformation behaviors, *Gold Bulletin*, 42(3)(2009) 190-194.
- [70] K. Yamakawa, Y. Yoshida, Electrical resistance change during ordering or disordering in Au₃Cu alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 500(2010) L31-L33.
- [71] R. Kubiak, J. Janczak, X-ray study of ordered phase formation in Au_{31.6}Cu_{68.4}, Au₅₀Cu₅₀ and Au₇₅Cu₂₅, *Journal of Alloys and Compounds*, 176(1)(1991) 133-140.
- [72] C.Y. Ho, M.W. Ackerman, K.Y. Wu, T.N. Havill, R.H. Bogard, R.A. Matula, S.G. Oh, H.M. James, Electrical resistivity of ten selected binary alloy systems, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(2)(1983) 183-322.
- [73] R. Sahara, K. Ohno, H. Kubo, Y. Kawazoe, Thermodynamic properties of the Cu-Au system using a face-centered-cubic lattice model with a renormalized potential, *Journal of Chemical Physics*, 120(19)(2004) 9297-9301.
- [74] P. Weinberger, V. Drchal, L. Szunyogh, J. Pritscher, Electronic and structural properties of Cu-Au alloys, *Physical Review B*, 49(19)(1994) 13366-13372.
-

-
- [75] F. Yu, Y. Xie, Y. Nie, X. Li, H. Peng, H. Tao, Electronic structure of Au-Cu alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 14(6)(2004) 1041-1049.
- [76] B.A. Greenberg, O.V. Antonova, A.Yu. Volkov, Anomalies of deformation behavior and microstructure in CuAu ordered alloy, *Intermetallics*, 7(1999) 1219-1225.
- [77] K. Yasuda, M. Ohta, Difference in age-hardening mechanism in dental gold alloys, *Journal of Dental Research*, 61(3)(1982) 473-479.
- [78] I. Watanabea, E. Watanabeb, Z. Caic, T. Okabec, M. Atsuta, Effect of heat treatment on mechanical properties of age-hardenable gold alloy at intraoral temperature, *Dental Materials*, 17(2001) 388-393.
- [79] I. Watanabea, N. Babab, E. Watanabec, M. Atsutab, T. Okabe, Effect of heat treatments on machinability of gold alloy with age-hardenability at intraoral temperature, *Journal of Dentistry*, 32(2004) 9-15.
- [80] I. Watanabea, J. Liub, N. Babab, M. Atsutab, T. Okabe, Optimizing mechanical properties of laser-welded gold alloy through heat treatment, *Dental Materials*, 20(2004) 630-634.
- [81] K. Hisatsune, T. Shiraishi, Y. Takuma, Y. Tanaka, R. Luciano, Two different types of age-hardening behaviors in commercial dental gold alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18(2007) 577-581.
- [82] C. Bracey, P. Ellisb, G. Hutchings, Application of copper-gold alloys in catalysis: current status and future perspectives, *Chemical Society Reviews*, 38(2009) 2231-2243.
- [83] L.O. Nyakiti, J. Chaudhuri, A.F. Jankowski, High-resolution electron microscopy characterization of nanocrystalline grain boundaries in gold-copper alloys, *Thin Solid Films*, 517(2008) 1182-1185.
- [84] Y. Karpát, Temperature dependent flow softening of titanium alloy Ti6Al4V: an investigation using finite element simulation of machining, *Journal of Materials Processing Technology*, 211(4)(2011) 737-749.
- [85] J. Li, S. Kim, T.M. Lee, P.E. Krajewski, H. Wang, S.J Hu, The effect of prestrain and subsequent annealing on the mechanical behavior of AA5182, *Materials Science and Engineering A*, 528(10-11)(2011) 3905-3914.
- [86] F. Jiang, H. Zhang, L. Li, J. Chen, The kinetics of dynamic and static softening during multistage hot deformation of 7150 aluminum alloy, *Materials Science and Engineering A*, 552(2012) 269-275.
- [87] J.W. Liu, Z.H Chen, D. Chen, G.F Li, Deformation mechanism and softening effect of extruded AZ31 magnesium alloy sheet at moderate temperatures, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(6)(2012) 1329-1335.
- [88] L. Lu, T. Liu, M.J Tan, J. Chen, Z. Wang, Effect of annealing on microstructure evolution and mechanical property of cold forged magnesium pipes, *Materials and Design*, 39(2012) 131-139.
- [89] M. Kawasaki, The effect of the low-temperature annealing upon the fibrous structures of highly cold-worked copper, *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University - Series A: Physics, Chemistry, and Metallurgy*, 2(1950) 861-870.
- [90] H. Masumoto, H. Saito, M. Sugihara, On the anomaly of the specific heat at high temperatures in α phase alloys of copper and zinc, *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University - Series A: Physics, Chemistry, and Metallurgy*, 4(1952) 481-485.
-

- [91] H. Masumoto, H. Saito, M. Takahashi, Anomaly of specific heat in α phase alloys of copper and aluminium, Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University - Series A: Physics, Chemistry, and Metallurgy, 7(1955) 465-468.
- [92] R.R. Nasiguti, A proposed theory of anneal-hardening of cold-worked alpha brass, Journal of the Japan Institute of Metals, 19(2)(1955) 103-106.
- [93] G. Shinoda, Y. Amano, On the anneal-hardening phenomena at the grain boundary region of α -brass, Journal of the Japan Institute of Metals, 21(1)(1957) 59-62.
- [94] K. Nishino, Study of anneal hardning of copper alloys, Bulletin of the Yamagata University (Engineering), 5(2)(1959) 401-436.
- [95] K. Nishino, On anneal hardening of α solid solution of copper alloys, Journal of the Japan Institute of Metals, 23(4)(1959) 232-235.
- [96] O. Izumi, Research on the structure and low-temperature annealing effect in cold-rolled α -brass. I: Structure and change in hardness, Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, Series A: Physics, Chemistry and Metallurgy, 11(1959) 120-130.
- [97] O. Izumi, Research on the structure and low-temperature annealing effect in cold-rolled α -brass. II: Structures cold-rolled and annealed at low temperatures, Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, Series A: Physics, Chemistry and Metallurgy 11(1959) 131-144.
- [98] O. Izumi, Anneal-hardening behaviours in α -brass sheets in relation to rolling method, Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, Series A: Physics, Chemistry and Metallurgy, 17-18(1965) 9-16.
- [99] O. Izumi, M. Iwamoto, Anisotropies and low-temperature annealing effect in cold-rolled nickel-silver alloy, Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, Series A: Physics, Chemistry and Metallurgy, 17-18(1965) 28b-38b.
- [100] H. Otte, Lattice parameter studies of annealed, of aged, and of cold-worked alpha brass, Journal of Applied Physics, 33(4)(1962) 1436-1441.
- [101] M. Hida, S. Koda, On the low temperature annealing of Cu-Ge solid solution alloys, Journal of the Japan Institute of Metals, 33(7)(1969) 766-771.
- [102] H. Yamagata, O. Izumi, Anneal-hardening of α -brass polycrystals deformed in tension or rolling, Journal of the Japan Institute of Metals, 44(7)(1980) 790-799.
- [103] Y. Aruga, R. Ozaki, K. Kajihara, Effect of clusters on low temperature anneal-hardening in Cu-Fe-P dilute alloys, Journal of the Japan Institute of Metals, 73(1)(2009) 33-39.
- [104] K. Maki, Y. Ito, H. Matsunaga, H. Mori, Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity, Scripta Materialia, 68(2013) 777-780.
- [105] S. Nestorović, I. Rangelov, D. Marković, Improvements in properties of sintered and cast Cu-Ag alloys by anneal hardening effect, Powder Metallurgy, 54(1)(2011) 36-39.
- [106] M. Rajčić-Vujasinović, S. Nestorović, V. Grekulović, I. Marković, Z. Stević, Electrochemical behavior of cast CuAg4at.% alloy, Corrosion, 66(10)(2010) 105004-1-105004-5.
- [107] M. Rajčić-Vujasinović, V. Grekulović, Z. Stević, S. Nestorović, I. Marković, S. Simov, Comparison of electrochemical behavior of cast and sintered CuAg4at.% alloy during thermomechanical treatment, Journal of the Serbian Chemical Society, 78(10)(2013) 1583-1594.
- [108] M. Wang, Z. Wang, Z. Guo, Preparation of electrolytic copper powders with high current efficiency enhanced by super gravity field and its mechanism, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20(2010) 1154-1160.
- [109] S. Nestorović, Praktikum iz sintermetalurgije, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2001.

-
- [110] E. Klar, P.K. Samal, Powder metallurgy stainless steels: processing, microstructures, and properties, ASM international, Ohio, USA, 2007.
- [111] B. Kočovski, Metalurgija legura obojenih metala II, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 1999.
- [112] Y.H. Zhao, Y.Z. Guo, Q. Wei, A.M. Dangelewicz, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Y.Z. Zhou, E.J. Lavernia, C. Xu, Influence of specimen dimensions on the tensile behavior of ultrafine-grained Cu, Scripta Materialia, 59(2008) 627-630.
- [113] L. Yang, L. Lu, The influence of sample thickness on the tensile properties of pure Cu with different grain sizes, Scripta Materialia, 69(3)(2013) 242-245.
- [114] N. Poondla, T.S. Srivatsan, A. Patnaik, M. Petraroli, A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: commercially pure and Ti-6Al-4V, Journal of Alloys and Compounds, 486(2009) 162-167.
- [115] ASTM E384-10, Standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials, ASTM international, West Conshohocken, USA, 2010.
- [116] H.E. Mofrad, Sh. Raygan, B.A. Forghani, K. Hanaei, F.K. Ahadi, Effect of cold-working and aging processes on the microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of Cu-13.5%Mn-4%Ni-1.2%Ti alloy, Materials and Design, 41(2012) 182-191.
- [117] ASTM E3-11, Standard guide for preparation of metallographic specimens, ASTM international, West Conshohocken, USA, 2011.
- [118] ASTM E407-07, Standard practice for microetching metals and alloys, ASTM international, West Conshohocken, USA, 2007.
- [119] Z. Stević, M. Rajčić-Vujasinović, System for electrochemical investigations based on a PC and the labVIEW package, Hemijska industrija, 61(1)(2007) 1-6.
- [120] G.S. Upadhyaya, Powder metallurgy technology, Cambridge international science publishing, Cambridge, England, 2002.
- [121] H. Masuda, K. Higashitani, H. Yoshida, Powder technology handbook, 3th edition, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [122] O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, G. Dowson, Handbook of non-ferrous metal powders, technologies and applications, Elsevier, Oxford, UK, 2009.
- [123] R.M. German, Powder metallurgy science, 2nd edition, Metal powder industries federation, Princeton, New Jersey, USA, 1994.
- [124] W. Schatt, K.P. Wieters, Powder metallurgy - processing and materials, European metallurgy association, Technical university Dresden, Germany, 1997.
- [125] ASTM E2651-10, Standard guide for powder particle size analysis, ASTM international, West Conshohocken, USA, 2010.
- [126] ASTM B212-13, Standard test method for apparent density of free-flowing metal powders using the hall flowmeter funnel, ASTM international, West Conshohocken, USA, 2013.
- [127] S.L. Kang, Sintering-Densification, Grain growth and microstructure, Elsevier-Butterworth-Heinemann, Oxford, USA, 2005.
- [128] E. Peissker, Metal powders-Norddeutsche affinerie, Brillant-offset, Hamburg, Germany, 1986.
- [129] R.M. German, Sintering theory and practice, John Wiley and sons Inc., New York, USA, 1996.
-

-
- [130] O. Coovattanachai, N. Tosangthum, M. Morakotjinda, T. Yotkaew, R. Krataitong, B. Vetayanugul, R. Tongsri, Effect of heating rate on sintered series 300 stainless steel, Songklanakarin, Journal of Science and Technology, 32(2)(2010) 163-167.
- [131] S.K. Sadmezhaad, O. Lashkari, Property change during fixtured sintering of NiTi memory alloy, Materials and Manufacturing Processes, 21(2006) 87-96.
- [132] R.E. Hummel, Understanding materials science: history, properties, applications, 2nd edition, Springer-Verlag, New York, USA, 2004.
- [133] C. Xia, W. Zhang, Z. Kang, Y. Jia, Y. Wu, R. Zhang, G. Xu, M. Wang, High strength and high electrical conductivity Cu-Cr system alloys manufactured by hot rolling-quenching process and thermomechanical treatments, Materials Science and Engineering A, 538(2012) 295-301.
- [134] F. Lenel, Powder metallurgy principles and applications, Princeton, USA, 1980.
- [135] R.M. Forbes Jones, L.A. Jackman, The structural evolution of superalloy ingots during hot working, JOM, The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 51(1)(1999) 27-31.
- [136] Q.L. Pan, X. Fan, Y.B. He, W.Bi. Li, W.J. Liang, Microstructural evolution of Al-Cu-Mg-Ag alloy during homogenization, Journal of Alloys and Compounds, 484(1-2)(2009) 790-794.
- [137] Lj. Ivanić, Livarstvo, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2000.
- [138] B. Yalcin, Effect of porosity on the mechanical properties and wear performance of 2% copper reinforced sintered steel used in shock absorber piston production, Journal of Materials Science and Technology, 25(5)(2009) 577-582.
- [139] S. Ji, Qi.Gu, B. Xia, Porosity dependence of mechanical properties of solid materials, Journal of Materials Science, 41(2006) 1757-1768.
- [140] W. Rosenhain, The hardness of solid solutions, Proceedings of the Royal Society of London A, 99(1921) 196-202.
- [141] S. Swaminathan, Nanoscale microstructures in substitutional solid solutions by large strain machining, Purdue university, Ph.D., 2006.
- [142] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, The science and engineering of materials, 6th edition, Cengage learning, Stamford, CT, USA, 2011.
- [143] Đ. Drobnjak, Fizička metalurgija – fizika čvrstoće i plastičnosti, Tehnološko - metalurški fakultet, Beograd, 1990.
- [144] J.W. Moore, C.L. Stanitski, P.C. Jurs, Chemistry: the molecular science, Belmont, 4th edition, Brooks/Coole (Cengage learnig), UK, 2010.
- [145] J.R. Davis, ASM Handbook, Volume 02-Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials, 10th edition, ASM international, Ohio, USA, 1990.
- [146] M. Hakamada, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kusuda, M. Mabuchi, Influence of porosity and pore size on electrical resistivity of porous aluminum produced by spacer method, Materials Transactions, 48(1)(2007) 32-36.
- [147] L. Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo, Flexural properties, thermal conductivity and electrical resistivity of prealloyed and master alloy addition powder metallurgy Ti-6Al-4V, Materials and Design, 52(2013) 888-895.
- [148] Z. Martinova, Struktura, svojstva i termično obrabotvane na cvetni metali i splavi, HTMU, Sofija, Bulgaria, 2005, (na bugarskom).
- [149] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach, 4th edition, Wiley, USA, 2012.
-

-
- [150] S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, Effect of prior cold work on mechanical properties, electrical conductivity and microstructure of aged Cu-Ti alloys, *Journal of Materials Science*, 34(12)(1999) 2929-2942.
- [151] E. DeGarmo, J. Black, R. Kohser, *Materials and processes in manufacturing*, 9th edition, John Wiley & sons, USA, 2003.
- [152] J. Freudenberger, *Copper alloys preparation, properties and applications*, Chapter 9 - High strength copper-based conductor materials, Nova science publishers Inc, New York, USA, 2011.
- [153] H. Chandler, *Heat treater's guide: practices and procedures for nonferrous alloys*, ASM international, Ohio, USA, 1996.
- [154] C.S. Çetinarslan, Effect of cold plastic deformation on electrical conductivity of various materials, *Materials and Design*, 30(2009) 671-673.
- [155] L. Suarez, J.A. Benito, P.R. Calvillo, D. Casellas, Y. H. Ugent, R. P. Ugent, J. M. Prado, The influence of deformation on microstructure evolution of low alloy TRIP steel, *Materials Science Forum*, (638-642)(2010) 3531-3536.
- [156] H. Matsunaga, Z. Horita, Softening and microstructural coarsening without twin formation in FCC metals, *Materials Transactions*, 50(7)(2009) 1633-1637.
- [157] M.A. Meyers, O. Vohringer, V.A. Lubarda, The onset of twinning in metals: a constitutive description, *Acta Materialia*, 49(2001) 4025-4039.
- [158] A. Ghaderi, M. Barnett, Sensitivity of deformation twinning to grain size in titanium and magnesium, *Acta Materialia*, 59(20)(2011) 7824-7839.
- [159] Z. Huda, Effects of degrees of cold working and recrystallisation on the microstructure and hardness of commercial-purity aluminum, *European Journal of Scientific Research*, 26(4)(2009) 549-557.
- [160] C. Coupeau, J. Bonneville, B. Matterstock, J. Grilhé, J.L. Martin, Slip line analysis in Ni₃Al by atomic force microscopy, *Scripta Materialia*, 41(9)(1999) 945-950.
- [161] M.X. Guo, M.P. Wang, L.F. Cao, R.S. Lei, Work softening characterization of alumina dispersion strengthened copper alloys, *Materials Characterization*, 58(10)(2007) 928-935.
- [162] D. Wu, W. Tang, R. Chen, E. Han, Strength enhancement of Mg-3Gd-1Zn alloy by cold rolling, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(2013) 301-306.
- [163] K. Yoshimi, S. Hanada, M.H. Yoo, On lattice defects and strength anomaly of B2 type FeAl, *Intermetallics*, 4S(1996) S159-S169.
- [164] I. Marković, S. Nestorović, D. Marković, Effect of thermo-mechanical treatment on properties improvement and microstructure changes in copper-gold alloy, *Materials and Design*, 53(2014) 137-144.
- [165] J.B. Liu, L. Meng, Y.W. Zeng, Microstructure evolution and properties of Cu-Ag microcomposites with different Ag content, *Materials Science and Engineering A*, 435-436(2006) 237- 244.
- [166] H. Pan, F. Pan, J. Peng, J. Gou, A. Tang, L. Wua, H. Dong, High-conductivity binary Mg-Zn sheet processed by cold rolling and subsequent aging, *Journal of Alloys and Compounds*, 578(2013) 493-500.
- [167] Y. Miyajima, S.-Y. Komatsu, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima, N. Tsuji, Change in electrical resistivity of commercial purity aluminium severely plastic deformed, *Philosophical Magazine*, 90(2010) 4475-4488.
- [168] M. Popović, E. Romhanji, Characterization of microstructural changes in an Al-6.8 wt.% Mg alloy by electrical resistivity measurements, *Materials Science and Engineering A*, 492(2008) 460-467.
-

- [169] M. Kermajani, Sh. Raygan, K. Hanayi, H. Ghaffari, Influence of thermomechanical treatment on microstructure and properties of electrosag remelted Cu-Cr-Zr alloy, *Materials and Design*, 51(2013) 688-694.
- [170] Sh. Raygan, H.E. Mofrad, M. Pourabdoli, F.K. Ahadi, Effect of rolling and annealing processes on the hardness and electrical conductivity values of Cu-13.5%Mn-4%Ni alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, 211(11)(2011) 1810-1816.
- [171] F.C. Campbell, *Elements of metallurgy and engineering alloys*, 1st edition, ASM international, Ohio, USA, 2008.
- [172] T.V. Rajan, C.P. Sharma, A. Sharma, *Heat treatment: principles and techniques*, 2nd edition, PHI learning private limited, New Delhi, India, 2011.
- [173] Y.H. Jeong, U.C. Kim, Correlation of cold work, annealing and microstructure in Zircaloy-4 cladding material, *Journal of the Korean Nuclear Society*, 18(4)(1986) 267-272.
- [174] C. Rehr, S. Kleber, O. Renk, R. Pippan, Effect of forming conditions on the softening behavior in coarse grained structures, *Materials Science and Engineering: A*, 528(19-20)(2011) 6163-6172.
- [175] Yu.N. Loginov, A.V. Yermakov, L.G. Grohovskaya, G.I. Studenok, Annealing characteristics and strain resistance of 99.93 wt.% platinum, *Platinum Metals Review*, 51(4)(2007) 178-184.
- [176] D. Zhu, K. Tang, M. Song, M. Tu, Effects of annealing process on electrical conductivity and mechanical property of Cu-Te alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(2)(2006) 459-462.
- [177] M.T. Jovanović, V. Rajković, High electrical conductivity Cu-based alloys, part I, *Metalurgija*, 15(2)(2009) 125-133.
- [178] O.F. Higuera-Cobos, J.M. Cabrera, Mechanical, microstructural and electrical evolution of commercially pure copper processed by equal channel angular extrusion, *Materials Science and Engineering A*, 571(2013) 103-114.
- [179] V.C. Srivastava, A. Schneider, V. Uhlenwinkel, S.N. Ojha, K. Bauckhage, Age-hardening characteristics of Cu-2.4Ni-0.6Si alloy produced by spray forming process, *Journal of Materials Processing Technology*, 147(2)(2004) 174-180.
- [180] Z.W. Wu, J.J. Liu, Y. Chen, L. Meng, Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of Cu-12 wt.% Fe microcomposite annealed at different temperatures, *Journal of Alloys and Compounds*, 467(2009) 213-218.
- [181] G.A. Jerman, I.E. Anderson, J.D. Verhoeven, Strength and electrical conductivity of deformation-processed Cu-15 Vol Pct Fe alloys produced by powder metallurgy techniques, *Metallurgical Transactions A*, 24(1)(1993) 35-42.
- [182] S.I. Hong, M.A. Hill, Mechanical stability and electrical conductivity of Cu-Ag filamentary microcomposites, *Materials Science and Engineering A*, 264(1999) 151-158.
- [183] M.C. Chen, L.H. Chen, T.S. Lui, Vacancy concentration in strain ageing of substitutional fcc alloys, *Journal of Materials Science*, 28(12)(1993) 3329-3334.
- [184] H.G. Van Bueren, J. De Boer, H. Brinkman, *Imperfections in crystals: series in physics*, Literary licensing, LLC, Whitefish, USA, 2013.
- [185] W. Charnock, The influence of grain size on the nature of Portevin-LeChatelier yielding, *Philosophical Magazine*, 18(151)(1968) 89-99.
- [186] H.J. Ryu, H.K. Baik, S.H. Hong, Effect of thermomechanical treatments on microstructure and properties of Cu-base leadframe alloy, *Journal of Materials Science*, 35(14)(2000) 3641-3646.

-
- [187] B.Q. Li, X. Lu, The effect of pore structure on the electrical conductivity of Ti, *Transport in Porous Media*, 87(2011) 179-189.
- [188] R. Goodall, L. Weber, A. Mortensen, The electrical conductivity of microcellular metals, *Journal of Applied Physics*, 100(4)(2006) 044912-1-044912-7.
- [189] O.F. Boitsov, L.I. Chernyshev, V.V. Skorokhod, Effects of porous structure on the electrical conductivity of highly porous metal-matrix materials, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 42(1-2)(2003) 88-93.
- [190] L. Weber, J. Dorn, A. Mortensen, On the electrical conductivity of metal matrix composites containing high volume fractions of non-conducting inclusions, *Acta Materialia*, 51(11)(2003) 3199-3211.
- [191] L. Weber, C. Fischer, A. Mortensen, On the influence of the shape of randomly oriented, non-conducting inclusions in a conducting matrix on the effective electrical conductivity, *Acta Materialia*, 51(2003) 495-505.
- [192] M. Tane, S.K. Hyun, H. Nakajima, Anisotropic electrical conductivity of lotus-type porous nickel, *Journal of Applied Physics*, 97(10)(2005) 103701-1-103701-4.
- [193] G.J. Liu, Y.F. Zhu, K. Mimura, M. Isshiki, Effect of alloying element of S, Se or Te on oxidation resistance of Cu at 573-873 K, *The Open Corrosion Journal*, 3(2010) 92-98.
- [194] A.G. Gusakov, A.G. Voropayev, M.L. Zheludkevich, A.A. Vecher, S.A. Raspopov, Studies of the interaction of copper with atomic and molecular oxygen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(1999) 5311-5314.
- [195] Y. Lu, D.A. Molodov, G. Gottstein, Recrystallization kinetics and microstructure evolution during annealing of a cold-rolled Fe-Mn-C alloy, *Acta Materialia*, 59(2011) 3229-3243.
- [196] P.R. Rios, F.S. Jr, H.R.Z. Sandim, R.L. Plaut, A.F. Padilha, Nucleation and growth during recrystallization, *Materials Research*, 8(3)(2005) 225-238.
- [197] G. Zlateva, Z. Martinova, *Microstructure of metals and alloys, an atlas of transmission electron microscopy images*, Taylor and Francis group, LLC, 2008.
- [198] G. Joseph, K.J.A. Kundig, *Copper: its trade, manufacture, use, and environmental status*, 2nd edition, ASM international, Ohio, USA, 2001.
- [199] D. Zhu, W. Huang, M. Song, M. Tu, Effects of annealing temperature on the electrical conductivity and mechanical property of Cu-Te alloys, *Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition*, 22(1)(2007) 88-90.
- [200] L. Zhang, L. Meng, Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of Cu-12 wt.% Ag wires annealed at different temperature, *Materials Letters*, 58(2004) 3888-3892.
- [201] Lj. Karanović, *Primenjena kristalografija*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1996.
- [202] Q. Liu, X. Zhang, Y. Ge, J. Wang, J.Z. Cui, Effect of processing and heat treatment on behavior of Cu-Cr-Zr alloys to railway contact wire, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(2006) 3233-3238.
- [203] T. Som, B. Karmakar, Core-shell Au-Ag nanoparticles in dielectric nanocomposites with plasmon-enhanced fluorescence: a new paradigm in antimony glasses, *Nano Research*, 2(2009) 607-616.
- [204] L. Reinhard, B. Schönfeld, G. Kostorz, Short-range order in α -brass, *Physical Review B*, 41(1990) 1727-1734.
- [205] A. Mookerjee, K. Tarafder, A. Chakrabarti, K.K. Saha, Short-range order and its effect on the electronic structure of binary alloys: CuZn-a case study, *PRAMANA - Journal of Physics*, 70(2)(2008) 221-235.
-

- [206] N. Buttner, E. Nembach, On short-range order hardening in Cu-10 at.%Au, *Acta Metallurgica*, 30(1982) 83-86.
- [207] A. Varschavsky, E. Donoso, Modelling solute segregation to partial dislocations for DSC evaluations, *Journal of Thermal Analysis*, 48(6)(1997) 1229-1248.
- [208] A. Varschavsky, Differential scanning calorimetry evaluations in α Cu-Al alloys, energetics, *Metallurgical Transactions A*, 13(1982) 801-809.
- [209] A. Varschavsky, E. Donoso, Modelling the kinetics of solute segregation to partial dislocations for isothermal microcalorimetric evaluations, *Journal of Thermal Analysis*, 50(4)(1997) 533-545.
- [210] A. Varschavsky, E. Donoso, Kinetics of solute flow to partial dislocation in Cu-3.4 at.% Sb, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 57(2)(1999) 607-622.
- [211] S. Ivanov, M. Rajčić-Vujasinović, J. Petrović, V. Grekulović, S. Mladenović, Elektrohemijsko ispitivanje hladno deformisanog bakra u alkalnoj sredini u prisustvu kalijum-etilksantata, *Hemijska industrija*, doi: 10.2298/HEMIND130427055I.
- [212] M. Antonijević, S. Alagić, M. Petrović, M. Radovanović, A. Stamenković, The influence of pH on electrochemical behavior of copper in presence of chloride ions, *International Journal of Electrochemical Science*, 4(2009) 516-524.
- [213] M. Drogowska, L. Brossard, H. Menard, Influence of anions on the passivity behavior of copper in alkaline solutions, *Surface and Coatings Technology*, 34(1988) 383-400.
- [214] V. Grekulović, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stević, Elektrohemijsko ponašanje legure Ag-Cu u alkalnoj sredini, *Hemijska industrija*, 64(2)(2010) 105-110.
- [215] Y. Wan, X. Wang, H. Sun, Y. Li, K. Zhang, Y. Wu, Corrosion behavior of copper at elevated temperature, *International Journal of Electrochemical Science*, 7(2012) 7902-7914.
- [216] I. Zaafarany, H. Boller, Electrochemical behavior of copper electrode in sodium hydroxide solutions, *Current World Environment*, 4(2)(2009) 277-284.
- [217] W. Luo, Y. Xu, Q. Wang, P. Shi, M. Yan, Effect of grain size on corrosion of nanocrystalline copper in NaOH solution, *Corrosion Science*, 52(2010) 3509-3513.
- [218] F.H. Assaf, A.M. Zaky, S.S. Abd El-Rehim, Cyclic voltammetric studies of the electrochemical behaviour of copper-silver alloys in NaOH solution, *Applied Surface Science*, 187(1-2)(2002) 18-27.
- [219] S. Zhang, M.J. Nicol, An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions, part I: alkaline solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(2003) 767-775.
- [220] M.J. Nicol, The anodic behaviour of gold, part II - oxidation in alkaline solutions, *Gold Bulletin*, 13(3)(1980) 105-106.
- [221] D.W. Kirk, F.R. Foulkes, W.F. Graydon, The electrochemical formation of Au(I) hydroxide on gold in aqueous potassium hydroxide, *Journal of the Electrochemical Society*, 127(9)(1980) 1069-1076.
- [222] L.D. Burke, D.T. Buckley, J.A. Morrissey, Novel view of the electrochemistry of gold, *Analyst*, 119(1994) 841-845.
- [223] K. Hashimoto, Relationship between superlattice structures and electrochemical behaviors of copper-gold alloys, *Corrosion Science*, 5(9)(1965) 597-600, IN1-IN2, 601-604.
- [224] A.V. Vvedenskii, S.N. Grushevskaya, Kinetic peculiarities of anodic dissolution of copper and its gold alloys accompanied by the formation of insoluble Cu(I) products, *Corrosion Science*, 45(2003) 2391-2413.

-
- [225] A. Vvedenskii, S. Grushevskaya, D. Kudryashov, Anodic formation of thin Cu(I) and Ag(I) oxide films on Cu-Au and Ag-Au alloys, *Surface and Interface Analysis*, 40(2008) 631-635.
- [226] S.M. Abd El Haleem, E.E. Abd El Aal, Electrochemical behavior of copper in alkaline-sulfide solutions, *Corrosion Science*, 62(2)(2006) 121-128.
- [227] G. Nguyen Van Huong, C. Hinnen, J. Lecoer, Spectroscopic investigation of single crystal gold electrodes, part II. The incipient oxidation of gold electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 106(1980) 185-191.
- [228] M. Avramov-Ivić, V. Jovanović, G. Vlajnić, J. Popić, The electrocatalytic properties of the oxides of noble metals in the electro-oxidation of some organic molecules, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 423(1997) 119-124.
- [229] A.K. Vijh, *Oxides and oxide films*, Marcel Dekker Inc, New York and Basel, 1977.
- [230] M.J. Nicol, The anodic behaviour of gold, part I - oxidation in acidic solutions, *Gold Bulletin*, 13(2)(1980) 46-55.
- [231] R. Parsons, T. Vandernoot, The oxidation of small organic-molecules - a survey of recent fuel-cell related research, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257(1988) 9-45.
- [232] P. Rothenbacher, Zur entzinkung von rekristallisierten und statisch belasteten kupfer-zink-legierungen mit 30At-%zink, *Corrosion Science*, 10(6)(1970) 391-400.
- [233] Z. Avramović, M. Antonijević, Corrosion of cold-deformed brass in acid sulphate solution, *Corrosion Science*, 46(2004) 2793-2802.
- [234] M. Alvarez-Lopez, M. Pereda, J.A. del Valle, M. Fernandez-Lorenzo, M.C. Garcia-Alonso, O.A. Ruano, M.L. Escudero, Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids, *Acta Biomaterialia*, 6(2010) 1763-1771.
- [235] G.B. Hamu, D. Eliezer, L. Wagner, The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 468(2009) 222-229.
- [236] N. Aung, W. Zhou, Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy, *Corrosion Science*, 52(2010) 589-594.

10. BIOGRAFIJA

Mr Ivana Marković (devojačko Rangelov) je rođena 19.06.1979. u Dimitrovgradu. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Boru. Diplomirala je na Tehničkom fakultetu u Boru 2004. godine sa prosečnom ocenom 9,59 i time stekla zvanje diplomirani inženjer metalurgije. Na osnovu postignutog uspeha u toku osnovnih studija nagrađena je: stipendijom Ministarstva prosvete i sporta, stipendijom Ambasade Kraljevine Norveške za postignute visoke akademske rezultate, nagradom Univerziteta u Beogradu za najboljeg studenta generacije na Tehničkom fakultetu u Boru za školsku 2003/2004. godinu.

Magistarske studije je završila na Tehničkom fakultetu u Boru 2007. godine sa prosečnom ocenom 10,00 i time stekla zvanje magistra nauka za prerađivačku metalurgiju. Tokom magistarskih studija bila je stipendista Ministarstva nauke i zaštite životne sredine.

Od februara 2008. godine je zaposlena na Tehničkom fakultetu u Boru u zvanju asistenta na studijskom programu Metalurško inženjerstvo. U okviru nastavne aktivnosti trenutno je angažovana na osnovnim akademskim studijama na sledećim predmetima: Fizička metalurgija I, Fizička metalurgija II, Sintermetalurgija, Sinterovani metalni materijali i Kontaktni materijali, kao i na master studijama na predmetima Teorija sinterovanja i Kinetika faznih transformacija.

Ima 11 publikovanih radova u međunarodnim časopisima sa SCI liste, 10 radova u domaćim časopisima, 4 tehnička rešenja, kao i oko 40 saopštenja na međunarodnim i domaćim skupovima.

Učestvovala je u realizaciji 5 domaćih projekata (od toga 3 projekta finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja) i jednog međunarodnog projekta. Bila je član organizacionih odbora 4 međunarodna i 2 domaća skupa. Član je Srpskog hemijskog društva i trenutni sekretar SHD-Podružnice u Boru.

11. OBJAVLJENI RADOVI PROISTEKLI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

M21 - Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. **I. Marković**, S. Nestorović, D. Marković, Effect of thermo-mechanical treatment on properties improvement and microstructure changes in copper–gold alloy, *Materials and Design*, 53(2014) 137-144, doi: 10.1016/j.matdes.2013.06.062.
(ISSN 0261-3069; JCR-IF(2012)=2.913; Materials Science, Multidisciplinary 40/239, M21).

M22 - Rad u istaknutom međunarodnom časopisu

1. **I. Marković**, S. Nestorović, D. Marković, D. Gusković, Properties improvement and microstructure changes during thermomechanical treatment in sintered Cu-Au alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(2)(2014) 431–440, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63079-X.
(ISSN 1003-6326; SCI-IF(2012)=0.917, Metallurgy & Metallurgical Engineering 24/76, M22).

M33 – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. S. Nestorović, **I. Marković**, D. Gusković, Lj. Ivanić, D. Marković, The influence of temperature on the anneal hardening effect in a cast Cu-4at%Au Alloy, *12th International Foundrymen Conference, Sustainable Development and Technologies*, Opatija, Croatia, 24-25 May 2012, Proceedings book CD with full papers, pp. 328-338, ISBN 978-953-7082-14-7, Publisher: University of Zagreb, Faculty of Metallrgy, Sisak, Croatia, Editors: N. Dolić, Z. Glavaš, Z. Zovko Brodarac.
2. **I. Marković**, S. Nestorović, D. Gusković, Lj. Ivanić, The influence of deformation degree on the anneal hardening effect in a cast Cu-4at%Au alloy, *16th International Research/Expert Conference „Trends in the Development of Machinery and Associated Technology”, TMT 2012*, Dubai, UAE, 10-12 September 2012, Proceedings, pp. 163-166, ISSN 1840-4944, Publisher: Faculty of Mechanical Engineering in Zenica, Bahgesehir University Istanbul, Muhendislik Fakultesi, Turkey, Escola Tecnica Superior D'Enginyeria Industrial de Barcelona, Department d'Enginyeria, Mechanica, Universitat Politecnica de Catalunya, Spain, Editors: S.Ekinovic, S.Yalcih, J.Vivancos.
3. S. Nestorović, **I. Marković**, D. Marković, Influence of thermomechanical treatment on the properties of sintered Cu-4at%Au alloy, *16th International Research/Expert Conference „Trends in the Development of Machinery and Associated Technology”, TMT 2012*, Dubai, UAE, 10-12 September 2012,

Proceedings, pp. 159-162, ISSN 1840-4944, Publisher: Faculty of Mechanical Engineering in Zenica, Bahgesehir University Istanbul, Muhendislik Fakultesi, Turkey, Escola Tecnica Superior D'Enginyeria Industrial de Barcelona, Department d'Enginyeria, Mechanica, Universitat Politecnica de Catalunya, Spain, Editors: S. Ekinovic, S.Yalcih, J.Vivancos.

4. **I. Markovic**, S. Nestorovic, D. Markovic, D. Guskovic, Mechanical properties and lattice parameter changes of cold worked, annealed Cu-Au alloy, *44th International October Conference on Mining and Metallurgy*, Bor, Serbia, 1-3 October 2012, Proceedings, pp. 379-382, ISBN 978-86-7827-042-0, Publisher: Mining and Metallurgy Institute Bor, Editors: A. Kostov, M. Ljubojev.
5. S. Nestorović, **I. Marković**, D. Gusković, Lj. Ivanić, D. Marković, Influence of thermomechanical treatment on the properties of a cast copper-gold alloy, *44th International October Conference on Mining and Metallurgy*, Bor, Serbia, 1-3 October 2012, Proceedings, pp. 383-388, ISBN 978-86-7827-042-0, Publisher: Mining and Metallurgy Institute Bor, Editors: A. Kostov, M. Ljubojev.
6. S. Nestorović, **I. Marković**, D. Marković, Lj. Ivanić, Microstructure changes in the cast copper-gold alloy during thermo-mechanical treatment, *45th International October Conference on Mining and Metallurgy*, Bor Lake, Serbia, 16-19 October 2013, Proceedings, pp. 821-824, ISBN 978-86-6305-012-9, Publisher: University of Belgrade - Technical Faculty in Bor, Editors: N. Štrbac, D. Živković, S. Nestorović.

M51 – Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja

1. S. Nestorović, **I. Marković**, D. Marković, Influence of thermomechanical treatment on the properties of sintered Cu-4at%Au alloy, *Journal of Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*, 16(1)(2012) 63-66, ISSN 2303-4009.
2. **I. Marković**, S. Nestorović, D. Gusković, Lj. Ivanić, The influence of deformation degree on the anneal hardening effect in a cast Cu-4at%Au alloy, *Journal of Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*, 16(1)(2012) 67-70, ISSN 2303-4009.

M63 – Saopštenje sa skupu nacionalnog značaja štampano u celini

1. S. Nestorović, **I. Marković**, D. Gusković, D. Marković, Anneal hardening effect in thermomechanically treated a cast copper-gold alloy, *50. jubilarno savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd, 14-15. juni 2012, Knjiga radova, s. 95-98, ISBN 978-86-7132-049-8, Izdavač: Srpsko hemijsko društvo, Urednici: Ž. Tešić, A. Dekanski.

M64 - Saopštenje sa skupu nacionalnog značaja štampano u izvodu

1. **I. Marković**, S. Nestorović, Lj. Ivanić, D. Marković, Promene osobina hladno deformisanog I/M i P/M bakra i legure Cu-4Au tokom izohronog žarenja, *Šesti*

simpozijum o termodinamici i faznim dijagramima, Borsko jezero, 19. oktobar 2013, Zbornik izvoda radova, s. 19, ISBN 978-86-6305-014-3, Izdavač: Tehnički fakultet Bor, Urednik: D. Živković.

M82 - Nova proizvodna linija, novi materijal, industrijski prototip, novo prihvaćeno rešenje problema iz oblasti makroekonomskog, socijalnog i problema održivog prostornog razvoja uvedeni u proizvodnju

1. S. Nestorović, Lj. Ivanić, D. Gusković, D. Marković, **I. Marković**, Mehanizam ojačavanja žarenjem u funkciji dobijanja livene Cu-Au legure poboljšanih svojstava, Korisnik: TIR Bor – Fabrika bakarne žice, 2013.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ивана И. Марковић

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Истраживање ефекта ојачавања жарењем код синтерованих и ливених легура
система бакар-злато

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

Потпис докторанда

У Бору, 17.03.2014.

И. Марковић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора _____ Ивана И. Марковић _____

Број индекса _____

Студијски програм __Металуршко инжењерство_____

Наслов рада ____ Истраживање ефекта ојачавања жарењем код синтерованих и
ливених легура система бакар-злато _____

Ментор _____ проф. др Светлана Несторовић _____

Потписани/а _____ Ивана И. Марковић _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда

У Бору, 17.03.2014. _____

И. Марковић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Истраживање ефекта ојачавања жарењем код синтерованих и ливених легура система бакар-злато

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

☒ 2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Бору, 17.03.2014.

М. Марковић

1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.