

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marija D. Mihailović

**MEĐUFAZNI FENOMENI  
NA GRANIČNOJ POVRŠINI  
TEČNI METAL - KERAMIKA**

doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija D. Mihailović

**INTERPHASE PHENOMENA AT  
LIQUID METAL – CERAMIC INTERFACE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

**Mentor:**

**dr Karlo Raić, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu,  
Tehnološko-metalurški fakultet**

---

**Članovi komisije:**

**1. dr Tatjana Volkov-Husović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu,  
Tehnološko-metalurški fakultet**

---

**2. dr Zoran Odanović, naučni savetnik  
Institut za ispitivanje materijala  
Beograd**

---

**Beograd, \_\_\_\_\_**

Zahvaljujem se mentoru, prof dr Karlu Raiću, na ideji za temu disertacije, koja je sada, posle skoro decenije od početka rada na njoj još više u žiži naučne i istraživačke javnosti. Hvala na upornoj, strpljivoj podršci tokom istraživanja i usmeravanju kada je rad na tezi zastao, na novim idejama i konsultacijama za rešavanje svih, od stručnih do terminoloških dilema.

Zahvaljujem se članovima Komisije, prof.dr Tatjani Volkov-Husović i dr Zoranu Odanoviću na pomoći i korisnim savetima u toku pisanja ove disertacije.

Takođe, zahvaljujem se porodici, kolegama iz Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, kao i prijateljima na podršci i strpljenju, na svemu izrečenom, ali i prećutanom, što je pomoglo da ova teza bude napisana.

Marija Mihailović

U Beogradu, 28.01.2016.

## Sadržaj

Rezime .....v

Abstract.....vii

Lista simbola.....ix

1.	Uvod	1
2.	Teorijske osnove i stanje istraživanja	4
2.1	Granična površina tečni metal-keramika	4
2.2	Fenomeni na graničnim površinama	8
2.3	Kvašenje. Opšti principi kvašljivosti	12
2.3.1	Nereaktivno kvašenje	16
2.3.2	Reaktivno kvašenje	18
2.3.3	Prelaz reaktivno-nereaktivno kvašenje	21
2.4	Specifičnosti različitih sistema tečni metal-keramika	24
2.5	Kvašljivost neravnih površina	28
2.6	Kvašenje i fenomeni u mikro-oblasti	32
2.6.1	Fenomeni u oblasti useklina na granicama zrna	35
2.7	Kvašenje na nano-nivou	37
3.	Metode merenja	39
3.1	Merenje kvašljivosti	39
3.2.	Karakterizacija površine mikroskopskim metodama	42
3.2.1.	Elektronska mikroskopija (SEM/TEM)	42
3.2.2.	Određivanje morfologije površine mikroskopijom atomskih sila	43
4.	Materijali	44
4.1.	Tečni materijali	44
4.1.1.	Tečni metalni materijali / Lemovi	44
4.1.2.	Telesne tečnosti u kontaktu sa biokompatibilnom keramikom.	46
4.2.	Keramički materijali	47
4.2.1.	Silicijum karbid – SiC	47
4.2.2.	Aluminijum oksid Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48
4.2.3.	Hidroksiapatit	49
5.	Modeli, rezultati modelovanja i diskusija	51

5.1. Model kvašenja keramike tečnim metalom u mikro oblasti	51
5.1.1. Trouglasti profil usekline	59
5.1.2. Parabolično-konveksni profil usekline	62
5.1.3. Parabolično-konkavni profil usekline	66
5.1.4. Rezultati i diskusija modelovanja kvašenja keramičke podloge tečnim metalom u mikro oblasti	73
5.2. Model kvašenja keramičke podloge tečnim metalom u nano oblasti	77
5.2.1. Određivanje parametara $f_1$ i $f_2$	81
5.2.2. Rezultati i diskusija modelovanja kvašenja keramičke podloge tečnim metalom u nano oblasti	85
6. Kvašenje biokompatibilne keramike	88
6.1. Deponovanje hidroksiapatita na metalnu podlogu i dobijanje nano-strukturne prevlake	88
6.2. Kvašljivost HAp prevlake na implantatu	91
7. Zaključna razmatranja	92
8. Literatura	96
Biografija autora	105
Bibliografija koja se odnosi na doktorsku disertaciju	106
PRILOZI	108

## Međufazni fenomeni na graničnoj površini tečni metal - keramika

### Rezime

Metal i keramika su materijali veoma različiti po svojim karakteristikama, počevši od toplotne i elektro-provodljivosti, preko tvrdoće i žilavosti do otpornosti na habanje ili koroziju, ali spojevi metala i keramike imaju veoma široku primenu u modernoj tehnologiji baš zbog ovih međusobnih razlika.

Kvašenje je prva i neizostavna pojava bitna za analizu fenomena prenosa na graničnoj površini metal/keramika prilikom spajanja ovih materijala pomoću aktivnog lako topivog metala – lema. Za potpunu analizu ovih fenomena nepohodan je pristup koji obuhvata sve redove veličina - od makroskopski merenog ugla kvašenja, preko fenomena koji na kvašenje deluju u mikro-oblasti, do fenomena koji se manifestuju u nano-oblasti.

U realnim sistemima metal/keramka kvašljivost je prilično složena. Postojanje jednostavne površinske hrapavosti može da ima složen i protivrečan uticaj na kvašljivost. Osim toga, hemijske segregacije kako u čvrstoj, tako i u tečnoj fazi, mogu imati ogroman uticaj na površinu i na površinsku energiju, a samim tim i na kvašljivost. Takođe, teško je proceniti stepen kvašenja kada se osobine granične površine menjaju sa vremenom usled toga što se na njoj odigravaju reakcije. Odnos između kvašenja i reakcija na međupovršini još uvek nije dovoljno razjašnjen, uprkos razvijenim modernim eksperimentalnim tehnikama, tako da je istraživanje mehanizama kvašenja koji vladaju u mikro i nano oblasti još uvek zahtevno, kako za eksperimentalna istraživanja, tako i za razvoj teorije. Poznavanje ovih mehanizama bitno je za razumevanje međufaznih fenomena na graničnoj površini tečni metal/keramika, kao i zbog razvoja i kontrole procesa. Uporedo sa razvojem novih tehnologija, potrebni su i novi teorijski koncepti.

Fenomeni u mikro oblasti koji su ovde modelovani tiču se difuzivnosti na međupovršini i u zapremini, kao i prenosa mase u okolini useklina na granicama zrna (GBG) na površini keramike. U tom smislu, predložen i predstavljen je model prenosa mase u okolini useklina na granicama zrna, kao limitirajućih mesta procesa u mikro

oblasti. Matematička analiza i testiranje modela urađeno je pomoću eksperimentalnih rezultata objavljenih u referentnoj literaturi.

Trend u današnjem razvoju nauke je minijaturizacija i razvoj tehnologije u pravcu nano oblasti zbog razvoja veoma finih procesa, ali i zbog sniženja troškova. Kada su u pitanju sistemi metal/keramika glavni razlog minijaturizacije je razvoj elektronike. Fenomeni u nano oblasti ovde su razmatrani na nivou atoma, što obuhvata istraživanje strukture međufazne granice, a predloženi model je proveren na osnovu rezultata merenja objavljenih za SiC. Predstavljeni originalni matematički model omogućava izračunavanje ugla kvašenja u zavisnosti od parametara kristalne rešetke i interakcija među atomima i molekulima.

Modeli predloženi u ovoj disertaciji i dobijeni rezultati modelovanja otvaraju mogućnosti daljeg usavršavanja i razumevanja fenomena na graničnoj površini tečni metal-keramika.

Ključne reči: tečni metal, keramika, granična površina, usekline na granici zrna, kvašenje

Naučna oblast: METALURGIJA

UDK 669.017-154 : 666.3-122 : 544.722.3(043.3)



## **Interphase phenomena at liquid metal – ceramic interface**

### Abstract

Metal and ceramics are highly different materials in terms of heat and electric conductivity, as well as hardness, ductility, wear or corrosion resistance, but they integrated the advantages of their difference in many contemporary applications when operating together.

The wetting as a multi scale phenomenon, including macro, micro and nanoscale aspects, is considered to be the essential step in evaluation of the transport phenomena acting at metal/ceramics interface during their joining with active filler metal. In real metal/ceramics systems, wettability is quite complex. Sometimes as simple occurrence as surface roughness can have complex and contradictory effects on wettability. Furthermore, chemical segregation in both the solid and liquid phases can have a huge effect on surface and interfacial energies and, hence, wettability. Also, it is difficult to estimate the extent of wetting when interfacial reactions change the interface characteristics with time. The relationship between wetting and interfacial reactions is not well understood yet. So, the investigation on the metal/ceramic wetting mechanisms acting on micro- and nano-level is still demanding, both for experiments and theory, despite the modern experimental techniques. These mechanisms are important for understanding of metal/ceramics interfacial bonding and further process development. Alongside with new technologies development, the new theoretical concepts are also needed.

Micro-scale aspect here deals with diffusivity at the interface and into the bulk, as well as mass transfer around the grain boundary grooves (GBG) of the ceramic surface. In that sense, the model of mass transport mechanism around the GBG's is presented. Mathematical analysis is based on experimental values taken from literature.

The trend in science today is miniaturization and the developing towards the nano-scale, both for the sake of sensitive processes and for lowering the costs; whereas for metal/ceramic systems the challenge is the miniaturization of electronic devices. Nano-scale wetting aspect here is presented as an atomistic approach, which includes the investigation of phase boundary structure; model is tested on experimental values

published for SiC. The mathematical model, which enables the contact angle calculation depending on the features of a crystal lattice and interactions between atoms and molecules of the liquid and solid phases, is proposed.

The mathematical models presented in this dissertation and obtained results open up opportunities for further development and understanding of phenomena at liquid metal-ceramic interface.

Key words: liquid metal, ceramics, interface, grain boundary grooves, wetting

Scientific field: METALLURGY

UDC 669.017-154 : 666.3-122 : 544.722.3(043.3)

## Lista simbola

- $\theta$  - makroskopski meren ugao kvašenja,  $^{\circ}$
- $\varphi$  - prividni ugao kvašenja (meren sesil drop metodom),  $^{\circ}$
- $\alpha$  - napredujući odnosno povlačeći ugao kvašenja u analizi neravnih površina
- $\gamma$  - površinski napon N/m ili J/m<sup>2</sup>
- $\gamma_{LS}$  - površinski napon na granici tečno-čvrsto (L-S)
- $\gamma_{SA}$  - površinski napon na granici čvrsto-atmosfera (S-A)
- $\gamma_{LA}$  - površinski napon na granici tečenost-atmosfera (L-A)
- $f_1$  - ukupna površina međufazne granice čvrsto-tečno
- $f_2$  - ukupna površina međufazne granice tečno-vazduh
- $E$  - ukupna energija u sistemu tečni metal/keramika
- $C_A$  - koncentracija u okolini usekline
- $C_{A(l)}$  - koncentracija u tečnom metalu
- $C_{A(s)}$  - koncentracija u čvrstoj keramici
- $C_1, C_2$  - proizvoljne konstante u Beselovim funkcijama
- $D_{eff}$  - efektivni koeficijent difuzije iz tečnog metala u poroznu čvrstu supstancu, m<sup>2</sup>/s
- $f_2(y)$  - funkcija koja opisuje profil usekline
- $h^{LS}, h^{SA}$  - koeficijenti ukupnog uticaja heterogenosti na granici faza tečno-čvrsto i čvrsto-gas/atmosfera
- $I$  - modifikovana Beselova funkcija prve vrste
- $K_0$  - modifikovana Beselova funkcija druge vrste
- $k'''$  - konstanta brzine reakcije na površini, m/s
- $k_m$  - koeficijent prenosa mase, m/s
- $l$  - dubina usekline,  $\mu$
- $L$  - karakteristična dužina u jednačini (5.5),  $\mu$
- $L_g$  - dužina usekline u jednačini (5.6),  $\mu$
- $m$  - masa (supstance koja se prenese kroz useklinu), kg
- $n$  - red Beselove funkcije
- $r_A'''$  - brzine reakcije na površini gde postoji useklina (GBG)
- $u$  - prečnik usekline
- $y$  - rastojanje od dna/baze usekline do posmatrane oblasti,  $\mu$

$z$  – parametar delovanja usekline,  $m^{-1}$

$\alpha, \beta$  - eksponenti u opštem rešenju Ojlerove diferencijalne jednačine, bezdimenzioni

$\varepsilon$  - faktor efektivnosti

$\eta$  – efektivnost usekline

$\vartheta$  – koncentracioni višak,  $mol/m^2$

$\omega_g$  – poluširina usekline

## 1. Uvod

Fenomeni koji se javljaju na granici faza između tečnog metala i keramike ispoljavaju se još u toku proizvodnje metala, u pirometalurškim i elektrometalurškim procesima, kao i u metalurgiji praha, a u funkcionalnoj primeni materijala ovi fenomeni utiču na procese svuda gde rastopljeni metalni materijal dolazi u dodir sa keramikom: kod proizvodnje metal-matričnih kompozita, kod delova za automobilsku industriju (katalizatori, kočnice, svećice), kod nanošenja prevlaka za zaštitu od korozije ili od visokih temperatura (primena od alata do posuđa) [1-15], za izradu nakita, kod proizvodnje komponenata za svemirsku tehnologiju, u primenama za stomatologiju i medicinu [16-18], sve do mikroelektronike [19-21]. Upotrebljivost novorazvijenih visokokvalitetnih keramičkih materijala direktno zavisi od kvaliteta njihove veze sa metalnim komponentama, jer raznovrsnost njihove primene čini ove materijale međusobno zavisnim. Spojevi metala i keramike - veoma različitih materijala po svojim karakteristikama: tvrdoći, žilavosti, otpornosti na habanje ili koroziju, odnosno po toplotnoj i električnoj provodljivosti - imaju veoma široku primenu u modernoj tehnologiji baš usled međusobnih razlika.

Uprkos ovako širokoj rasprostranjenosti, nema naučne saglasnosti kada su u pitanju fundamentalni principi kod fenomena na graničnoj površini između tečnog metala i keramike.

Kavšenje je prvi i neizostavni fenomen do koga dolazi pri ostvarivanju spojeva tečni metal-keramika i jednako je predmet osnovnih istraživanja - od fizike do nauke o materijalima [19-26], kao i u primenjenim istraživanjima i u razvoju tehnologije [27-32]. Zbog toga su korišćeni različiti pristupi analizi ovih fenomena, kao što su i eksperimenti rađeni na veoma različitim materijalima, tokom istraživanja koja su u ovoj oblasti počela pre nešto oko tri decenije [1-5, 27]. Napredovanje i pronalaženje novih rešenja kod spojeva metal/keramika bilo je vrlo često povezano sa skupim i dugotrajnim postupkom probe i greške [21, 33, 34]. Razvoj eksperimentalnih tehnika u poslednjoj dekadi omogućio je bolji uvid u fenomen kvašljivosti na spoju metala i keramike, pri

vrlo visokoj rezoluciji, odnosno u nano oblasti [14, 20, 35- 36]. Uprkos veoma velikom broju saopštenih rezultata istraživanja, ne postoje adekvatni teorijski modeli koji bi omogućili predviđanje osobina novodobijenih spojeva metala i keramike. Uz mogućnost uvida u međufazne fenomene u nano oblasti, razvila se i potreba za fundamentalnim objašnjenjem ovih fenomena, koji se znatno razlikuju od onih u makro i mikro oblasti, kao i za razvojem modela koji bi omogućili predviđanje karakteristika spojeva metal/keramika [15, 37 -39].

Posebnu grupu keramičkih materijala koji se koriste u spojevima sa metalom čine biokeramički materijali, koji su biološki kompatibilni sa ljudskim telom, ali su i bioaktivni - učestvuju u fiziološkim procesima - odnosno ponašaju se kao deo ljudskog tela. Već je široko rasprostranjena upotreba sintetičkog hidroksiapatita – materijala koji je hemijski identičan sastavu ljudskih kostiju i zuba, a uspešno se koristi kao deo implantata u ortopedskoj hirurgiji i stomatologiji. Nedostatak ove biokeramike su slabe mehaničke osobine, zbog kojih ne može sam da izgrađuje potrebni implantat, već se koristi kao prevlaka na metalnoj osnovi. Postoji više načina nanošenja ovih prevlaka na metalni implantat, s tim što je u ovom slučaju metal u čvrstom stanju, a biokeramika može biti u više agregatnih stanja, u zavisnosti od postupka deponovanja prevlake [40,41]. Za razvoj tehnologije deponovanja biokeramike bitni su fenomeni na granici metal/biokeramika, dok su za primenu u biomedicini bitni fenomeni na granici deponovane keramike (čvrsta faza) i telesnih tečnosti (krvi, limfe, plazme, proteina) [42,43].

Danas je u nekoliko naučnih oblasti trend minijaturizacija, delom zbog sniženja troškova proizvodnje komponenti, a delom zbog razvoja vrlo finih i osetljivih procesa, naročito u biomedicini. Kada je reč o graničnoj površini metal/keramika glavni pravac minijaturizacije je razvoj elektronskih komponenti [10,19]. Posle skoro decenije fokusiranja na istraživanja u drugim sistemima metal/keramika, ovo je opet dovelo silicijumkarbid, SiC, u centar pažnje istraživača [15, 29, 32, 35]. Osim superprovodljivosti, ovaj keramički materijal ima veoma nizak koeficijent termičkog širenja i nema fazne transformacije u oblasti radnih temperatura, što znači da ima stabilnu kristalnu strukturu [12, 29]. Ovde se opet došlo do poznatog kamena spoticanja u ovoj oblasti, odnosno do situacije da se teorija i tehnološki napredak ne prate, pa razvoj tehnologije inicira potrebu za novim teorijskim konceptima. Teorijski model

kvašljivosti u nano-oblasti, koji je deo ove disertacije, predstavljen je upravo na ekperimentalnim podacima kvašenja silicijumkarbida tečnim metalom, objavljenim u najnovijoj literaturi.

Postoji nekoliko teorija koje opisuju međufazne fenomene pri spajanju tečnog metala i čvrste keramike, dva materijala tako različita prvenstveno zbog različite vrste međuatomskih veza. Jedna od teorija tvrdi da su reakcije na graničnoj površini te koje kontrolišu mehanizam kvašenja, pa je po tome i nazvana „Kontrola produktima reakcije“ (‘Reaction Product Control’ – RPC) [3, 4, 10, 44]. Nasuprot ovoj, adsorpcija metala na keramičkom supstratu i kapilarni efekti do kojih pri tome dolazi kontrolišu međufazni mehanizam po „Teoriji nabiranja u okolini trojne linije“ (‘Triple line ridging’) [7,11,13]. Nabiranje, odnosno stvaranje useklina i mikro grebena na mestu dodira tri faze: čvrste keramike, tečnog metala i gasne faze – odnosno atmosfere, po ovoj teoriji određujuće je za mehanizam kvašenja. Tokom kasnijih istraživanja, objavljeno je mnoštvo rezultata koji potkrepljuju u celini ili delimično navedene teorije, ali neki stavovi su i promenjeni, pa su ove teorije pretrpele korekcije [46,47]. U literaturi su iznete i teorije koje zadovoljavajuće objašnjavaju fenomene u samo nekim sistemima metal/keramika, ali ne mogu se primeniti na sve ostale. Ovo je posledica veoma različitih ispitivanih sistema, različitih eksperimentalnih uslova, kao i predloženih teorijskih modela.

Sveobuhvatan pristup modelovaju ovih fenomena treba da obuhvati i fizički i hemijski pristup, ali i sve opsege - od makro, preko mikro do fenomena u nano-oblasti.

U disertaciji će biti prikazan originalni koncept i na osnovu njega će biti izvedena numerička procedura koja omogućuje praćenje fenomena na granici faza tečni metal-keramika. U ovom radu biće razvijen originalan, potpuno nov matematički pristup, na osnovu teorije fenomena u ispitivanim sistemima i publikovanih rezultata merenja, i to za dva nivoa analize - u mikro oblasti i u nano oblasti.

## 2. Teorijske osnove i stanje istraživanja

### 2.1. Granična površina tečni metal-keramika

Metal i keramika prvi put su uspješno spojeni tridesetih godina dvadesetog veka. Među metodama za spajanje metala i keramike nalaze se mehaničko spajanje, zatim atheziona, fuziona, difuziona i frikciona spajanje, kao i razne metode zavarivanja i lemljenja [48]. Lemljenje je najstariji način termičkog spajanja materijala, datira još od 2500 godina pre nove ere, a zbog svoje ekonomičnosti i pogodnosti za automatizaciju i primenu u visokoserijskoj proizvodnji, doživelo je ekspanziju u drugoj polovini dvadesetog veka [49]. To je postupak spajanja metala i keramike uz pomoć dodatog materijala, odnosno lema, koji se topi na temperaturama nižim od temperatura topljenja osnovnih materijala. Da bi se ostvario čvrst spoj, prevashodno je potrebno da lemljene površine budu kvašene tečnim lemom, a da se pri tome same ne tope. Lem se topi do dostizanja solidus temperature i održava u oblasti temperatura solidus-likvidus kako bi se, ukoliko ima kvašenja, faza razlivanja odvijala u potpunosti. Prema području temperatura topljenja, lemovi se dele na tvrde lemове, čija je likvidus temperatura iznad 450 °C i meke lemове sa likvidus temperaturom ispod 450 °C. Postoje i posebne vrste visokotemperaturnih lemova sa likvidus temperaturom iznad 900 °C, a koriste se za lemljenje u vakuumu, bez topitelja. Pored vrednosti temperature topljenja, lemovi se biraju tako da koeficijenti termičkog širenja keramike na koju se nanose i samog lema budu što približniji, mada su pored toga veoma bitne i vrednosti površinskog napona, gustine i viskoziteta. Pri lemljenju, pored kvašenja, dolazi do athezionih i difuzionih procesa.

U opštem slučaju, lem je tehnički čist metal ili legura koja pretapanjem i očvršćavanjem formira lemljeni spoj. U novije vreme, sa razvojem postupaka spajanja različitih materijala, lem može da bude i od nemetalnih, odnosno neorganskih materijala.

Keramički materijali su hemijski složena jedinjenja koja u strukturi sadrže metale i neorganske elemente, a veza među njima može biti kovalentna kovalentna odnosno jonska. Udeo jonskog karaktera veze raste sa razlikom u elektronegativnosti atoma elemenata koji se vezuju, slika 2.1. Kovalentna priroda veze među njima onemogućava pojavu većeg broja dislokacija i smicanje ravni do koga bi došlo kretanjem dislokacija,



pa zbog toga ovi materijali imaju visoku vrednost tvrdoće, specifične i pritisne čvrstoće, kao i otpornosti na smicanje i na puzanje. Osim toga, toga imaju visoku temperaturu topljenja, a nisku električnu i toplotnu provodljivost, nizak koeficijent toplotnog širenja i malu gustinu, a dobru hemijsku i termičku stabilnost. Kovalenta veza u keramici odgovorna je za formiranje otvorenih kristalnih struktura male gustine, što omogućava izradu konstrukcionih elemenata male mase, a visokih vrednosti mehaničkih osobina. Ova prednost keramike u konstrukcionom smislu naročito postaje važna na povišenim temperaturama, kada je kod metala kretanje dislokacija naročito izraženo i izaziva olakšanu deformaciju. Osnovni nedostatak keramičkih materijala takođe je posledica odsustva većeg broja kliznih ravni u kristalnoj strukturi i male pokretljivosti dislokacija, zbog čega ovi materijali imaju veoma nisku vrednost energije loma u odnosu na metale, odnosno veoma su kruti.

IA																		0
H																		He
2.1	IIA																	-
Li	Be																	Ne
1.0	1.5																	-
Na	Mg																	Ar
0.9	1.2																	-
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	IIB						Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		-
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8		-
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5		-
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2		-
Fr	Ra	Ac-No																
0.7	0.9	1.1-1.7																

Slika 2.1. Uticaj razlike u elektronegativnosti atoma na vrstu veze u keramičkim materijalima [50]

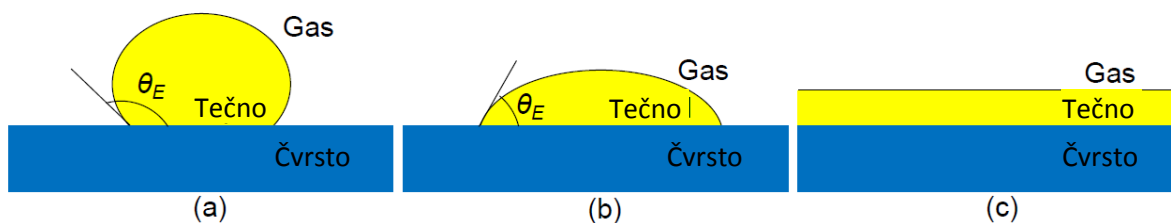
Za metale je karakteristična metalna veza, čija je osnovna karakteristika postojanje delokalizovanih elektrona, odnosno elektronskog oblaka ili elektronskog gasa. U uređenoj kristalnoj rešeci, na tačno određenim mestima nalaze se joni metala, a njihovi elektroni su u zajedničkom valentnom nivou koju čine elektroni iz poslednjih atomskih orbitala, takozvani valentni elektroni. Kod metala je sledeći, provodni nivo u koji valentni elektroni mogu da pređu, energetski veoma blizak valentnom nivou i oni su zbog toga odlični provodnici. Ova razlika u energijama valentnog i provodnog nivoa

zove se energetski procep i kod metala je veoma mala, gotovo zanemarljiva. Kod poluprovodnika, energetski procep je savladiv, reda veličine od nekoliko do nekoliko desetina eV, dok je kod izolatora ova barijera visoka.

Srednje rastojanje između susednih molekula u tečnom metalu je malo, pa njihovo kretanje nije slobodno već na njih utiču sile međusobne interakcije - međumolekulske sile. Te sile su dovoljno slabe da molekuli mogu međusobno da menjaju mesta, što omogućava njihovo kretanje, odnosno tečenje, ali su dovoljno jake da ih održe na okupu. Srednja kinetička energija kod molekula tečnosti je reda veličine njihove potencijalne energije. Kod čvrstih materijala kinetička energija molekula relativno je mala i oni osciluju oko ravnotežnih položaja.

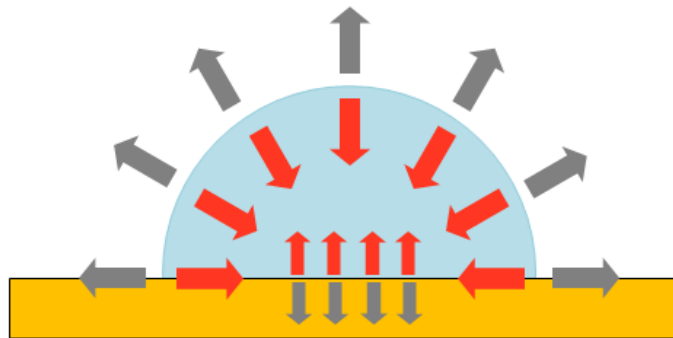
Usled ovako različite strukture i tipa veze između atoma, na graničnoj površini koja nastaje spajanjem metala i keramike dolazi do raznih prelaznih stanja, struktura i tipova veze. Veze nastale samo fizičkom interakcijom su slabe, reda veličine nekoliko kJ/mol, dok kod hemijskih interakcija energija veze doseže od nekoliko desetina, pa do nekoliko hiljada kJ/mol.

Kada se tečni metal nanese na čvrstu keramičku podlogu, u zavisnosti od osobina svakog pojedinačnog materijala, kao i od fizičkih i hemijskih interakcija koje deluju na njihovoj graničnoj površini, može da dođe ili da ne dođe do kvašenja keramičke podloge tečnim metalnim lemom (slika 2.2), kao jasno definisanih stanja, ali i do brojnih prelaznih, međustanja koja su posledica različitih struktura dva materijala i stepena delovanja različitih sila koje vladaju u njima.



Slika 2.2. Kap u ravnoteži na idealno ravnoj podlozi a, b) delimično kvašenje i c) potpuno kvašenje – razlivanje [51]

Kvašenje je preduslov da dođe do razlivanja tečnog lema po čvrstoj podlozi, a situacija kada nema kvašenja znači da tečni metal ostaje u sfernom obliku, svodeći na minimum dodirnu površinu sa podlogom, jer mu je to energetski povoljnije stanje. Kada je ostvareno kvašenje, na graničnoj površini između tečnog metala i keramike postoje jake sile athezije, odnosno sile athezije su jače od sila kohezije unutar tečnog lema. Na slici 2.3. strelicama usmerenim ka unutrašnjosti kapi prikazane su sile kohezije unutar samog tečnog metala, dok su strelicama usmerenim ka atmosferi i čvrstom supstratu prikazane sile athezije između tečnog metala i okoline - gasovite atmosfere, odnosno čvrste keramike. Odnos jačine sila kohezije i athezije daje konačan oblik i položaj tečnog lema na čvrstoj keramičkoj podlozi.



Slika 2.3. Sile kohezije i athezije u ravnoteži [52]

## 2.2. Fenomeni na graničnim površinama

Pri razmatranju fenomena na graničnoj površini tečni metal/keramika, bitno je napomenuti da se mogu posmatrati dve različite grupe sistema – jedne u kojima na graničnoj površini dolazi do hemijske reakcije i druge gde ta reakcija izostaje.

U sistemima gde dolazi do hemijske reakcije postoji afinitet između katjona keramike i aktivnog metala, tako da na međupovršini tečni metal/keramika dolazi do stvaranja produkata reakcije. Osobine novonastale površine između metala i keramike veoma zavise od debljine, homogenosti i poroznosti vezujućeg sloja, koji nastaje kao rezultat nehomogene hemijske transformacije koja počinje na površini keramike i napreduje u zapreminu tečnog metala [2, 8, 35, 53]. Važan faktor koji određuje karakteristike novonastalog sloja na međupovršini metal/keramika, je i slaganje kristalnih rešetki ova dva materijala [4, 14].

Kvašenje keramičkog supstrata koje je praćeno reakcijom između tečne i čvrste faze zapaženo je kod mnogo sistema tečni metal/keramika. Veliki broj istraživanja reakcionog kvašenja objavljeno je u pokušaju da se objasne mehanizmi između kvašljivosti i reaktivnosti tečnog metala i keramičke podloge. Prvobitno je smatrano da je glavna pokretačka sila za kvašenje promena slobodne Gibsove energije kod reakcije na graničnoj površini tečni metal/keramika [54, 55]. Prema tom stanovištu, promena slobodne energije po jedinici površine u jedinici vremena utiče na kvašenje i smatralo se da Jangovu jednačinu treba korigovati iznosom ove pokretačke sile. Ovo bi trebalo da znači da je neophodno da postoji intenzivna reakcija na graničnoj površini kako bi došlo do kvašenja keramike tečnim metalom. Evidentno jak uticaj legiranja na kvašljivost i na slobodnu energiju nastajanja oksidne faze legirajućeg elementa išao je u prilog ovoj teoriji [56]. Pokazano je da postoji više reaktivnih legirajućih elemenata koji snažno utiču na poboljšanje kvašljivosti. Utvrđeno je da je Mg najefikasniji od legirajućih elemenata koji poboljšavaju kvašljivost SiC keramike tečnim legurama alumnijuma. Nasuprot tome, Cu i Si imali su veoma malo ili nisu uopšte imali uticaja na kvašljivost.

Međutim, neki eksperimentalni rezultati opovrgli su ovu vezu između kvašljivosti i reaktivnosti [57-59]. U sistemima Fe-Si/SiC i Al-Si/SiC, legure intenzivno reaguju sa silicijumkarbidom, ali ga umereno kvase. Dodatak Si u metalnu osnovu dovodi do velikog sniženja reaktivnosti, ali kvašljivost se poboljšava. U ovom sistemu, reaktivnost

i kvašljivost se menjaju u obrnutim smerovima. Rezultati ovih eksperimenata ne mogu se objasniti promenom slobodne Gibsove energije. Zaključak je da ključni faktor kod reakcionog kvašenja nije intenzitet hemijske reakcije, već su to fizičko-hemijske karakteristike novonastale granične površine. Glavni efekat reakcija na graničnoj površini je zapravo promena prirode granične površine. Prema tome, kriterijum za izbor legirajućeg elementa koji će poboljšati kvašenje nije njegova visoka reaktivnost, već njegova sposobnost da u željenom smeru modifikuje graničnu površinu tečni metal/keramika [57].

Ipak, neka kasnija istraživanja ukazuju da se kvašljivost sistema metal/keramika pre može poboljšati promenom slobodne energije reakcije na graničnoj površini, nego nastajanjem odgovarajućeg produkta reakcije. Eksperiment ispitivanja kvašenja izveden koristeći tečni Al na bor-nitridnoj, BN, i na aluminijum-nitridnoj, AlN, keramici kao supstratu [60]. Na BN keramici, pri 1173K ugao kvašenja tečnog Al je oko  $0^\circ$ . U ovom sistemu dolazi do reakcije na graničnoj površini i proizvod te reakcije je AlN. Kada se ovaj eksperiment ponovi, ali na keramici AlN, koja po celoj zapremini ima isti sastav, a ne samo na graničnoj površini, ugao kvašenja pod istim uslovima iznosi  $130^\circ$ . Očigledno je da značajno sniženje ugla kvašenja tečnog Al na BN keramici nije rezultat promene fizičko-hemijskih karakteristika granične površine, već promene Gibsove energije.

Iz eksperimenata u različitim sistemima metal/keramika i pod različitim uslovima može se zaključiti da u nekim slučajevima preovlađuje uticaj Gibsove slobodne energije na kvašenje, dok je u drugim sistemima promena fizičko-hemijskih karakteristika granične površine ključna kod poboljšanja kvašenja.

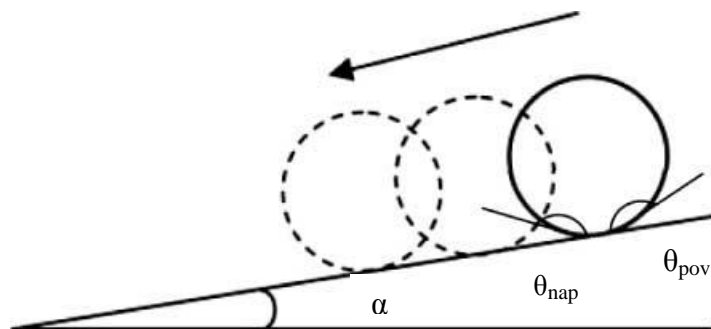
Međutim, nije definisan nijedan univerzalan, opštevažeći mehanizam reakcionog kvašenja.

Valentni elektroni u metalima su delokalizovani, pripadaju zajedničkom elektronskom oblaku, dok je kod keramike položaj elektrona strogo određen mestom u kristalnoj rešeci. Na osnovu prirode međuatomske veze, i činjenice da se gustina elektrona naglo menja na graničnoj površini tečni metal/keramika, na onoj međupovršini gde nema nastajanja produkata reakcije, pokretačka sila za nastajanje veze je smanjenje ukupne energije u sistemu.

Kvalitet veze na međupovršini tečni metal/keramika najčešće se procenjuje preko vrednosti makroskopski izmerenog ugla kvašenja  $\theta$ . Ponašanje tečne kapi koja kvasi ravnu, homogenu podlogu matematički su objasnili Jang (Young) i Laplas (Lapalce) preko ugla kvašenja, odnosno preko napona koji se javljaju u trojnoj tački kontakta tri faze: čvrste, tečne i gasovite, što je tema poglavlja 2.3.

Međutim, u realnim sistemima, keramički supstrat nije ravna, ni homogena površina. Čak i kod veoma čistih površina, gde nema unetih nečistoća, postoje hemijske nehomogenosti, koje mogu biti u vidu adsorbovanog vazduha na međupovršini; ili strukturne nehomogenosti usled same prirode hetrofazne granice, prisustva segregacija, hemijskih gradijenata ili defekata u strukturi [61-63], kao i usled useklina na granicama zrna, koje bitno menjaju mehanizam kvašenja. Dok na homogenim površinama postoji samo jedan ugao kvašenja između tečne i čvrste faze, kod heterogenih površina svaka nova mikropovršina usled svog oblika i položaja zaklapa drugačiji ugao kvašenja sa kapljicom tečne faze, odnosno metalnog lema. Gas adsorbovan na površini metala ili onaj prisutan u mikrodžepovima strukturnih nehomogenosti takođe daje drugu vrednost ugla kvašenja u kontaktu sa istopljenim metalom.

Osim ovoga, kod merenja u realnim sistemima zapažen je histerezis u vrednostima ugla kvašenja. Jedino na idealno ravnoj površini važi ravnotežni ugao kvašenja, kakav je predstavljen Jangovom jednačinom (jednačina 2.1 u poglavlju 2.3). U realnim uslovima može se izmeriti ceo opseg uglova kvašenja – od maksimalnog, takozvanog napredujućeg ugla kvašenja, do minimalnog, odnosno povlačećeg ugla kvašenja. Histerezis je razlika između napredujućeg i povlačećeg ugla kvašenja, pri čemu je napredujući veći od povlačećeg i do ove pojave dolazi usled hrapavosti ili nehomogenosti površine [64]. Histerezis se javlja kada se meri ugao kvašenja dok se podloga kreće ili kada se tečnost kreće po nagnutoj podlozi, odnosno kada na kap deluju sile koje teže da izazovu kretanje kapi, slika 2.4. Razlika u izmerenim vrednostima između napredujućeg i povlačećeg ugla kvašenja može biti i  $60^\circ$ .



Slika 2.4. Nagnuta podloga, ugao nagiba  $\alpha$ , sa tečnom kapi na sebi; Histerezis ugla kvašenja, napredujući,  $\theta_{\text{nap}}$ , i povlačeći ugao kvašenja,  $\theta_{\text{pov}}$ , [64]

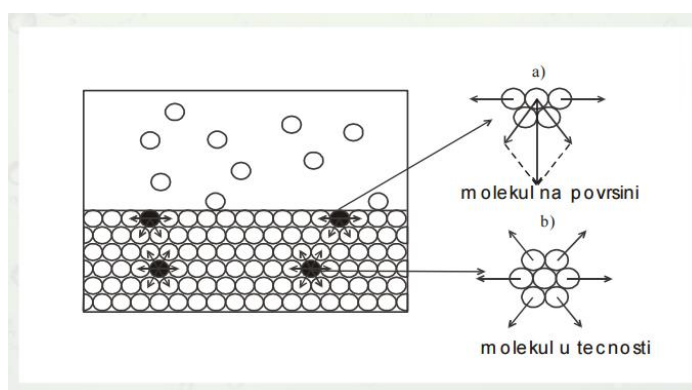
Kod analize fenomena na graničnoj površini tečni metal-keramika, neophodno je u razmatranje uzeti i nano oblast. Makroskopski meren ugao kvašenja,  $\theta$ , definisan Jang-Laplasovom jednačinom, obično se uzima kao mera kvaliteta veze na međupovršini metal/keramika, ali ovaj kriterijum validan je samo za makro i mikro oblast u analizi fenomena kvašljivosti. Atomske strukture tečnog metala i keramičkog supstrata postaju važne u nano-oblasti, gde se ne sme zanemariti ni uticaj prenosa toplote [1, 16, 20, 35, 36]. Sa druge strane, fenomeni u nano-oblasti odražavaju se na makroskopsko ponašanje na graničnoj površini tečni metal/keramika.[19, 20, 35]

Postoji više teorijskih koncepata koji, opisuju fenomene kvašenja u opsegu od nekoliko različitih redova veličine, a pripadaju različitim naučnim oblastima [42, 43, 65-67].

### 2.3. Kvašenje. Opšti principi kvašljivosti

Kvašenje je pojava koja predstavlja odnos sila koje vladaju između tečnosti i čvrste površine kada su one u međusobnom dodiru. Tečnosti sa jakim međumolekulskim silama, tj. one sa visokim površinskim naponom,  $\gamma$ , više će težiti da zadrže svoje molekule na okupu, pa će praviti manju kontaktnu površinu sa čvrstom podlogom sa kojom su u dodiru, u odnosu na tečnosti sa nižim površinskim naponom.

Svi molekuli u unutrašnjosti tečnosti, a u ovom slučaju tečnog metala, okruženi su istovetnim molekulima i na njih u svim pravcima deluju jednake međumolekulske sile. Sila kojom molekuli deluju jedni na druge opada sa rastojanjem, tako da na rastojanju od nekoliko efektivnih prečnika molekula, ta sila postaje zanemarljiva. Međutim, molekuli na površini izloženi su silama različite jačine – prema unutrašnjosti na njih deluju jače kohezione, međumolekulske sile, nego što su sile koje na njih deluju sa strane gasovite atmosfere koja ih okružuje, tako da je rezultanta delujućih sila usmerena ka zapremini tečnosti, slika 2.5. Molekuli na površini izloženi su takozvanom kohezivnom pritisku. Što su u nekoj tečnosti jače kohezione sile, to ta tečnost pruža veći otpor povećanju površine. Površinski napon zavisi od prirode molekula u tečnosti i konstantan je na konstantnoj temperaturi. Sa porastom temperature, vrednost površinskog napona opada jer je rastojanje između molekula sve veće.



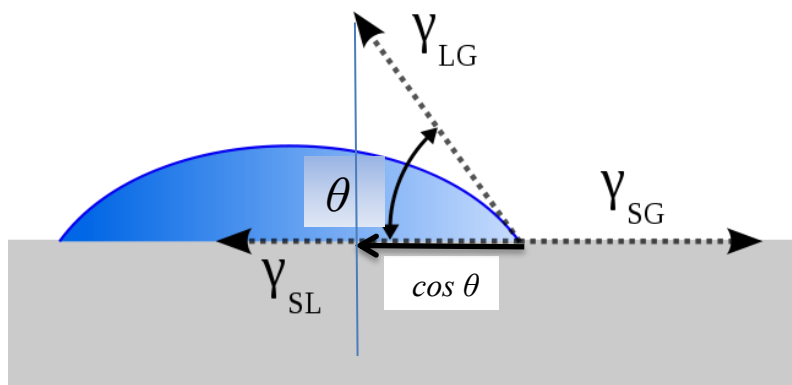
Slika 2.5. Površinski napon, molekuli u zapremini tečnosti i na površini [68]



Osim sila koje deluju u samoj tečnosti, za fenomen kvašenja bitne su i međumolekulske sile na graničnoj površini tečno/čvrsto. Veza na međupovršini tečni metal/keramika uobičajeno se procenjuje preko vrednosti makroskopski izmerenog ugla kvašenja  $\theta$ . To je ugao koji sa površinom čvrste podloge zaklapa tangenta povučena na površinu kapi koja leži na čvrstoj podlozi, sl 2.6.

U situaciji kada dolazi do kvašenja, na graničnoj površini između tečnog metala i keramike postoje jake sile athezije, odnosno sile athezije jače su od sila kohezije unutar tečnog lema, a povučena tangenta sa horizontalnom osnovom zaklapa oštar ugao.

Ponašanje tečne kapi koja kvasi ravnu, homogenu podlogu matematički su objasnili Jang (Young) i Laplas (Lapalce) preko preko međusobnog odnosa horizontalnih vektora međufaznih napona koji se javljaju u trojnoj tački kontakta tri faze: čvrste ( $S$  - solid), tečne ( $L$  - liquid) i gasovite ( $A$  – atmosfera, gasovita faza).



Slika 2.6. Ugao kvašenja  $\theta$  kapi tečnog metala na ravnoj čvrstoj, ravnoj podlozi

Kada je sistem u ravnoteži, tada su u ravnoteži tri površinska napona:  $\gamma_{SA}$  – površinski napon na granici čvrsto-atmosfera ( $S$ - $A$ ),  $\gamma_{LS}$  - površinski napon na granici tečno-čvrsto ( $L$ - $S$ ) i  $\gamma_{LA}$  - površinski napon na granici tečnost-atmosfera ( $L$ - $A$ ), što Jangova jednačini izražava na sledeći način (2.1):

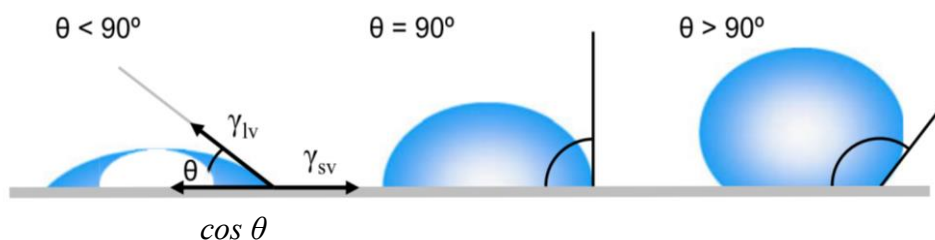
$$\gamma_{LS} + \gamma_{LA} \cdot \cos \theta = \gamma_{SA} \quad (2.1)$$

Ako se iz nje izrazi ugao kvašenja,  $\theta$ , jednačina (2.2), postaje očigledno da on zavisi od veličine tri površinska napona.

$$\cos \theta = (\gamma_{SA} - \gamma_{LS}) / \gamma_{LA} \quad (2.2)$$

Ugao kvašenja može imati vrednosti u rasponu od 0 do 180°, a u zavisnosti od njegove vrednosti, moguće su sledeće situacije, slika 2.7:

- $\theta > 90^\circ$  tečnost ne kvasi čvrstu podlogu;
- $\theta < 90^\circ$  - tečnost kvasi čvrstu podlogu;
- $\theta = 0^\circ$  - tečnost se potpuno razliva po podlozi.
- Za vrednosti  $\theta = 90^\circ$  sistem je u prelaznoj oblasti kvašljivost-nekvašljivost.



Sl 2.7. Kvašljivost, prelazna oblast i nekvašljivost podloge tečnim metalom

Sistem u ravnoteži poseduje minimalnu slobodnu energiju. Kada je energija međupovršine čvrsto-gasovito veća od one na međupovršini čvrsto-tečno, sistem će težiti smanjenju ukupne energije, pa će se kap spontano razlivati po podlozi.

Uopšteno govoreći, pokretačka sila za nastajanje granične površine između metala i keramike je smanjenje slobodne energije do koga dolazi kada se uspostavi kontakt između metala i keramike. Promena energije po jedinici površine data je jednačinom:

$$\Delta G_f^{Int} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} \quad (2.3)$$

Gde su:

$\Delta G_f^{Int}$  – Gibsova slobodna energija za nastajanje granične površine (*Int* – interface),

$\sigma_{SV}, \sigma_{LV}$  – površinske energije za nastajanje čvrste i tečne faze, dok je

$\sigma_{SL}$  – energija za nastajanje granične površine čvrsto/tečno.

U slučaju kada dolazi samo do hemijske reakcije između metala i keramike, a ni u metalu ni u keramici ne dolazi do plastične deformacije, tada je  $\Delta G$  identična athezionom radu,  $W_{ad}$  [69]. To je rad potreban da se granična površina između tečnog metala i čvrste keramičke podloge smanji za jediničnu vrednost:

$$W_{ad} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} \quad (2.4)$$

Jednačina (2.4) poznata je kao Dupreova jednačina (*Dupre*) za athezioni rad. Prema njoj, athezioni rad se povećava kada energija granične površine čvrsto/tečno biva manja od površinskih energija čvrste i tečne faze. Veći athezioni rad ukazuje na veću stabilnost granične površine čvrsto/tečno.

Ako je sistem u ravnoteži, tada se pa analogiji sa Jangovom jednačinom (2.1) za površinski napon može napisati jednačina za ravnotežu površinskih energija, odnosno kombinovanjem Jangove jednačine i jednačine (2.4) može se dovesti u vezu athezioni rad sa uglom kvašenja  $\theta$ , koji može da se izmeri i na osnovu njega može da se odredi rad:

$$W_{ad} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (2.5)$$

Kvašenje je stanje kada je ugao kvašenja između tečnog metala i čvrste podloge manji od  $90^\circ$ . Kada ugao kvašenja  $\theta$  teži nuli, dolazi do potpunog razlivanja, a athezioni rad dostiže svoju maksimalno moguću vrednost od  $2\gamma_{LV}$ .

Merenjem ugla kvašenja postaje moguće ustanoviti stabilnost granične površine tečni metal/keramika.

### 2.3.1. Nereaktivno kvašenje

Ravnotežni ugao kvašenja za dati tečni metal na čvrstoj podlozi može da se izrazi iz Jang-Dipreove jednačine za athezioni rad (2.5), pa glasi

$$\cos \theta = \frac{W_a}{\gamma_{LV}} - 1 \quad (2.6)$$

Iz jednačine se vidi da je ravnotežni ugao kvašenja rezultat delovanja dve vrste sila: athezionih sila koje se javljaju između tečne i čvrste faze, koje se izražavaju preko athezionog rada  $W_a$ , koji teži da poveća zajedničku površinu tečno-čvrsto poboljšavajući kvašenje, i kohezionih sila u tečnosti, koje se izražavaju preko površinskog napona  $\gamma_{LV}$ , odnosno preko površinske energije tečne faze  $\sigma_{LV}$ . Njihova međusobna ravnoteža prikazana je na slici 2.3 u poglavlju 2.1.

Tečni metali predstavljaju tečnosti visoke kohezivne energije. Njihova kohezivna energija na temperaturi topljenja predstavlja 90% od vrednosti kohezivne energije istog tog metala u čvrstom stanju [45]. Prema jednačini (2.6) dobro kvašenje čvrstog supstrata tečnim metalom, odnosno u situaciji kada  $\cos \theta$  ima vrednost blisku jedinici, moguće je samo ako je athezioni rad dovoljno veliki, a to se ostvaruje kada je veza na graničnoj površini jaka, odnosno kada je vezivanje hemijsko.

Dobro kvašenje po pravilu ostvareno je kada tečni metal kvasi čvrstu podlogu metala, jer je na granici faza veza metalnog tipa, a to su jake veze. Tečni metali dobro kvase i poluprovodnike kao što su Si, Ge, SiC jer kohezivne sile u poluprovodnicima imaju metalni karakter u blizini površine. Tečni metali takođe dobro kvase i keramičke materijale kao što su: karbidne, boridne ili nitridne keramike jer se i kod njih značajan udeo kohezivnih sila obezbeđuje metalnim vezama.

Nereaktivnim tečnim metalom ne mogu da se kvase oksidni keramički materijali gde su kohezivne veze jono-kovalentnog ili kovalentnog tipa, kao i one koje imaju veliki energetska procep.

Specifičnosti ovih sistema dati su tabelarno u poglavlju 2.4.

Pored navedenog, treba istaći da čak i kod kvašljivih čvrstih površina usopstavljanje uglova kvašenja manjih od  $90^\circ$  može biti ometeno barijerama na čvrstoj površini. Keramike koje imaju delimično metalni karakter veze (kao što su boridi ili prelazni metali) kao i neke kovalentne keramike ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) lako mogu da oksidišu, pa je njihova kvašljivost nereaktivnim metalima pod jakim uticajem nastalog oksidnog filma [5].

*Vreme razlivanja* je ono vreme koje je potrebno da kapljice milimetarskih dimenzija postignu ravnotežni ugao kvašenja  $\theta$ . Kod nereaktivnih sistema vreme razlivanja je veoma kratko, nekoliko desetina *ms* i ono je glavni pokazatelj nereaktivnog tipa kvašenja [46]. Prenos mase kroz graničnu površinu kod ovog tipa kvašenja ne postoji ili je zamenarljivo mali.

Po modelu nazvanom „Kontrola produktima reakcije“ brzina razlivanja kod nereaktivnog kvašenja kontrolisana je viskoznim tečenjem i opisana je kao funkcija brzine kretanja trojne linije u funkciji trenutnog ugla kvašenja. Pošto je viskozitet istopljenih metala veoma nizak, to je vreme razlivanja, odnosno vreme za koje kapljica milimetarske veličine dostigne kapilarnu ravnotežu, manje od  $10^{-1}$ s u sistemima gde je ravnotežni ugao kvašenja viši od  $20^\circ$ . Čak i kod nereaktivnih sistema zapaženo je znatno duže vreme razlivanja u sistemima gde je ravnotežni ugao kvašenja vrlo blizu  $0^\circ$  [70].

### 2.3.2. Reaktivno kvašenje

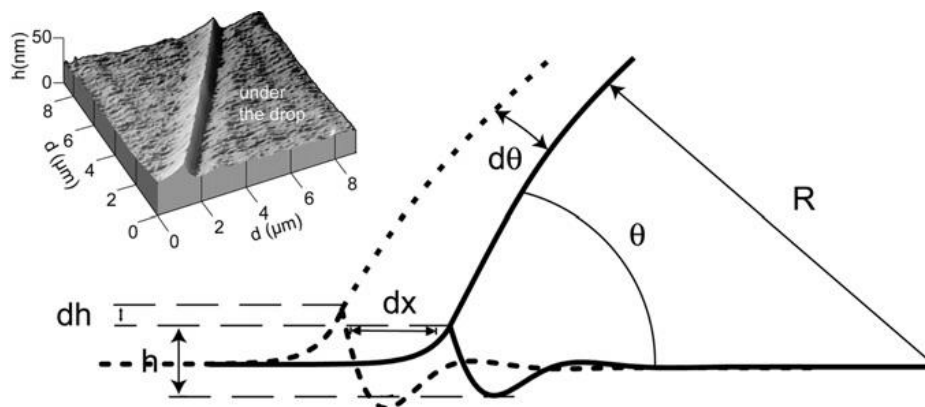
Kod sistema tečni metal/keramika u kojima postoji reaktivno kvašenje, vreme razlivanja je dugo, može da traje od par sekundi do nekoliko sati. Iako može doći i do rastvaranja čvrstog supstrata u tečnom metalu, efikasniji način da se poboljša kvašenje je nastajanje kontinualnih slojeva novoformiranih jedinjenja na graničnoj površini. Ovde je važno da se napomene da u slučaju sistema metal/oksid, kvašenje takođe može da se poboljša nereaktivnim legirajućim elementima koji imaju veliki afinitet prema kiseoniku. Čak i tada uglovi kvašenja ostaju iznad  $60^\circ$ , što je nedovoljan stepen kvašenja za neke primene, naročito za tvrdo lemljenje.

Po modelu Kontrole produktima reakcije (RPC) i konačni ugao kvašenja i brzina razlivanja kontrolisani su reakcijom na graničnoj površini, odnosno stvaranjem novog jedinjenja na graničnoj površini [44-46].

Autori Teorije nabiranja u okolini trojne linije [11, 13] smatraju da je reaktivno kvašenje uglavnom izazvano adsorpcijom, dok je kinetika razlivanja kontrolisana kretanjem nabora odnosno grebena formiranih u okolini trojne linije čvrsto-tečno-gasovito (s-l-v). Prema ovoj teoriji, veruje se da je adsorpcija odgovorna za smanjenje uglova kvašenja koji su zapaženi kod nekoliko sistema tečni metal/keramika, gde je veliki efekat postignut dodavanjem malih količina reaktivnog elementa, a da čak nije nastao proizvod reakcije na graničnoj površini. Grebeni u okolini trojne linije nastaju u procesu spajanja metala i keramike usled temperatura koje su  $\geq(0,2 - 0,5)T_m$ , gde je  $T_m$  temperatura topljenja keramike, pa je moguća lokalna difuzija, odnosno taloženje atoma u čvrstoj fazi. Tada, za postizanje ravnoteže na spoju, potrebno je da se trojna linija pokreće i vertikalno i horizontalno, dvodimenzionalno, što znači da su u relaciji jednakosti odnosi ravnotežnih diedralnih uglova ( $\phi$ ) i površinskih napona za čvrsti, tečnu i gasovitu fazu:

$$\frac{\sin \phi_s}{\gamma_{lv}} = \frac{\sin \phi_l}{\gamma_{sv}} = \frac{\sin \phi_v}{\gamma_{sl}} \quad (2.7)$$

Pod takvim uslovima, na izvesnom mestu kod trojne tačke, javiće se mali greben kao rezultat migracije atoma u blizini granice faza, pa će tako jednačina (2.7) biti zadovoljena lokalno. Trojna tačka ostaje zakačena za greben, osim ukoliko neka iznenadna nestabilost ne izvede makroskopski ugao kvašenja iz ravnotežnog položaja, koji zavisi od orijentacije grebena, pa tako dođe do prelamanja fronta kvašenja [72]. Nabor, odnosno greben će da raste i napreduje dok se ne postigne potpuna ravnoteža. Ravnoteža podrazumeva postizanje oblika koji ima konstantan hemijski potencijal. Iako postizanje potpune ravnoteže može da traje nezamislivo dugo, čak i mali greben može da ima veliki uticaj, kao što je i dokazano da mali grebeni na trojnoj liniji mogu da kontrolišu brzinu razlivanja i histerezis kod sistema izloženih visokim temperaturama [47]. Osnovni aspekti ponašanja malog grebena određeni su za situacije u kojima difuzija na granici faza predstavlja limitirajući stupanj brzine reakcije.



Slika 2.8. Na slici je prikazan greben na trojnoj liniji snimljen mikroskopijom atomskih sila. Oblik grebena odgovara obliku koji nastaje kada razlivanje kontroliše difuzija na graničnoj površini. [47]

Na slici 2.8 vidi se očekivani oblik grebena i prateće udubljenje koje bi se formiralo usled lokalne difuzije, do koje dolazi usled delovanja horizontalnih i vertikalnih sila na graničnoj površini. Ako se ova nestabilnost pokreće istovremeno sa trojnim linijom i ako je visina grebena ( $h$ ) mala u poređenju sa prečnikom zakrivljenosti kapi ( $R$ ), tada je zadovoljena Jangova jednačina.

Može da se napravi i paralela između nastajanja grebena na trojnoj liniji i stvaranja useklina po granicama zrna. Uticaj procesa oko useklina na granicama zrna je tema modela urađenog u ovoj tezi.

U određenom vremenskom periodu, greben je veoma mali u poređenju sa prečnikom zakrivljenosti tečnosti i može biti nošen pokretnim frontom tečnosti. U ovom stadijumu, kapilarne sile pokreću tečnost do ugla kvašenja koji je veoma blizak po vrednosti onom izračunatom iz Jangove jednačine (1).

Rast grebena određen je odnosom brzine rasta grebena i brzine razlivanja, koje variraju sa vremenom i zavise od kinetike koja ih pod datim uslovima kontroliše.

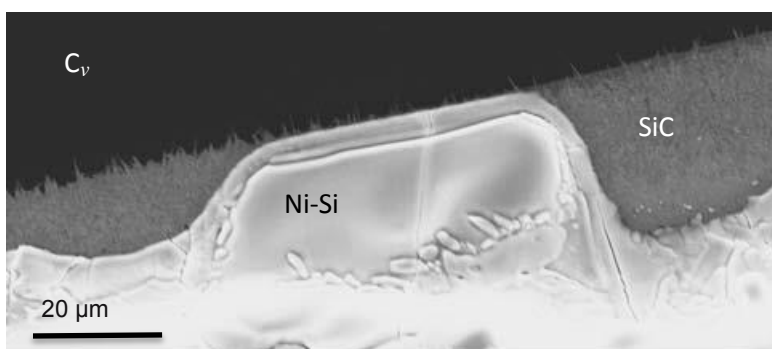
Grebeni/nabori zabeleženi su kod nekoliko sistema [35, 47]. Njihova visina varira od 10 nm za sistem tečni Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do 0,2 μm za sistem Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Grebeni veličine do približno 1 μm ukazuju na to da je kinetika kontrolisana difuzijom na graničnoj površini ili u zapremini tečne faze. Isti mehanizam kontroliše rast usekline na granici zrna na graničnoj površini tečno/čvrsto ili čvrsto/gasovito.



### 2.3.3. Prelaz reaktivno-nereaktivno kvašenje

Sa tačke gledišta kvašljivosti, može da postoji prelaz između nereaktivnog i reaktivnog kvašenja. To se događa u istom sistemu tečni metal/keramika, kada usled reakcija na graničnoj površini dođe do stvaranja nove granične površine, koja ima drugačije karakteristike, a i samim tim i kvašljivost u odnosu na posmatrani tečni metal.

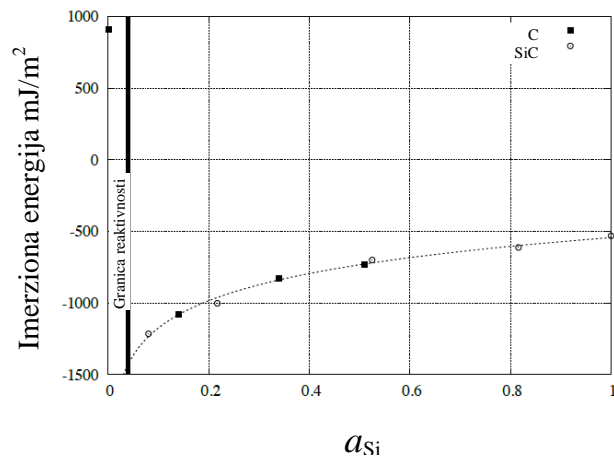
Ekperimenti u sistemu legura Ni-Si na staklastom ugljeniku ( $C_v$ ) kao supstratu, pokazali su da kada je u tečnoj leguri sadržaj silicijuma manji od minimalno potrebnog sadržaja da bi se formirao SiC (što je 35at% na 1200°C), sistem će imati veliki ugao kvašenja ( $123^\circ$ ). Kada u tečnom metalu sadržaj Si pređe potrebnu granicu reaktivnosti, na graničnoj površini će nastati tanak kontinualan sloj SiC, po kome će se razlivati tečna legura [37]. Kada se dostigne ravnotežni ugao kvašenja, pa dolazi do hlađenja sistema, povlačenje trojne linije omogućava registrovanje novoformiranog kontinualnog tankog filma SiC na graničnoj površini, slika 2.9.



Slika 2.9. Fotografija dobijena pomoću SEM: oblast trojne linije za sistem tečni metal legura Ni–66.8 at% Si na na staklastom ugljeniku  $C_v$ , perspektiva odozgo; mikroanaliza X-zracima otkriva prisustvo samo Si i C na području posle povlačenja trojne linije [37].

Kako bi potkrepili pretpostavku da se prelaz nereaktivnost-reaktivnost dešava u zavisnosti od vrste supstrata, isti autori uporedili su imerzioni rad, po analogiji sa athezionim radom, jednačina (4) - ( $W_i = \sigma_{SL} - \sigma_{SV} = -\sigma_{LV} \cos \theta$ ) potapanjem, za slučaj reaktivnosti staklastog ugljenika, a za ispitivanje slučaja nereaktivnosti potapanjem supstrata SiC u rastop već ispitivane legure Ni-Si. Dobijeni rezultati, po kojima vrednosti za oba supstrata leže na istoj krivoj, prikazani su na slici 2.10. Ovakvo

kvantitativno slaganje pokazuje da do prelaska iz oblasti nekvašljivosti u kvašljivost, kakvo je zapaženo kod nereaktivnih i reaktivnih legura, zapravo dolazi usled promena granične površine.



Slika 2.10. Imerziona energija (kao analogija atezionom radu iz jednačine (4)) u zavisnosti od aktiviteta Si, prikazana za Ni-Si leguru na podlogama SiC i staklasti ugljenik [45]

Tokom cele jedne decenije lomila su se koplja oko dokazivanja da li je reaktivno kvašenje i razlivanje na povišenim temperaturama na graničnoj površini tečni metal/keramika kontrolisano difuzijom ili reakcijom na graničnoj površini. Objavljene su serije istraživanja u različitim sistemima i dokazi u prilog svakoj od iznetih teorija. Grupe autora, zagovornici obe suprotstavljene teorije približili su mišljenja [46, 47]. Brzina reakcije na graničnoj površini, na trojnoj liniji limitirana je sporijim od dva uzastopna fenomena: difuzionim transportom reagujućih vrsta do ili od trojne linije, odnosno kinetikom lokalne reakcije na trojnoj liniji. Difuziono kontrolisano izotermalno razlivanje zavisi od vremena i direktno je proporcionalno trenutnom uglu kvašenja. U drugom slučaju, kada kinetika lokalne reakcije na trojnoj liniji kontroliše reakciju na trojnoj liniji, brzina reakcije, a samim tim i brzina kretanja trojne linije treba da bude konstantna sa vremenom.

Usaglašene teorije o fenomenima na graničnoj površini tečni metal/keramika nisu dovele do konačnog razjašnjenja fenomena. Naprotiv, postalo je jasno da mnogo delujućih parametara i sistema tečni metal/keramika zahteva nova istraživanja. Osim toga uočeno je da bi za dalje definisanje fenomena kod visokotemperaturnih procesa bilo korisno da se objedine teorijska razmatranja kod niskotemperaturnih fenomena, kao i da se istraživanja prošire na atomski nivo.

Razvojem novih uređaja koji su pomogli da se razotkrije ceo novi svet u oblasti fenomena kvašenja na nano-nivou, oblast interesovanja pomerila se ka nano nivou, [35].

## 2.4. Specifičnosti različitih sistema tečni metal-keramika

Većina čistih metala (Pt, Au, Ag, Cu, Ni) u eksperimentima kvašenja keramike sa višom tačkom topljenja, kao što su SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ili Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazuje veliki ugao kvašenja, što umanjuje mogućnosti njihove primene kod lemljenja. Njihovi uglovi kvašenja su u opsegu 100° - 150° i rastu sa slobodnom energijom nastajanja, odnosno sa energetskim procepom kod keramike. Ovaj problem pravazilazi se kada se u tečni metal dodaju male količine reaktivnih metala (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Hf ili čak Al). Zbog velikog tehnološkog značaja, postoji velika baza iskustvenog znanja, ali dobijeni rezultati često su vrlo složeni, ponekad zbunjujući i protivrečni. Uglovi kvašenja ponekad se uspostavljaju neobjašnjivo sporo kada se kap formira topljenjem metalnog materijala u peći zajedno sa podlogom, međutim eksperimenti u kojima se istopljena kap nanese na zagrejanu podlogu pokazuju veoma velike brzine razlivanja i uspostavljanja konačnog ugla kvašenja, kao što bi to bio slučaj sa niskoviskoznim vodenim rastvorima [11, 55].

U tabeli 2.1. prikazane su karakteristike kvašljivosti za neke vrste čvrste keramičke podloge i za razne nereaktivne tečne metale [45].

Tabela. 2.1. Kvašenje nereaktivnim tečnim metalima

<i>Vrsta čvrste podloge</i>	<i>Kvašljivost/ Nekvašljivost</i>	<i>Primer</i>
Poluprovodnici	$\theta \ll 90^\circ$	Sn/Ge (40°)
		Ag/SiC (33-65°)
Keramički materijali sa delimično metalnim karakterom		AgCu/Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> (10°C)
		Au/ZrB <sub>2</sub> (25°)
Ugljenični materijali	$\theta \gg 90^\circ$	Au/C (119-135°)
Jono-kovalentna oksidna keramika		Cu/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120-130°)
		Cu/SiO <sub>2</sub> (120-130°)
Kovalentna keramika		Au/AlN (134-138°)
	Au/BN (135-150°)	

Smatra se da je adsorpcija odgovorna za veliko smanjenje uglova kvašenja u sistemima u kojima prilikom dodavanja male količine reaktivnog elementa tečnom metalu ne dolazi do stvaranja produkata reakcije na graničnoj površini. Pokazano je da reakcije adsorpcije u kojima učestvuje kiseonik, omogućavaju postizanje manjeg ugla kvašenja Ni ili Cu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pri niskom parcijalnom pritisku kiseonika, adsorpcija aluminijumom bogatih tečnih metala u istim ovim sistemima dovodi do uglova kvašenja znatno manjih od  $90^\circ$  [11].

Relaciju između kvašljivosti i reakcija na međupovršini takođe nije moguće uspostaviti jednoznačno. Na primer, istopljeni bakar, ima veliki ugao kvašenja na nitridnoj, karbidnoj ili oksidnoj keramici kao što su  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC i  $\text{ZrO}_2$ , dok istopljeni Al ima mali ugao kvašenja i visoku kvašljivost na keramici. Međutim, dodatak hroma, Cr, tečnom bakru do granice njegove rastvorljivosti, povećava kvašljivost na  $\text{Si}_3\text{N}_4$  keramici, a kvašljivost se dalje može modifikovati i dodatkom Ni rastopu tečnog metala [72].

Podaci o reaktivnosti i kvašenju za nitride nisu tako detaljno istraživani kao za karbide i okside, ali može se reći da se pokoravaju istim zavisnostima. Opšte je poznato da je kvašenje nitridne keramike legurama Cu-Ti dobro, dok je kvašenje komercijalnim lemom Ag-28%Cu-2%Ti odlično. A tipičan prelazni ugao između kvašljivosti i nekvašljivosti od  $90^\circ$  izmeren je na  $1200^\circ\text{C}$  za leguru Cu-x%Cr ( $x = 1, 3, 7$ ) na  $\text{Si}_3\text{N}_4$  keramici. [5].

Istraživanja u sistemu tečni Al /  $\text{SiO}_2$ , AlN pokazala su znatno niže vrednosti ugla kvašenja od prethodno saopštenih u literaturi. Pokazano je da se na površini kapi tečnog metala formirao oksidni sloj, koji je kao u drugim primerima sloj na čvrstom supstratu, takođe menjao sastav granične površine i time i uslove kvašenja. [25, 73]

Istraživanja u sistemu Al/grafit i Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sesil-drop metodom pokazala su da je Al uvek prekriven oksidnim slojem, čak kada se radi u atmosferi Ar, gde je parcijalni pritisak kiseonika  $10^{-22}$ - $10^{-21}$ , pa je izmeren ugao kvašenja od  $150^\circ$ . Do ove anomalije dolazi jer se Al lako oksidiše do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a ova reakcija se odvija pri  $700^\circ\text{C}$  čak i kada je parcijalni pritisak kiseonika  $10^{-49}$  [25].

U poglavlju 2.3.3. opisano je kako u sistemu Si-Ni/C, usled formiranja novog reakcionog sloja na graničnoj površini, a samim tim i nastajanja nove površine koja je u kontaktu sa tečnim metalom, dolazi do gotovo dramatične razlike u kvašljivosti. U

izmerenim vrednostima ugla kvašenja za većinu reaktivnih metala koji se koriste za lemljenje metala i keramike, promene su izražene do te mere da je za isti metal zabeležen prelaz iz režima kvašljivosti u režim nekvašljivosti, sa promenom temperature. Situacija je još komplikovanija kada je tečni metal zapravo legura

Istraživanja u sistemima gde postoji reakciono kvašenje imaju kontradiktorne zaključke po pitanju delovanja mehanizama između kvašljivosti i reaktivnosti tečnog metala i keramičke podloge. Utvrđeno je da je Mg najefikasniji od legirajućih elemenata koji poboljšavaju kvašljivost SiC keramike tečnim legurama alumnijuma [56]. Nasuprot tome, Cu i Si imali su veoma malo ili nisu uopšte imali uticaja na kvašljivost.

Drugi eksperimentalni rezultati opovrgli su vezu između kvašljivosti i reaktivnosti [57, 58]. U sistemima Fe-Si/SiC i Al-Si/SiC, legure burno reaguju sa silicijum karbidom, ali ga umereno kvase. Dodatak Si u metalnu osnovu dovodi do velikog sniženja reaktivnosti, ali kvašljivost se poboljšava. U ovom sistemu, reaktivnost i kvašljivost se menjaju u obrnutim smerovima. Rezultati ovih eksperimenata ne mogu se objasniti promenom Gibsove slobodne energije. Zaključak je da ključni faktor kod reakcionog kvašenja nije intenzitet hemijske reakcije, već su to fizičko-hemijske karakteristike novonastale granične površine.

U poglavlju 2.2. opisan je eksperiment kvašenja tečnog Al na BN i na AlN, keramici kao supstratu, gde ugao kvašenja tečnog Al na BN keramici, pri 1173K iznosi oko  $0^\circ$ . U ovom sistemu dolazi do reakcije na graničnoj površini i proizvod te reakcije je AlN. U ponovljenom eksperimentu, ali na keramici koja po celoj zapremini ima isti sastav AlN, a ne samo na graničnoj površini, ugao kvašenja pod istim uslovima iznosi  $130^\circ$ . Značajno sniženje ugla kvašenja tečnog Al na BN keramici nije rezultat promene fizičko-hemijskih karakteristika granične površine, već promene Gibsove energije.

Na osnovu eksperimentalno, empirijski dobijenih rezultata, nekoliko autora [1, 33] identifikovalo je pojednostavljene korelacije za različite sisteme tečni metal-keramika:

- Kvašljivost oksidne keramike metalom raste sa porastom toplote nastajanja metalnog oksida;
- Kvašljivost oksidne i karbidne keramike smanjuje se sa udelom jonske veze u njima, ili sa povećanjem njihove toplote nastajanja;
- Dodatak kiseonika metalu povećava njegovu atheziju na oksidnu keramiku;

Međutim, ovo su samo uopštene korelacije u određenim sistemima, koje ništa ne govore o uticaju kristalne strukture dve faze u dodiru, kao ni o prirodi veze na graničnoj površini.

Bitno je napomenuti da se kvašljivost menja sa vremenom usled reakcija na graničnoj površini, a proizvodi reakcija imaju drugu strukturu i osobine.

## 2.5. Kvašljivost neravnih površina

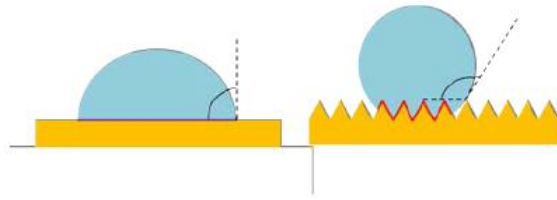
Kap naneta na horizontalnu čvrstu podlogu zauzeće položaj na njoj koji zavisi od međusobnog odnosa površinskih napona, odnosno energija u sistemu. Kao što je rečeno, ako je energija granične površine čvrsto-gasovito veća od one na graničnoj površini čvrsto-tečno, sistem će težiti smanjenju ukupne energije, pa će se kap spontano razlupati po podlozi. Kada ista kap kvasi neravnu površinu, biće kvašena ukupno veća površina, odnosno veća je graničnoj površini čvrsto-tečno, za jednako povećanje slobodne površine kapi na graničnoj površini tečno-gasovito. Posledica ovoga je da kod procesa kvašenja na neravnim površinama, postoji veći porast energije, pa se hrapava površina kvasi brže. Analogno, kod nekvašljivih podloga, suva površina ima nižu specifičnu energiju. Tada će kap spontano zauzeti sferičniji oblik. Ponovo će za istovetnu promenu površine kapi (na graničnoj površini tečno-gasovito), a time i energije na slobodnoj površini, u sam proces biti uključena veća stvarna površina (međupovršina čvrsto-tečno) kada je površina podloge hrapava, nego kada je ravna. Energetski porast će biti veći za hrapavu površinu. Hrapavost površine doprinosi da su osobine izraženije bilo da se radi o povećanju kvašljivosti ili nekvašljivosti površine. [74]. Kod neravnih površina mora da se naglasi razlika između stvarne i geometrijske površine. Geometrijska površina je projekcija u ravni kvašenja, dok stvarna površina uključuje sve neravnine na međupovršini. Stepem ili faktor hrapavosti površine izražava se preko odnosa ove dve površine.

$$r = \text{stvarna površina} / \text{geometrijska površina}$$

Iako je još 1900.godine zapažen histerezis ugla kvašenja, tek je Vencel (Wentzel) tridesetak godina kasnije izveo zavisnost ugla kvašenja od hrapavosti površine. Prema njemu, usled neravne površine dolazi do povećanja ugla kvašenja jer u sistemu dolazi do povećanja površinske energije, pa zbog toga kap teži da zauzme manju površinu kako bi dostigla ravnotežnu međufaznu energiju, slika 2.11. Zbog toga je izmereni ugao kvašenja  $\theta$ , proporcionalan prividnom uglu kvašenja,  $\varphi$ , preko faktora hrapavosti,  $r$ .

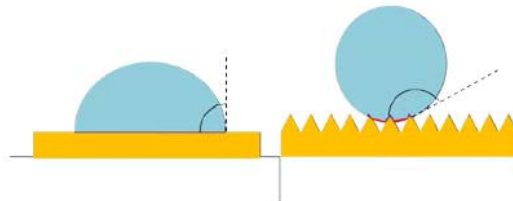
$$\theta = (\text{stvarna površina} / \text{geometrijska površina}) \cdot \varphi = r \cdot \varphi \quad (2.8)$$





Slika 2.11. Kvašenje na neravnim površinama po Vencelovom režimu [51]

Međutim, ukoliko je u sistemu prisutna gasovita faza, kao što je vazduh ili neka druga atmosfera, tada dolazi do hemijskih nehomogenosti na površivi u vidu adsorbovanih molekula gasa. Oni čak ispunjavaju i neravnine, tako da se dolazi do situacije kao na slici 2.12.



Sl. 2.12. Kap tečnosti na graničnoj površini kod koje je ugao kvašenja povećan usled zarobljenog vazduha na neravnoj površini [51]

Tada Vencelov model više ne važi, dodirna površina tečni metal/keramika je znatno smanjena. Ovu situaciju su 1944.godine opisali Kejsi i Bakster (Cassie and Baxter) na primeru *kvašljivosti poroznih površina* [76]. Oni uvode dva faktora:  $f_1$  - ukupna površina međufazne granice čvrsto-tečno i  $f_2$  - ukupna površina međufazne granice tečno-vazduh, pa ukupna energija u sistemu biva izražena preko površinskih napona, korigovanih ovima faktorima.

$$E = f_1 (\gamma_{LS} - \gamma_{SA}) + f_2 \gamma_{LA} \quad (2.9)$$

Ovaj model je bitan jer daje osnovu da se površina namerno učini neravnom, po projektovanom obrascu, kako bi se unapredile njene karakteristike kvašljivosti, bez obzira da li je reč o povećanju ili sniženju kvašljivosti [33, 67].

Na osnovu prikazanog, za razmatranje fenomena kvašenja na mikro nivou, ne može se zanemariti uticaj hemijskih ili strukturnih nehomogenosti na površinu, zatim prisustvo segregacija, hemijskih gradijenata ili defekata u strukturi kao i prisustvo useklina na granicama zrna, koje bitno menjaju mehanizam kvašenja.

Otkako se savremena nauka okrenula razvoju ka nano oblasti, posebna pažnja u fenomenima kvašenja obraća se na takozvane strukturisane površine, naročito sa stanovišta minijaturizacije elektronskih komponenti [20]. Kada se radi o procesima u mikro oblasti, neki teorijski koncepti su već ustanovljeni, ali kada se radi o nano oblasti moraju se uzeti u obzir kapilarni efekti, međumolekulske sile velikog dometa, kao i toplotne fluktuacije [4]. Pokazano je da uprkos tome što kod nano-strukturisanih površina dolazi do drastičnih promena kvašljivosti, postoji i takozvana kovarijansa, odnosno neočekivana skrivena simetrija koja važi za različite geometrije čvstog supstrata, a tiče se lokalnih karakteristika adsorpcije. U navedenom pristupu nema modelovanja strukture novonastale međupovršine čvrsto-tečno ili tečno-gasovito, ali dobijaju se pouzdani rezultati koji se tiču rasta i morfologije sloja kvašenja, kao i faznih promena, a dati su kao deo opšteprihvaćene „Teorije funkcionalne gustine“ (Density functional theory - DFT). Sa napretkom tehnika simulacije, koje se zasnivaju na Teoriji funkcionalne gustine, dobijena je jasnija slika atomske i elektronske strukture na graničnim površinama. Sve ove metode se jednim imenom zovu metode „prvih principa“ ili *ab initio* zbog toga što se one ne oslanjaju na eksperimentalne podatke, osim atomskih masa i brojeva za one vrste atoma koji su prisutni u sistemu. Osnovne elektronske interakcije tretiraju se na kvantno-mehaničkom nivou.

Eksperimentalne studije fenomena kvašenja na neravnim, odnosno namerno strukturisanim površinama pokazuju veoma jak uticaj nano strukture, u koje spadaju nano-šupljine, usekline, kanali, kao i cele oblasti mikroskopskih kanalića, na ponašanje pri adsorpciji [9]. Grupa autora [19, 77] istraživala je sa nano-aspekta reakcione stepene keramike na bazi silicijuma koristeći transmisioni elektronski mikroskop visoke rezolucije (HRTEM) i simulacije na osnovu Molekularno-dinamičke teorije. Dobijeni

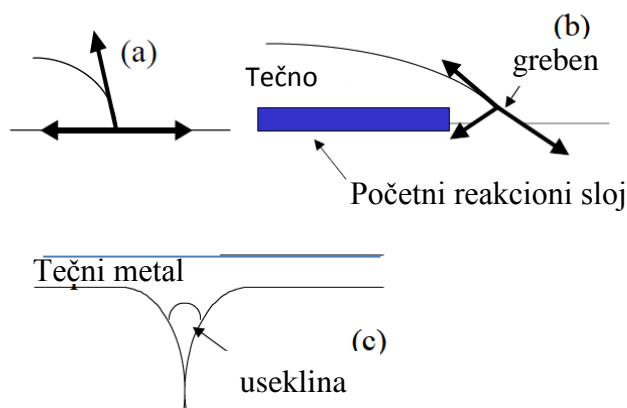
rezultati ukazuju na to da fenomeni kvašenja na atomskoj skali treba da budu revidirani, a naročito otkako je registrovana nanomorfologija granične površine pri lemljenju.

U nano oblasti, tečni film koj prednjači prilikom kvašenja, razliva se ispred pokretne kapi tečnog metala [19, 35]. Pokazano je da klasična razmatranja u vezi sa uglom kvašenja više ne važe za sam vrh napredujućeg sloja tečne kapi. On u svom kretanju nailazi na neravnine u vidu hemijskih i strukturnih nehomogenosti, što znatno utiče na mehanizam kvašenja. Fenomeni na nano nivou znatno utiču na ukupni mehanizam kvašenja na međufaznoj granici.

## 2.6. Kvašenje i fenomeni u mikro-oblasti

Položaj kapi tečnog metala koja se nakon početnog kvašenja, razliva po realnoj poroznoj, odnosno hrapavoj površini keramike, određen je napredujućim uglom kvašenja i oblikom površine keramike. Zahvaljujući kapilarnim silama, napredujuća ivica kapi tečnog metala stvara greben u trojnoj tački čvrsto-tečno-gasovito, sl 2.13. Dok su ove kapilarne sile slabe, a proces se odvija iznad temperature topljenja metala, pokretljivost atoma je visoka i difuzioni prenos mase i kroz tečni metal i kroz međufaznu granicu je visok, postoje uslovi da se stvaraju grebeni ispred napredujuće kapi [7, 11, 13, 30, 47].

Brzina reakcije za stvaranje produkata na graničnoj površini, kao i difuzija tečnog metala, obično su dovoljno brze, tako da je moguće istovremeno stvaranje reakcionog sloja na graničnoj površini i razlivanje, sl 2.13 b). Neravna površina komplikuje proces. Duboke usekline na granicama zrna, Sl 2.13 c), utiču i na krajnji efekat poroznosti granične površine između metalnog lema i keramike, pa tako utiču i na celokupan process lemljenja.



Sl 2.13 a) ravnoteža napona u trojnoj tački; b) kapilarne sile tokom reaktivnog razlivanja uz istovremeno nastajanje proizvoda na graničnoj površini, stvaranje grebena; c) nastala useklina na granici zrna ispod razlivenne kapi tečnog metala [34]

Novija istraživanja potvrdila su ovaj fenomen na granici tečni metal/keramika, međutim on je dopunjen novim detaljima koji su, zahvaljujući razvoju uređaja i napretku mernih tehnika, postali dostupni. Ispred napredujuće ivice kapi tečnog metala

razliva se prednjačeci film, reda veličine atoma. U trojnoj tački čvrsto-tečno-gasovito, koji je transmissionim mikroskopom visoke rezolucije (HRTEM – high resolution transmission electron microscopy) registrovan kod više sistema tečni metal/keramika [14]. Isti autori [35], kao i Saiz sa koautorima [7, 11, 13, 30, 47], su zabeležili povećano stvaranje useklina po granicama zrna ispod oblasti tečne faze, što je dokumentovano snimljenim fotografijama, Sl 2.14, 2.15. Opšteprihvaćena skraćenica za usekline po granicama zrna je GBG od izraza ‘*grain boundary grooves*’.

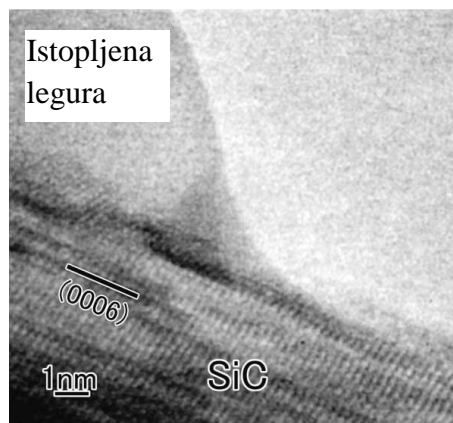
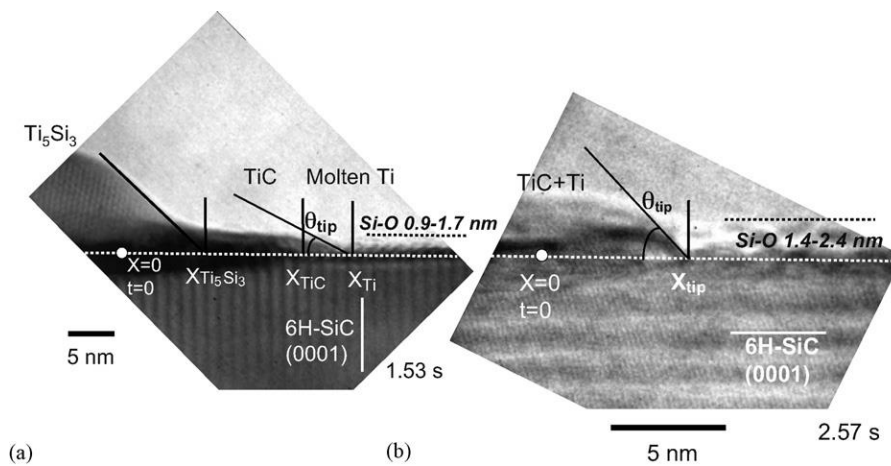
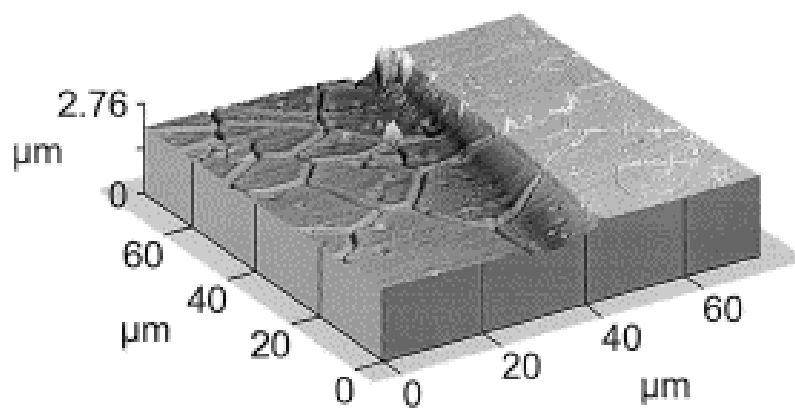


Fig. 2.14. Fotografija visoke rezolucije (HRTEM) – tečna kap istopljene legure koja se razliva, nominalna temperatura oko 800°C. Prednjačeci film se prostire ispred kapljice istopljene legure. [14]



Slika 2.15. Dve vrste 6H–SiC uzoraka sa definisanim paramterima merenja kvašljivosti pomoću HRTEM. Različiti uglovi kvašenja kod kapi i kod prednjačecog filma.[ 14]

Na slici 2.15 prikazane su dve vrste 6H-SiC uzoraka sa definisanim parametrima merenja kvašljivosti pomoću HRTEM. Jedan uzorak ima nebazalnu ravan sa cik-cak oblikom faceta na površini koja je kvašena, na njoj se nalazi 0,9-1,7 nm deo sloj amorfno Si-O (označen kao uzorak 1, prikazan na sl.2.15 a). Drugi uzorak ima ravnu površinu kvašenja, na (0001) bazalnoj ravni 6H-SiC, sa 1,4-2,4 nm debelim slojem Si-O filma, označen je kao uzorak 2, na sl (b). Ugao kvašenja na vrhu prednjačeg filma takođe je definisan u nano-opsegu slike [35].



Slika 2.16. Fotografija dobijena pomoću AFM. Substrat od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nakon uklanjanja kapi Ni (posle 5 min na 1500°C) Rast useklina po granicama zrna (GBG) je pospešen ispod površine tečne kapi. Može se uočiti i greben nastao u trojnoj tački čvrsto-tečno-gasovito usled delovanja kapilarnih sila [7].

### 2.6.1. Fenomeni u oblasti useklina na granicama zrna

Formirane usekline po granicama zrna (GBG) su pojava koja je godinama unazad registrovana i istraživana. Prvo je Mulins (*Mullins*) [78], za fenomene u oblasti useklina po granici zrna naveo da je u pitanju samo površinska difuzija i da usekline predstavljaju dodatnu difuzionu putanju. Drugi autori [79], uzeli su u obzir anizotropiju površine usled prisustva useklina raznih oblika, primećujući da se usled njihovog prisustva morfologija površine značajno menja i da je potreban drugi pristup. Nijedan teorijski model nije dao kompletnu sliku kvašenja kada je u pitanju realna površina sa prisutnim GBG.

Osnovna jednačina kvašenja, Jang-Dipreova (Young-Dupré) jednačina uvodi pojam atezionog rada –  $W_{ad}$ , izražen ranije preko jednačina (2.4) odnosno (2.5). To je rad potreban da se površina između tečnosti i čvrste površine smanji za jediničnu vrednost, a on može i da se poistoveti sa slobodnom energijom atezije. Kada se izrazi preko  $\gamma_M$  površinske energija metala

$$W_{ad} = \gamma_M (1 + \cos\varphi)$$

tada je  $\varphi$  prividni ugao kvašenja (meren sesil-drop metodom). U realnim uslovima,  $W_{ad}$  predstavlja samo jedan deo ukupne promene slobodne energije, do koje dolazi kada je kap tečnog metala pričvršćena za glatku, čvrstu površinu i u ravnoteži je sa okolnom atmosferom [80].

Kada čvrsta površina, koja je kvašena, nije ravna već ima neku strukturu, tada se kod modelovanja u obzir mora uzeti odstupanje od ravne površi. Modifikovan pristup analizi neravnih površina, koji su izložili Kejsi i Bekster, (Cassie and Baxter) na primeru kvašljivosti poroznih površina [76] zasniva se na dva korekciona faktora:  $f_1$  - ukupna površina međufazne granice čvrsto-tečno i  $f_2$  - ukupna površina međufazne granice tečno-atmosfera. Kao što je navedeno u poglavlju 2.4. ukupna energija u sistemu biva izražena preko površinskih napona, a korigovanjem ovim faktorima, dobija se jednačina (2.10). Koristeći taj pristup, napredujući odnosno povlačeći ugao kvašenja  $\alpha$ , izražava se preko faktora  $f_1$  i  $f_2$  [31, 36]:

$$\cos\varphi = h^{LS} f_1 \cos\alpha - h^{SA} f_2 \quad (2.10)$$

Sada korekcionni faktori  $f_1$  i  $f_2$  postaju projekcije realne površine, a mogu i da se odrede, kao i da im se izračunaju dimenzije kada se izmeri ugao  $\alpha$ .

Hrapavost na površini je često navođena kao uzrok eksperimentalno dobijenog histerezisa pri merenju ugla kvašenja, odnosno različito izmerenih uglova kvašenja za napredujući i povlaćeci front tečne kapi. Nastajanje tankog vezujućeg sloja prouzrokuje unutrašnja naprezanja i u tom sloju i u keramičkom supstratu. [8, 14, 35]. Naprezanja i nepravilnosti na površini uzrok su nehomogenom rastu kristala. Obično reakcioni sloj raste brzo u toku prvog minuta, dok je kasniji rast reakcionog sloja parabolično zavisn od vremena. Prema tome, rast vezujućeg sloja se može posmatrati kao dvostepeni process: početni brzi rast i potom stepen paraboličnog rasta za koji se smatra da je difuziono kontrolisan [36, 53].

Početni brzi rast može da se dovede u vezu sa hrapavošću površine keramičkog supstata. Sa druge strane, sporiji rast je povezan sa kapilarnim pojavama, a pokazano je da prenos mase tokom delovanja kapilarnih sila dovodi do razvoja useklina po granicama zrna na površini polikristalnog materijala. Prenos mase može da obuhvati nekoliko mehanizama: difuziju na graničnoj površini, zapreminsku difuziju sa bilo koje strane granične površine, kao i reakciju na graničnoj površini (rastvaranje-taloženje). Jedan od ovih mehanizama kontroliše brzinu reakcije i utiče na karakterističan oblik useklina i kinetiku njihovog rasta, u zavisnosti od karakteristika samog sistema tečni metal/keramika.



## 2.7. Kvašenje na nano-nivou

Makroskopski izmeren ugao kvašenja,  $\theta$ , definisan Jangovom jednačinom (2.1), obično se uzima kao mera kvaliteta veze na graničnoj površini metal/keramika, ali ovaj kriterijum važi samo za makro i mikro oblast. Karakteristike kvašljivosti granične površine tečni metal/keramika vrlo zavise od sastava čvrste i tečne komponente, od hrapavosti i drugih neravnina ili nepravilnosti na makro nivou, od prisustva oblika i dimenzija useklina na granicama zrna na mikro nivou; a na nano-nivou zavise od karakteristika i orijentacije kristalne rešetke i drugih ponavljajućih strukturalnih šablona na keramičkom supstratu, kao i od mehanizama koji se odvijaju u nano oblasti, uključujući i toplotne efekte [1, 20, 31, 35, 36].

Međutim, kvašljivost u nano oblasti ima veoma važan uticaj na kvašenje čvrste keramike tečnim metalom u makroskopskom smislu [19, 20, 35].

Dokorašnje izučavanje fenomena kvašenja u nano-oblasti na neravnim površinama, kakve u nano-oblasti jesu i one koje se u makro- ili mikro-oblasti smatraju ravnim i homogenim površinama, uglavnom se svodilo na teorijske simulacije i proračune, uz vrlo malo eksperimentalnih podataka. Glavno eksperimentalno ograničenje je teškoća da se direktno snimi granična površina tečno-čvrsto u toku samog procesa kvašenja i to istovremeno u nano-oblasti i da se obuhvati veća površina uzorka. Zbog toga se većina istraživanja oslanjala na merenje ugla kvašenja, a zatim na različite analize koje obično uključuju jednačine koje su definisali Kejsi ili Vencel (Cassie, Wenzel) [75].

Iako su geometrijski strukturisani supstrati bili predmet interesovanja već godinama u makro i mikro oblasti [76], sada se istražuju u novom svetlu zahvaljujući napretku eksperimentalnih tehnika i mogućnostima uvida u dešavanja na nano nivou. To je, naravno dovelo i do razvoja novih teorijskih objašnjenja za uočene fenomene [5, 20, 35].

Zaključeno je da u jednom istom sistemu tečni metal/keramika, promena vrste granične površine, do koje može da dođe delovanjem raznih parametara, dovodi do veoma značajnih promena kvašljivosti, tako da se ugao kvašenja, koji je znatno iznad prelazne oblasti kvašljivo-nekvašljivo od  $90^\circ$ , promeni da bude u opsegu  $20\text{--}40^\circ$  [37].

Ovo se odnosi na makroskopski izmeren ugao kvašenja,  $\theta$ , ali se objašnjenje može naći u nano-oblasti.

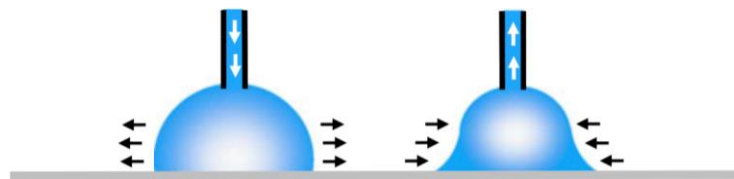
U literaturi postoji veoma širok opseg saopštenih izmerenih uglova kvašenja čvrste keramike - SiC čistim tečnim metalima [20, 38]. Atmosfera i temperatura izvodjenja eksperimenta su različite, različite su i orijentacije kristalografskih ravni, kao i modifikacije samog silicijum karbida. Inače, u literaturi su objavljene gotovo dramatične razlike u kvašljivosti u izmerenim vrednostima ugla kvašenja za većinu reaktivnih metala koji se koriste za lemljenje metala i keramike, čak do te mere da je za isti metal zabeležen prelaz iz režima kvašljivosti u režim nekvašljivosti, sa promenom temperature. Situacija je još komplikovanija kada je tečni metal zapravo legura.

### 3. Metode merenja

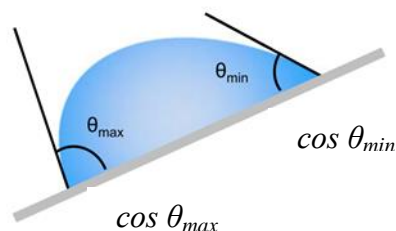
#### 3.1 Merenje kvašljivosti

„Sesil drop“ (sessile drop) je metoda nepokretne, sedeće kapi. To je jedna od najčešće korišćenih metoda za merenje ravnotežnog, statičkog ugla kvašenja. Tehnika se sastoji u nanošenju kapi poznate zapremine i površinskog napona na čvrstu podlogu (keramički supstrat). Ona se može koristiti i za merenje dinamičkog ugla kvašenja, pri čemu se pomoću igle koja se uroni u kap, veličina kapi menja, pa može da se odredi i napredujući ili povlačeći ugao kvašenja, slika 3.1 a). Drugi način dobijanja dinamičkog ugla kvašenja, je naginjanje podloge na kojoj je fiksiran keramički supstrat 3.1 b).

a)



b)



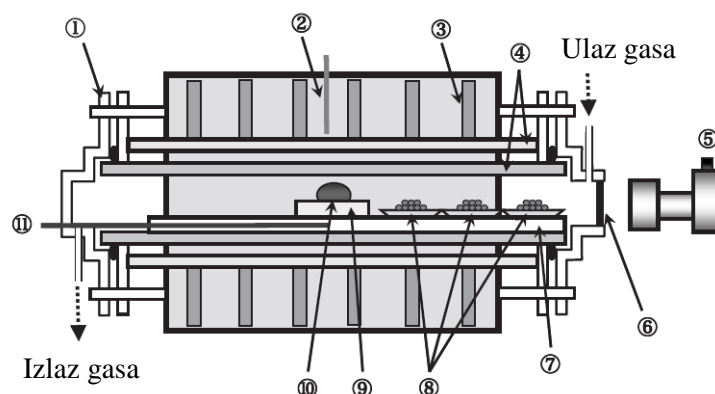
Slika 3.1. Merenje napredujućeg i povlačećeg ugla kvašenja

Sistem je opremljen kamerom, ceo proces se snima, a potom se ugao kvašenja meri sa snimka profila kapi, koji se potom obrađuje u nekom od programa za analizu slike i što više otklonila subjektivnost merenja.

Metoda merenja ugla kvašenja keramike tečnim metalom nije standardizovana. Postoji standard, usaglašen sa Euronormom, ali se ne odnosi na kvašenje na povišenim

temperaturama, a kod korišćenja uređaja za merenje ugla kvašenja postoji Standardizovana metoda za ispitivanje kvašljivosti površine i automatsko merenje ugla kvašenja po ASTM 5725. Međutim, kod merenja ugla kvašenja na povišenim temperaturama, mnogo češće su korišćene modifikovane metode.

Pošto se u toku eksperimenata koji se izvode na vazduhu, na graničnoj površini ili na površini same kapi razvija nova faza, dobijani su nereproduktivni rezultati, odnosno merenja su rađena u odnosu na neku novofromiranu površinu, uveden je sistem za kontrolisanje atmosfere ili vakuum. To je najčešće cev od  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , koja je u vakuumu reda veličine  $10^{-3}$ , a peć se greje grejačima (molibdenski, lantan-hromitni), koji su oko cevi od  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Uzorak se greje u peći od sobne do željene temperature, kap se na keramički supstrat nanosi u vakuumu ili drugoj kontrolisanoj atmosferi, ceo proces se snima, a potom se po završenom eksperimentu uzorak hladi, slika 3.2.

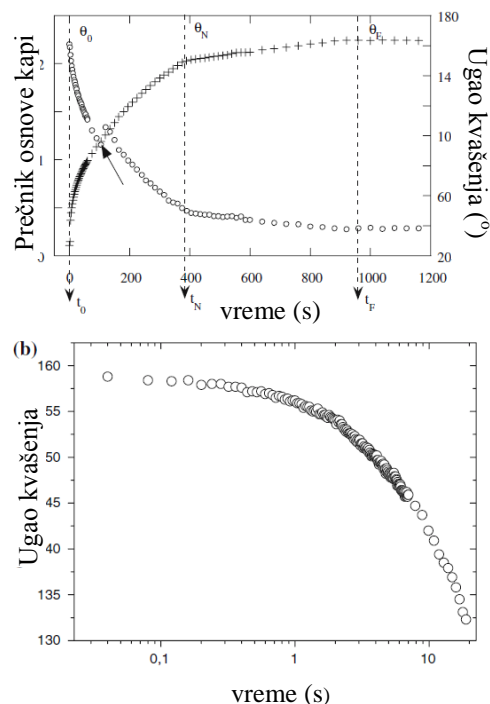


Legenda:

- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| 1 - Sistem hlađenja vodom          | 7 – Podloga od $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 2 - Spoljašnji termopar            | 8 – Keramičke ladice sa Ti-sunderom    |
| 3 – Grejač                         | 9 – Keramički supstrat                 |
| 4 - Cev od $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 10 – Kap metala                        |
| 5 – Kamera                         | 11 – Unutrašnji termopar               |
| 6 – Silikatno staklo               |  |

Slika 3.2. Metoda sedeće kapi (sesil-drop metoda) prilagođena za visokotemperaturna ispitivanja [82]

Treba uzeti u obzir i dobro poznatu teškoću kod merenja ugla kvašenja na visokim temperaturama i u visokom vakuumu. Pod tim uslovima dolazi do isparavanja tečnosti, što izaziva smanjenje zapremine kapi tečnog metala čiji se ugao kvašenja meri. Ovaj fenomen udružen sa makar malom hrapavošću keramičke osnove, može da ovede do smanjenja vidljivog dela ugla kvašenja, od vrednosti napredujućeg do serije vrednosti povlačećih vrednosti. Ovaj uticaj isparavanja lako može da se odredi merenjem promene ugla kvašenja istovremeno sa merenjem prečnika u osnovi kapi koja je u kontaktu sa graničnom površinom, slika 3.3.



Slika 3.3 a) Merenje promene ugla kvašenja i prečnika sedeće kapi. b) Logaritamska zavisnost promene ugla kvašenja od vremena za vreme kraće od 20s kako bi se uočila promena [ 37]

Odabrani uzorci, nakon merenja ugla kvašenja, preseku se, zatope u smoli i ispoliraju. Tako pripremljeni, ispituju se na skening elektronskom mikroskopu (SEM), transmissionom elektronskom mikroskopu (TEM). Morfologija površine određuje im se na mikroskopu atomskih sila (AFM).

## 3.2. Karakterizacija površine mikroskopskim metodama

### 3.2.1. Elektronska mikroskopija (SEM/TEM)

Najznačajnije varijante elektronske mikroskopije su skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), koje koriste talasna svojstva elektrona, dajući mogućnost istraživanja strukture materijala i do nekoliko međuatomskih rastojanja.

SEM koristi elektronski snop koji se usmerava i fokusira pomoću elektromagnetnog polja. Udarni visokoenergetski snop elektrona izaziva emisiju elektrona i fotona iz ispitivanog materijala. SEM skenira površinu preparata i daje sliku registrujući elektrone koji se odbijaju sa površine uzorka, pa daje utisak dubine uzorka. Skenirajuća elektronska mikroskopija može da radi sa povećanjima i preko 300.000 puta, a osim morfologije površine uzorka, može da pruži i informaciju o hemijskom sastavu materijala na površini prečnika nekoliko nanometara.

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) radi na istom principu, ali kod njega se dobija slika propuštenih elektrona kroz uzorak. Samim tim, uzorci za TEM su znatno drugačiji, tanji. Opseg povećanja je od 50 do  $10^6$  puta, a moguće je dobiti klasičnu elektronsku, ali i sliku sa elektronskim difrakcionim podacima. Velika uvećanja i rezolucija TEM uređaja posledica su izuzetno male talasne dužine usmerenih elektrona. Talasna dužina se smanjuje sa povećanjem napona i moguće je ostvariti veoma visoke rezolucije pomoću ovih mikroskopa. Moguće je snimiti granice zrna, dislokacije, prisustvo više faza i greške u strukturi.

### 3.2.2. Određivanje morfologije površine mikroskopijom atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (AFM - atomic force microscopy) zasniva se na merenju intenziteta nepolarnih međumolekulskih sila čiji je analitički opis dat izrazom za Lenard-Džonsov potencijal. Intenzitet nepolarnih međumolekulskih sila zavisao je od rastojanja na kome se nalaze čestice čiju interakcija se utvrđuje, što omogućuje da merenjem intenziteta sile može tačno da se odredi rastojanje od uzorka (atoma). Na osnovu izmerene vrednosti intenziteta sile, rekonstruiše se rastojanje od uzorka i to je osnova za formiranje slike koja se dobija metodom mikroskopije atomskih sila. Ako se u velikom broju tačaka na površini nekog uzorka izvrši merenje intenziteta međumolekulskih sila, tada je moguće da se spajanjem tih tačaka, dobije informacija o morfološkom izgledu te površine.

Merenja se sprovode pomoću nano-konzole koja predstavlja ključnu komponentu sistema za merenje sila čiji se intenzitet kreće u opsegu nekoliko nanonjutna ( $10^{-9}$  mN). Zbog prirode interakcije sa uzorkom, koja je mehanička i nije zasnovana na elektromagnetnom zračenju (što je slučaj kod optičke i elektronske mikroskopije), moguće je meriti kako u uslovima standardne atmosfere (289 K, 1 atm), tako i u uslovima vakuuma, atmosfere različitih gasova i u tečnosti. Sve ove opcije omogućuju napredno ispitivanje uzoraka koje nije moguće optičkim i/ili elektronskim mikroskopom.

Osim toga, priprema uzorka je znatno manje zahtevna nego što je to slučaj kod elektronske mikroskopije, tako da mikroskopija atomskih sila ima svojih prednosti.

## 4. Materijali

Dat je pregled najčešće korišćenih tečnih metalnih materijala, lemova, za spajanje drugih metalnih ili keramičkih materijala. Zbog analogije u fenomenima prenosa sa tečnim metalima na površini keramike, u ovom poglavlju dat je kratak opšti pregled karakteristika telesnih tečnosti koje dolaze u kontakt sa biokompatibilnim keramičkim materijalom. Od keramičkih materijala ukratko su predstavljene najčešće korišćene SiC i  $Al_2O_3$ , a na osnovu podataka u literaturi objavljenih za ove dve vrste keramike, testirani su modeli koji su razvijeni u okviru ove disertacije. Pored njih, date su karakteristike biokompatibilnog keramičkog materijala, hidroksiapatita, za koji su u okviru posebnih istraživanja rađeni eksperimenti, a ovde je predstavljen deo rezultata radi poređenja fenomena kvašljivosti u različitim sistemima i na različitim temperaturama.

### 4.1. Tečni materijali

#### 4.1.1. Tečni metalni materijali / Lemovi

Lem je čist metal ili legura koji ima nižu tačku topljenja od materijala delova koje spaja. Treba da ih kvasi, da se istopljen dobro razliva po površini, ali i da obezbedi određene zahtevane karakteristike spoja (čvrstoća, plastičnost, električna provodljivost, koroziona otpornost, koeficijent toplotnog širenja blizak koeficijentu spajanih materijala). Lem se zagreva do dostizanja solidus temperature i održava u oblasti temperatura solidus-likvidus kako bi se, ukoliko ima kvašenja, faza razlivanja odvijala u potpunosti. Prema području temperatura topljenja, lemovi se dele na tvrde lemове, čija je likvidus temperatura iznad  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  i meke lemове sa likvidus temperaturom ispod  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Bazni metali za meke lemове su: Ga ( $T_t = 29,8^{\circ}\text{C}$ ), In ( $T_t = 156\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Sn ( $T_t = 232\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Bi ( $T_t = 271\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Cd ( $T_t = 321\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Pb ( $T_t = 327\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Zn ( $T_t = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i Sb ( $T_t = 630^{\circ}\text{C}$ ). Kao tvrđi lemovi koriste se legure na bazi: Cu, Ag, Al, Ni, Co, Mn, Mg, Au itd.

Postoje i posebne vrste visokotemperaturnih lemova sa likvidus temperaturom iznad  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a koriste se za lemljenje u vakuumu, bez topitelja [49].



U tabeli 4.1. dati su primeri leмова koji se upotrebljavaju u stomatološkoj praksi. Osim materijala za elektroniku, primena spojeva metal/keramika u biomedicini i stomatologiji u velikoj je ekspanziji, naročito sa razvojem nano-materijala.

Tabela 4.1. Primeri leмова koji se upotrebljavaju u stomatološkoj praksi [16]

Naziv lema, (hemijski sastav, %)	Interval topljenja, °C	Oblik lema	Radna temperatura, °C	Primena
79,0% Au; 17,0% Ag; 3,0 % Pt; 1,0 % Zn	980 – 1040	traka (0.25 x 1) mm	1040	Legura zlata za lemljenje metala i keramike
73,0 % Au; 11,0 % Ag; 2,0 % Pt; 11,0 % Zn; 3,0 % Cu	710 – 750	traka (0.25 x 1) mm	750	Legure za lemljenje metala i keramike i stomatološki lemovi.
72,0 % Au; 5,0 % Ag; 12,0 % Pd; 2,0 % Zn; 8,0 % Cu; 1,0 % In	1010 – 1070	traka (0.25 x 1) mm	1060	Za keramiku pre žarenja.
58,0 % Au; 21,0% Ag; 18,0 % Cu, 2,0 % Zn; 1,0 % Sn	790 – 820	pločice 0.33 mm traka (0.25 x 1) mm	820	Spajanje legura zlata za livenje.
26,0 % Au; 16,0% Ag; 30,0 % Cu; 15,0 % Pd; 13,0 % Zn	850 – 890	traka (0.25 x 1) mm	890	Legure za lemljenje na bazi srebra i paladijuma; upotreba pre žarenja i kao spojni element za dragocene metale.
39,0 % Co; 22,0 % Cr; 19,0 % Ni; 10,0 % Fe; 5,0 % Si; 3,0 % Mo; 1,0 % B; 1,0 % V		žica $\phi$ 1 mm	1180	Spajanje materijala za pokretne aparate (proteze), legure CoCr

#### 4.1.2. Telesne tečnosti u kontaktu sa biokompatibilnom keramikom

Telesne tečnosti, uključujući limfu, pljuvačku i krv kao tečno tkivo, spadaju u nenjutnovske tečnosti, baš kao što je to i tečni metal. Njutnov zakon viskoznosti važi samo za laminaran tok, a to je moguće jedino kod jednokomponentnih tečnosti, odnosno kod pravih rastvora. U rastvoru telesnih tečnosti prisutna su krvna zrnca, pločice, kao i razne druge materije koje krv prenosi do svih delova tela, a koje protok tečnosti čine turbulentnim. Tu postoji potpuna analogija sa tečnim metalom, čak i po pitanju viskoziteta, a time i fenomena tečenja, kvašenja i razlivanja [18, 42, 43, 66].

Prilikom ugradnje u organizam biokompatibilne keramike, ona dolazi u kontakt sa telesnim tečnostima i uspešnost kvašenja telesna tečnost/hidroksiapatit odgovorna je za srastanje (osteointegraciju) implantata u organizmu.

Primer kvašenja biokompatibilne keramike – hidroksiapatita – telesnim tečnostima ovde je dat iz dva razloga:

- kao ilustracija procesa koji se odigravaju u analognim sistemima i na niskim temperaturama, radi sveobuhvatnog pristupa ovim fenomenima i
- zbog urađenih istraživanja sa HAp keramikom, koja su sprovedena u okviru projekta TR19015\*, te zbog pogodnosti za razmatranje s obzirom na veliki broj sprovedenih istraživanja,

ali bez pretenzija da se istraživanja i diskusija u okviru ove teze šire u tom smeru.

Ovde je pristup obuhvatio dobijanje površina različite strukture i poroznosti, kao i uvid u mikro i nano-oblast dobijene površine keramike. Postoji analogija fizičkih zakonitosti i matematičkog pristupa fenomenima u oblasti ovih materijala sa fenomenima u oblasti visokih temperatura u sistemima tečni metal/keramika.

---

1. \*Projekat MHT 19015 Razvoj prevlaka na bazi hidroksiapatita za dobijanje implantata za ortopedsku hirurgiju, ITNMS, (2008-2010.) rukovodilac dr Zvonko Gulišija, naučni savetnik, projekat finansiralo Ministarstvo nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije

## 4.2. Keramički materijali

Pod keramičkim materijalima podrazumevaju se svi čvrsti neorganski, nemetalni materijali uključujući grafit i ugljenične materijale. U tradicionalne keramičke materijale spadaju silikatna i alumosilikatna keramika (porcelan, sanitarna i građevinska keramika, vatrostalni materijali, cement, neorganska veuziva, tehničko staklo), dok savremeni keramički materijali obuhvataju širok dijapazon veoma različitih materijala: oksidnu keramika na bazi Al, Zr, Th, Be, Mg; neoksidne keramike poput: nitrida, borida, silicida i karbida; keramiku za primenu u elektronici; za primenu u nuklearnoj tehnologiji; specijalne, kompozitne i ugljenične keramičke materijale.

U poglavljima 4.2.1 – 4.2.3. dat je kratak osvrt na karakteristike keramičkih materijala koji su obuhvaćeni ovom disertacijom: silicijum karbid – kao materijal za primenu u elektronici i za koji u referentnoj literaturi postoji veliki broj objavljenih rezultata koji se tiču fenomena na granici faza tečni metal-keramika; aluminijum oksid - najvažniji materijal koji pripada oksidnim keramikama, sa vrlo širokom primenom, kao i hidroksiapatit – keramika koja pripada biokompatibilnim materijalima za primenu u medicini i koja je ovde predstavljena zbog širine pristupa ovim fenomenima, obzirom da je nedavno prihvaćeno mišljenje naučne javnosti da je za potpuno definisanje ove kompleksne problematike potrebno obuhvatiti sve opsege od makro, preko mikro do nano, kao i objediti pristupe niskotemperaturne analize fenomena sa analizom na visokim temperaturama, kao što je to u slučaju kvašenja keramike tečnim metalom.

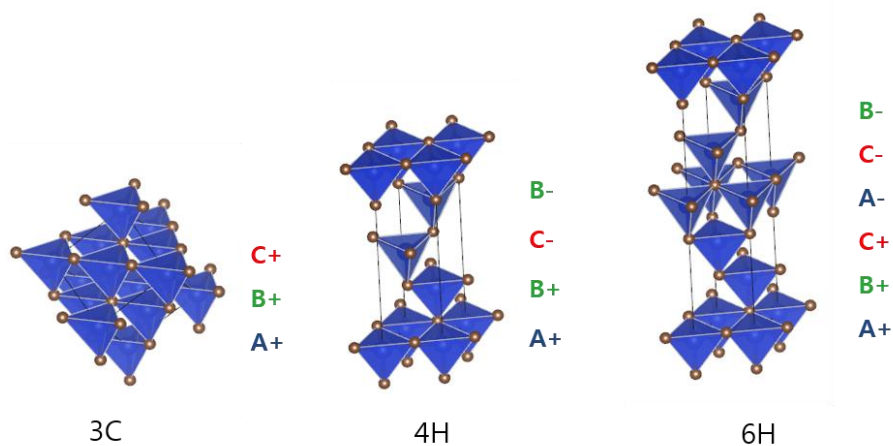
### 4.2.1. Silicijum karbid – SiC

Silicijum karbid je hemijski vrlo inertan. Ima nizak koeficijent toplotnog širenja ( $4 \times 10^{-6}$  K) i nema fazne preobražaje koji mogu da dovedu do promena u toplotnom širenju. On postoji u oko 250 kristalnih formi. Njegov polimorfizam karakteriše velika porodica sličnih kristalnih struktura, odnosno politipova koji predstavljaju varijacije

jednog istog hermijskog jedinjenja koje su identične u dve dimenzije, ali se veoma razlikuju u trećoj. Njegova struktura se sastoji od istih slojeva koji su složeni po određenom rasporedu, slika 4.1.

Silicijum karbid  $\alpha$ - SiC je polimorfni oblik koji se najčešće sreće. Nastaje na temperaturama iznad  $1700^{\circ}\text{C}$  i ima heksagonalnu kristalnu strukturu.

U svakom od politipova kristalne rešetke, 50% atoma ugljenika kovalentno je vezano sa drugih 50% atoma silicijuma, ali svaki tip kristalne rešetke ima svoje posebne električne osobine. Najčešće korišćeni za elektroniku, zbog svojih poluprovodničkih osobina su kubni 3C-SiC, heksagonalni 4H-SiC i 6H-SiC.



Slika 4.1. Kubni 3C-SiC, heksagonalni 4H-SiC i 6H-SiC [83]

#### 4.2.2. Aluminijum oksid $\text{Al}_2\text{O}_3$

Aluminijum oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) je najvažniji materijal koji pripada oksidnim keramikama, s obzirom na izrazito široku primenu. Najznačajnije osobine aluminijum-oksidge keramike su visoka čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost na habanje, otpornost prema delovanju agresivne sredine (osim prema bazama) i koroziona postojanost na povišenim temperaturama.

Najstabilniji i najvažniji oblik aluminijum oksida je njegova heksagonalna modifikacija ( $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), korund. Dobija se žarenjem hidroksida ili  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na

temperaturi iznad 1100 °C. Čist korund je vrlo tvrd bezbojan mineral. Ako sadrži male količine drugih metala, obojen je i poznat kao drago kamenje: rubin (crven), safir (plav), orijentalni topaz (žut), orijentalni ametist (ljubičast) i orijentalni smaragd (zelen). Koristi se u juvelirstvu, u spojevima sa dragocnim metalima. Topi se na 2045 °C , pa je hemijski i toplotno vrlo inertan.

### 4.2.3. Hidroksiapatit

Sintetički hidroksiapatit po hemijskom sastavu identičan je onom koji čini mineralnu građu kostiju i zuba ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) . Zbog toga je on biokompatibilan, organizam ga prihvata, a pokazuje i bioaktivne osobine jer potpomaže osteointegraciju - srastanje implantata sa kostima. Hidroksiapatit nema dovoljnu mehaničku čvrstoću da u dugom periodu izdrži opterećenja, pa se zato koristi kao prevlaka na implantatu koji je najčešće izrađen od legura titanijuma ili nerđajućeg čelika. Bez hidroksiapatitne (HAp) prevlake, organizam tretira metalni implantat kao strano telo i teži da ga izoluje od okolnog tkiva. Srastanje hidroksiapatitne prevlake i kostiju daje jaku i dugotrajnu vezu između živog tkiva kosti i materijala, a za uspešno srastanje neophodna je odgovarajuća struktura i poroznost deponovane prevlake. Postoji nekoliko tehnika kojima je moguće naneti HAp sloj na metalni stem (deo koji se fiksira u butnu kost) proteze: atmosferski plazma-sprej postupak, plazma-sprej postupak u vakuumu, termalni-sprej postupak, nanošenje elektronskim snopom, nanošenje jonskim snopom, nanošenje laserskim impulsima, elektroforetsko nanošenje i nanošenje kombinovanim tehnikama [40, 41, 85].

Za eksperimente deponovanja hidroksiapatita na biokompatibilnu keramiku korišćen je HAp prah dobijen modifikovanim postupkom taloženja, koji je poboljšan primenom tzv. suve sprej (spray-dry) metode, odnosno dobijanja praha iz raspršene suspenzije na  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  [85, 86]. Za karakterizaciju polaznog praha, kao i nanete prevlake korišćen je skening elektronski mikroskop SEM Jeol JSM 5800, dok je fazni sastav određen rendgenskom difrakcionom analizom difraktomeru Philips PW1710, sa

zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti difraktovanog  $\text{CuK}\alpha$  rendgenskog zračenja mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima od  $0.02^\circ$  i vremenu od 1 sekunde, a u opsegu  $2\theta$   $20^\circ$  do  $60^\circ$ , sl. 6.1.

Suspenzija je pripremljena mešanjem 0.5 g HAp praha u 100 ml etanola. Kako bi se obezbedila stabilnost suspenzije dodavana je 10% HCl do dostizanja  $\text{pH}=2$ . Na pločice od materijala za izradu implantata - nerđajućeg čelika 316LVM elektroforetski je nanošen HAp prah pri konstantnom naponu od 60 V, a vremena deponovanja su bila 30 s i 60 s. Pre sinterovanja, uzorci sa nanetim prevlakama sušeni su u eksikatoru, na sobnoj temperaturi.

Sinterovanje u struji argona rađeno je u prethodno degaziranoj komori peći u toku 1 sata, a onda zagrejanom zajedno sa uzorkom na  $1000^\circ\text{C}$  u struji argona, sa brzinom zagrevanja od  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Uzorci su držani u peći 1 sat, a potom hlađeni sa peći. Sinterovanje u vakuumu rađeno je na  $1040^\circ\text{C}$  i pri vakuumu od  $10^{-4}$  mbar.

#### *Materijal za izradu implantata*

Nerđajući čelik 316LVM široko je rasprostranjen za izradu imlantata zbog svojih povoljnih mehaničkih karakterisitka i niske cene, što je vrlo često odlučujući faktor [87] Implantati imaju komplikovanu konfiguraciju i izrađuju se od legura pogodnih za precizno livenje u vakuumu, kovanje i hladno deformisanje uz neophodnu završnu mehaničku obradu, sa ciljem da se poveća otpornost implantata na lom usled zamora materijala. Da bi se izbeglo prisustvo bilo kakvih uključaka koji mogu da dovedu do greške kristalne rešetke ili pojave inicijalne prsline, nerđajući čelik AISI 316LVM (Low vaccum melted) se topi u vakuumu. U novije vreme čelik biva zamenjen lagurama Ti, mada on ima temperaturu transformacije veoma blisku temperaturama koje moraju da se ostvare kada se na implantat deponuje sintetički hidroksiapatit. Kod sinterovanja HAp prevlake nakon elektroforetskog deponovanja čelik 316LVM ima svoje prednosti [88, 89].

Uzorci za eksperimente nanošenja HAp na materijal implantata izrađeni su od čelika 316LVM u vidu pločica  $2 \times 4$  cm, debljine 2,5 mm, površina je pripremljena peskiranjem granulatom u dijapazonu  $40 - 100 \mu\text{m}$ , kako bi se dobila površina uzoraka pogodna za elektroforetsko deponovanje HAp prevlake.

## 5. Modeli i rezultati modelovanja i diskusija

### 5.1. Model kvašenja keramike tečnim metalom u mikro oblasti

Fenomeni na granicama zrna u sistemu tečni metal/keramika u mikro oblasti predstavljeni su u vidu originalne teorije koja polazi od analize uticaja geometrije useklina na prenos mase. Prilikom izvođenja modela, primenjene su analogije između prenosa mase i toplote, sa stanovišta fenomena prenosa. [90-93]. Matematička analiza slična je analizi rebrastih površina izmenjivača toplote [92].

U složenim sistemima, fenomeni prenosa mase, toplote ili impulsa posmatraju se kao niz uzastopnih stadijuma od kojih onaj najsporiji određuje kinetiku odvijanja celokupnog procesa. Brzine pojedinih stadijuma rezultat su međusobne ravnoteže pogonske sile da do reakcije dođe i otpora toj reakciji koji se javljaju u posmatranom sistemu.

Obično reakcioni sloj raste brzo u toku prvog minuta, dok je kasniji rast reakcionog sloja parabolično zavisao od vremena. Prema tome, rast vezujućeg sloja može se posmatrati kao dvostepeni process: početni brzi rast i potom satadijum paraboličnog rasta za koji se smatra da je difuziono kontrolisan [6, 31, 36]. Početni brzi rast može da se dovede u vezu sa hrapavošću površine keramičkog supstata. Sa druge strane, sporiji rast povezan je sa kapilarnim pojavama, a pokazano je da prenos mase tokom delovanja kapilarnih sila dovodi do razvoja useklina po granicama zrna na površini polikristalnog materijala [11].

Ispod prednjaćeg filma razlivajuće kapi tečnog metala, na trojnoj tački čvrsto-tečno-gasovito, razvija se greben i useklina, kako je to objašnjeno u poglavlju 2.6. i 2.6.1. i prikazano na fotografijama, slika 5.6 u poglavlju 5.1.4. [11]. Stvaranje useklina na granicama zrna kod polikristalnog materijala olakšano je ispod tečne kapi, a na osnovu zabeleženih AFM profila useklina [7], od interesa za detaljnu analizu su usekline trouglastog ili paraboličnog poprečnog preseka, slika 5.3.

U svetlu useklina po granicama zrna, brzina reakcije na graničnoj površini tečni metal/keramika zavisi od:

- Kinetike na površini, što je očekivano, ali površina je ovde izmenjena razvijanjem useklina po granici zrna.
- Otpora useklina po granici zrna, što dovodi do pojave unutrašnjih koncentracionih gradijenata.
- Temperaturnih gradijenata do kojih dolazi usled oslobađanja ili vezivanja toplote tokom reakcije na graničnoj površini tečni metal/keramika i
- Otpora tečnog filma difuziji ili nastalih gradijenata koncentracije kroz film metala.

Kinetika reakcije na površini izražava se reakcijom prvog reda ako se razmatra interakcija otpora prenosu mase i toplote. U prisustvu useklina po granici zrna, njihov otpor takođe mora biti uzet u obzir. Kinetika na površini i difuzija u oblasti useklina po granici zrna ne mogu se posmatrati odvojeno, pošto one istovremeno utiču na jednačinu brzine i biće prodiskutovane kao fenomeni na katalitičkim površinama, [94]. Za reakciju prvog reda na ravnom uzorku, analizom se dobija jednačina za brzinu reakcije:

$$-r_A''' = k''' C_A \varepsilon \quad (5.1)$$

Ovde  $k'''$  i  $C_A$  imaju svoje uobičajeno značenje u kinetici, a  $\varepsilon$  je faktor efektivnosti, mera koliko je brzina reakcije sporija zbog otpora difuziji kroz usekline.

$\varepsilon =$  (stvarna brzina reakcije unutar GBG)/(brzina reakcije bez usporavanja GBG difuzijom).

Izraz za faktor efektivnosti u slučaju ravne ploče je:

$$\varepsilon = (\tanh M_T) / M_T$$

Gde je  $M_T$  bezdimenzioni parametar, Thieleov modul (Thiele):

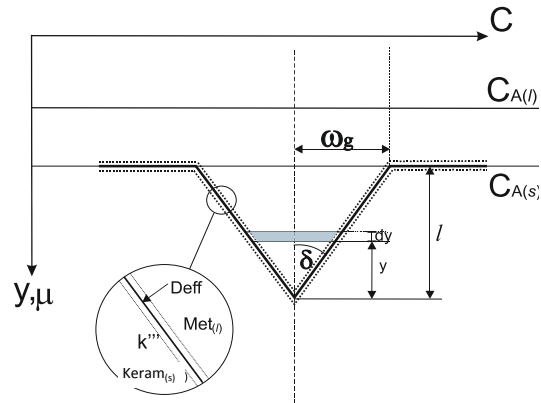
$$M_T = L(k''' / D_{eff})^{1/2} \quad (5.2)$$

Ovde je  $D_{eff}$  efektivni koeficijent difuzije iz tečnog metala u poroznu čvrstu supstancu,  $m^2/s$ , odnosno ( $m^3$  tečno (metal)/ $m$ čvrsto(keramika) s), prikazan na slici 5.1, a  $L$  je karakteristična



dužina, geometrijski parametar koji pokazuje odnos između zapremine čestice koja difunduje i spoljašnje površine koja je dostupna za prolazak reaktanta [94]:

$$L = (\text{zapremina difundujuće čestice})/(\text{spoljašnja površina})$$



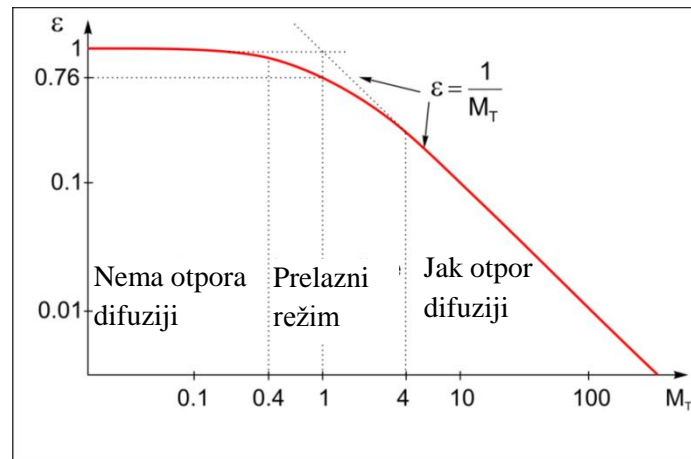
Slika 5.1. Useklina između dva zrna

Na slici 5.1i u daljoj analizi korišćene su sledeće ozanke:

- $C_{A(l)}$  – koncentracija u tečnom metalu, at%
- $C_{A(s)}$  - koncentracija u čvrstoj keramici, at%
- $D_{eff}$  - efektivni koeficijent difuzije iz tečnog metala u poroznu čvrstu supstancu,  $m^2/s$
- $k'''$  – konstanta brzine reakcije na površini,  $m/s$
- $k_m$  – koeficijent prenosa mase,  $m/s$
- $l$  – dubina usekline,  $\mu m$
- $u$  – obim usekline,  $\mu m$
- $L_g$  – dužina usekline,  $\mu m$
- $\omega_g$  – poluširina usekline,  $\mu m$
- $\vartheta$  – koncentracioni višak između tačke na useklini i okoline.

Efektivna difuzivnost mora da se izmeri eksperimentalno, ona generalno zavisi od koncentracije aktivnih difundujućih supstanci, temperature i od strukture usekline (GBG). Stvarni mehanizam difuzije u useklinama je složen pošto dimenzije useklina

mogu da budu manje od srednjeg slobodnog puta difundujućih molekula. Za procenu uticaja difuzije u useklinama (GBG) na brzinu reakcije, treba da se odredi Tileov modul. Za  $M_T < 0,4$  nema otpora difuziji u useklinama, ovde je faktor efektivnosti  $\varepsilon = 1$  i brzina reakcije se pokorava jednačini (5.1). Na slici 5.2 je prikazana oblast promene faktora efektivnosti u zavisnosti od Tileovog modula.



Slika 5.2. Oblast promene faktora efektivnosti ( $\varepsilon$ ) u zavisnosti od Tileovog modula ( $M_T$ ) [53]

Za  $M_T > 4$ , uticaj difuzije u useklinama je veoma jak. U intervalu između 0,4 i 4 je intermedijarni režim. Tada je:  $\varepsilon = 1/ M_T$ , a brzina reakcije je:

$$-r_A''' = [(k''' D_{eff})^{1/2} C_A]/L \quad (5.3)$$

Brojni su procesi koji mogu imati ulogu limitirajućeg stupnja kada je u pitanju kvašenje na graničnoj površini tečni metal-keramika. Ako se posmatra jedna useklina između dva zrna, slika 5.1, mogu se uočiti sledeći stepeni:

- (i) difuzija reaktanata iz zapremine tečnog metala ka graničnoj površini sa čvrstim keramičkim supstratom, pri čemu je limitirajući stupanj *otpor sloja tečnog metala*;
- (ii) potom se reaktanti kreću kroz useklinu u keramiku, a veći deo reakcije se odvija u samoj useklini gde se javlja *otpor usekline difuziji reaktanata*;

- (iii) molekuli reaktanta, u nekom trenutku se „prilepe, zakače“ za zid keramike, gde reaguju dajući produkte, koji onda bivaju oslobođeni u tečnu fazu u samoj useklini, gde deluju *otpori usled površinskih fenomena*;
- (iv) produkti reakcije potom difunduju iz usekline, pa limitirajući stupanj postaje *otpor uskeline difuziji produkata*;
- (v) dalje kretanje produkata reakcije od otvora usekline ka zapremini tečnog metala povezano je sa *otporom sloja tečnog metala za produkte reakcije* i
- (vi) u ovoj analizi bitan je i *otpor protoku toplote* jer u mikro i nano oblasti prenos toplote ima značajan uticaj. Za reakcije koje su praćene oslobađanjem ili apsorpcijom toplote, prenos toplote kroz reakcionu zonu može biti nedovoljno brz da bi održao izotermalne uslove u sistemu tečni metal/čvrsti keramički supstrat. U tom slučaju, ispitivani uzorak će se grejati ili hladiti i time veoma uticati na brzinu reakcije [1, 31, 36, 77].

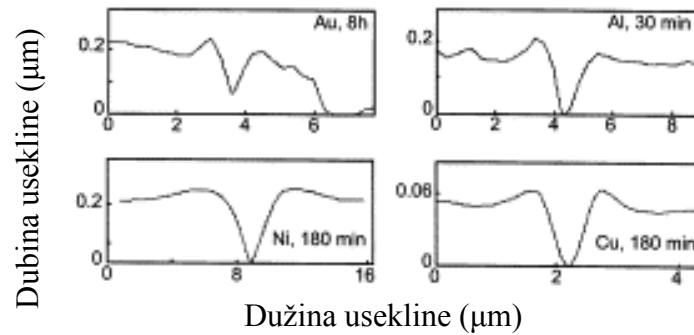
### ***Polazni uslovi modela***

Prilikom modelovanja procesa u okolini useklina na granicama zrna (GBG), analizirane su usekline tri karakteristična poprečna preseka, na osnovu profila određenih metodom mikroskopije atomskih sila (AFM), prikazanih na slici 5.3. Za karakteristične poprečne preseke odabrani su: trouglasti, parabolično-konkavni i parabolično-konveksni profil, a matematičko modelovanje perma teoriji fenomena prenosa, izvedeno je na osnovu analogija između prenosa mase i toplote [19, 90, 91].

Opšta diferencijalna jednačina za useklinu profila trougla, što je najjednostavniji oblik od tri karakteristična, izražava se na osnovu ravnotežnog stanja za transport mase kroz diferencijalni element usekline, čija je debljina  $dy$ , a ravni su mu paralelne baznoj ravni usekline na rastojanju  $y$  i  $y+dy$ , slika 5.1. Jednačina koja geomertijski opisuje krivu profila je oblika

$$x = \pm f_2(y). \quad (5.4)$$

Ona je polazna jednačina za razmatranje tri geometrijska slučaja poprečnog preseka usekline.



Slika 5.3. AFM profili useklina po granicama zrna (GBG) na graničnoj površini tečni metal /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oblici useklina upućuju na zaključak da je transport mase uglavnom kontrolisan difuzijom [7].

Ako je koncentracija na površini usekline  $C(y)$ , a u elementu  $dy$  koncentracija je  $C_A$ , dok je  $D_{eff}$  efektivni koeficijent difuzije iz tečnog metala u poroznu čvrstu supstancu, tada se razlika nastala između mase koja difuzijom uđe u posmatrani element na mestu  $y + dy$  i mase koja koja izađe iz posmatranog elementa usekline (GBG) na mestu  $y$  može izraziti jednačinom:

$$dm = D_{eff} \frac{d}{dy} \left[ f_1(y) \frac{dC_A}{dy} \right] \quad (5.5)$$

### **Granični uslovi modela**

Kako bi se ispunili uslovi ravnotežnog stanja, razlika u prenosu mase koja je ušla i izašla kroz posmatrani element  $dy$ , koja je data jednačinom (5.5), mora da se uravnoteži sa masom raspoređenom na bočnoj površini usekline. Ovo takođe zahteva da posmatrani element  $dy$  na proizvoljnoj površini opisanoj sa  $f_2(y)$  bude po visini jednak sa elementom  $dy$  na y-osi. Koncentracija između posmatrane tačke na useklini i okoline

gde je  $C_{A(S)}$ , takozvani *koncentracioni višak*, postaje  $\vartheta = C - C_{A(S)}$ , a pošto se pretpostavlja da je  $C_{A(S)}$  konstantna, može se smatrati da je:

$$d\vartheta = dC.$$

Kada se masa prenese difuzijom u okolni keramički porozni materijal, i kada je  $k''' \ll k_m$ , a znajući da  $k'''$  – konstanta brzine reakcije na površini i  $k_m$  – koeficijent prenosa mase, imaju istu jedinicu mere, tada  $k'''$  postaje konstanta koja limitira brzinu. Tada  $k'''$  treba da zameni  $k_m$  dajući sledeću jednačinu:

$$dm = k''' u (C - C_{A(S)}) dy = 2 k''' [L_g + f_2(y)](C - C_{A(S)}). \quad (5.6)$$

U ovoj jednačini  $u$  je prečnik usekline,  $L_g$  je njena dužina. Primenom Marej-Gardnerove (Murray–Gardner) pretpostavke, po kojoj dubina usekline mora da bude mala u poređenju sa njenom dužinom,  $L_g \gg 2f_2(y)$ , dobija se:

$$dm = 2k''' L_g (C - C_{A(S)}) dy \quad (5.7)$$

Kada se izjednače jednačine (5.5) i (5.7), dobije se opšta diferencijalna jednačina (5.8):

$$D_{eff} \frac{d}{dy} \left[ f_1(y) \frac{d\vartheta}{dy} \right] = 2k''' L_g \vartheta dy \quad (5.8)$$

Ili

$$f_1(y) \frac{d^2\vartheta}{dy^2} + \frac{df_1(y)}{dy} \frac{d\vartheta}{dy} - \frac{2k'''}{D_{eff}} \vartheta = 0 \quad (5.9)$$

Koristeći  $f_1(y) = 2L_g f_2(y)$ , jednačina (5.9) postaje:

$$2L_g f_2(y) \frac{d^2\vartheta}{dy^2} + 2L_g \frac{df_2(y)}{dy} \frac{d\vartheta}{dy} - \frac{2k'''}{D_{eff}} \vartheta = 0 \quad (5.10)$$

Funkcija koja opisuje profil usekline  $f_2(y)$ , na osnovu jednačine (5.4) za uzdužnu useklinu je u obliku:

$$f_2(y) = \omega_g \left( \frac{y}{l} \right)^{\frac{1-2n}{1-n}} \quad (5.11)$$

Partikularno rešenje jednačine može da se dobije zamenom graničnih uslova, kako bi se eliminisale proizvoljne konstante;

$$\vartheta(y = l) = \vartheta_l \quad (5.12a)$$

i

$$\left. \frac{d\vartheta}{dy} \right|_{y=0} = 0 \quad (5.12b)$$

Odnosno, partikularno rešenje može da se dobije zamenom korišćenjem početnih uslova u opštem rešenju:

$$\vartheta(y = l) = \vartheta_l \quad (5.12c)$$

i

$$m(y = l) = m_l = -k_m S \left. \frac{d\vartheta}{dy} \right|_{y=l} \quad (5.12d)$$

### 5.1.1. Trouglasti profil usekline

Da bi se dobila jednačina za trouglasti poprečni presek usekline na granici zrna (GBG), koristeći oznake sa slike 5.1. , treba znati da u opštoj jednačini koja je data izrazom (5.11), eksponent zadovoljava geometriju poprečnog preseka kada je  $n=0$ . Tada funkcija za trouglasti profil postaje:

$$f_2(y) = \omega_g \frac{y}{l} \quad (5.13)$$

i

$$\frac{df_2(y)}{dy} = \frac{\omega_g}{l} \quad (5.14)$$

Ako se uvede *parametar delovanja usekline*,  $z$ , po analogiji sa parametrom delovanja rebrastih površina u fenomenima prenosa toplote [93]:

$$z = (K''' / D_{eff} \omega_g)^{1/2} \quad (5.15)$$

Ubacivanjem  $f_2(y)$  i  $df_2(y)/dy$  u jednačinu (5.10), i zamenom parametra delovanja usekline,  $z$ , iz jednačine (5.15), opšta diferencijalna jednačina za koncentracioni višak  $\vartheta(y) = C(y) - C_{A(S)}$ , postaje (5.16):

$$y \frac{d^2 \vartheta}{dy^2} + \frac{d\vartheta}{dy} - z^2 l \vartheta = 0 \quad (5.16)$$

Opšte rešenje ove obične diferencijalne jednačine drugog reda sa promenljivim koeficijentima i prema Beselovim (*Bessel*) funkcijama ( $I_0$  – modifikovana Beselova funkcija prve vrste i  $K_0$  – modifikovana Beselova funkcija druge vrste), je:

$$\vartheta(y) = C_1 I_0(2z\sqrt{ly}) + C_2 K_0(2z\sqrt{ly}) \quad (5.17)$$

$C_1$  i  $C_2$  su proizvoljne konstante u Beselovim funkcijama, a tiču se reda funkcije.

Beselove funkcije su partikularna rešenja poznate Beselove diferencijalne jednačine, koja predstavlja matematički model prenosa toplote i mase. One imaju formu beskonačnih stepenih redova. Za analizu je bitno ponašanje Beselovih funkcija samo u oblasti  $y \geq 0$ , jer  $y$  ima fizičko značenje dimenzije tela kroz koje difunduje toplota ili masa.

Beselova funkcija prve vrste, reda  $p$ , definisana je kao stepeni red:

$$J_p(y) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \Gamma(n+p+1)} \left(\frac{y}{2}\right)^{2n+p} \quad (5.18)$$

Ako je red celobrojan,  $p = m$ , ona postaje:

$$J_m(y) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!(n+m)!} \left(\frac{y}{2}\right)^{2n+m} \quad (5.18a)$$

Treba napomenuti da kako bi se dobio konačan koncentracioni višak u vrhu usekline gde je  $y=0$ ,  $C_2$  se mora izjednačiti sa nulom jer je  $K_0$  nevezana funkcija.

Ovo daje:

$$\vartheta(y) = C_1 I_0(2z\sqrt{ly}).$$

$C_1$  može da se oceni pomoću graničnog uslova za opštu diferencijalnu jednačinu  $\vartheta(y=l) = \vartheta_l$ . Partikularno rešenje dobija se zamenom graničnih uslova u opšte rešenje, a na taj način se eliminišu i proizvoljne konstante:

$$\vartheta(y) = \frac{\vartheta_l I_0(2z\sqrt{ly})}{I_0(2zl)} \quad (5.19)$$

Masa raspoređena po useklini jednaka je masi koja je difundovala kroz bazu usekline, čija je širina  $2\omega_g$ . Ako se poprečni presek usekline označi sa  $S = \omega_g L_g$  i Beselova funkcija proširi za  $I_0(2z\sqrt{ly})$ , pa potom diferencira kao parcijalna, za svaku



promenljivu i odredi izvod za  $y=l$ , dobija se izraz za količinu mase koja se prenese kroz useklinu trouglstog poprečnog preseka:

$$m_l = D_{eff} S \left. \frac{dc}{dy} \right|_{y=l} = \frac{2k''' L_g \vartheta_l I_1(2zl)}{z I_0(2zl)} \quad (5.20)$$

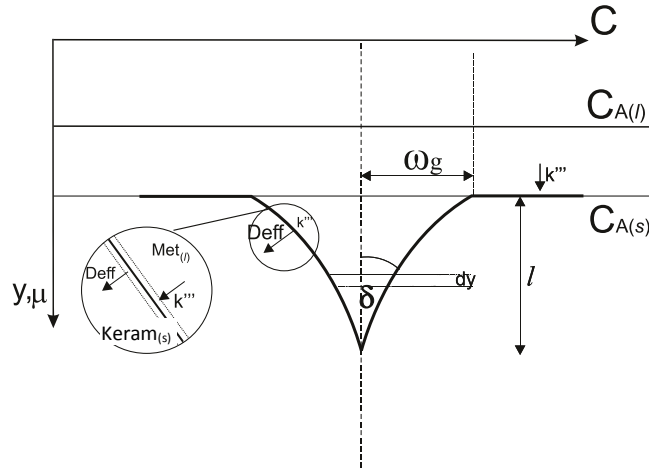
Efikasnost usekline je odnos stvarnog i idealnog prenosa mase, pa kada je  $m_{ideal} = 2k''' L_g \vartheta_l$ , sledi da je:

$$\eta = \frac{2k''' L_g \vartheta_l [(2zl)/z I_0(2zl)]}{2k''' L_g \vartheta_l} = \frac{I_1(2zl)}{(zl) I_0(2zl)} \quad (5.21)$$

Vrednosti efikasnosti usekline, proračunate prema ovom modelu, u zavisnosti od  $zl$ -faktora, gde je  $z$  parametar delovanja usekline i  $l$  njena dubina, biće prikazane uporedno sa vrednostima efikasnosti drugih profila.

### 5.1.2. Parabolično-konveksni profil usekline

Profil je prikazan na slici 5.4., a korišćene su promenljive prikazane na slici 5.1. u toku izvođenja matematičke zavisnosti.



Slika 5.4. Parabolično-konveksni profil usekline

Za parabolično-konveksni profil usekline, eksponent u opštoj jednačini za profil usekline (5.11) zadovoljava geometriju kada je  $n = \infty$ . Tada funkcija parabolično-konveksnog profila usekline glasi:

$$f_2(y) = \frac{\omega_g}{4} \left(\frac{y}{l}\right)^2 \quad (5.22)$$

i

$$\frac{df_2(y)}{dy} = \frac{\omega_g}{l} \frac{y}{l} \quad (5.23)$$

Zamenom ove jednačine u jednačinu (5.10), za koncentracioni višak  $\vartheta(y) = C(y) - C_{A(s)}$ , dobijamo glavnu diferencijalnu jednačinu za parabolično-konveksni profil usekline:

$$y^2 \frac{d^2 \vartheta}{dy^2} + 2y \frac{d\vartheta}{dy} - z^2 l^2 \vartheta = 0 \quad (5.24)$$

Ovo je obična diferencijalna jednačina drugog reda sa promenljivim koeficijentima. Ona je poznata kao Ojlerova (Euler) jednačina i njeno opšte rešenje dobija se kada se uvede zamena:  $x=e^v$  ili  $v=\ln x$ . Tada važi:

$$\frac{d\vartheta}{dy} = \frac{d\vartheta}{dv} \frac{dv}{dy} = \frac{1}{y} \frac{d\vartheta}{dv} \quad (5.25)$$

i

$$\frac{d^2\vartheta}{dy^2} = \frac{d\left[\left(\frac{1}{y}\right)\left(\frac{d\vartheta}{dv}\right)\right]}{dy} = -\frac{1}{y^2} \frac{d\vartheta}{dv} + \frac{1}{y} \frac{d\left(\frac{d\vartheta}{dv}\right)}{dy} \quad (5.26)$$

Što posle pojednostavljenja daje:

$$\frac{d^2\vartheta}{dy^2} = -\frac{1}{y^2} \frac{d\vartheta}{dv} + \frac{1}{y^2} \frac{d^2\vartheta}{dv^2} \quad (5.28)$$

Kada se ove transformacije uvedu u jednačinu (5.10), ona postaje:

$$y^2 \left( \frac{1}{y^2} \frac{d^2\vartheta}{dv^2} - \frac{1}{y^2} \frac{d\vartheta}{dv} \right) + 2y \left( \frac{1}{y} \frac{d\vartheta}{dv} \right) - z^2 l^2 \vartheta = 0 \quad (5.29)$$

Skraćivanjem zajedničkih članova, dobija se obična diferencijalna jednačina sa konstantnim koeficijentima:

$$\frac{d^2\vartheta}{dv^2} + \frac{d\vartheta}{dv} - z^2 l^2 \vartheta = 0 \quad (5.30)$$

Čije rešenje u zavisnosti od dubine usekline,  $y$ , glasi:

$$\vartheta(y) = C_1 y^\alpha + C_2 y^\beta \quad (5.31)$$

Gde su:

$\alpha, \beta$  - bezdimenzioni eksponenti u opštem rešenju Ojlerove diferencijalne jednačine i oni su

$$\alpha, \beta = -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}(1 + 4z^2l^2)^{1/2} \quad (5.32),$$

Pa opšte rešenje diferencijalne jednačine može da se napiše kao:

$$\vartheta(y) = C_1x^\alpha + \frac{C_2}{y^{1/\beta}}, \quad \text{ali pri } y=0 \text{ postaje } \vartheta(y) = C_1x^\alpha \quad (5.33)$$

I kada se uzme u obzir višak koncentracije na dnu usekline, gde je  $y=l$ , partikularno rešenje ove diferencijalne jednačine je:

$$\vartheta(y) = \vartheta_l \left(\frac{y}{l}\right)^\alpha \quad (5.34)$$

Prenos mase kroz useklinu dobija se diferenciranjem jednačine (5.34) i pronalaženjem izvoda za  $y=l$  dobija se:

$$m_l = D_{eff}\omega_g L_g \left. \frac{d\vartheta}{dy} \right|_{y=l} = \frac{D_{eff}\omega_g L_g \vartheta_l \alpha}{l} \quad (5.35)$$

Ili

$$m_l = \frac{D_{eff}\omega_g L_g \vartheta_l}{l} \left[ -1 + \sqrt{1 + (2zl)^2} \right] \quad (5.36)$$

Jednačina (5.36) predstavlja izraz za količinu mase koja se prenese kroz parabolično-konveksnu useklinu. Deljenjem ovog izraza izrazom za idealni prenos mase  $m_{ideal} = 2k''' L_g \vartheta_l$ , dobija se izraz za efektivnost usekline:

$$\eta = \frac{D_{eff}\omega_g L_g \vartheta_l \left[ -1 + \sqrt{1 + (2zl)^2} \right]}{\omega_g (2k''' L_g \vartheta_l)} \quad (5.37)$$

Ovaj izraz može da su uprosti deljenjem brojioca i imenioca sa  $-1-\sqrt{1+(2zl)^2}$ , i uz podsećanje da je:

$$z^2 = k''' / D_{eff} \omega_g$$

Dobija se izraz za efektivnost usekline:

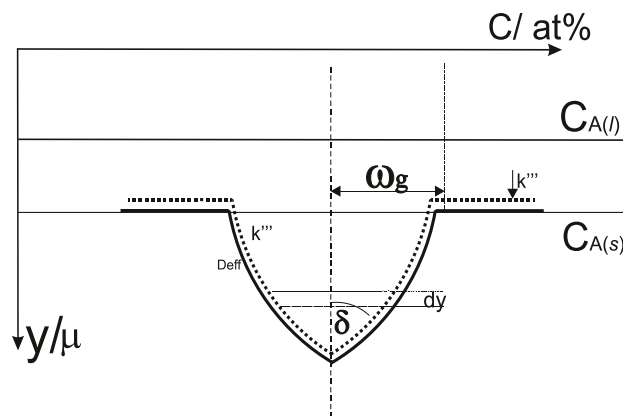
$$\eta = \frac{2}{1+\sqrt{1+(2zl)^2}} \quad (5.38)$$

Opšta diferencijalna jednačina i njeno partikularno rešenje za parabolično-konveksni profil usekline dati su uporedo u tabeli 5.1, a izrazi za količinu mase koja se prenese i za efektivnost usekline dati su uporedo u tabeli 5.2 sa izrazima za ostale profile usekline.

Vrednosti efikasnosti parabolično-konveksnog profila usekline,  $\eta$ , proračunate prema ovom modelu, u zavisnosti od  $zl$  - faktora, gde je  $z$  parametar delovanja usekline i  $l$  njena dubina, biće prikazane na zajedničkom dijagramu uporedno sa vrednostima efikasnosti drugih profila.

### 5.1.3. Parabolično-konkavni profil usekline

Profil je prikazan na slici 5.5., analogno rethodna dva profila, sa označenim veličinama koje sukorišćene za izvođenje matematičke zavisnosti.



Slika 5.5. Parabolično-konkavna useklina između dva zrna

Za parabolično-konkavni profil usekline, eksponent u opštoj jednačini za profil usekline (5.11) zadovoljava geometriju kada je  $n = 1/3$ . Tada funkcija parabolično-konkavnog profila usekline glasi:

$$f_2(y) = \omega_g / 4 (y/l)^{1/2} \quad (5.39)$$

i

$$\frac{df_2(y)}{dy} = \frac{\omega_g}{2\sqrt{ly}} \quad (5.40)$$

Kada se ova jednačina u jednačinu (5.10), dobijamo opštu diferencijalnu jednačinu za koncentracioni višak  $\vartheta(y) = C(y) - C_{A(s)}$ , za parabolično-konkavni profil usekline:

$$\sqrt{y} \frac{d^2\vartheta}{dy^2} + \frac{1}{2\sqrt{y}} \frac{d\vartheta}{dy} - z^2 \sqrt{l} \vartheta = 0 \quad (5.41)$$

Kada se uzme u obzir da je *parametar delovanja usekline*,  $z: z = (k''' / D_{eff} \omega_g)^{1/2}$ .

Poređenje sa opštom Beselovom jednačinom dovodi opšteg do rešenja za koncentracioni višak,

$$\vartheta(y) = y^{1/4} \left[ C_1 I_{1/3} \left( \frac{4}{3} z l^{1/4} y^{3/4} \right) + C_2 I_{-1/3} \left( \frac{4}{3} z l^{1/4} y^{3/4} \right) \right] \quad (5.42)$$

Partikularno rešenje ove diferencijalne jednačine za koncentracioni višak je:

$$\vartheta(y) = \vartheta_l \left( \frac{y}{l} \right)^{1/4} \frac{I_{-1/3} \left( \frac{4}{3} z l^{1/4} y^{3/4} \right)}{I_{-1/3} \left( \frac{4}{3} z l \right)} \quad (5.43)$$

Za izvođenje proizvoljnih konstanti u jednačini (5.43) potrebna je pažljiva analiza beskonačno razvijenog reda dve Beselove funkcije. Prvo se definiše transformisana promenljiva  $u$ :

$$u \equiv \frac{4}{3} z l^{1/4} y^{3/4}$$

I to tako da jednačina (5.43) može da se napiše u sledećem obliku:

$$\vartheta(u) = \Omega u^{1/3} \left[ C_1 I_{\frac{1}{3}}(u) + C_2 I_{-\frac{1}{3}}(u) \right] \quad (5.44)$$

Gde je:

$$\Omega \equiv \left( \frac{3}{2 z l^{1/4}} \right)^{1/3}$$

Pa, kada se uvedu granični uslovi (5.12a i 5.12b)

$$\vartheta \left( u = u_l = \frac{4}{3} z l \right) = \vartheta_l \quad (5.12a)$$

i

$$\left. \frac{d\vartheta}{du} \right|_{u=0} = 0 \quad (5.12b)$$

Korišćenje ovih graničnih uslova zahteva množenje svakog člana beskonačno razvijenog reda za  $I_{\frac{1}{3}}(u)$  i  $I_{-\frac{1}{3}}(u)$  faktorom  $u^{1/3}$ , pa diferenciranjem. U toku tog postupka, član koji sadrži

$$\frac{d}{du} [u^{1/3} I_{1/3}(u)]$$

postaje nevezan, pa to zahteva da bude  $C_1=0$ . Tada primena graničnog uslova (5.12a) dovodi do takve vrednosti  $C_2$  da partikularno rešenje jednačine (5.44) izraženo preko  $u$  bude:

$$\vartheta(u) = \frac{\Omega u^{1/3} \vartheta_l I_{-\frac{1}{3}}(u)}{\Omega}$$

A kada se izrazi preko  $y$ , partikularno rešenje diferencijalne jednačine je:

$$\vartheta(y) = \vartheta_l \left(\frac{y}{l}\right)^{1/4} \frac{I_{-1/3}\left(\frac{4}{3}zl^{1/4}y^{3/4}\right)}{I_{-1/3}\left(\frac{4}{3}zl\right)} \quad (5.45)$$

Količina mase koja se prenese kroz parbolično-konkavnu useklinu na granici zrna, dobijena je diferenciranjem jednačine za partikularno rešenje (5.45) diferencira i nalaženjem izvoda za  $y=l$ :

$$m_l = D_{eff} \frac{\omega_g}{2} L_g z \vartheta_l \frac{I_{2/3}\left(\frac{4}{3}zl\right)}{I_{-1/3}\left(\frac{4}{3}zl\right)} \quad (5.46)$$

Kada se ovaj izraz podeli izrazom za idealni prenos mase  $m_{ideal}=2k''' L_g \vartheta_l$ , dobija se izraz za efektivnost usekline:

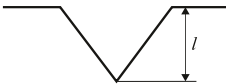


$$\eta = \frac{1}{zl} \cdot \frac{I_{2/3}\left(\frac{4}{3}zl\right)}{I_{-1/3}\left(\frac{4}{3}zl\right)} \quad (5.47)$$



Opšta diferencijalna jednačina i njeno partikularno rešenje za parabolično-konkavni profil usekline dati su sumarno u tabeli 5.1.

Vrednosti efikasnosti parabolično-konkavnog profila usekline,  $\eta$ , proračunate prema ovom modelu, u zavisnosti od *zl faktora*, gde je  $z$  parametar delovanja usekline i  $l$  njena dubina, prikazane su na zajedničkom dijagramu uporedno sa vrednostima efikasnosti drugih profila.

Tabela 5.1. Karakteristični poprečni preseči usekline na granicama zrna (GBG) i odgovarajuće diferencijalne jednačine

Profil usekline	Opšta diferencijalna jednačina	Partikularno rešenje diferencijalne jednačine
<p>Trouglasta</p> 	$y \frac{d^2\vartheta}{dy^2} + \frac{d\vartheta}{y} - z^2 l \vartheta = 0$	$\vartheta(y) = C_1 I_0(2z\sqrt{ly}) + C_2 K_0(2z\sqrt{ly})$
<p>Parabolično-konveksna</p> 	$y^2 \frac{d^2\vartheta}{dy^2} + 2y \frac{d\vartheta}{y} - z^2 l^2 \vartheta = 0$	$\vartheta(y) = \vartheta_l \left(\frac{y}{l}\right)^\alpha$
<p>Parabolično-konkavna</p> 	$\sqrt{y} \frac{d^2\vartheta}{dy^2} + \frac{1}{2\sqrt{y}} \frac{d\vartheta}{y} - z^2 \sqrt{l} \vartheta = 0$	$\vartheta(y) = \vartheta_l \left(\frac{y}{l}\right)^{1/4} \frac{I_{-1/3} \left(\frac{4}{3} z l^{1/4} y^{3/4}\right)}{I_{-1/3} \left(\frac{4}{3} z l\right)}$

Kada se uzme u razmatranje koncentracioni višak u bazi usekline gde je  $y=l$ , dobija se partikularno rešenje diferencijalnih jednačina. Za sva tri karakteristična oblika useklina na granicama zrna, prikazana su njihova partikularna rešenja u tabeli 1.

Količina prenete mase i efektivnost usekline određena kao odnos stvarnog i idealnog prenosa mase, za sva tri karakteristična profila, date su uporedno u tabeli 5.2.

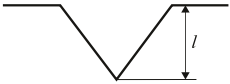


Vrednosti efektivnosti usekline u zavisnosti od  $z/l$ -faktora, koji obuhvata dimenzije usekline i prenos mase, biće razmotrene u okviru diskusije u sledećem poglavlju.

Brojne vrednosti za sve modifikovane Beselove funkcije za modelovane profile dobijaju se iz tablica ili računarskih kodova. Neelementarne (specijalne) funkcije, među kojima su i Beselove, nastale su kao rezultat rešavanja različitih matematičkih modela u fizici i tehničkim naukama, i to najčešće kao rešenja diferencijalnih jednačina. Njihove vrednosti se ne mogu dobiti analitički (pomoću elementarnih funkcija), nego odgovarajućim numeričkim postupcima. Po formi, mogu se podeliti u dve klase:

- Funkcije u formi određenih integrala,
- Funkcije u formi beskonačnih konvergentnih redova (Beselove)

Vrednosti specijalnih funkcija su date tabelarno u matematičkim priručnicima, a u softverskim proizvodima namenjenim za matematičke proračune (Mathcad, Maple, Mathematica, Matlab itd.) postoje odgovarajuće funkcije.

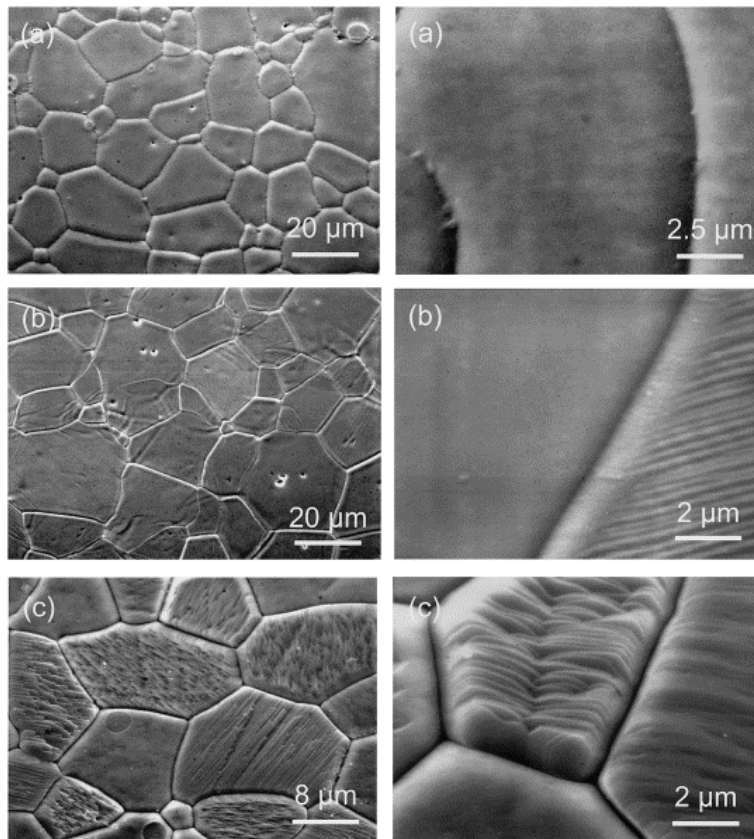
Tabela 5.2. Količina mase prenete kroz useklinu i efektivnost usekline za karakteristične profile useklina

Profil usekline	Količina mase koja se prenese	Efektivnost usekline
<p>Trouglasta</p> 	$m_l = \frac{2k''' L_g \vartheta_l I_1(2zl)}{z I_0(2zl)}$	$\eta = \frac{I_1(2zl)}{(zl) I_0(2zl)}$
<p>Parabolično-konveksna</p> 	$m_l = \frac{D_{eff} \omega_g L_g \vartheta_l}{l} \left[ -1 + \sqrt{1 + (2zl)^2} \right]$	$\eta = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + (2zl)^2}}$
<p>Parabolično-konakvna</p> 	$m_l = D_{eff} \frac{\omega_g}{2} L_g z \vartheta_l \frac{I_{2/3} \left( \frac{4}{3} zl \right)}{I_{-1/3} \left( \frac{4}{3} zl \right)}$	$\eta = \frac{1}{zl} \cdot \frac{I_{2/3} \left( \frac{4}{3} zl \right)}{I_{-1/3} \left( \frac{4}{3} zl \right)}$

#### 5.1.4. Rezultati i diskusija modelovanja kvašenja keramičke podloge tečnim metalom u mikro oblasti

Na slici 5.6. prikazane su fotografije dobijene SEM mikroskopijom u sistemu Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gde se vidi razvoj useklina po granicama zrna na keramičkoj podlozi ispod kapi tečnog metala.

Prenos mase kroz useklinu, kao i efektivnost usekline povezani su sa parametrom delovanja usekline, koji direktno zavisi od geometrije same usekline, na osnovu jednačine (5.15).



Slika 5.6. SEM-fotografije strukture substrata od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) nakon uklanjanja kapi Ni (topljeno 1 h na 1500°C K), (b) slobodna površina (žarena 5h na 1700°C u struji Ar) i (c) nakon uklanjanja kapi Al (topljeno 30 min na 1100°C). [11]

### ***Verifikacija modela***

Kada su  $k'''$  i  $D_{eff}$  konstantne, na efektivnost usekline teba da može da se utiče preko njene geometrije.

Ako se analizira GBG profil tečni metal/keramika u sistemu Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kao i rezultati dobijeni pomoću AFM i HRTEM [7], koristeći izvedeni model proračunom se dobija sledeće:

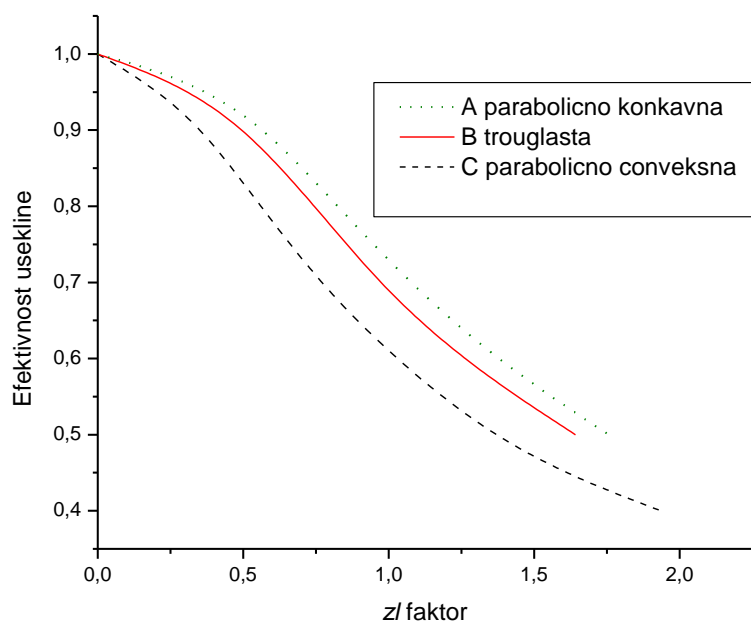
$$\omega_g D_{eff} = 4,4 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3/\text{s}, \text{ za } k''' \sim 10^{-5} \text{ m/s}$$

Pošto je izmerena dubina usekline  $l = 0,2 \text{ } \mu\text{m} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ , parametar delovanja usekline po jednačini (5.12), može da se izračuna, pa je dobijena vrednost:  $z/l \approx 1$

Prema AFM profilima koji su saopšteni u referentnoj literaturi [7], profil poprečnog preseka usekline može da varira, pa su zbog toga odabrana tri karakteristična profila poprečnih preseka, u skladu sa fenomenima iznetim u poglavlju 3.

Efektivnost usekline za sva tri karakteristična profila, proračunata prema datom modelu predstavljena je na slici 5.7.

Na osnovu parametra delovanja usekline,  $z$ , izračunava se  $z/l$ -faktor. Sa slike 5.7. može da se zaključi da je za sva tri karakteristična tipa useklina, maksimum razlike u efektivnosti usekline u okolini vrednosti 1 za  $z/l$ -faktor. Očigledno je da efektivnost usekline,  $\eta$ , veoma zavisi od njene geometrije. Izračunate vrednosti za sva tri karakteristična tipa usekline prikazana su u tabeli 5.3.



Slika 5.7. Efektivnost usekline ( $\eta$ ) u zavisnosti od  $z/l$ -faktora, za različite profile usekline

Efektivnost trouglaste usekline na granici zrna nalazi se aproksimativno između vrednosti za parabolično konkavnu i konveksnu useklinu. Količina prenete mase kroz parabolično-konkavnu useklinu je za oko 20% veća u odnosu na parabolično-konveksnu.

Tabela 5.3. Efektivnost usekline za različite profile useklina i  $z/l \approx 1$

Profil usekline	$\eta$
Trouglasti	0.69
Parabolično-konveksni	0.62
Parabolično-konkavni	0.74

Pošto parameter delovanja usekline  $z$ , direktno zavisi od njene geometrije, jednačina (5.15), može se primetiti da se sa smanjenjem širine usekline,  $z/l$ -faktor povećava, dostižući svoj maksimalni uticaj za  $z/l \approx 1$ . Kada  $z/l$ -faktor ima vrednost blisku nuli, razlika u efektivnosti usekline za različite geometrije poprečnog preseka, postaje

sve manje uočljiva, što znači da za veoma uske usekline, odnosno male dužine usekline  $l$ , površina postaje gotovo ravna, slično kao kod Tileovih modula ispod vrednosti 0,4 , jednačina (5.2).

Sa povećanjem vrednosti  $zl$ -faktora, razlika između useklina karakterističnih profila se povećava, a za  $zl > 0,2$ , što je uporedivo sa Tileovim modulom od  $M_T > 4$ .

Sa povećanjem vrednosti  $zl$  , razlika između karakterističnih profila usekilna se povećava, a za  $zl > 0,2$  očit je uticaj geometrije usekline. Na ovom nivou, on može da se uporedi sa vrednosti Tileovog modula  $M_T > 4$ .

Prelazni režim važi za vrednosti  $0 < zl < 0,2$ . Pojava tri režima na granici faza tečni metal/keramika kao posledica prisustva useklina predvidljiva je posledica činjenice da je  $zl$ -faktor direktno proporcionalan Tileovom modulu, jednačine (5.2) i (5.15).

Prenos mase kroz useklinu, kao i efektivnost usekline povezani su sa parametrom delovanja usekline, koji direktno zavisi od geometrije same usekline, na osnovu jednačine (5.15).

Kada su  $k'''$  i  $D_{eff}$  konstantne na efektivnost usekline može da se utiče preko njene geometrije.



## 5.2. Model kvašenja keramičke podloge tečnim metalom u nano oblasti

Za razliku od mikro oblasti, gde se fenomeni na graničnoj površini tečni metal/keramika najbolje opisuju reakcijama na trojnoj liniji, odnosno hemijskim reakcijama na graničnoj površini, preko makroskopski merenog dinamičkog ugla kvašenja, u nano-oblasti situacija je potpuno drugačija. Koncept ugla kvašenja na nano-nivou potpuno je drugačiji. Ispred razlivajućeg sloja tečnosti postoji prednjačeći film, koji ima debljinu od svega nekoliko molekulskih prečnika [19, 20]. Zbog toga u nano-oblasti ne postoji jasan kriterijum o kinetici kvašenja i kontroli reakcijom na graničnoj površini, kao što ne postoji ni jasan kriterijum za napredovanje trojne linije preko granice zrna, pošto u nano-oblasti ti kriterijumi po dimenzijama ne mogu da se primene.

Raspored atoma u tečnom metalu nije potpuno slučajan. Tokom topljenja, kristalne strukture bivaju razbijene, a prosečna gustina pakovanja atoma postaje manja nego u čvrstom stanju. Međuatomske sile pokušavaju da održe originalni poredak atoma, međutim one istovremeno bivaju narušene njihovim pokretima usled dejstva toplote. Zbog svega toga, rastop više liči na kristal, nego na stanje gasa, sa potpuno slučajnim rasporedom atoma.

Slika 5.8. pokazuje atome tečnog metala u kontaktu sa atomima keramičkog supstrata, sa prividnim uglom kvašenja  $\varphi$  i napredujućim uglom kvašenja između atoma tečnog metala i keramičkog supstrata –  $\alpha$ .

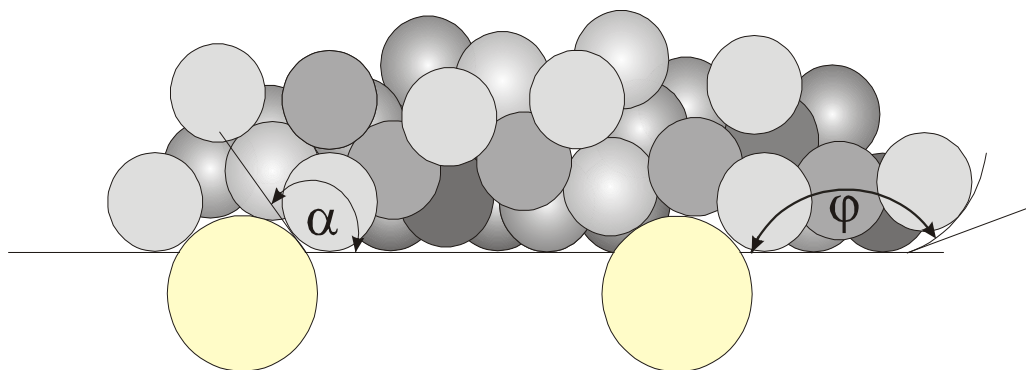


Fig. 5.8. Atomi tečnog metala u kontaktu sa atomima keramičkog supstrata [36]

### ***Polazni uslovi modela***

*In-situ* eksperimenti u nano oblasti doveli su u vezu visoki ugao istopljenog metala koji putuje preko bazalne SiC ravni, s visokom vrednosti energije granične površine između istopljenog metala (Ti) i keramike SiC [35]. Prema tome, analiza u nano oblasti takođe treba da počne od Jangove jednačine.

Znajući da je  $\cos\theta = (\gamma_{SA} - \gamma_{LS}) / \gamma_{LA}$  izraženo iz jednačine (2.1) i koristeći izraz za ukupnu energiju granične površine između istopljenog metala i keramike  $E_N$ , dobija se:

$$E_N = f_2\gamma_{LA} - f_1\gamma_{LA}\cos\theta = \gamma_{LA}(f_2 - f_1\cos\theta) \quad (5.48)$$

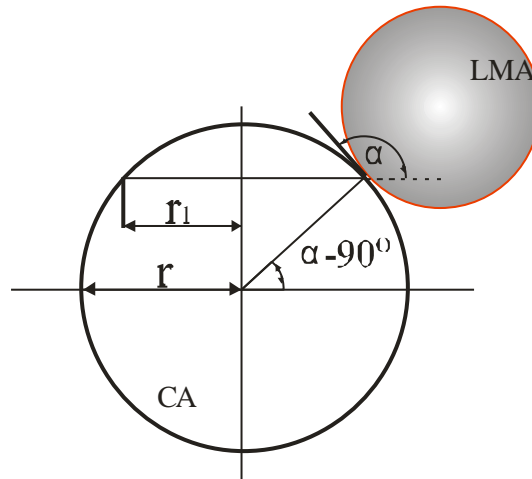
Kosinus prividnog ugla kvašenja,  $\theta_A$ , za geometrijski strukturisanu površinu može da se izrazi na sledeći način:

$$\cos\theta_A = -E_N / \gamma_{LA} = f_1\cos\alpha - f_2 \quad (5.49)$$

Na atomskom nivou, treba da se uvedu nove dimenzije za  $f_1$  i  $f_2$ . Površine  $f_1$  i  $f_2$  mogu da se izvedu iz vrednosti ugla  $\alpha$ , ugla kvašenja između atoma tečnog metala i keramike, kao što je označeno na slici 5.9.

Ako je recipročna vrednost gustine pakovanja atoma označena sa  $s$ , i izražena preko poluprečnika atoma u ravni duž koje se proces kvašenja odvija u monokristalu, onda je ukupna površina ravni,  $P$ :

$$P = s \cdot \pi r^2 \quad (5.50)$$



Slika 5.9. Uglovi koji opisuju poziciju atoma tečnog metala (LMA) u kontaktu sa keramičkim supstratom (CA)

$P_1$  je površina atoma keramike koja je u kontaktu sa atomima metala:

$$P_1 = 2\pi r^2 \cdot [1 - \sin(\alpha - 90^\circ)] \quad (5.51)$$

dok je  $P_2$  površina tečnog metala na graničnoj površini tečni metal-keramika, koji nisu u kontaktu sa atomima kristalne rešetke:

$$P_2 = P - \pi r_1^2 \quad (5.52)$$

Tačka dodira atoma tečnog metala koji su u dodiru sa atomima supstrata nalazi se na rastojanju  $r_1$ , kao što je prikazano na slici 5.9. Prema ovoj slici je:

$$r_1 = r \cdot \cos(\alpha - 90^\circ) \quad (5.53)$$

A odatle su  $f_1$  i  $f_2$ :

$$f_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{2 \cdot [1 - \sin(\alpha - 90^\circ)]}{s} \quad (5.54)$$

i

$$f_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{s - \cos^2(\alpha - 90^\circ)}{s} = 1 - \frac{1}{s} \cos^2(\alpha - 90^\circ) \quad (5.55)$$

Određivanje ovih faktora prikazano je u sledećem poglavlju.

### ***Granični uslovi modela***

Treba da se naglasi da je ova analiza ograničena na slučajeve kvašenja kada ne dolazi do reakcije na graničnoj površini. Ukoliko se formira novi proizvod reakcije na graničnoj površini, neizbežna je distorzija kristalne rešetke supstrata, tako da bi trebalo uraditi nove proračune sa promenjenim parametrima rešetke.

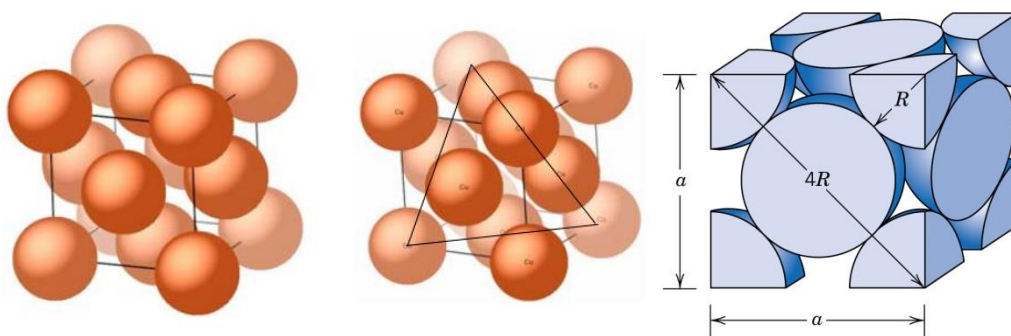
### 5.2.1. Određivanje parametara $f_1$ i $f_2$

Na osnovu jednačina (5.54) i (5.55) moguće je izračunati parametre  $f_1$  i  $f_2$ . Kako su oni rezultat odnosa površina u kontaktu, za svaku vrstu kristalne rešetke potrebno je prethodno da se izračuna recipročna vrednost gustine atoma kristalne rešetke,  $s$ , za određene ravni koje su u kontaktu sa tečnim metalom.

Da bi se došlo do recipročna vrednost gustine atoma, prethodno se odredi *gustina pakovanja atoma* (GPA). Ona može biti izražena preko zapremine ili preko površine.

$$GPA = \frac{\text{zapremina svih atoma u jediničnoj ćeliji (N atoma x V atoma)}}{\text{zapremina jedinične ćelije}}$$

Od preko 250 polimornih tipova kristalne strukture SiC, najčešće se sreće gusto složena heksagonalna, (GSH), a potom površinski centrirana kubna rešetka (Pov.C.K). Na slici 5.10. prikazana je Površinski centrirana kubna kristalna rešetka i njena kristalografska ravan (111), kao i jedinična ćelija potrebna za proračun GPA.



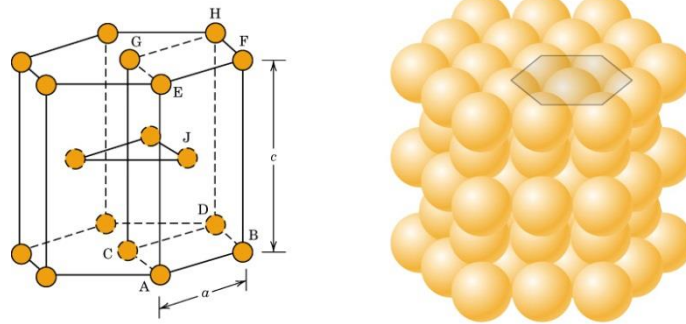
Slika 5.10. Površinski centrirana kubna kristalna rešetka, njena kristalografska ravan (111) i jedinična ćelija [95]

Primer proračuna za površinski centriranu kristalnu rešetku zasniva se na određivanju broja atoma u jediničnoj ćeliji, slika 5.10. Sa 6 atoma na svakoj stranici, koji u jediničnoj ćeliji učestvuju svojom polovinom i još 8 atoma na svakom uglu kocke

koja predstavlja jediničnu ćeliju, koji učestvuju svaki sa po 1/8 u zbiru:  $6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4$  atoma u jediničnoj ćeliji. Sa slike se takođe vidi da je linija gustog pakovanja dužine  $4R$ , gde je  $R$ -poluprečnik atoma, a da je  $4R = a\sqrt{2}$ . Zapremina jedinične ćelije je  $a^3$ .

$$GPA = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\sqrt{2} a}{4} \right)^3}{a^3} = 0,74$$

Ravan (0001) kod GSH i (111) kod površinski centrirane kubne imaju istu gustinu pakovanja od 0,74.

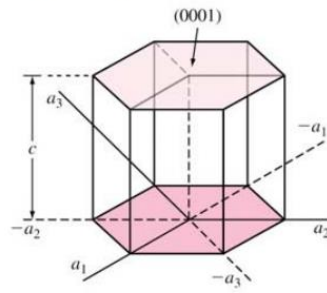


Slika 5.11. Gusto složena heksagonalna (GSH) kristalna rešetka [95]

Za GSH rešetku, sa koordinacionim brojem 12, gustina pakovanja je takođe 74% i to je najveća gustina koja može da se postigne. Odnos  $c/a=1,633$ . U literaturi su najčešće navođeni eksperimenti na bazalnim (0001) ravnima GSH kristalne strukture SiC, slika 5.12.

$$a_1 = \infty; a_2 = \infty; a_3 = \infty; c = 1$$

$$\Rightarrow (0\ 0\ 0\ 1)$$



(a)

slika 5.12. Bazalne ravni (0001) u SiC GSH kristalnoj rešeci [95]

Nekoliko autora [96] pronašlo je da se u sistemu Cu/SiC, tečni bakar razliva po heksagonalnoj strukturi  $\beta$ -SiC, prateći njen heksagonalni oblik. Kako SiC ima preko 250 kristalnih oblika, neizbežno je da se razvije takav model koji će u obzir uzimati kristalnu strukturu rešetke i orijentaciju kristalografskih ravni [97, 98]. Međutim, 95% svih publikovanih istraživanja rađeno je na 3C-SiC koji ima kubnu kristalnu rešetku, 4H-SiC i 6H-SiC koji imaju heksagonalnu kristalnu rešetku. Njihovi parametri, bitni za proračun u modelu, dati su u tabeli 5.4.

Pomoću izračunatih recipročna vrednost gustine atoma kristalne rešetke,  $s$  i određenih  $f_1$  i  $f_2$ , moguće je izračunati ugao kvašenja na tačno određenoj kristalnoj ravni keramike, za različite slučajeve karakterističnih napredujućih uglova kvašenja.

Tabela 5.4. Parametri kristalne rešetke karakterističnih SiC struktura[\*]

Vrsta kristalne rešetke SiC	Parametri rešetke, Å	Temperatura, K
3C- SiC	a= 4,3596	297 <sup>(1)</sup>
4H-SiC	a= 3,0730 b=10,053	300 <sup>(2)</sup>
6H-SiC	a=3,0730 b= 15,118	297 <sup>(1)</sup>

\* [http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/thermal.html#Lattice properties](http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/thermal.html#Lattice%20properties)

<sup>(1)</sup> [Taylor & Jones \(1960\)](http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/reference.html) <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/reference.html>

<sup>(2)</sup> [Goldberg et al.\(2001\)](http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/reference.html) <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/reference.html>



### 5.2.2. Rezultati i diskusija modelovanja kvašenja keramičke podloge tečnim metalom u nano oblasti

Znajući vrednosti faktora  $f_1$  i  $f_2$  u njihovom značenju u nano-oblasti, prividni ugao kvašenja na nano-strukturisanoj površini može da se izračuna prema jednačini (5.49), za uglove kvašenja koji su iznad  $90^\circ$  (slučaj kada nema kvašenja). Za slučaj kada ima kvašenja, uglovi su manji od  $90^\circ$ , ova jednačina se modifikuje korišćenjem suplementnih uglova prividnom uglu kvašenja, zbog drugačijeg položaja atoma supstrata (CA) i atoma tečnog metala (LMA), pa prema tome i zbog različite geometrije. Na taj način, jednačina (5.49) u saglasnosti sa slikama 5.8. i 5.9. postaje (5.56):

$$\cos\varphi = f_1\cos(180-\alpha) - f_2 \quad (5.56)$$

Rezultati proračuna ugla kvašenja na osnovu ovog matematičkog modela, u zavisnosti od karakteristika kristalne rešetke i rastojanja između atoma i molekula tečne i čvrste faze, prikazani su u tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Izračunate vrednosti prividnog ugla kvašenja,  $\varphi$ , u zavisnosti od napredujućeg ugla kvašenja,  $\alpha$

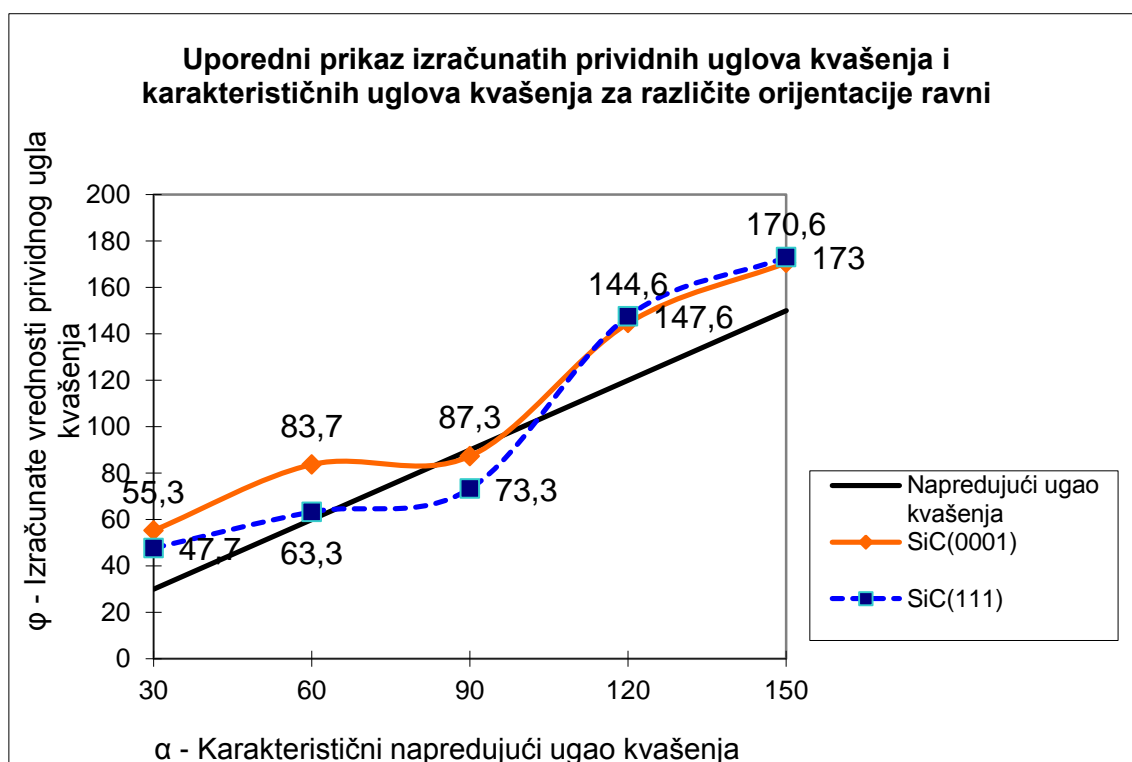
Kristalografske ravni	Prividni ugao kvašenja, $\varphi$ [ $^\circ$ ] za karakteristične uglove $\alpha$		
	$\alpha=90[^\circ]$	$\alpha=120[^\circ]$	$\alpha=150[^\circ]$
{0001}	-	140.6	169.5
{10 $\bar{1}$ 0}	63.3	147.6	172.2
{112}	129.8	155.4	173.7
{123}	95.04	157.5	173.8

Ovde su dobijene vrednosti prividnog ugla kvašenja,  $\varphi$ , u zavisnosti od napredujućeg ugla kvašenja,  $\alpha$  po primenjenom modelu u nano-oblasti. Pokazano je da kvašenje

zavisi od strukture kristalne rešetke, ali i od orijentacije ravni duž koje se odvija proces kvašenja. Na osnovu ovoga može da se zaključi da promenom hemijskog sastava može da se utiče na ugao kvašenja.

### Verifikacija modela

Kada je u pitanju SiC, koji je zbog svojih poluprovodničkih svojstava ponovo postao tema istraživanja, većina istraživača radila je eksperimente na kristalografskim ravnima  $\alpha$ -SiC(0001) i  $\beta$ -SiC(111). U modelu su odabrani su karakteristični uglovi kvašenja od 30, 60, 90, 120, 150° i proračunati su prema formulama iz modela unetim u MS Excell. Dobijeni rezultati sumirani su na slici 5.13.



Slika 5.13. Poređenje između izračunatih vrednosti prividnog ugla kvašenja,  $\phi$ , i karakterističnih napredujućih uglova kvašenja -  $\alpha$  za ravni različite orijentacije

Uticaoj orijentacije ravni kvašenja supstrata na izračunate vrednosti prividnog ugla kvašenja uočljiva je na slici 5.13. Odstupanje od prave linije, uzimajući u obzir karakteristične napredujuće uglove kvašenja, veće je između dve različite ravni silicijumkarbida za slučaj kvašenja, u poređenju sa situacijom kada nema kvašenja, gde se linije gotovo preklapaju (oblast gde je  $\alpha > 90^\circ$ ). Karakteristično je da je minimum odstupanja između karakterističnih napredujućih uglova kvašenja -  $\alpha$  i izračunatih vrednosti prividnog ugla kvašenja,  $\varphi$ , upravo oko vrednosti  $90^\circ$ , tj. u oblasti gde je prelaz kvašljivost-nekvašljivost. Osim toga, trend je veoma sličan, ali delimično translatorno pomeren za obe kristalografske ravni  $\alpha$ -SiC(0001) i  $\beta$ -SiC(111). Ova sličnost je posledica sličnosti konfiguracija ove dve kristalne ravni, koja je izneta u poglavlju 5.2.1.

## 6. Kvašenje biokompatibilne keramike

Fenomeni kvašenja su složeni i nepotpuno razjašnjeni u sistemima tečni metal-keramika, a na osnovu najnovijih literturnih izvora, ideja je da treba da se objedine analize procesa u raznim sistemima, obuhvatajući povišene, ali i niske temperature. Kvašenje biokompatibilne keramike, (HAp), telesnim tečnostima ananlogno je po o vrednostima viskoziteta i po tome što su u pitanju nenjutnovske tečnosti, sa kvašenjem u sistemima tečni metal-keramika. Uočene su istovetne razlike u mehanizmima kvašenja u mikro i nano oblasti, kao što je to u sistemima tečni metal-keramika.

### 6.1. Deponovanje hidroksiapatita na metalnu podlogu i dobijanje nano-strukturne prevlake

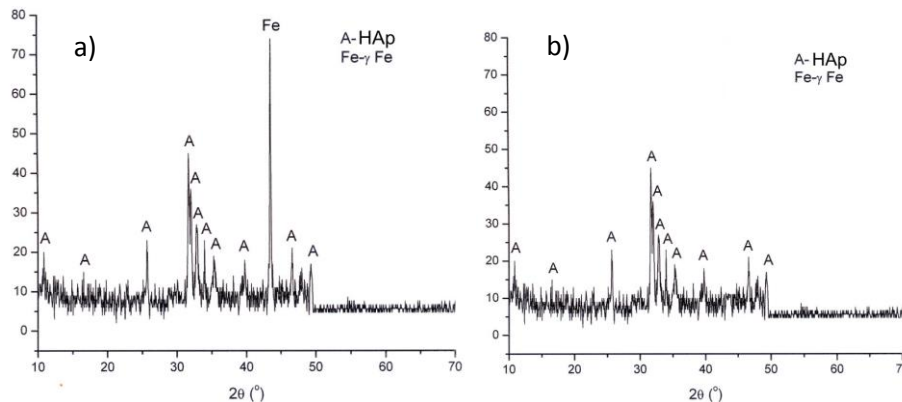
Razvojem i modifikacijom tehnologija proizvodnje biomaterijala, proširile su se mogućnosti u oblasti biokompatibilnih prevlaka [43]. Razumevanje i kontrola kvašenja površine HAp prevlake veoma je važna, pošto je kvašljivost jedna od fundamentalnih osobina površine implantata je utiče na ateziju ćelija [42].

Postupak elektroforetskog deponovanja hidroksiapatitnog praha ima niz prednosti u odnosu na druge postupke, koje ga čine vrlo primenljivim: postoji veliki stepen iskorišćenja sirovine, mogućnost prevlačenja predmeta komplikovanih oblika, pri čemu se dobija ujednačena debljina prevlake, kao i mogućnost automatizovanja postupka [99, 100]. Kao jedna od veoma značajnih prednosti izdvaja se i mogućnost dobijanja visokočistih prevlaka. Osim toga, variranjem parametara procesa, vremena i napona deponovanja, moguće je dobiti podlogu koja morfologijom svoje površine omogućava dobro kvašenje telesnim tečnostima, što je jedan od bitnih preduslova za osteointegraciju (srastanje implantata).

Kod elektroforetski (EPD) nanetih prevlaka jedan od glavnih zahteva u pogledu kvaliteta prevlake je da se kod sinterovane prevlake zadrži stehiometrijski odnos Ca i P, što garantuje bioharmoničnost prevlake i odsustvo rastvaranja prevlake u telesnim tečnostima. Preduslov za ovo je da HAp prah koji se nanosi ima takođe takav odnos Ca i P, kao i odgovarajuću termostabilnost, kako ne bi došlo do razlaganja na visokim temperaturama koje su neophodne za sinterovanje prevlake. Ovo je postignuto

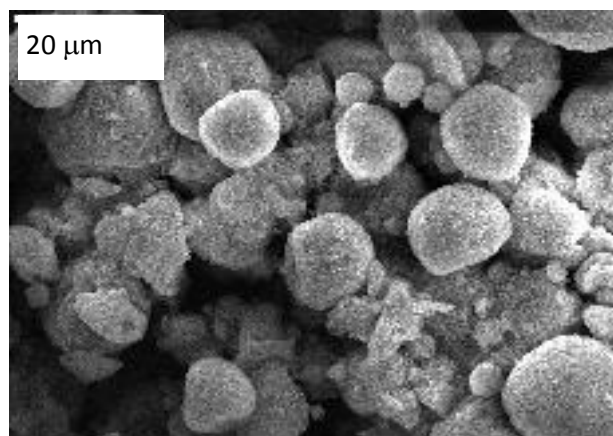
korišćenjem HAp praha dobijenog modifikovanim postupkom taloženja, koji je poboljšán primenom tzv. suve sprej (spray-dry) metode, poglavlje 4.2.3. [85, 86]. HAp prah je deponovan pri konstantnom naponu od 60 V, i vremenu od 30 s i 60 s. Kako bi nastala kompaktna prevlaka hidroksiapatitne keramike na metalu, sve se podvrgava sinterovanju. Prevlake dobijene pri kraćem vremenu deponovaja (30 s) pokazale su se kao homogenije i kompaktnije.

Sinterovanje u struji argona rađeno je u prethodno degaziranoj komori peći u toku 1 sata, a onda zagrejanog zajedno sa uzorkom na 1000 °C u struji argona, sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min. Uzorci su držani u peći 1 sat, a potom hlađeni sa peći. Sinterovanje u vakuumu rađeno je na 1040 °C i pri vakuumu od  $10^{-4}$  mbar. Njihovi rendgenogrami prikazani su na slici 6.1, iz kojih se vidi da je sinterovanjem u struji Ar dobijena kompaktna i homogena prevlaka, dok je sinterovanjem u vakuumu došlo do stvaranja pukotina i na rendgenogramu se očitava i materijal metalne podloge (Fe). Postoji stabilnost prevlake jer nema produkata termalnog razlaganja.

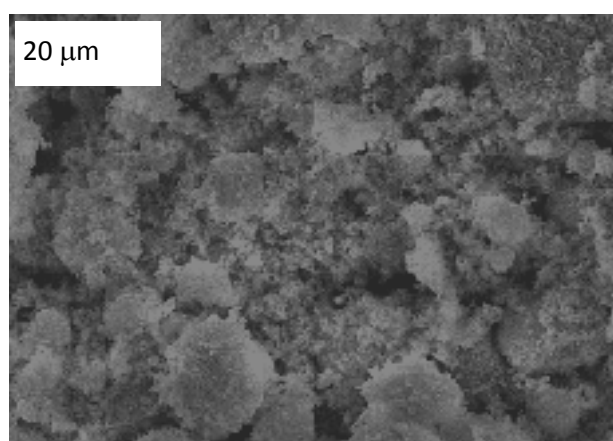


Slika 6.1. Rendgenogram uzorka sinterovanog u vakuumu (a) i  
rendgenogram uzorka sinterovanog u struju Ar (b)

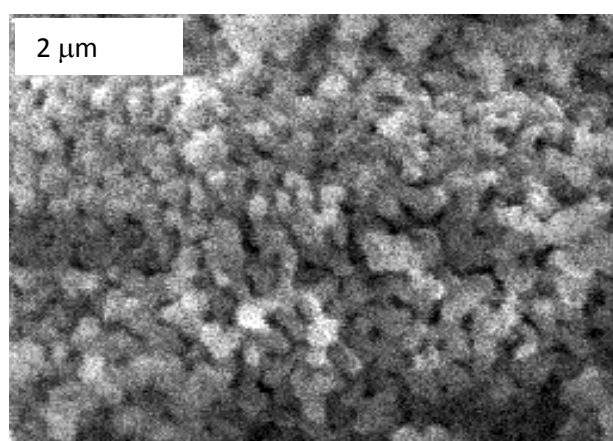
Na fotografijama morfologije površine dobijenih pomoću SEM, vidi se da je dobijena nano-strukturna kompaktna prevlaka od sintetičke keramike na metalnoj podlozi. Struktura prevlake, pored povoljnog hemijskog sastava, omogućava dobro kvašenje telesnim tečnostima i dobro prorastanje sa kostima.



Slika 6.2. Morfologija površine prevlake, vreme deponovanja Hap 30s, sinterovana u vakuumu



Slika 6.3. Morfologija površine prevlake, vreme deponovanja Hap 30s, sinterovana u Ar



Slika 6.4. Morfologija površine prevlake, vreme deponovanja Hap 30s, sinterovana u Ar – pri velikom povećanju vide se sinterovane nano čestice primarnog HAp praha.

## 6.2. Kvašljivost HAp prevlake na implantatu

Naročito je važno da se dobije prevlaka čija je površina kombinacija mikro- i nano-strukture jer struktura površine implantata, zajedno sa hemijskim sastavom, igra ključnu ulogu u postizanju željene biokompatibilnosti i bioaktivnosti ćelija [101]. Kvašljivost biomaterijala, naročito nanostrukturnih veoma je važna zbog uticaja na inetrakciju implantata sa biološkim materijalom, kao što su proteini, ćelije, ali i bakterije. [ 42. 85]

U toku istraživanja kvašljivosti osnovnog materijala implantata (Ti), zatim Ti prevučenog hidroksiapatitom i selenijumskom prevlakom, korišćena je metodologija kao kod ispitivanja kvašljivosti u sistemima tečni metal-čvrsta keramika.

Kod implantata sa Se-prevlakom, kada je u pitanju mikro-oblast, kvašljivost se jasno povećava sa povećanjem hrapavosti površine, kao što je i očekivano, a istovremeno doprinosi i osteointegraciji. Kada je u pitanju nano-oblast, i ovde su registrovani drugačiji mehanizmi koji potiču od razlike u dimenzijama nano-strukturne hrapavosti i dimenzija kapi koja kvasi podlogu, tako da je registrovana delimična kvašljivost. Osim toga, vazduh zarobljen u džepovima na površini koja treba da bude kvašena utiče tako da se javljaju oblasti delimične kvašljivosti, analogno kvašenju neravnih površina [42, 85, 102-107] Ovde su rezultati pokazali da je kvašljivost veća, ugao kvašenja manji, kada je u pitanju supstrat od Ti , za razliku od onog sa nanetom nano-prevlakom selena. Istraživači su očekivali da se samo zbog povećanja hrapavosti površine zanemari uticaj hemijskog sastava metala i keramike. I u ovim sistemima uočene su razlike u mehanizmima kvašenja u mikro i nano oblasti, a predloženi su matematički modeli koji kombinuju pristup suprotnih uticaja na ukupni mehanizam

Kod istraživanja sa nanostrukturnom HAp prevlakom, takođe se javlja delimična kvašljivost usled vazduha zarobljenog u nano-džepovima na površini prevlake, dok je kod implantata od Ti registrovana hrapavost površine u mikro-oblasti koja utiče na veliko povećanje kvašljivosti na takvoj površini.

## 7. Zaključna razmatranja

U oblasti izučavanja međufaznih fenomena na graničnoj površini tečni metal - keramika postoji razlika između napretka u praktičnoj primeni i teorijskih objašnjenja, koja bi poslužila za definisanje i predviđanje karakteristika spojeva metal-keramika u toku procesa proizvodnje.

U okviru ove doktorske teze, naučni doprinos se ogleda u tome što je:

- Razvijen matematički *Model kvašenja keramike tečnim metalom u mikro oblasti*, baziran na originalnoj teoriji analize uticaja geometrije useklina na prenos mase.
- Pokazano je kako na prenos mase, a time i na proces na površini tečni metal-keramika može da se utiče preko geometrije useklina na granicama zrna.
- Razvijen je originalni matematički *Model kvašenja keramičke podloge tečnim metalom u nano oblasti* gde je dat pristup izračunavanju ugla kvašenja u nano-oblasti na osnovu podataka dobijenih merenjem napredujućeg ugla kvašenja.
- Pokazano na koji način promenom hemijskog sastava može da se utiče na ugao kvašenja u zavisnosti od strukture kristalne rešetke, ali i od orijentacije ravni duž koje se odvija proces kvašenja.
- Dat je kompletan matematički princip za razvoj softvera modelovanjem fenomena u sistemima tečni metal-keramika, koji bi mogao da se primeni u praksi.
- Pokazano je da postoji analogija u fenomenima i mehanizmima kvašenja kod visokotemperaturnih procesa u višefaznim sistemima tečni metal-keramika sa onima koji se odvijaju na niskim temperaturama gde je keramika čvrsta faza, naročito u pogledu razlike mehanizama u mikro i nano oblasti.

U disetraciji je prikazan originalni koncept i na osnovu njega je izvedena numerička procedura koja omogućuje praćenje fenomena na granici faza tečni metal-keramika. Dat je potpuno nov matematički pristup, na osnovu teorije fenomena u ispitivanim sistemima i publikovanih rezultata merenja, i to za dva nivoa analize - u mikro oblasti i u nano oblasti. Za osnovu teorijskog modela u mikro oblasti, primenjene su analogije



između prenosa mase i toplote, sa stanovišta fenomena prenosa. Matematička analiza bazirana je na analizi rebrastih površina i dobijeni su adekvatni odgovori na koji način može da se utiče na prenos mase, a time i na proces na površini tečni metal-keramika. Teorijski model u nano oblasti dao je odgovor na različite vrednosti u praksi izmerenih uglova kvašenja, kao i mogućnost da se utiče na mehanizam kvašenja u zavisnosti od vrste kristalne rešetke, odnosno orijentacije kristalne ravni koja je kvašena.

Pokazano je da fenomeni kvašenja na graničnoj površini tečni metal-keramika zavise od geometrije useklina na granici zrna keramike (GBG). Usekline su, prema izmerenim i objavljenim snimanjima pomoću AFM, klasifikovane kao trouglaste, parabolično-konveksne i parabolično-konkavne. Na osnovu izloženog modela, one su potpuno definisane, od opšte diferencijalne jednačine, preko jednačine za prenos mase  $m_t$ , do efektivnosti,  $\eta$ , za svaki tip usekline.

Proračuni po datom modelu pokazuju evidentne razlike između tri karakteristična profila usekline. Najvišu vrednost efektivnosti ima parabolično-konkavni profil i njegov maksimalni uticaj je za vrednost parametra  $zl \approx 1$ .

Efektivnost parabolično-konkavne usekline je oko 20% viša nego parabolično-konveksne, a oko 10% viša nego efektivnost trouglaste usekline. Količina mase koja se prenese kroz parabolično-konkavne usekline je, prema jednačinama iz modela, proporcionala efektivnosti usekline.

Geometrija useklina na granicama zrna utiče na reakcije na graničnoj površini tečni metal-keramika u tolikom obimu da ne sme biti zanemarena u proračunima i u praksi. Osim tri odabrane karakteristične geometrije profila, mogu se odgovarajućim matematičkim izvođenjima, opisati i druge varijacije profila, uzimajući u obzir prethodno saopštene rezultate eksperimenata.

Fenomeni kvašenja na graničnoj površini tečni metal/keramika u nano oblasti zavise od vrste kristalne rešetke i orijentacije ravni prema predloženom modelu koji je testiran izmerenim prividnim uglovima kvašenja. Pokazano je da kvašenje zavisi od strukture kristalne rešetke, ali i od orijentacije ravni duž koje se odvija proces kvašenja. Na osnovu ovoga može da se zaključi da promenom hemijskog sastava može da se utiče na ugao kvašenja. Ovaj aspekt treba da doprinese boljem razumevanju kompleksnog

fenomena kvašenja na graničnoj površini i da omogući da se predvide variranja u nano oblasti.

Međutim, postoji i dalje potreba za istraživanjima i modelovanju kvašenja na graničnoj površini tečni metal/keramika, pošto se sasvim drugi mehanizmi dešavaju u nano oblasti u poređenju sa već ustanovljenim teorijama koje se zasnivaju na merenju makroskopskog ugla kvašenja.

Kvašenje i razlivanje na visokim temperaturama je skup složenih fenomena, a detaljna analiza ovih fenomena ne samo da treba da pomogne da se razvijaju novi tehnološki postupci, već da pruži jasniji uvid u fundamentalne fizičke procese do kojih dolazi između različitih materijala kao što su tečni metal i čvrsta keramika. Izazov je i dalje da se povežu procesi na nano- ili na atomskom nivou sa procesima koji se dešavaju na mikro ili makro nivou jer procesi na nano-nivou utiču na makroskopski izmeren ugao kvašenja, kako je to pokazao model, ali fenomeni koji se dešavaju u ovim različitim oblastima, međusobno su različiti.

Takođe nepohodno je da se uspostavi veza sa razvijenim teorijama kod niskotemperaturnim sistemima, obzirom na uočene sličnosti, odnosno na postojanje analognih razlika u mehanizmima na mikro- i na nano-nivou. Objedinjena analiza različitih pristupa, reda veličina i temperaturnih režima može da doprinese daljim fundamentalnim saznanjima.

Obe ovde prikazane originalne numeričke procedure vrlo su primenljive, testirane su na podacima dobijenim eksperimentalnim merenjima. Dobijeni rezultati omogućavaju dalje usavršavanje modelovanja procesa na granici faza tečni metal-keramika, primenu u praksi i budućim ispitivanjima.

Na osnovu rezultata prikazanih u okviru ove doktorske disertacije ostvaren je doprinos modelovanju fenomena na graničnoj površini tečni metal – keramika. Složenost ovih procesa zahteva razvoj novih teorijskih koncepata koji mogu da objasne fenomene koji vladaju u oblasti kontakta tri faze, sve do mikro- i nano-nivoa, ali i da omoguće predviđanje toka procesa kako bi bilo moguće automatizovati dalji razvoj i kontrolu procesa. Dat je potpuno nov pristup analizi fenomena na graničnoj površini tečni metal – keramika. Prvi put su prikazani novi teorijski koncepti koji mogu da

objasne fenomene koji vladaju u mikro- i nano-oblasti, što je vrlo bitno jer je u modernoj nauci sve prisutniji takozvani multiskejlning pristup.

Eksperimentalni podaci, iako vremenom sve pouzdaniji usled razvoja mernih uređaja i eksperimentalnih tehnika, ne mogu da se dobiju sasvim tačno usled kompleksnosti fenomena i tehničkih ograničenja i zato je poželjno da postoji matematički model koji može da približnije da odgovore o mehanizmima u oblasti granične površine tečni metal – keramika.

Uređaji za eksperimentalna merenja *in-situ* još uvek imaju brojna ograničenja ali originalni razvijeni matematički modeli mogu da daju podatke o uglu kvašenja u sistemima tečni metal – keramika. Modeli o okviru ove disertacije su predstavljeni kroz kompletan matematički princip, pogodan za razvoj softvera, koji bi mogao da se primeni u praksi.

## 8. Literatura

1. M. W. Finnis, *The theory of metal–ceramic interfaces*, J. Phys: Cond. Mat. 8, (1996) p. 5811-5836
2. G. Elssner, G. Petzow, *Metal/ceramic joining*, ISIJ Int 30 (1990) p. 1011-1032.
3. Y. Nakao, K. Nishimoto and K. Saida, *Reaction Layer Formation in Nitride Ceramics ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  and AlN) to Metal Joints Bonded with Active Filler Metals*, ISIJ Int., 30 (1990) p.1142-1150
4. B. Drevet, K. Landry, P. Vikner, N. Eustathopoulos, *Influence of substrate orientation on wetting kinetics in reactive metal/ceramic systems*, Scripta Materialia 35 (1996) p.1265-1270.
5. P. Xiao, B. Derby, *Wetting of Titanium Carbide by Pure Liquid Cu, Ag and the Cr-containing Alloys*, Fourth Euro Ceramics, 9 (1995), p.127-134.
6. K.T. Raic, *Effect of interfacial phenomena on reaction layer growth in metal-ceramic joints bonded with active filler metal: A conceptual approach*, in: Coatings and Joinings, B.S. Tranchini & A. Bellosi Ed. Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza, 1995.
7. E. Saiz, R.M. Cannon, A.P. Tomsia, *Energetics and atomic transport at liquid metal/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  interfaces*, Acta Materialia 47 (1999) 15, 4209-4220.
8. F. Spaepen, *Interfaces and stresses in thin films*, Acta Materialia 48 (2000) 31-42.
9. P. Wynblatt, *The effects of interfacial segregation on wetting in solid metal-on-metal and metal-on-ceramic systems*, Acta mater. 48 (2000) 4439-4447
10. C. Rado, B. Drevet, N. Eustathopoulos, *The role of compound formation in reactive wetting: the Cu/SiC system*, Acta mater. 48 (2000) 4483–4491.
11. E. Saiz, R.M. Cannon, A.P. Tomsia, *Reactive spreading: adsorption, ridging and compound formation*, Acta Materialia 48 (2000) 4449–4462.
12. C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, *Bonding and wetting in non-reactive metal:SiC systems: weak or strong interfaces?*, Material Science and Engineering A, 276 (2000) 195–202.
13. E. Saiz, A.P. Tomsia, R.M. Cannon, *Triple line ridging and attachment in high-temperature wetting*, Scripta Materialia 44 (2001) 159–164.

14. C. Iwamoto, S-I. Tanaka, *Atomic morphology and chemical reactions of the reactive wetting front*, Acta Materialia 50 (2002) 749–755.
15. G.W. Liu, M.L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone, *Survey on wetting of SiC by molten metals*, Ceram. Int. 36 (2010) p.1177-1188.
16. K.T. Raić, R. Rudolf, A. Todorović, D. Stamenković, I. Anžel, *Liquid Metal/Ceramic Interfaces in Dental Practice and Jewellery Manufacturing*, Materials and Technology 44, 2 (2010), p. 59–66.
17. H.W. Roberts, D.W. Berzins, K. Moore, D.G. Charlton, *Metal-Ceramic Alloys in Dentistry: A Review*, Journal of Prosthodontics 18 (2009) 188–194.
18. G. Bao, Y. Bazilevs, J-H. Chung, P. Decuzzi, H.D. Espinosa, M. Ferrari, H Gao, S.S. Hossain, T.J.R. Hughes, R.D. Kamm, W.Kam Liu, A.Marsden, B. Schrefler, *USNCTAM Perspectives on mechanics in medicine*, J. R. Soc. Interface 11 (2014) p.1-26 : 20140301. <http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2014.0301>.
19. S. Dietrich, M.N. Popescu, M. Rauscher, *Wetting on structured surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter. 17 (2005) S577–S593.
20. T. Hofmann, M. Tasinkevych, A. Checco, E. Dobisz, S. Dietrich, B. M. Ocko, *Wetting of nanopatterned grooved surfaces*, Phys. Rev. Lett., PRL 104, 106102 (2010) 1-4.
21. A. Bogicevic, D. R. Jennison, *Variations in the nature of metal adsorption on ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films*, Phys. Rev. Lett. 82 , (1999) p. 799
22. H.-N. Ho, S.-T. Wu, *The wettability of molten aluminum on sintered aluminum nitride substrate*, Materials Science and Engineering A248 (1998) 120–124
23. J.-G. Li, *Wetting of Ceramic Materials by Liquid Silicon, Aluminium and Metallic Melts Containing Titanium and Other Reactive Elements: A Review*, Ceramics International 20 (1994) p. 391-412
24. R. M. do Nascimento, A. E. Martinelli, A. J. A. Buschinelli, *Review Article: Recent advances in metal-ceramic brazing*, Cerâmica 49 (2003) p. 178-198.
25. B. Sarina, T. Kai, A. Kvithyld, T. Engh, M. Tangstad, *Wetting of pure aluminium on graphite, SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aluminium filtration*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22(2012) 1930-1938

26. M. Benhasine, E. Saiz, A.P. Tomsia, J.De Coninck, *Nonreactive wetting kinetics of binary alloys: A molecular dynamics study*, Acta Materialia 59 (2011), p. 1087-1094
27. Surface Phenomena in Metallurgical Processes, Proceedings of an Interinstitute Conference, ed. A.I. Belyaev, Authorized translation from the Russian, Consultants Bureau, New York (1965) p.228.
28. J.T.M. De Hosson, B.J. Kooi, *Metal/ceramic interfaces: a microscopic analysis*, Surf. Interface Anal. 31 (2001), p.637–658.
29. A. Ciftja, M. Tangstad, T.A. Engh, *Wettability of Silicon with Refractory Materials: A Review*, Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Natural Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, Trondheim, February (2008), p.1-37.
30. E. Saiz, R.M. Cannon and A.P. Tomsia, *Reactive Spreading in Ceramic/Metal Systems*, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 56, No. 1 (2001) p. 89-96.
31. K. T. Raic, Unsteady or starting phenomena at liquid metal/ceramic interfaces, Adv. Sci. Tech. 32 (2003), p.725–733.
32. Y. Liu, Y. Zhu, Y. Yang, X. Liu, Z. Huang, *Microstructure of reaction layer and its effect on the joining strength of SiC/SiC joints brazed using Ag–Cu–In–Ti alloy*, Journal of Advanced Ceramics, 3(1) (2014) p. 71–75.
33. D.J. Siegel, *First-principles study of metal–ceramic interfaces*, Ph.D. Thesis, Department of Physics, University of Illinois at Urbana-Champaign, (2001) p.1-108.
34. M. Mihailovic, S. Mesarovic, K. Raic, T. Volkov-Husovic, *Multiscale modelling of wetting during metal-ceramic joining*, Proceedings: 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society ECERS, ed. J.G.Heinrich and C. Aneziris, Goeller Verlag, Baden-Baden, (2007), June 17-21, 2007, Berlin, Germany, p. 101-105.
35. S-I Tanaka, C. Iwamoto, *Nanoscale dynamic wetting and spreading of molten Ti alloy on 6H–SiC*, Material Science and Engineering A, 495 (2008) 168–173.

36. M. Mihailović, T. Volkov-Husović, K. Raić, *Micro- and Nano- Scale Wetting of Reactive Metal at Metal/Ceramic Interface*, Advances in Science and Technology, Vol.45 (2006) p.1526-1531.
37. V. Bougiouri, R. Voytovych, O. Dezellus, N. Eustathopoulos, *Wetting and reactivity in Ni–Si/C system: experiments versus model predictions*, J Mater Sci (2007) 42:2016–2023
38. M. Mihailović, K. Raić, A. Patarić, T. Volkov-Husović, *Nano-Wetting Aspect at the Liquid Metal/ SiC Interface*, Materials and Technology, vol. 49, 3 (2015) p. 413-416.
39. E.B. Webb III , G.S. Grest, *Molecular dynamics simulations of reactive wetting*, Scripta Materialia 47 (2002) p. 393–398.
40. J.M. Choi, H.E. Kim, I.S. Lee, *Ion-beam Assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti-based metal substrate*, Biomaterials 21 (2000), 469-473.
41. N. Eliaz, T.M. Sridhar, U.K. Mudali, B. Raj, *Electrochemical and electrophoretic deposition of hydroxyapatite for orthopaedic applications*, Surf. Eng. 21, 3 (2005) 1-5.
42. P.A Tran, T. J. Webster *Understanding the wetting properties of nanostructured selenium coatings: the role of nanostructured surface roughness and air-pocket formation*, International Journal of Nanomedicine 8 (2013) p. 2001–2009.
43. S.N. Gorodzha, M.A. Surmeneva, O. Prymak, A. Wittmar, M. Ulbricht, M. Epple, A. Teresov, N. Koval, R.A. Surmenev, *Correlation between surface properties and wettability of multiscale structures biocompatible surfaces*, Materials Science and Engineering 98 (2015) p. 012026.
44. K. Landry, N. Eustathopoulos, *Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems: Linear spreading*, Acta Materialia 44, 10 (1996), p.p.3923-3932
45. O. Dezellus, N. Eustathopoulos, *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*, Journal of Materials Science, 2010, 45, 4256-4264.
46. N. Eustathopoulos, *Progress in understanding and modeling reactive wetting of metals on ceramics*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 9 (2005) 152–160.
47. E. Saiz, A.P. Tomsia, *Kinetics of high-temperature spreading*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 9 (2005) 167–173.

48. M. Tecilazić-Stevanović, Osnovi tehnologije keramike, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1990.
49. M. Smiljanić, V.Martinovski, *Lemljenje*, Ed. Društvo za unapređenje zavarivanja u Srbiji, Beograd, (2001) s. 113.
50. [http://www.csun.edu/~bavarian/Courses/MSE\\_227/Lectures\\_Exam1/Ch3](http://www.csun.edu/~bavarian/Courses/MSE_227/Lectures_Exam1/Ch3) (pristup sajtu 11.06.2014.)
51. W. Liu, *Transport phenomena associated with liquid metal flow over topographically modified surfaces*, Ph.D. Thesis, University of Kentucky (2012), Theses and Dissertations - Mechanical Engineering. Paper 16.  
[http://uknowledge.uky.edu/me\\_etds/16](http://uknowledge.uky.edu/me_etds/16)
52. K.L. Cho, *Development of Superhydrophobic Coatings*, Ph.D. Thesis, (2011), University of Melbourne.
53. K.T. Raic, An estimate of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> diffusion into Cu based filler metal, *Ceram. Int.* 26 (2000), p. 19-24.
54. I.A. Aksay, C.E. Hoge, J.A. Pask, *Wetting under chemical equilibrium and nonequilibrium conditions*. *J. Phys. Chem.*, 78 (1974), p.1178-1183.
55. J.V. Naidich, *The Wettability of Solids by Liquid Metals*, *Progr. Surface Membrane Sci.*, 14 (1981), p. 353–492.
56. S.-Y. Oh, J. Cornie, K.C. Russel, *Wetting of ceramic particulates with liquid aluminium alloys: Part II Study of Wettability*, *Metalurgical Transactions A* , 20A (1989), p.533-541.
57. S. Kalogeropoulou, L. Baud, N. Eustathopoulos, *Relationship between wettability and reactivity in Fe/SiC system*, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, 3, (1995), p.907–912
58. A.C: Ferro, B. Derby, *Wetting Behaviour in the Al-Si/SiC System: Interface Reactions and Solubility Effects*, *Acta Metall. Mater.* 43, 8 (1995), p.3061-3073
59. J. Chen, M. Gu, Reactive wetting of a metal/ceramic system, *J.Mater. Res.* 17, 4 (2002), p.911-917
60. H. Fujii, H. Nakae, K. Okada, *Interfacial reaction wetting in the boron nitride/molten aluminum system*, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993), p.2963-2971.
61. W. Mader, M. Rühle, *Electron microscopy studies of defects at diffusion-bonded Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces*, *Acta metall.*, 37 (1989), p. 853-866.



62. S.-Y. Oh , J. Cornie, K.C. Russel, *Wetting of ceramic particulates with liquid aluminium alloys: Part I. Study of wettability*, Metalurgical Transactions A , 20A (1989), p.527-532.
63. G. W. Liu, F. Valenza, M. L. Muolo, G. J. Qiao, A. Passerone, *Wetting and interfacial behavior of Ni–Si alloy on different substrates*, J Mater Sci, 44 (2009) p. 5990–5997.
64. B. Bhushan, Y.C. Jung, K.Koch, *Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion*, Phil. Trans. R. Soc. A, 367 (2009), p. 1631–1672.
65. A.H.F. Wu, K.Nakanishi, L.L Cho, R. Lamb, *Diatom attachment inhibition: Limiting surface accessibility through air entrapment*, Bioinertphases 8:5 (2013), p.1-10.
66. O.K. Baskurt, H.J. Meiselman, *Blood Rheology and Hemodynamics*, Seminars in thrombosis and hemostasis, 29, 5 (2003), p.435-450.
67. A.H.F. Wu, K.L. Cho, I. I. Liaw, G.Moran, N. Kirbyc, R.t N. Lamb, *Hierarchical surfaces: an in situ investigation into nano and micro scale wettability*, Faraday Discuss., 146 (2010), p. 223–232.
68. S.Đ. Đorđević, V.J. Dražić, *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, (1987) p. 31-460.
69. E. Saiz, A.P Tomsia, R.M. Cannon, *Wetting and work of adhesion in oxide/metal systems. In Ceramic Microstructures: Control at the Atomic Level*, eds. A. P. Tomsia, A. M. Glaeser, Plenum Press, New York,1998, pp. 65-82.
70. O. Kozlova, R. Voytovych, N. Eustathopoulos, *Initial stages of wetting of alumina by reactive CuAgTi alloys*, Scripta Materialia 65 (2011), p. 13–16.
71. E. Saiz, A.P Tomsia, R.M- Cannon, *Ridging Effects on Wetting and Spreading of Liquids on Solids*, Acta Materialia, 46, 7 (1998), p. 2349-2562.
72. P. Xiao, B. Derby, *Wetting of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by the Liquid Cr-containing Alloys*, Fourth Euro Ceramics, 9 (1995), p.135-142.
73. H.-N. Ho, S.-T. Wu, *The wettability of molten aluminum on sintered aluminum nitride substrate*, Materials Science and Engineering A248 (1998) 120–124.

74. M. Lundgren, N. L. Allan, T. Cosgrove, *Modeling of Wetting: A Study of Nanowetting at Rough and Heterogeneous Surfaces*, *Langmuir* 23 (2007) p. 1187-1194.
75. R. N. Wenzel, *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, *Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 8, (1936) p.988-994.
76. A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*, *Trans. Faraday. Soc.* 40 (1944), p. 546-551
77. M. Tasinkevych, S. Dietrich, *Complete wetting of pits and grooves*, *Eur Phys J*, E23 (2007), p. 117–128.
78. W.W. Mullins, P.G. Shwemon, *The kinetics of grain boundary grooving in copper*, *Acta Metallurgica* 7 (1959), p.163-170.
79. L. Klinger, E. Rabkin, *Effects of Surface Anisotropy on Grain Boundary Grooving*, *Interface science*, vol. 9, 1 (2001) p.55-63
80. M.E. Schrader, *Young-Dupre Revisited*, *Langmuir* 11 (1995) P. 3585-3589.
81. J Drelich, *Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique*, *Surface Innovations* (2013) p.1-7
82. N. Fukami, R. Wakamatsu, N. Shinoyaki, K. Wasai, *Wettability between Porous MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Substrates and Molten Iron*, *Materials Transactions*, 50, 11 (2009), p.2552-2556.
83. [http://dtfl.snu.ac.kr/research/simul/renew\\_simul4.png](http://dtfl.snu.ac.kr/research/simul/renew_simul4.png)
84. H. Kurzweg, R.B. Heimann, T. Troczynski, M.L. Wayman, *Development of plasma-sprayed bioceramic coatings with bond coats based on titania and zirconia*, *Biomaterials* 19 (1998), p. 1507-1511.
85. Dj. Veljović, I. Zalite, E. Palcevskis, I. Smiciklas, R. Petrović, Dj. Janačković, *Microwave sintering of fine grained HAP and HAP/TCP bioceramics*, *Ceram. Int.* 36 (2010) 595–603.
86. Dj. Veljović, B. Jokić, R. Petrović, E. Palcevskis, A. Dindune, I.N. Mihailescu, Dj. Janačković, *Processing of Dense Nanostructured HAP Ceramics by Sintering and Hot Pressing*, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1407–1413.
87. J.M. Choi, H.E. Kim, I.S. Lee, *Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti-based metal substrate*, *Biomaterials* 21, 5 (2000), 469-473

88. D. Stojanovic, B. Jokic, Dj. Veljovic, R. Petrovic, P.S. Uskokovic, Dj. Janackovic, *Bioactive Glass Apatite Coating for Titanium Implant Synthesized by Electrophoretic Deposition*, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 1595-1599
89. S. Kannan, A. Balamurugan, S. Rajeswari, *Hydroxyapatite coatings on sulfuric acid treated type 316L SS and its electrochemical behaviour in Ringer's solution*, Mat. Lett. 57 (2003) 2382–2389.
90. H.S. Kang, *Optimization of a Triangular Fin with Variable Fin Base Thickness*, World Academy of Science, Engineering and Technology 1 (2007), p.516-521.
91. Velizar D. Stanković, Fenomeni prenosa i operacije u metalurgiji, Tom 1 - Mehanika fluida i disperznih sistema, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, urednik Ljubica Ivanić (1998) s. 1-28.
92. Velizar D. Stanković, Fenomeni prenosa i operacije u metalurgiji, Tom 2 - Prenos toplote i mase, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, urednik Ljubica Ivanić (1998) s. 1-313.
93. A. D. Kraus, A. Aziz, J. Welty, *Convection with Simplified Constraints, in Extended Surface Heat Transfer*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ, USA 2000, pp. 1-57.
94. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, NY, 1999.
95. [http://www.physics.uwo.ca/~lgonchar/courses/p2800/Chapter3\\_Crystal\\_Handout\\_s.pdf](http://www.physics.uwo.ca/~lgonchar/courses/p2800/Chapter3_Crystal_Handout_s.pdf) (sajtu pristupano u decembru 2015.)
96. K. Nogi, Y. Hirata, T. Matsumoto. H. Fuji, *Reactive wetting in liquid Cu alloy – carbon and silicon carbide systems*, Journal of Physics: Conference Series 165 (2009) 012073
97. M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials*, Ed. John Wiley & Sons, (2001)
98. A. Gasse, G. Chaumat, C. Rado, N. Eustathopoulos, *Influence of atmosphere on the wettability of alpha-SiC by non-reactive Cu-Si alloys*, Journal of Materials Science Letters, 15, 18 (1996), p. 1630-1632.
99. C.Y. Tang, P.S. Uskokovic, C.P. Tsui, Dj. Veljovic, R. Petrovic, Dj. Janackovic, *Influence of microstructure and phase composition on the nanoindentation characterization of bioceramic materials based on hydroxyapatite*, Ceram. Int. 35 (2009), p. 2171–2178.

100. X. Meng, T.Y. Kwon, K.H. Kim, *Hydroxyapatite coating by electrophoretic deposition at dynamic voltage*, Dent. Mater. J. 27(5), (2008), p. 666-671.
101. J. Tan, W.M. Saltzman, *Biomaterials with hierarchically defined micro- and nanoscale structure*, Biomaterials , 25 (2004), p. 3593-3601.
102. J. Bico, C. Tordeux, D. Quere, *Rough wetting*, Europhysics Letters 55, 2, (2001), p.214-220.
103. J. Bico, U. Thiele, D. Quere, *Wetting of textured surfaces*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 206 (2002), p. 41–46.
104. T. Hayakawaa, M. Yoshinarib, H. Kibac, H. Yamamoto, K. Nemotoa, J.A. Jansen, *Trabecular bone response to surface roughened and calcium phosphate (Ca-P) coated titanium implants*, Biomaterials 23 (2002) 1025–1031.
105. A O Parry, C Rascon, N R Bernardino, J M Romero-Enrique, *The critical wetting saga: how to draw the correct conclusion*, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 494234 (5pp).
106. B. Bhushan, Y.C. Jung, K.Koch, *Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion*, Phil. Trans. R. Soc. A 367 (2009), p. 1631–1672.
107. S.C. D'Andrea, *Chemical and Biochemical Modification of Surfaces for Control of Wettability, Adsorption and Drug Delivery*, Ph.D. Thesis, (2005) Seton Hall University Dissertations and Theses (ETDs).  
<http://scholarship.shu.edu/dissertations/320>

## BIOGRAFIJA AUTORA

Marija D. Mihailović rođena je 18.07.1968. godine u Užicu, gde je završila osnovnu i srednju školu. Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu upisala je 1987. godine. U toku studija boravila je dva semestra na stručnoj praksi i radi izrade diplomskog rada na Tehničkom univerzitetu Klaustal (Chlausthal-Zellerfeld), Nemačka, u Institutu za opštu metalurgiju. Diplomirala je 1994. godine na Katedri za metalurgiju govžđa i čelika, sa prosečnom ocenom u toku studija 8,65 i ocenom na diplomskom radu 10.

Magistarske studije upisala je 1994. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, na Katedri za metalurgiju govžđa i čelika i završila sa srednjom ocenom 10,00. Magistarsku tezu pod nazivom "Primena grafičke metode za stereološku rekonstrukciju ukupnog sadržaja nemetalnih uključaka u čeliku" odbranila je aprila 2000. godine i na osnovu toga je stekla akademski naziv magistra tehničkih nauka.

Od oktobra 1994. je kao stipendista Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije bila angažovana u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, gde dobija stalno zaposlenje u julu 1996. godine.

**Istraživački rad:** Međufazni fenomeni na spoju metala i keramike, biokompatibilne prevlake na superlegurama za implantate, livenje Al-legura u prisustvu elektomagnetnog polja, prerada sekundarnih sirovina Cu-Ni.

### **Profesionalne aktivnosti:**

- Član je istraživačkog tima ITNMS-a na projektima u oblasti osnovnih istraživanja i tehnološkog razvoja koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, u periodu: 1994 (kao stipendista Ministarstva)-1996-2016.
- Mr Marija Mihailović je Lokalna kontakt osoba za ITNMS pri pan-evropskoj istraživačkoj inicijativi EURAXESS.
- Član Saveza inženjera metalurgije Srbije.

Govori engleski i nemački jezik.

Bibliografija koja se odnosi na doktorsku disertaciju

## **M22 Rad u istaknutom međunarodnom časopisu**

1. Marija Mihailović, Aleksandra Patarić, Karlo Raić, Zvonko Gulišija, *Wetting phenomena of grooves at liquid metal/ceramics interface*, Journal Metalurgija, vol 55, No 3 (2016) p. Potvrda, prihvaćen za štampu  
ISSN 0543-5846 , UDC-UDK 669.7.0:532.5:666.3/.7.04:621.49=111

## **M23 Rad u međunarodnom časopisu**

1. Marija Mihailović, Karlo Raić, Aleksandra Patarić, Tatjana Volkov-Husović, *Nano-Wetting Aspect at the Liquid Metal/ SiC Interface*, Materials and Technology, vol. 49, 3 (2015) p. 413-416  
ISSN 1580-2949, UDK 532.64:541.183, doi:10.17222/mit.2014.111
2. Marija D. Mihailović, Aleksandra S. Patarić, Zvonko P. Gulišija, Zoran V. Janjušević, Miroslav D. Sokić, *Mogućnosti primene atmosferskog plazma-sprej postupka za dobijanje prevlaka hidroksiapatita na uzorcima od nerđajućeg čelika*, Hem Ind vol.67, no.5 (2013) p.753-757  
DOI:10.2298/HEMIND120910001M. ISSN 0367-598X
3. Marija Mihailović, Aleksandra Patarić, Zvonko Gulišija, Djordje Veljović, Djordje Janačković, *Electrophoretically deposited nanosized hydroxyapatite coatings on 316LVM stainless steel for orthopaedic implants*, Chemical Industry and Cematic Engineering Quarterly / CI&CEQ, 17 (1) 45-52 (2011) UDC 543.545:66:669

## **M33 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini**

1. Marija Mihailović, Tatjana Volkov-Husović, Karlo Raić, *Micro- and Nano-Scale Wetting of Reactive Metal at Metal/Ceramic Interface*, Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Ceramics Congress CIMTEC 2006, Acireale, Sicily, Italy, June 4-9, (2006), H-1, L10
2. M. Mihailovic, S. Mesarovic, K. Raic, T. Volkov-Husovic, *Multiscale modelling of wetting during metal-ceramic joining*, Proceedings: 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society ECERS, ed. J.G.Heinrich and C. Aneziris, Goeller Verlag, Baden-Baden, (2007), June 17-21, 2007, Berlin, Germany, p. 101-105 ISBN: 3-87264-022-4
3. Marija Mihailović, Sinisa Dj.Mesarovic, Karlo T.Raić, Tatjana Volkov-Husović, *Modeling of Wetting Phenomena at Grain Boundary Grooves of Metal/Ceramic Joints*, 3rd Int. Conf. Deformation Processing and Structure of Materilas, 20-22nd September, Belgrade 2007, p.39-46
4. Marija Mihailović, Aleksandra Patarić, Zvonko Gulišija, Zoran Janjušević, Miroslav Sokić, *Nanostructured Hydroxyapatite Coatings on Stainless Steel for Orthopaedic Implants*, XVIII YUCOR, Tara -8. April 2011 Proceedings Exchanging Experiences in the fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection, Ed. Miomir Pavlović, Časlav Lačnjevac, (2011) p.423-429, ISBN 978-86-82343-14-1

5. Marija Mihailović, Aleksandra Patarić, Tatjana Volkov-Husović, Karlo T. Raić, *An atomic-scale wetting model of the liquid metal/ceramic interface*, Proceedings of the First Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe (MME SEE), Ed. E. Romhanji, M.Jovanović, N. Radović, May 23-25, Belgrade, Serbia (2013), p.362-367 ISBN 987-86-87183-24-7

**M<sub>34</sub> Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu**

1. Marija Mihailović, Aleksandra Patarić, Karlo Raić, *The influence of the metal/ceramic interface type on the wetting process*, IV International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry”, Jahorina, BiH, March 4-6. (2015) M23-E p. 346-347 ISBN 978-99955-81-00

**M<sub>51</sub> Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja**

1. M. Mihailović, T.Volkov-Husović, K.Raić, *Micro- and Nano- Scale Wetting of Reactive Metal at Metal/Ceramic Interface*, Advances in Science and Technology, Vol.45 (2006) p.1526-1531, ISSN: 1662-0356 , DOI:10.4028/www.scientific.net/AST.45.1526

# PRILOZI



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а мр Марија Д. Михаиловић, дипл.инж.металургије

број индекса магистар

### Изјављујем

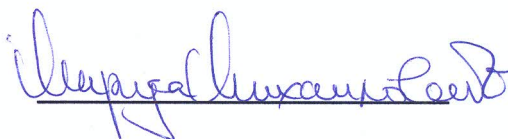
да је докторска дисертација под насловом

„Међуфазни феномени на граничној површини течни метал-керамика“

- 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 Београду, 01.03.2016.



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Марија Д. Михаиловић

Број индекса магистар

Студијски програм металургија

Наслов рада „Међуфазни феномени на граничној површини  
течни метал-керамика“

Ментор проф.др Карло Раић

Потписани/а мр Марија Д. Михаиловић, дипл.инж.металургије

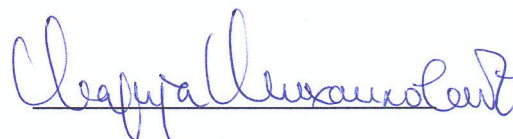
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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 Београду, 01.03.2016.



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

„Међуфазни феномени на граничној површини течни метал-керамика“

---

---

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 Београду, 01.03.2016.

