

**Univerzitet u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet**

Aleksandar S. Grujić

**DINAMIČKO – MEHANIČKA SVOJSTVA HIBRIDNIH
MAGNETNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA SA
POLIMERNOM MATRICOM**

Doktorska disertacija

Beograd, 2009.

Mentor:

Dr Radoslav Aleksić, red. prof.

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:

1. Dr Radoslav Aleksić, red. prof.

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

2. Dr Nadežda Talijan, naučni savetnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

3. Dr Vesna Radojević, vanr. prof.

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

4. Dr Jasna Stajić-Trošić, viši naučni saradnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

5. Dr Vojislav Spasojević, naučni savetnik

Institut za nuklearne nauke, Vinča,

Datum odbrane: _____

Mentoru Dr Radoslavu Aleksiću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, zahvaljujem na ukazanom poverenju, na korisnim savetima i podršci tokom mog dosadašnjeg stručnog i naučnog usavršavanja.

Posebno se zahvaljujem Dr Nadeždi Talijan, naučnom savetniku, direktoru Centra za materijale i metalurgiju IHTM-a i dopisnom članu Akademije inženjerskih nauka Srbije, na pruženoj mogućnosti za realizaciju ove doktorske disertacije, na stručnim savetima, neprekidnom zalaganju i na žustrim, ali veoma dragim i korisnim diskusijama.

Dr Vesni Radojević, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu zahvaljujem na podsticaju, optimizmu i stručnoj pomoći tokom izrade ove disertacije.

Dr Vojislavu Spasojeviću, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke Vinča, dugujem veliku zahvalnost na korisnim sugestijama i na velikom zalaganju vezanom za ispitivanje magnetnih svojstava materijala.

Dr Jasni Stajić-Trošić, višem naučnom saradniku IHTM-a, zahvaljujem što mi je tokom dugogodišnje saradnje prenosila svoje bogato znanje, što je svaki moj korak napred pretvarala u korak i po i što svojim entuzijazmom čak i najneverovatnije stvari pretvara u moguće.

Najveći deo istraživanja sproveden je u Centru za materijale i metalurgiju IHTM-a. Ovom prilikom se zahvaljujem svim saradnicima, posebno Dr Vladanu Čosoviću, naučnom saradniku, na stručnoj i drugarskoj pomoći, nadahnutim idejama i tehničkim rešenjima. Deo sinteze magnetnih kompozitnih materijala sproveden je na Katedri za konstrukcione i specijalne materijale TMF-a uz nesebičnu pomoć Mr Dušice Stojanović, Dr Dejana Trifunovića i Dr Radmile Jančić-Heinemann. Prvi koraci u sintezi magnetnih kompozita obavljani su u Institutu Vinča u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, uz stručni nadzor Dr Miodraga Mitrića na čemu mu se velikodušno zahvaljujem. Polazna magnetna Nd-Fe-B legura sintetizovana je u preliminarnim istraživanjima na Moskovskom državnom Institutu za čelike i legure na Katedri za metalografiju – laboratorija za permanentne magnete (MGISS), Rusija, uz veliku pomoć i zalaganje Dr Vladimira Menushenkova. Deo istraživanja obavljen je na Institutu za opštu i fizičku hemiju Beograd, u laboratoriji Mr Nade Lazić, kojoj se zahvaljujem na stručnoj i nesebičnoj pomoći prilikom eksperimentalnog rada, analize i obrade dela rezultata. Deo eksperimentalnih ispitivanja obavljen je u Laboratoriji za eksperimentalnu čvrstoću, VTI, Beograd, uz veliku pomoć Dr Zijaha Burzića i na Institutu za fiziku materijala Akademije nauka Češke Republike u Brnu uz pomoć RNDr Tomáša Žáka, kome se zahvaljujem na vrednim i korisnim sugestijama i višestrukoj pomoći tokom izrade ove disertacije. Dr Jasmini Stevanović, naučnom savetniku IHTM-a zahvaljujem na bezgraničnoj podršci i fantastičnim idejama tokom realizacije ove doktorske disertacije. Hvala Mr Mirku Stijepoviću sa TAMUQ Univerziteta u Kataru, na velikoj i prijateljskoj pomoći i Mr Bornu Nadeždi i njenom timu na moralnoj i tehničkoj podršci.

Oni koji su me najviše trpeli i bodrili su moji dragi roditelji, zatim prijatelji, najviše Nina i Bobi, a posebno lepa Jela.

Margareta i Gligorije, su moja dva čudesna agregata, za koje nemam, niti objašnjenje kako me pokreću, niti reči da im se zahvalim.

DINAMIČKO – MEHANIČKA SVOJSTVA HIBRIDNIH MAGNETNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA SA POLIMERNOM MATRICOM

IZVOD

Savremena istraživanja u oblasti razvoja magnetnih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B legura usmerena su u tri osnovna pravca: povećanje magnetne energije, odnosno optimizacija magnetnih svojstava, poboljšanje otpornosti na koroziju i redukovanje sadržaja retke zemlje (Nd), u cilju sniženja cene finalnog magnetnog materijala, uz zadržavanje visokih vrednosti maksimalne magnetne energije. Razvoj nanokristalnih i nanokompozitnih magnetnih legura tipa Nd-Fe-B znatno je povećao interesovanje za istraživanje i razvoj magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom tzv. bonded magneta, jer su se ovi magnetni prahovi pokazali kao izuzetno pogodni za njihovu proizvodnju. Primenom različitih procesnih tehnika u procesu proizvodnje bonded magneta data je mogućnost upotrebe različitih magnetnih prahova u kombinaciji sa različitim polimernim materijalima kao vezivnim sredstvima. Razvoj bonded tehnologije, istraživanje mogućnosti primene različitih vrsta i udela magnetnih prahova i polimernih veziva, ispitivanje njihovog uticaja, kao i uticaja procesnih parametara, na postizanje optimalnih mehaničkih i magnetnih svojstava kompozita je u istraživačkom fokusu u poslednjih nekoliko godina. Istraživački trend se ogleda u razvoju bonded hibridnih magnetnih kompozitnih materijala sa poboljšanim dinamičko-mehaničkim svojstvima i znatno nižom cenom zbog supstitucije skupih Nd-Fe-B magnetnih prahova jeftinijim feritnim magnetnim prahovima, uz postizanje zadovoljavajućih vrednosti maksimalne magnetne energije. Iz analize i obrade literaturnih podataka može se konstatovati da je, u do sada publikovanim radovima, uticaj kritičnih parametara na finalna svojstva magnetnih kompozitnih materijala ovog tipa analiziran ograničeno i pojedinačno. Na osnovu detaljne obrade raspoloživih literaturnih podataka se može zaključiti da još uvek nije postignuto optimalno rešenje odnosa: struktura – dinamičko-mehanička svojstva – magnetna svojstva – cena bonded magneta.

Predmet ove doktorske disertacije je teorijsko i eksperimentalno izučavanje uticaja, vrste i udela magnetnog praha, tipa i udela polimernog veziva, kao i procesnih parametara u primenjenim metodama sinteze, na strukturalna, dinamičko-mehanička svojstva u funkciji temperature, mehanička svojstva na sobnoj temperaturi i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala. Istraživanje mogućnosti poboljšanja fizičkih svojstava bonded magneta je obuhvaćeno istraživačkim ciljem ove disertacije i realizovano je u eksperimentalnom delu, kroz sintezu i karakterizaciju hibridnih magnetnih kompozitnih materijala dobijenih mešanjem dva ili više magnetnih prahova. Interakcije između različitih magnetnih komponenti, kao i interakcije između magnetnih komponenti i polimerne matrice razmatrane su u korelaciji sa dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima sintetizovanih magnetnih kompozita.

Za predložena istraživanja, u postupku sinteze magnetnih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B/polimer i Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer korišćeni su magnetni prahovi tipa Nd-Fe-B dobijeni postupkom brzog hlađenja (melt-spinning): Nd-Fe-B prah sa redukovanim

sadržajem Nd (12 mas%), komercijalni Nd-Fe-B prah pretežno nanokristalne strukture, sa sadržajem Nd bliskim stehiometrijskom (21~25 mas%) i izotropni prah barijum ferita ($\text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) komercijalne proizvodnje. U okviru sprovedenih istraživanja sintetizovan je Nd-Fe-B magnetni prah sa redukovanim sadržajem neodijuma, sa veličinom čestica od 70 do 220 μm koji je optimizovan do nanokompozitne strukture tipa $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sa delimičnim prisustvom $\alpha\text{-Fe}$ faze i sa srednjom veličinom zrna prisutnih faza ispod 30 nm. Kao polimerna veziva korišćena su dva tipa polimera, termoočvršćavajući epoksi polimer i termoplastični polimetil metakrilat (PMMA). Za sintezu istraživanih magnetnih kompozitnih materijala odabrana su dve metode: metoda presovanja i metoda injektovanja.

U izboru metoda i tehnika istraživanja vodilo se računa o njihovoj rezolutivnosti, preciznosti i pogodnosti za uporedna ispitivanja ovog tipa magnetnih kompozitnih materijala. Prednost je data savremenim metodama istraživanja, koje sa jedne strane omogućavaju dobijanje pouzdanijih i reproduktivnijih rezultata, a sa druge strane su široko primenjene u ovoj istraživačkoj oblasti, što omogućava poređenje dobijenih eksperimentalnih rezultata, sa publikovanim rezultatima drugih autora.

Mikrostrukturna i morfološka ispitivanja polaznih magnetnih prahova i sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala na površini i na prelomu istraživanih uzoraka izvedena su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i visokorezolutivna transmisiona elektronska mikroskopija (HREM) korišćene su za analizu polaznih magnetnih prahova, a fazni sastav analiziran je pomoću rendgensko difraktometrijske analize (XRD) i ^{57}Fe Mösbauerove spektroskopske (MS) fazne analize. Termijsko ponašanje istraživanih magnetnih kompozitnih materijala vršeno je primenom diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). Promena dinamičko-mehaničkih svojstava u funkciji temperature ispitivana je na Dynamic Mechanical Analysis (DMA) uređaju. Ispitivanje mehaničkih karakteristika na sobnoj temperaturi, obuhvatilo je ispitivanje na zatezanje, ispitivanje na savijanje i ispitivanje na udar merenjem žilavosti metodom Šarpija, prema odgovarajućim ASTM standardima. Magnetna svojstva polaznih magnetnih prahova i sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala merena su na vibracionom magnetometru (VSM) sa jačinom magnetnog polja od 2.4 T i na Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometru sa jačinom spoljašnjeg magnetnog polja do 5 T. Magnetna svojstva su analizirana preko dobijenih histerezisnih petlji, a merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

Sprovedena istraživanja u okviru ove disertacije, detaljna analiza, obrada i međusobna korelacija obimnih eksperimentalnih rezultata omogućila je kvalitativnu i kvantitativnu ocenu i tumačenje uticaja vrste i udela primenjenih magnetnih prahova i polimernih veziva na strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala, što predstavlja značajan eksperimentalni i teorijski doprinos razvoju magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom.

Istražene su i definisane interakcije između magnetnih prahova sa različitim strukturnim i magnetnim svojstvima, kao i interakcije između magnetnih prahova i primenjenih polimernih veziva, u korelaciji sa dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima.

DMA analiza, kao jedna od najpreciznijih metoda za karakterizaciju kompozita sa polimernom matricom je, u okviru sprovedenih istraživanja u ovoj disertaciji, prvi put primenjena za ispitivanje uticaja zamene dela Nd-Fe-B praha, prahom barijum ferita na

dinamičko-mehanička svojstva istraživanih magnetnih kompozita, za razliku od većine istraživača koji su ovu supstituciju posmatrali samo u odnosu na magnetna svojstva.

Primena visokorezolutivnih analitičkih metoda, doprinela je kvalitetu i pouzdanosti postignutih eksperimentalnih rezultata, čija teorijska obrada je omogućila izbor optimalnog sastava u okviru istraživanog udela magnetnih prahova u polimernoj matrici, kao i optimizaciju procesnih parametara u odabranim postupcima sinteze, u odnosu na finalna svojstva Nd-Fe-B/polimer i Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer magnetnih materijala.

Postavljena je eksperimentalna osnova za formiranje baze podataka o dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima u temperaturnom opsegu primenljivosti, koja treba da obezbedi vrednosnu informaciju za proizvođače istraživanih magnetnih kompozitnih materijala.

U poređenju sa objavljenim radovima stranih autora može se reći da ova disertacija predstavlja jedinstvenu uporednu, eksperimentalnu i teorijsku, analizu magnetnih kompozitnih materijala koji sadrže Nd-Fe-B prah, odnosno hibridni magnetni prah Nd-Fe-B/barijum ferit, kao funkcionalnu komponentu, sa širokim opsegom udela magnetnog punioca u polimernoj matrici, koji direktno utiču na dinamičko-mehanička i magnetna svojstva ispitivanih kompozita.

Treba istaći da su sprovedena istraživanja u ovoj tezi prva na ovim prostorima u oblasti razvoja magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom.

Deo rezultata proisteklih iz ove disertacije prezentovan je naučnoj javnosti objavljivanjem u relevantnim međunarodnim naučnim časopisima i na naučnim skupovima.

Ključne reči:

Hibridni magnetni kompoziti

Bonded magneti

Nanokompozitne Nd-Fe-B legure

Nanokristalna stehiometrijska Nd-Fe-B legura

Presovanje

Injektovanje

SEM analiza

Termijska analiza

DMA (dinamičko- mehanička analiza)

Mehanička svojstva

SQUID magnetna merenja

DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF HYBRID MAGNETIC COMPOSITE MATERIALS WITH POLYMER MATRIX

ABSTRACT

Current research efforts in the field of magnetic composite materials based on Nd-Fe-B alloys are directed towards three main goals: increase of magnetic energy and optimization of magnetic properties, improvement of corrosion resistance and reduction of rare-earth element (Nd) content as a way of the price reduction of the final magnetic material but with retained magnetic energy. Development of Nd-Fe-B nanocrystalline and nanocomposite magnetic alloys has significantly increased interest in research and development of composite magnetic materials with polymer matrix i.e. bonded magnets, since powders of these alloys are proved to be very suitable for their production. Application of different processing techniques in the production process of bonded magnets has provided the opportunity for utilization of different magnetic powders combined with variety of polymer binders. Improvement of production technology of bonded magnets, research of possibilities of application of different types and contents of magnetic powders and polymer binders and investigation of the influence of process parameters on obtaining of optimal mechanical and magnetic properties of the magnetic composite materials are in research focus over the past few years. The research trend is aimed at development of bonded hybrid magnetic composite materials with improved dynamic mechanical properties and significantly lower price due to substitution of expensive Nd-Fe-B magnetic powders with cheaper ferrite magnetic powders, but with suitable values of magnetic energy. Analysis of literature data revealed limited and individual studies of the influence of critical parameters on final properties of magnetic composite materials of this type. Based on more detail analysis of literature data it could be concluded that still there are no optimal solutions of relation: structure – dynamic mechanical properties – magnetic properties – price of bonded magnet.

The scope of this thesis is theoretical and experimental investigation of the influence of type and content of magnetic powder, type and content of polymer binder and process parameters in the applied methods of synthesis on the structural and dynamic mechanical properties of the investigated magnetic composite materials in the function of temperature as well as mechanical and magnetic properties at ambient temperature. Investigation of possible improvement of physical properties of the bonded magnets was included in the goal of this thesis and it was realized in the experimental part through synthesis and characterization of hybrid magnetic composite materials produced by mixing of two or more magnetic powders.

In the course of the realization of proposed investigations rapid quenched Nd-Fe-B magnetic powder with 12 mass% of Nd, commercial Nd-Fe-B nanocrystalline powder with near stoichiometric Nd content (21~25 mass%) and commercial isotropic barium ferrite ($\text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) powder were used for synthesis of magnetic composite materials. Within the experimental work, the Nd-Fe-B alloy powder with reduced Nd content having particle size in range 70 to 220 microns was synthesized. The microstructure of the produced magnetic powder was optimized to the nanocomposite structure of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ type with partial presence of α -Fe phase and with mean crystalline grain size below 30 nm. Two types of a polymer binder were used for synthesis of magnetic composites: thermosetting epoxy resin and thermoplastic poly (methyl methacrylate) (PMMA). For the synthesis of the investigated composite materials two methods were selected: compression molding and injection molding.

During the selection of experimental methods and techniques to be used in investigations, their resolution, precision and compatibility for comparative investigation of this type of magnetic composite materials were taken into account. Advantage was given to modern investigation methods that provide reliable and reproductive data and which, on the other side, are widely used in this field of investigation, which enables comparison of the obtained experimental results with literature data.

Different investigation techniques and instruments were used for the realization of the planned investigations. Scanning Electronic Microscope (SEM) with image analysis software was used for initial micro structural and morphological analysis of the starting magnetic powders as well as synthesized magnetic composite materials both on surface and on fracture surfaces. The microstructure of the utilized magnetic powders was further analyzed by means of conventional Transmission Electron Microscopy (TEM) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HREM), while the phase composition was determined by the X-ray diffractometry (XRD) and Mössbauer ^{57}Fe spectroscopic phase analysis (MS). Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) were used for investigation of the thermal behavior of the synthesized magnetic composite materials. Changes of the dynamic mechanical properties of the obtained samples as a function of temperature were studied using Dynamic Mechanical Analysis (DMA). Applied mechanical property investigations included tensile, flexure and Charpy impact tests carried out in regard to related ASTM standards. Magnetic properties of the starting magnetic powders in optimized magnetic state and synthesized magnetic composite materials were measured on the Vibrating Sample Magnetometer (VSM) with magnetic field strength of 2.4 T and on the Superconducting Quantum Interference Device magnetometer (SQUID), with magnetic field strength of 5 T. Magnetic properties were studied through analysis of the corresponding hysteresis loops obtained at ambient temperature.

Investigations that were carried in the course of this thesis, detail analysis and overall mutual correlation of the obtained experimental results provided basis for qualitative and quantitative assessment and comprehension of the influence of the type and content of the used magnetic powders and polymer binders on structural, dynamic mechanical and magnetic properties of the synthesized magnetic composite materials, which represent significant experimental and theoretical contribution to the development of magnetic composite materials with polymer matrix.

Interactions between magnetic powders with different structural and magnetic properties as well as interactions between magnetic powders and used polymer binders correlated to dynamic mechanical and magnetic properties of the obtained composites were investigated and defined.

As the most sensitive applied mechanical characterization method, DMA was, for the first time, used for investigation of the influence of the amount of the Nd-Fe-B powder replaced with barium ferrite powder on the dynamic mechanical properties of the obtained magnetic composites, dissimilar to the other researchers who were more focused on the influence on the magnetic properties.

Application of high resolution analytical methods contributed to quality and reliability of the obtained experimental results whose theoretical analysis enabled determination of the optimal composition within the investigated range of magnetic powder content in the polymer matrix as well as optimization of process parameters of the applied methods of synthesis in regard to the final properties of the Nd-Fe-B/polymer and Nd-Fe-B/barium ferrite/polymer magnetic composite materials.

Experimental basis was laid for formation of dynamic mechanical and magnetic properties database within the operating temperature interval, which should provide valuable information for producers of investigated magnetic composite materials.

Regarding the published scientific papers of foreign authors, it could be noted that this thesis is unique comparative, experimental and theoretical, study of magnetic composite materials with Nd-Fe-B, or hybrid magnetic Nd-Fe-B/barium ferrite, functional components, with wide range of magnetic filler content in polymer matrix, which has direct influence on dynamic mechanical and magnetic properties of investigated composites.

It should be pointed out that investigations regarding the magnetic composite materials with polymer matrix, carried out within this thesis, are among the first in the region of South-East Europe.

Part of the obtained experimental results was presented to the scientific community in scientific papers that were published in relevant scientific journals and presented on scientific conferences.

Keywords:

Hybrid magnetic composites
Bonded magnets
Nanocomposite Nd-Fe-B alloys
Nanocrystalline stoichiometric Nd-Fe-B alloys
Compression molding
Injection molding
SEM analysis
Thermal Analysis
DMA (dynamic mechanical analysis)
Mechanical properties
SQUID magnetic measurements

SIMBOLI I SKRAĆENICE

β	Zapreminski udeo nemagnetičnog materijala
Δl	Relativno izduženje
δ	Fazni ugao
δ	Prekidno produženje (elongacija)
ε	Deformacija
η^*	Kompleksna viskoznost
ν	Poasonov (Poisson's) odnos
ν_f	Slobodna zapremina polimera
ρ	Specifična težina, gustina
σ	Normalni napon
σ_m	Zatezna čvrstoća
σ_s	Čvrstoća pri savijanju, savojna čvrstoća
σ^o	Maksimalni napon;
A	Adhezioni faktor između polimera i punioca
A	Površina
a	Ubrzanje
ASTM	American Society for Testing and Materials. ASTM Standard
B	Gustina magnetnog fluksa
$(BH)_{max}$	Maksimalni energetske proizvod
B_r	Remanenca
b	Funkcija geometrije uzorka
c	Zapreminska koncentracija
DMA	Dinamičko-mehanička analiza
DSC	Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
E	Modul elastičnosti
E'	Modul sačuvane energije (storage modulus)
E''	Modul gubitaka (loss modulus)
E^*	Kompleksni modul
EMS	Elektro-motorna sila
E_s	Modul elastičnosti kod savijanja
f	Faktor oblika čestica ili aglomerata punioca
F	Sila
f	Ugib, defleksija
$f(f,c)$	Hidrodinamički efekat
$F(A)$	Parametar koji se odnosi na interakcije između čestica punioca i polimera.
G	Težina udarnog klatna
G^*	Modul smicanja
H	Jačina magnetnog polja
H_c	Unutrašnja koercitivnost
HREM	Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije
H_s	Minimalna jačina polja neophodna da se dostigne magnetna saturacija
J	Kompliansa
J_s	Saturaciona polarizacija
M	Magnetizacija
m	Masa

MEMS	Mikro-Elektro-Mehanički Sistemi
M_r	Rezidualna magnetizacija
M_s	Magnetna saturacija (zasićenje)
MS	Mössbauer-ova spektroskopija
R-T	Jedinjenje retka zemlja - prelazni metali
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device magnetometar
$Tan\delta$	Tangens gubitaka (E''/E')
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija
T_g	Temperatura prelaza u staklasto stanje
TGA	Termogravimetrijska analiza
T_m	Temperatura topljenja
T_β	Beta prelaz kod polimera
T_γ	Gama prelaz u polimerima koji odgovara savijanju i klizanju sporednih lanaca
V_{por}	Zapreminski udeo pora (praznog prostora)
VSM	Vibrating Sample Magnetometer – vibracioni magnetometar
w	Maseni udeo
XRD	Rendgensko-difraktometrijska analiza

SADRŽAJ

UVOD.....	1
TEORIJSKA RAZMATRANJA	
1. PERMANENTNI MAGNETNI MATERIJALI.....	5
1.1 Razvoj magnetnih materijala.....	5
1.2 Magnetno tvrdi i magnetno meki materijali.....	9
1.3 Nanokristalni permanentni magneti na bazi R-T intermetalnih jedinjenja.....	11
1.4 Nanokompozitni permanentni magnetni materijali.....	12
1.5 Trendovi daljeg razvoja permanentnih magnetnih materijala.....	14
2. KOMPOZITNI MAGNETNI MATERIJALI SA POLIMERNOM MATRICOM	16
2.1 Struktura polimerne matrice.....	16
2.2 Česticama ojačani kompoziti sa polimernom matricom.....	20
2.3 Primena kompozita sa polimernom matricom u izradi magneta.....	22
2.4 Polimerna veziva.....	23
3. BONDED MAGNETI.....	26
3.1 Bonded tvrdi feritni magnetni materijali.....	28
3.2 Bonded Nd-Fe-B magnetni materijali.....	28
3.3 Tehnološki postupci izrade bonded magneta.....	29
3.3.1 Metoda presovanja.....	30
3.3.2 Metoda injektovanja.....	31
3.3.3 Metoda ekstruzije.....	32
3.3.4 Metoda valjanja (kalendiranje).....	34
3.4 Algoritam procesnog toka za dobijanje bonded magneta.....	35
4. UPOREDNO RAZMATRANJE UTICAJA VRSTE MAGNETNOG PRAHA I TIPA POLIMERNE MATRICE NA MIKROSTRUKTURNA, DINAMIČKO- MEHANIČKA I MAGNETNA SVOJSTVA.....	37
4.1 Uticaj mikrostrukture, oblika i veličine čestica na svojstva bonded magneta.....	38
4.2 Dinamičko-mehanička svojstva bonded magneta.....	42
4.2.1 Vremenski i temperaturni režim DMA.....	43
4.2.2 Prelazni regioni u polimerima.....	44
4.2.3 DMA analiza uticaja punioca i vezivnog sredstva u kompozitima tipa Nd-Fe-B/polimer.....	46
4.3 Uticaj pritiska i temperature umrežavanja na magnetna i mehanička svojstva presovanih bonded magneta.....	49
4.4 Mehanička svojstva bonded magneta.....	52

4.5 Magnetna svojstva bonded magneta.....	53
4.6. Magnetna svojstva hibridnih bonded magneta	55
5. METODE KARAKTERIZACIJE I NJIHOV ZNAČAJ ZA OPTIMIZACIJU PROCESNIH PARAMETARA I KARAKTERIZACIJA FINALNOG MAGNETNOG MATERIJALA.....	58
5.1 Metode mikrostrukturne analize.....	59
5.1.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM.....	59
5.1.2 Transmisiona elektronska mikroskopija – TEM.....	61
5.2 Metode termijske analize.....	62
5.2.1 Diferencijalna termijska analiza – DTA.....	63
5.2.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija – DSC.....	64
5.2.3. Termogravimetrijska analiza – TGA.....	66
5.2.4. Dinamičko-mehanička analiza – DMA.....	67
5.3 Fazna analiza.....	71
5.3.1 Rendgensko – difraktometrijska analiza – XRD.....	71
5.3.2 Mössbauer-ova fazna spektroskopska analiza.....	73
5.4 Mehanička svojstva materijala.....	75
5.4.1 Zatezana naprezanja.....	76
5.4.2 Otpornost na savijanje.....	79
5.4.3 Ispitivanje na udar – ispitivanje žilavosti metodom Šarpija.....	80
5.5 Merenje magnetnih svojstava.....	83
5.5.1 Vibracioni magnetometar – VSM.....	83
5.5.2 SQUID magnetometar.....	84
6. OBLASTI PRIMENE I TRŽIŠTE BONDED MAGNETNIH MATERIJALA.....	86
6.1 Primena bonded magneta.....	86
6.2 Tržište bonded magneta.....	89
EKSPERIMENTALNI DEO	
UVOD U EKSPERIMENTALNI DEO.....	93
7. EKSPERIMENTALNI REZULTATI.....	96
7.1 Karakterizacija polaznih magnetnih prahova.....	96
7.1.1 Karakteristike polaznih magnetnih prahova.....	97
7.1.2 Rezultati SEM analize.....	98
7.1.3 Rezultati TEM i HREM analize.....	99
7.1.4 Rezultati Rendgensko – difraktometrijske analize.....	100
7.1.5 Rezultati Mössbauerove ⁵⁷ Fe spektroskopske analize.....	102
7.1.6 Rezultati magnetnih merenja na SQUID magnetometru.....	104
7.2 Karakteristike polaznih polimernih materijala.....	105
7.2.1 Termoočvršćavajući epoksi polimer.....	105
7.2.2 Termoplastični polimer polimetil metakrilat.....	106

8. SINTEZA ISTRAŽIVANIH MAGNETNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA SA POLIMERNOM MATRICOM.....	107
8.1 Sinteza kompozita sa epoksi matricom metodom presovanja.....	107
8.2 Sinteza kompozita sa PMMA matricom metodom injekovanja.....	108
8.3 Sintetizovani i ispitivani magnetni kompozitni materijali.....	109
9. REZULTATI ANALIZE I KARAKTERIZACIJE SINTETIZOVANIH MAGNETNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA SA POLIMERNOM MATRICOM.....	111
9.1 Rezultati Skenirajuće Elektronske Mikroskopije (SEM).....	111
9.2 Rezultati Rendgensko - difraktometrijske analize (XRD).....	117
9.3 Rezultati termijske analize.....	119
9.3.1 Rezultati Diferencijalne Skenirajuće Kalorimetrije (DSC).....	119
9.3.2 Rezultati Termogravimetrijske Analize (TGA).....	122
9.4 Rezultati Dinamičko - Mehaničke Analize (DMA).....	126
9.5 Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava.....	138
9.5.1 Rezultati ispitivanja na zatezanje.....	138
9.5.2 Rezultati ispitivanja na savijanje	145
9.5.3 Rezultati udarnih ispitivanja metodom Šarpija.....	153
9.6 Rezultati magnetnih merenja na SQUID magnetometru.....	159
10. DISKUSIJA REZULTATA.....	164
10.1 Diskusija rezultata karakterizacije polaznih magnetnih prahova i polimernih veziva.....	167
10.2 Diskusija rezultata ispitivanja sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B i hibridnih magnetnih kompozita na bazi Nd-Fe-B/barijum ferit u polimernoj matrici.....	170
11. ZAKLJUČAK.....	188
LITERATURA.....	192
PRILOG	
PRILOG 1: Literaturni podaci korišćeni pri analizi Mössbauer-ovih spektara.....	200
PRILOG 2: Pojedinačni dijagrami napon – deformacija dobijeni mehaničkim ispitivanjima.....	202
PRILOG 3: Prikaz histerezisnih petlji dobijenih magnetnim merenjima na VSM....	214
PRILOG 4: Najznačajniji objavljeni i saopšteni rezultati proistekli iz rada na realizaciji disertacije.....	220

UVOD

Krajem XX i početkom XXI veka došlo je do čitavog niza tehničko-tehnoloških dostignuća. Automobili su zaposeli ulice, klima uređaji obojili su fasade, svakodnevni život postao je nezamisliv bez kompjutera i mobilnih telefona; kuhinje su preplavljene najraznovrsnijom belom tehnikom, a industrija je ojačana i unapređena visokom tehnologijom u cilju dobijanja što većih kapaciteta proizvoda, uz što manje ulaganje energije i ljudske snage. Ukoliko se pogleda malo dublje, iza moderno dizajniranih eksterijera, unutar svih ovih aparata, uočiće se da jednu od ključnih uloga u njihovom funkcionisanju zauzimaju permanentni magneti. Permanentni magneti imaju veoma značajnu ulogu kao funkcionalne komponente u širokom spektru savremenih uređaja u različitim industrijskim granama kao i u širokoj potrošnji. Neke od najznačajnijih primena permanentnih magneta su: sastavni delovi u proizvodnji AC i DC motora, kao i sinhronih motora, transformatora, aktuatora, senzora, magnetnih amortizera, stacionarnih polja, itd. Kao veoma značajne primene mogu se izdvojiti i skladištenje informacija (hard diskovi), komunikacije, medicinska elektronika i skeneri, automobilska i avio industrija.

Savremena istraživanja u oblasti razvoja magnetnih materijala na bazi Nd-Fe-B su usmerena u tri osnovna pravca: povećanje magnetne energije odnosno optimizacija magnetnih svojstava, poboljšanje otpornosti na koroziju i redukovanje sadržaja retke zemlje neodijuma, u cilju sniženja cene finalnog magnetnog materijala, ali sa zadržavanjem visokih vrednosti maksimalne magnetne energije.

Kompozitni permanentni magnetni materijali sa polimernom matricom tzv. bonded magneti danas predstavljaju segment tržišta permanentnih magnetnih materijala koji beleži najbrži rast. Oko 50% ukupne proizvodnje Nd-Fe-B bonded magneta ima primenu za skladištenje podataka, a svi hard diskovi koriste bonded Nd-Fe-B magnete u svojim osovinskim "spindle" motorima. Predviđa se da će industrija hard diskova nastaviti sa svojim dinamičkim rastom sigurno bar do 2010. godine.

Razvoj nanokristalnih i nanokompozitnih magnetnih legura tipa Nd-Fe-B znatno je povećao interesovanje za istraživanje i razvoj magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom tzv. bonded magneta, jer su se ovi magnetni prahovi pokazali kao izuzetno pogodni za njihovu proizvodnju. Tehnologija bonded magneta daje mogućnost upotrebe različitih magnetnih prahova u kombinaciji sa različitim polimernim materijalima kao vezivnim sredstvima u proizvodnji kompozitnih magnetnih materijala, primenom različitih procesnih tehnika. Oblast razvoja bonded tehnologije obuhvata istraživanja primene različitih vrsta i udela magnetnih prahova i polimernih veziva, kao i uticaj primenjenog tehnološkog procesa u cilju postizanja optimalnih mehaničkih i magnetnih svojstava. Do sada publikovana teorijska razmatranja ukazuju na mogućnost postizanja većih vrednosti magnetnih svojstava, posebno vrednosti koercitivne sile za istraživane bonded magnete, što u praksi nije ostvareno. Ovo je još jedan istraživački izazov da se izborom metode dobijanja i optimizacijom procesnih parametara, kao i optimalnim izborom vrste i udela magnetnog praha, odnosno polimernog veziva, poboljšaju magnetna svojstva. Istraživački trend predstavljaju hibridni magnetni kompozitni materijali koji se dobijaju kombinacijom dva ili više magnetnih prahova u polimernoj matrici primenom različitih metoda sinteze. Usled

obrazovanja drugačije mikrostrukture u odnosu na kompozite sa istorodnim magnetnim prahom, kod hibridnih magnetnih kompozita moguće je poboljšanje dinamičko-mehaničkih svojstava. Dodavanjem pristupačnijih, odnosno jeftinijih magnetnih komponenti, uz zadržavanje zadovoljavajućih vrednosti maksimalnog energetskog produkta finalnog magnetnog materijala, direktno se utiče na smanjuje cene.

Analizom i obradom literaturnih podataka može se konstatovati da je u do sada publikovanim radovima uticaj kritičnih parametara na finalna svojstva magnetnih kompozitnih materijala ovog tipa analiziran ograničeno i pojedinačno. Na osnovu detaljne obrade raspoloživih literaturnih podataka može se zaključiti da još uvek nije postignuto optimalno rešenje odnosa: struktura – dinamičko-mehanička svojstva – magnetna svojstva – cena bonded magneta.

Predmet ove doktorske disertacije je eksperimentalno i teorijsko izučavanje uticaja, vrste i udela magnetnog praha, tipa i udela polimernog veziva, kao i procesnih parametara sinteze, na struktura, dinamičko-mehanička svojstva u funkciji temperature, mehanička svojstva na sobnoj temperaturi i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala. Istraživanje mogućnosti poboljšanja fizičkih svojstava bonded magneta je takođe obuhvaćeno istraživačkim ciljem ove disertacije i realizovano je u eksperimentalnom delu, kroz sintezu i karakterizaciju hibridnih magnetnih kompozitnih materijala dobijenih mešanjem dva ili više magnetna praha. Interakcije između različitih magnetnih komponenti, kao i interakcije između magnetnih komponenti i polimerne matrice razmatrane su u korelaciji sa dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima sintetizovanih magnetnih kompozita.

Teorijska razmatranja u okviru doktorske disertacije obuhvataju 6 poglavlja. U prvom poglavlju teorijskog dela prikazane su ključne tačke u razvoju permanentnih magnetnih materijala sa posebnim osvrtom na razvoj visokoenergetskih permanentnih magnetnih materijala na bazi intermetalnih jedinjenja retke zemlje - prelazni metali (R-T). Razvoj nanokristalnih i nanokompozitnih magnetnih materijala na bazi brzo hlađenih magnetnih legura tipa Nd-Fe-B posebno su obrazloženi i sa gledišta njihove podobnosti za razvoj i proizvodnju magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom. Fizičko-hemijske karakteristike, struktura i mehanička svojstva različitih vrsta polimernih matrica i njihov uticaj na finalne karakteristike kompozitnih magnetnih materijala obrazložen je u drugom poglavlju. U trećem poglavlju detaljno je prikazan razvoj bonded magneta na bazi tvrdih ferita i brzo hlađenih Nd-Fe-B magnetnih legura, kao i razvoj hibridnih bonded magneta, uz razmatranje različitih tehnoloških postupaka dobijanja, u zavisnosti od tipa polimerne matrice. Uporedna analiza uticaja tipa magnetnog praha i polimerne matrice na struktura, dinamičko-mehanička svojstva u funkciji temperature, mehanička svojstva na sobnoj temperaturi i magnetna svojstva kompozitnih magnetnih materijala na bazi Nd-Fe-B legura i smeše različitih magnetnih prahova, data je u poglavlju 4. Primena savremenih metoda i uređaja za karakterizaciju i njihov značaj za optimizaciju procesnih parametara i finalnih svojstava permanentnih magnetnih materijala uopšte, sa posebnim osvrtom na grupu metoda karakterizacije kompozitnih magnetnih materijala (bonded magneta), prikazane su i obrazložene u poglavlju 5. Oblasti primene i tržište bonded magnetnih materijala, sa trendom daljeg razvoja razmotreno je poglavlju 6 teorijskog dela.

U okviru eksperimentalnog dela u poglavlju 7 prikazani su eksperimentalni rezultati vezani za karakterizaciju polaznih materijala. U poglavlju 8 obrazloženi su postupci sinteze istraživanih magnetnih materijala sa polimernom matricom. Rezultati analize i karakterizacije

sintetizovanih kompozitnih materijala prikazani su u poglavlju 9 eksperimentalnog dela. Diskusija postignutih eksperimentalnih rezultata data je u poglavlju 10, a postignuti rezultati istaknuti su u Zaključku u poglavlju 11. Sastavni deo disertacije su prikaz korišćenih literaturnih podataka i četiri priloga.

Za predložena istraživanja, u postupku sinteze magnetnih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B/polimer i Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer korišćeni su magnetni prahovi tipa Nd-Fe-B dobijeni postupkom brzog hlađenja (melt spinning): Nd-Fe-B prah sa redukovanim sadržajem Nd (12 mas%), komercijalni Nd-Fe-B prah pretežno nanokristalne strukture, sa sadržajem Nd bliskim stehiometrijskom (21~25 mas%) i izotropni prah barijum ferita ($\text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) komercijalne proizvodnje. U okviru sprovedenih istraživanja sintetizovan je Nd-Fe-B magnetni prah sa redukovanim sadržajem neodijuma, sa veličinom čestica od 70 do 220 μm koji je optimizovan do nanokompozitne strukture tipa $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sa delimičnim prisustvom α -Fe faze i sa srednjom veličinom zrna prisutnih faza ispod 30 nm. Kao polimerna veziva korišćena su dva tipa polimera: termoočvršćavajući epoksi polimer i termoplastični polimetil metakrilat (PMMA). Za sintezu istraživanih magnetnih kompozitnih materijala odabrane su dve metode: metoda presovanja i metoda injektovanja.

U izboru metoda i tehnika istraživanja vodilo se računa o njihovoj rezolutivnosti, preciznosti i pogodnosti za uporedna ispitivanja ovog tipa magnetnih kompozitnih materijala. Prednost je data savremenim metodama istraživanja, koje sa jedne strane omogućavaju dobijanje pouzdanijih i reproduktivnijih rezultata, a sa druge strane su široko primenjene u ovoj istraživačkoj oblasti, što omogućava poređenje dobijenih eksperimentalnih rezultata, sa publikovanim rezultatima drugih autora.

Mikrostrukturna i morfološka ispitivanja polaznih magnetnih prahova i sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala na površini preloma istraživanih uzoraka izvedena su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i visokorezolutivna transmisiona elektronska mikroskopija (HREM) korišćene su za analizu polaznih magnetnih prahova, a fazni sastav analiziran je pomoću rendgensko difraktometrijske analize (XRD) i ^{57}Fe Mösbauerove spektroskopske (MS) fazne analize. Termijsko ponašanje istraživanih magnetnih kompozitnih materijala vršeno je primenom diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). Promena dinamičko-mehaničkih svojstava u funkciji temperature ispitivana je na uređaju za dinamičko-mehaničku analizu (DMA). Ispitivanje mehaničkih karakteristika na sobnoj temperaturi, obuhvatilo je ispitivanje na zatezanje, ispitivanje na savijanje i ispitivanje na udar merenjem žilavosti metodom Šarpija, prema odgovarajućim ASTM standardima. Magnetna svojstva polaznih magnetnih prahova i sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala merena su na vibracionom magnetometru (VSM) sa jačinom magnetnog polja od 2.4 T i na Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometru sa jačinom spoljašnjeg magnetnog polja do 5 T. Magnetna svojstva su analizirana preko dobijenih histerezisnih petlji, a merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

Dobijeni eksperimentalni rezultati su analizirani i detaljno diskutovani, i na osnovu korelacije rezultata strukturnih, dinamičko-mehaničkih i magnetnih ispitivanja stvorena je eksperimentalna osnova za izbor optimalnog odnosa magnetni prah - polimerno vezivo. Primena velikog broja visokorezolutivnih metoda i uređaja u eksperimentalnom delu omogućila je sveobuhvatan uvid u interakcije između primenjenih magnetnih prahova, magnetnih prahova i polimernih veziva i njihov uticaj na finalna svojstva, što je objašnjeno u

diskusiji. Uticaj procesnih parametara primenjenih metoda sinteze je takođe ispitan u cilju optimizacije i diskutovan. Najvažniji postignuti rezultati istaknuti su u Zaključku.

Sprovedena istraživanja u okviru ove disertacije, detaljna analiza, obrada i međusobna korelacija eksperimentalnih rezultata omogućila je kvalitativnu i kvantitativnu ocenu, kao i tumačenje uticaja vrste i udela primenjenih magnetnih prahova i polimernih veziva na strukturalna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala što predstavlja značajan eksperimentalni i teorijski doprinos razvoju magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom.

Istražene su i definisane interakcije između magnetnih prahova sa različitim strukturnim i magnetnim svojstvima i interakcije između magnetnih prahova i primenjenih polimernih veziva u korelaciji sa dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima.

DMA analiza, kao jedna od najosetljivijih metoda za karakterizaciju kompozitnih materijala sa polimernom matricom je, u okviru sprovedenih istraživanja u ovoj disertaciji, prvi put primenjena za ispitivanje uticaja zamene dela Nd-Fe-B praha barijum feritom, na dinamičko-mehanička svojstva istraživanih magnetnih kompozita, za razliku od većine istraživača koji su ovu supstituciju posmatrali samo u odnosu na magnetna svojstva.

Primena visokorezultivnih analitičkih metoda, doprinela je kvalitetu i pouzdanosti postignutih eksperimentalnih rezultata, čija teorijska obrada je omogućila izbor optimalnog sastava u okviru istraživanog udela magnetnih prahova u polimernoj matrici, kao i optimizaciju procesnih parametara u odabranim postupcima sinteze, u odnosu na finalna svojstva Nd-Fe-B/polimer i Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer magnetnih materijala.

Postavljena je eksperimentalna osnova za formiranje baze podataka o dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima u temperaturnom opsegu primenljivosti, koja treba da obezbedi vrednosnu informaciju za proizvođače istraživanih magnetnih kompozitnih materijala.

Sprovedena istraživanja u ovoj tezi su prva na ovim prostorima u oblasti razvoja magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom.

Obradom velikog broja literaturnih podataka može se konstatovati visok stepen saglasnosti postignutih eksperimentalnih rezultata sa do sada objavljenim rezultatima drugih autora. Treba naglasiti veoma mali broj objavljenih radova koji obuhvataju primenu DMA analize u ispitivanju dinamičko-mehaničkih svojstava magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom, te se iz ovog razloga istraživanja i postignuti rezultati ove disertacije mogu smatrati kao značajan naučni doprinos.

Ova doktorska disertacija urađena je u IHTM Centru za materijale i metalurgiju, u okviru realizacije projekta osnovnih istraživanja koje je finansiralo Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije: OI 142035B „Dizajniranje nanokristalnih magnetnih materijala tipa (Nd,Pr)FeB i komponenti na bazi smart magnetnih materijala (2006.-2010.).

Deo eksperimentalnih istraživanja u okviru realizacije ove doktorske disertacije kandidat je obavio u toku studijskog boravka u Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Češka Republika.

Deo rezultata proisteklih iz ove disertacije prezentovan je naučnoj javnosti objavljivanjem značajnog broja naučnih radova u relevantnim međunarodnim naučnim časopisima i na naučnim skupovima.

TEORIJSKA RAZMATRANJA

1. PERMANENTNI MAGNETNI MATERIJALI

Permanentni magnet se može definisati kao feromagnetni materijal koji je doveden u metastabilno stanje u kome zadržava deo ukupne magnetizacije kojoj je bio podvrgnut. U tom smislu, permanentni magnet se može posmatrati kao sredstvo za skladištenje energije koje stvara magnetno polje u nekoj određenoj zapremini prostora.

Da bi materijal mogao da se klasifikuje kao permanentni magnet mora da poseduje dva osnovna svojstva; prvo magnetizacija bi trebala da postoji i kada se ukloni spoljašnje magnetizujuće polje; drugo, trebao bi da se suprostavi demagnetizacionoj sili izazvanoj obrtanjem magnetnog polja. Dalju klasifikaciju magnetnih materijala moguće je izvesti prema vrednostima maksimalnog energetskeg proizvoda $(BH)_{max}$, koji predstavlja maksimalnu energiju koja je uskladištena u magnetu definisane geometrije. Jednostavni proračuni pokazuju da veća vrednost $(BH)_{max}$ odgovara manjoj zapremini permanentnog magneta koja je neophodna za ostvarenje datog fluksa. Zbog toga je maksimalni energetskeg proizvod osnovni parametar ocene performansi permanentnih magneta. Od osamdesetih godina devetnaestog veka pa do danas, vrednost maksimalnog energetskeg proizvoda je povećana više od sto puta.

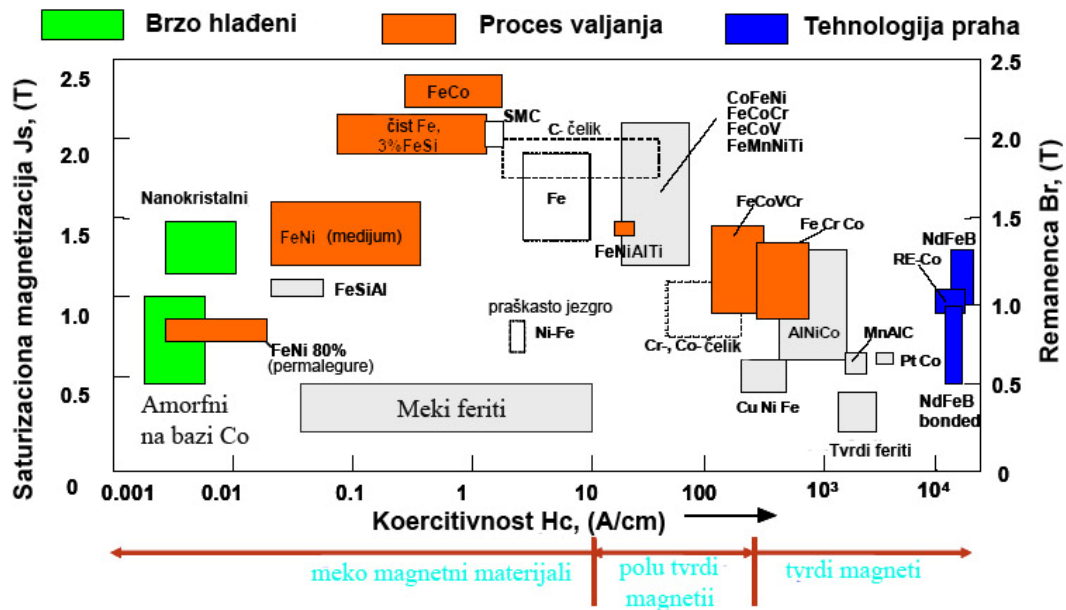
1.1 Razvoj magnetnih materijala

Posmatrano kroz istoriju, magnetni materijali su korišćeni od strane kineskih moreplovaca kao osnovni deo kompasa pre više od dve hiljade godina. Ipak, prve osnove magnetizma i sam naziv "magnet" potiču iz antičke Grčke. Veliki napredak je ostvaren u XIX veku Erstedovim istraživanjima generisanja magnetnog polja pomoću električne struje i Sturge-onovim otkrićem prvog elektromagneta, davne 1825. godine. Gausova, Maksvelova i Faradejeva izučavanja prirodnih permanentnih magnetnih materijala, uz mogućnost sveopšte upotrebe električne energije, bila osnova za drugu industrijsku revoluciju. Sa porastom značaja magnetnih materijala pojačavaju se i istraživanja u cilju povećanja magnetnih svojstava veštački stvorenih, odnosno proizvedenih permanentnih magneta.

Široki spektar moguće primene ovih materijala, od aparata i zvučnika, koji se mogu naći u domaćinstvu, do visoko tehnoloških aplikacija u svemirskim programima, kao i novih oblasti primene u okviru medicinskih dijagnostičkih uređaja (magnetna rezonanca – MRI), podstakao je vrtoglavi porast njihove proizvodnje. Jedna od novijih oblasti primene, od koje se mnogo očekuje je automobilska industrija, naročito u okviru kontrolnih sistema automobila.

Magnetne legure se obično mogu opisati njihovim karakterističnim svojstvima kao što su remanenca (B_r) za permanentne magnetne materijale i saturaciona polarizacija (J_s) za meko magnetne materijale, koji mogu biti izraženi u jedinicama [T] ili [V_s/m^2], i koercitivnošću (H_c) čija je jedinica [A/cm], odnosno [kOe]. U meko magnetnim materijalima koercitivnost ima veoma male vrednosti, oko 1×10^{-3} A/cm i održava se na što je moguće manjoj vrednosti, što ima za cilj da smanji histerezisnu petlju, dok se kod permanentnih magneta koercitivnost kreće oko 2650 kA/m, čime se osigurava stabilnost protiv negativnog magnetnog polja koje

postoji, na primer, u električnim mašinama. Na slici 1.1.1 prikazan je pregled karakteristika magnetnih materijala.



Slika 1.1.1 - Uporedne vrednosti remanence i saturacione magnetizacije u zavisnosti od koercitivnosti za različite magnetne materijale i legure

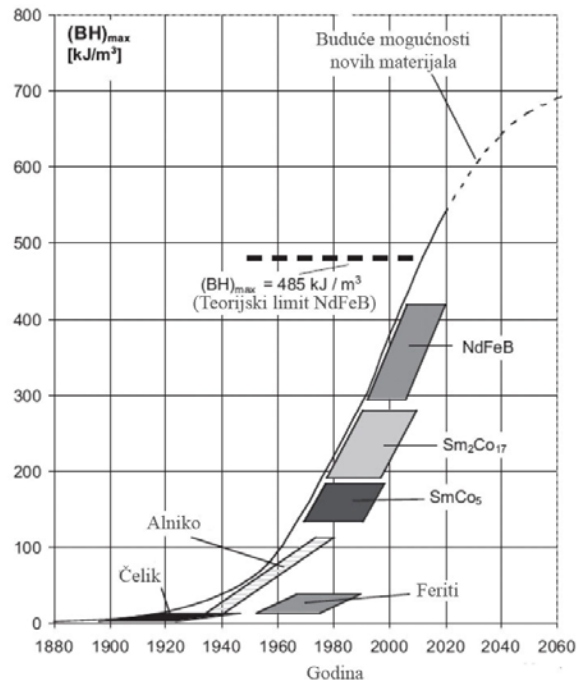
Pregled osnovnih grupa permanentnih magnetnih materijala i njihova magnetna svojstva, kao i povećanje maksimalnog energetskeg proizvoda (uz smanjenje zapremine) permanentnih magnetnih materijala u toku dvadesetog veka predstavljeno je na slici 1.1.2. Može se primetiti da porast magnetne energije prikazan na slici 1.1.2 ima skoro ekspancijalni rast [1,2].

Magnetit - oksidna ruda gvožđa Fe_3O_4 je prvi poznati permanentni magnetni materijal.

Magnetni ugljenični čelik je pronađen u osamnaestom veku. Ovi čelici su obično legirani volframom i/ili hromom. Poseduju veliku vrednost magnetne saturacije, znatno veću nego magnetit.

Alnico magneti, osnovnog sastava Al-Ni-Co, su prvi moderni permanentni magneti koji poseduju prihvatljivu tvrdoću, za razliku od prethodno otkrivenih magnetnih čelika. Komercijalizovani su 1930. godine i još uvek se intenzivno koriste. Magnetna svojstva alnico magneta potiču od igličastih čestica tvrdo magnetne faze Fe-Co u mekomagnetnoj Al-Ni matrici koje stvaraju anizotropiju oblika. Ove legure se koriste i danas jer imaju visoku vrednost magnetne saturacije i Kiri temperaturu od oko $850^\circ C$. Njihova glavna mana je niska unutrašnja koercitivnost (oko 50 kA/m), što ima za posledicu da se prave u obliku potkovice ili dugih tankih cilindara, koji ne smeju biti značajno izloženi demagnetizacionom polju.

Co-Pt magneti su otkriveni 1950. godine. Njihova svojstva su poboljšana u odnosu na alnico magnetne, a otpor prema koroziji čini ih odličnim rešenjem za upotrebu u biomedicini. Zbog izuzetno visoke cene nisu našli široku primenu, pa su ubrzo zamenjeni magnetima na bazi retkih zemalja.



Slika 1.1.2 - Povećanje maksimalnog energetskeg proizvoda $(BH)_{max}$ permanentnih magnetnih materijala u dvadesetom i početkom dvadeset prvog veka

Teško feritni magneti $BaFe_{12}O_{19}$ ili $SrFe_{12}O_{19}$ predstavljaju najvažnije komercijalne magnete u poslednjih nekoliko decenija. Zbog svoje anizotropne strukture poseduju relativno veliku koercitivnost (~ 250 kA/m), ali i, nasuprot tome, nisku vrednost energetskeg proizvoda oko 40 kJ/m³. I pored ovog nedostatka imaju široku primenu jer postoje velike količine sirovog materijala, što uslovljava da je i njihova cena proizvodnje niska. Ovi magneti se dobijaju procesom metalurgije praha, a problem oksidacije u toku proizvodnje ne postoji, jer su kao materijali već stabilni oksidi. I dalje su najrasprostranjeniji magnetni materijali u širokoj primeni.

Magnetni materijali na bazi retkih zemalja su permanentni magneti sa do sada najvećim vrednostima magnetne energije. Razvoj magnetnih materijala na bazi retkih zemalja započeo je sredinom 1960-tih godina kao rezultat usmeravanja istraživanja u pravcu razvoja magneta velike magnetne energije.

Sm-Co magneti: Prvo intermetalno jedinjenje elementa retke zemlje (R) i prelaznih metala (T) za koje su ustanovljena permanentna magnetna svojstva je YCo_5 otkriveno 1966. godine. Kombinacija R i T elemenata je idealna, jer R element obezbeđuje fazi anizotropiju, a T element daje visoku magnetizaciju i Kiri temperaturu. Uskoro dolazi do otkrića $SmCo_5$ i 1967. godine ovo postaje prvi komercijalni R-T permanentni magnetni materijal. Godine 1976. postignut je najveći energetske proizvod od ~ 240 kJ/m³ sa Sm_2Co_{17} kao osnovnom legurom. Ovi materijali su zasnovani na $Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)_{17}$ leguri i dostižu svoje magnetne osobine pažljivom kontrolom mikrostrukture. Magneti su proizvedeni tehnikama metalurgije praha i naknadnim termičkim tretmanom na oko $1100^\circ C$. Osnovni problem sa Sm-Co magnetima je visoka cena osnovne sirovine. Samarijuma ima više u prirodi nego ostalih elemenata retkih zemalja, kao što su La, Ce, Pr i Nd, tačnije, on pokriva oko 90% R metala u rudama retkih zemalja. Sa druge strane kobalt se smatra strateški veoma važnim metalom i stoga je njegova prodaja pod restrikcijom.

Nd-Fe-B magneti: Od svih magneta na bazi retkih zemalja najveći energetski proizvod $(BH)_{max}$ poseduju magneti tipa Nd-Fe-B ili takozvana "treća generacija permanentnih magneta". Vrednost njihove magnetne energije prevazilazi 400 kJ/m^3 (50 MGOe), što je oko 78% od 512 kJ/m^3 (64 MGOe), odnosno maksimalne energije predviđene teorijom [3]. Godine 1984. otkrivena je grupa tvrdih magnetnih materijala na bazi Nd-Fe-B, simultano u SAD od strane Dženeral Motorsa [4] i u Japanu [5] (Sumitomo Special Metals). Obe grupe stručnjaka razvile su magnetni materijal zasnovan na $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazi, ali dobijene različitim procesnim putem. Ovaj tip magneta ima odlična svojstva jer poseduje kombinaciju visoke magnetne saturacije i sasvim dobrog otpora demagnetizaciji.

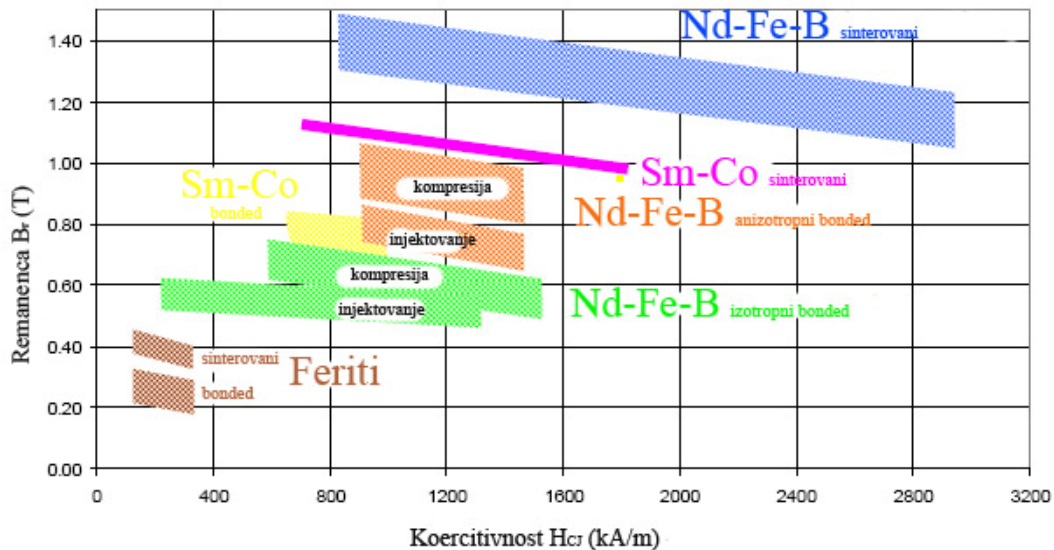
Tabela 1.1.1 – Svojstva četiri familije premanentnih magneta

Svojstvo	Feriti	Alnico	SmCo		Nd-Fe-B			
	Ceramic 8	Alnico 5	REC-20	REC-26	HS-42AV	MQ1-B	MQ2-E	MQ3-F
Br [kG]	4.0	12.5	9.0	10.5	13.1	6.9	8.25	13.1
α [%/°C]	-0.18	-0.02	-0.05	-0.03	-0.12	-0.105	-0.10	-0.09
$(BH)_{max}$ [MGOe]	3.8	5.5	20	26	42	10	15	42
Hci [kOe]	3.3	0.64	20+	10+	14	9	17.5	16
Hci Sa sniženjem temperature	Manja	Veća	Veća	Veća	Veća	Veća	Veća	Veća
Troškovi obrade [\$]	50-100K	1-5K	20K	20K	20K	5K	10K	15K
Hs [kOe]	10	3	20	30	25	35	45	35
Tc [°C]	450	890	727	825	310	360	335	370
Električna provodljivost	Loša	Dobra	Dobra	Dobra	Dobra	Dobra	Dobra	Dobra
Potreba za mlevenjem	Da	Da	Da	Da	Da	Ne	Ne	Ne
\$/lb	\$	\$\$	\$\$\$\$	\$\$\$\$	\$\$\$	\$\$	\$\$	\$\$\$

Visoka cena samarijuma i nestabilnost u ceni kobalta doveli su do toga da Nd-Fe-B magneti postanu povoljan materijal za primenu, da bi danas imali najpovoljniji odnos korisnog fluksa prema uložnim sredstvima. Uprkos visokom energetskom produktu, ovi magneti imaju nisku Kiri temperaturu (312°C) što ograničava njihovu upotrebu na povišenim temperaturama. Dodatkom Co ili Dy poboljšavaju se temperaturne karakteristike ovih magneta, ali takođe raste i njihova cena. Još jedan od nedostataka ovog tipa magneta je i veoma slaba otpornost na koroziju, pa im je potrebno obezbediti odgovarajuću zaštitu u vidu prevlaka koje mogu biti različiti polimeri ili drugi metali. Najčešće se upotrebljavaju u slučajevima kada je neophodno ostvariti minijaturizaciju, jer poseduju veliki energetski proizvod u odnosu na zapreminu.

U tabeli 1.1.1 su uporedno predstavljena svojstva kao i red veličine cene finalnih magneta za četiri osnovne familije magneta. Pored veoma različitih svojstava koje ispoljavaju različiti tipovi magneta, svaki od njih pojedinačno ima opravdanje za komercijalnu upotrebu. Podaci prikazani u tabeli 1.1.1 su pribavljeni od firme Magnaquench proizvođača predstavljenih tipova magneta.

Sinterovani Nd-Fe-B magneti predstavljaju savremene magnete sa dosad najvećom dobijenom vrednošću maksimalnog energetskog proizvoda. U poslednje vreme, pored sinterovanih magneta, bonded magneti zauzimaju veoma značajno mesto u proizvodnji permanentnih magnetnih materijala. Istraživanjem i detaljnijim proučavanjem različitih vrsta permanentnih magnetnih materijala može se pokazati da magnetni materijali na bazi retkih zemalja poseduju najveću magnetnu energiju sa remanencom od oko 1.45 T i maksimalnom koercitivnošću od 2650 kA/m, dok na primer feriti poseduju remanencu od samo 0.45 T i koercitivnost od oko 300 kA/m. Grafički prikaz remanence i koercitivnosti za različite tipove magneta prikazani su na slici 1.1.3.

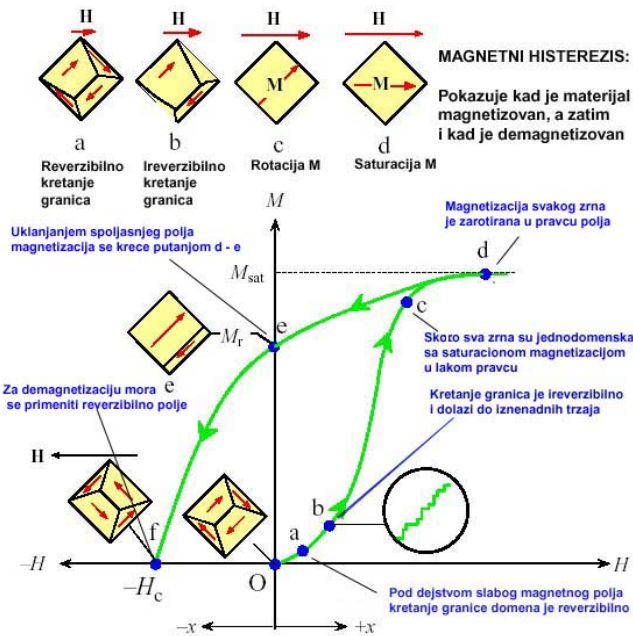


Slika 1.1.3 - Pregled magnetnih materijala u funkciji remanence i koercitivnosti

1.2 Magnetno tvrdi i magnetno meki materijali

Magnetno meki materijali lako se magnetišu i demagnetišu i zadržavaju svoju magnetizaciju samo u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja, odnosno demagnetišu se uklanjanjem iz magnetnog polja. Tvrdi magnetni materijali se teško magnetišu i demagnetišu, ali zadržavaju magnetizaciju i nakon uklanjanja spoljnog magnetnog polja. Najznačajnija svojstva mekih magnetnih materijala su visoka permeabilnost i najčešće je ovaj flux dopunska snaga koja ih čini primenljivim u proizvodnji raznih uređaja. Sa druge strane, magnetno tvrdi materijali se koriste za proizvodnju permanentnih magneta, gde je primaran zahtev za visokom koercitivnošću, zato što nakon namagnetisanja dolazi do nezatnog gubitka. Za permanentne magnetne materijale karakteristična je histerezisna petlja koja predstavlja sadržaj magnetne energije koja može biti uskladištena u materijalu. Permanentni magneti pokazuju veoma visok otpor demagnetizacionom polju i poseduju dovoljno jak magnetni flux.

Dakle, svi magnetni materijali, od najmekših do najtvrdih, pokazuju histerezis koji se koristi za opisivanje veoma nelinearnog ponašanja magnetnih materijala (promena magnetizacije ili indukcije) kao odziv na promenu spoljašnjeg magnetnog polja [6]. Na slici 1.2.1 prikazana je histerezisna petlja, odnosno primenjena jačina polja H u funkciji unutrašnjeg odgovora magneta (magnetizacija M) na to polje.



Slika 1.2.1 - Karakteristična histerezisna petlja magnetnih materijala

Tačka *a* predstavlja deo histerezisne petlje u kojoj je kretanje granice domena reverzibilno, dok u tački *b* dolazi do blagih vibracija i kretanje je ireverzibilno. Daljim porastom jačine polja H , magnetizacija raste do maksimalne tačke koju nazivamo magnetna saturacija (zasićenje) M_s (tačka *d*). Minimalna jačina polja neophodna da se dostigne magnetna saturacija M_s , obeležava se sa H_s i predstavlja veoma važan parametar, iako je često zapostavljen i teško ga je potpuno definisati. Kada polje vratimo na nulu, nalazimo da je zaostalo još magnetizacije i ona je definisana sa M_r - to je rezidualna magnetizacija (tačka *e*). Kako primenjeno polje postaje negativno, nalazimo da je veoma bitno da polje zahteva da se magnetizacija smanji na nulu i tu tačku *f* nazivamo unutrašnja koercitivnost polja H_{ci} . Povećanjem negativnosti polja dolazi do ponovne magnetne saturacije ali u suprotnom smeru i dobijamo simetričnu krivu.

Na slici 1.2.1 prikazana su prva dva kvadranta osnovne histerezisne petlje zbog slikovitog prikaza magnetizacije materijala. Primenjujući polje jače od maksimalnog neće biti efekta na veličinu petlje, niti će biti više informacija. Količina informacija o magnetnim materijalima zasnovana je na osnovnoj histerezisnoj krivoj. Primenjujući manju jačinu magnetnog polja neće doći do potpune saturacije i nastaće manja petlja. Praktično, manju petlju treba izbegavati, kako veličina i osobine manje petlje zavise od primenjene maksimalne jačine polja, neće davati potpuno objašnjenje magnetnih osobina.

Histerezisnom petljom može se prikazati i zavisnost gustine fluksa B , odnosno spoljnog magnetnog fluksa od primenjene jačine polja. Ova kriva zauzima tačnu i konstantnu kosinu tj. ukošava se. Rezidualna magnetizacija B_r , nalazi se na istom mestu gde i rezidualna magnetizacija M_r , ali polje za redukciju gustine fluksa ka nuli H_c je manje nego H_{ci} . Kriva zavisnosti B od H takođe daje magnetnu energiju $(BH)_{max}$, najveći produkt $B \times H$ u drugom kvadrantu. Zbog toga je veoma teško prikazati kompletnu histerezisnu krivu do saturacije, pa je po standardnoj konvenciji dovoljno prikazati samo drugi kvadrant, na kojem se vide B i M krive i one se nazivaju krive demagnetizacije (slika 1.2.1) [6,7].

Svaki magnetni materijal ima bar jedan razlog za komercijalnu primenu. Feritni magneti imaju najnižu cenu po kilogramu materijala, ali imaju najlošije magnetne osobine i H_{ci} opada sa smanjenjem temperature. Alnico magneti imaju najniži temperaturni koeficijent i najveću radnu temperaturu, ali imaju najnižu H_{ci} . SmCo_5 i $\text{Sm}_2\text{PM}_{17}$ (gde je PM kombinacija prelaznih metala (Co, Fe, Cu i Zn ili Hf)) imaju izuzetno visoku vrednost H_{ci} i relativno nisku vrednost temperaturnog koeficijenta, ali visoka cena Sm i Co čine ovu vrstu magnetna veoma skupim za korišćenje. Generalno, Nd-Fe-B magneti daju najveću vrednost magnetne energije $(BH)_{max}$. Otpor koroziji i maksimalna radna temperatura su već izvesno vreme zamerke, ali se mogu prevazići nanošenjem odgovarajućim prevlaka i poznavanjem termičkog ponašanja Nd-Fe-B.

Tvrđi magnetni materijali su, u okviru graničnih vrednosti, neosetljivi na promenu temperature, mehaničke šokove i demagnetizaciona polja. Njihov praktični značaj potiče upravo od njihove mogućnosti da se ponašaju kao i drugi feromagnetni materijali bez kontakta, odnosno da privlače ili odbijaju. Može se zaključiti da tvrđi feriti imaju nisku cenu, ali i ograničena magnetna svojstva, dok retko zemni tvrđi magnetni materijali imaju veoma visoka magnetna svojstva, ali i visoku cenu koštanja. Retko zemni magneti se primenjuju tamo gde je zahtev za minijaturizacijom primaran. U tvrde magnetne materijale spadaju i bonded magneti koji se dobijaju sjedinjavanjem magnetnog praha u nemagnetno vezivo polimernog karaktera.

1.3 Nanokristalni permanentni magneti na bazi R-T intermetalnih jedinjenja

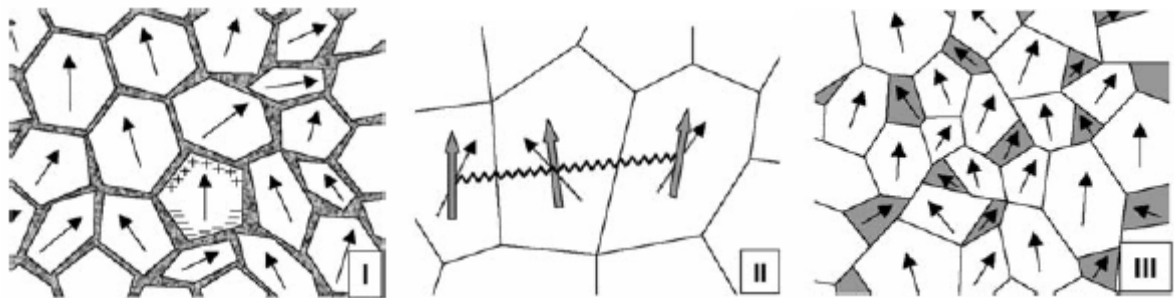
Nanokristalni magnetni materijali poseduju znatno drugačija magnetna svojstva u poređenju sa konvencionalnim i mikrokristalnim materijalima, koja su posledica različitih površinsko graničnih efekata. Na njihova magnetna svojstva veliki uticaj imaju interakcije, čija vrsta i intenzitet delovanja zavise od veličine zrna, kao i od prisustva, odnosno odsustva intergranularnih faza.

Permanentni magneti sa do sada najboljim magnetnim svojstvima su magneti na bazi intermetalnog jedinjenja $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Teorijska vrednost njihovog energetskog proizvoda $(BH)_{max}$ može da dostigne 512 kJ/m^3 (64 MGOe), dok u praksi, do danas najjači proizvedeni magneti poseduju oko 90% ove vrednosti. Ovako visoka vrednost $(BH)_{max}$ potiče od njihove veoma visoke saturacione magnetizacije koja dostiže 1.61 T [2], u poređenju sa saturacionom magnetizacijom čistog Fe koja iznosi 2.15 T.

Nakon uspeha permanentnih magnetna na bazi retkih zemalja od prve do treće generacije, traženo je novo jedinjenje koje bi imalo bolja magnetna svojstva, a ujedno i bilo jeftinije od $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Od otkrića $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 1983. godine, nije učinjeno ni jedno značajno poboljšanje, uprkos činjenici da su otkrivena neka nova jedinjenja, kao što je $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ koje poseduje veću Kiri temperaturu i veću jednoosnu anizotropiju od $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Ipak, teorijska vrednost $(BH)_{max}$ mu je manja od vrednosti za $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Samarijum kao element je još ređi od neodijuma, pa se sa pravom postavlja pitanje da li će se ikada i pronaći pogodnije jedinjenje od $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Nanokristalni R-Fe-B magnetni materijali su veoma pogodni za dizajniranje magnetna definisanih magnetnih svojstava i tekture, s obzirom da se relativno malim promenama stehiometrije i dodatkom različitih aditiva mogu postići velike promene strukture, a time i

magnetnih svojstava finalnih magneta. Primenom tehnika brzog hlađenja, a na osnovu izučavanja faznog dijagrama, razvijena su i sintetizovana tri karakteristična tipa mikrostrukture [8].



Slika 1.3.1 – Tipovi idealizovanih struktura Nd-Fe-B magneta u zavisnosti od udela neodijuma:

- I – nanostrukturni dekuplovani magnet (Nd bogate legure),*
- II – nanostrukturni jednofazni kuplovani magnet (stehiometrijski udeo Nd),*
- III – nanokompozitni kuplovani magnet (legure sa redukovanim sadržajem Nd)*

Na slici 1.3.1 su prikazana tri prototipa idealizovanih struktura permanentnih magnetnih materijala na bazi $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Prvi tip strukture odgovara materijalima sa obogaćenim, odnosno sadržajem Nd iznad stehiometrijskog, koje karakteriše struktura u kojoj su individualna kristalna zrna izolovana tankim paramagnetnim slojem Nd bogate intergranularne faze. U osnovi, ovakva struktura dovodi do magnetne izolacije i dekuplovanja zrna tvrde magnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. To uslovljava da se svako magnetno tvrdo zrno ponaša kao zaseban mali permanentni magnet, povećavajući na taj način koercitivnost. Drugi tip strukture predstavlja materijal sa stehiometrijskim sadržajem Nd, čiji je sastav vrlo blizak $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sa feromagnetno kuplovanim zrnima, bez prisustva dodatnih intergranularnih faza. To ima za posledicu da magnetna tekstura potiče od paralelne orijentacije magnetnih momenata u blizini granica zrna i ukoliko su zrna dovoljno mala, do povećanja remanence. Dalje povećanje remanence je moguće ostvariti jedino u nanokompozitnim materijalima (III tip materijala), odnosno dvo ili multifazno "exchange" kuplovanim magnetima, u kojima je sadržaj Nd obično manji od 11.76 at.%, a kuplovanje se ostvaruje između zrna tvrdo magnetne $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ faze i zrna mekomagnetnih Fe bogatih zrna.

1.4 Nanokompozitni permanentni magnetni materijali

Jednostavni teorijski proračuni su pokazali da je gornja granica maksimalnog energetskog proizvoda permanentnog magneta proporcionalna kvadratu njegove saturacione magnetizacije M_s^2 [3].

$$(BH)_{\max} = \frac{1}{4} \mu_o M_s^2 \quad (1.1)$$

Teorijska vrednost $(BH)_{max}$ čistog Fe dostiže 920 kJ/m^3 (116 MGOe). Da bi se dostigla ova maksimalna vrednost dovoljno je da magnet zadrži svoje zasićenje (saturaciju) sve dok demagnetizujuće polje ne dostigne vrednost $-\mu_0 Ms/2$. To znači da koercitivnost magneta mora da ima značajnu vrednost da bi se dostigao maksimalni energetski proizvod. Fe i Fe-Co su veoma dobri meko magnetni materijali. $(BH)_{max}$ magneta na bazi Fe ili Fe-Co je svega reda veličine 1 kJ/m^3 . Sa druge strane, permanentni magneti na bazi retkih zemalja imaju veoma veliku jednoosnu magnetokristalnu anizotropiju koja može da ostvari veliku koercitivnost neophodnu da bi se dostigao maksimalni energetski proizvod. Ovo daje veliki potencijal za izradu visokokoercitivnih magnetnih materijala. Na primer $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ i $\text{Sm}_5(\text{Fe}, \text{Ti})_{17}$ magneti dobijeni postupkom mehaničkog legiranja pokazuju koercitivnost koja može da dostigne 35 kA/cm (44 kOe) i 60 kA/cm (75 kOe), respektivno [9,10]. Zbog njihove male remanence $(BH)_{max}$ su im svega 114 kJ/m^3 (14 MGOe) i 16 kJ/m^3 (2 MGOe). Lako se može zaključiti da bi se pogodnim kombinovanjem materijala sa malom koercitivnošću i velikom remanencom, sa jedne strane, i drugog materijala sa velikom koercitivnošću i malom remanencom, dobio kompozit veoma velike magnetne energije $(BH)_{max}$. U takvom materijalu oba polazna materijala bi jedan drugom pokrivali nedostatke.

Osnovna ideja kompozitnog materijala i nije nov koncept. Kompozitni materijali su i razvijeni u cilju da se dobiju materijali velike jačine i žilavosti za potrebe mašinstva i građevinarstva, s tim što se kombinovanje materijala odvijalo na makro skali. Jedinjenja retkih zemalja i prelaznih metala se mogu smatrati kompozitima Fe atoma sa atomima retkih zemalja na atomskoj skali. Atomi u 3d orbitali obezbeđuju veliku magnetizaciju i visoku Kiri temperaturu dok 4f atomi obezbeđuju veliku magnetokristalnu anizotropiju što dovodi do izuzetnih magnetnih svojstava permanentnog magneta na bazi retkih zemalja. Običnim mehaničkim mešanjem magnetno tvrdih i mekih faza na makroskopskoj skali nije moguće dobiti kompozitni permanentni magnet. Dve vrste makro zrna u ovako dobijenom materijalu su nezavisne jedna od druge i između njih nema magnetne interakcije. Meko magnetni deo materijala se lako razmagnetise čak i pri veoma malim jačinama demagnetizacionog polja što dovodi do veoma naglog pada na krivoj razmagnetisanja u okolini $H = 0$, pa je i vrednost $(BH)_{max}$ suviše mala da bi se magnet koristio u praksi. Jedini način dobijanja kompozitnih magneta je da se srednja veličina zrna svede na nanoskalu.

Motivacija za izučavanje nanofaznih tvrdih magnetnih materijala potiče još od otkrića jednodomenskog magnetizma 1950-tih [11]. Koercitivnost magnetnih prahova se povećava sa smanjenjem veličine čestica, dostiže svoj maksimum na nivou veličine jednog domena, a zatim ponovo opada.

Prva ispitivanja nanofaznih magnetnih sistema izvršena su na amorfnim R-Fe (R = Tb, Sm) legurama u kojima se nakon kristalizacije formiraju čestice nano veličina sa strukturom Laves faze RFe_2 i visokim vrednostima koercitivnosti na sobnoj temperaturi [12]. Glavni prodor je ostvaren 1983. godine kada su Hadjipanayis i saradnici [13,14] i Croat i saradnici [4] uspeli da dobiju visoku vrednost H_c melt-spun legura Pr-Fe-B i Nd-Fe-B, respektivno. Visoke koercitivnosti oba sistema su posledica visoke anizotropije tetragonalne $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ faze ($K = 4.5 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$) [15] koja je stvorena u nanoveličini za vreme melt-spininga ili nakon termičke obrade [16]. Od tada su i mnogi drugi sistemi dobijeni sa mikrostrukturom u nano veličini i velikim vrednostima koercitivnosti [17,18,19,20,21].

Pored melt-spininga i splat coolinga, za proizvodnju nanofaznih magneta korišćene su i druge tehnike, kao što su depozicija iz parne faze [22,23,24,25], atomizacija [26] i mehaničko legiranje [27,28]. U poslednje vreme tehnike naparavanja se takođe koriste za

dobijanje nanofaznih Sm-Co legura [29, 30] i Co-Pt i Fe-Pt legura za medijume visoke gustine za snimanje [31,32].

Za idealne permanentne magnete remanenca M_r bi trebalo da bude jednaka saturacionoj magnetizaciji M_s . Za izotropne permanentne magnete sa neinteragujućim homogeno magnetizovanim jednodomenskim česticama odnos remanence M_r i saturacione magnetizacije M_s je identičan teorijskoj graničnoj vrednosti od 0.5 datoј teorijom Stoner-a i Wohlfarth-a [33].

Prema modelu Kneller-a i Hawig-a [34] kritična veličina za potpuno exchange kuplovanje između meke i tvrde magnetne faze je obrnuto proporcionalna kvadratnom korenu konstante magnetne anizotropije tvrde faze. Upotrebom raspoloživih magnetnih parametara za $Nd_2Fe_{14}B$ i Fe_3B , izračunata kritična veličina zrna meke faze iznosi oko 8 nm. Nažalost, veoma je teško kontrolisati veličinu zrna ispod ove vrednosti u toku procesa proizvodnje. Ipak, smanjenjem magnetne anizotropije u tvrdoj fazi može se povećati raspon potpunog "exchange" kuplovanja i na taj način lakše ostvariti efekat povećanja remanence. Sa druge strane smanjenje magnetne anizotropije tvrde magnetne faze može dovesti do smanjenja koercitivnosti. Zbog toga su i magnetna anizotropija tvrde faze i mikrostruktura veoma bitni faktori za "exchange" kuplovanje.

Melt-spun legure sa redukovanim sadržajem retke zemlje neodijuma, $Nd_{4.0}Fe_{77.5}B_{18.5}$ imaju tipičnu strukturu $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ gde je tvrda magnetna faza $Nd_2Fe_{14}B$, a meka magnetna faza Fe_3B , koji dovodi do dvofaznog nanokompozitnog "exchange" kuplovanja. Termičkom obradom na različitim temperaturama dobijaju se različite veličine zrna.

1.5 Trendovi daljeg razvoja permanentnih magnetnih materijala

Imajući u vidu da je primena svakog materijala, pa i permanentnih magnetnih materijala u mnogome određena njegovom krajnjom cenom, koja je sa druge strane uslovljena cenom sirovina, kao i troškovima u toku procesa proizvodnje, osnovni cilj svakog razvojnog istraživanja je sinteza materijala pogodnih svojstava uz minimizaciju troškova, odnosno same cene materijala. Veliki udeo u ceni finalnog magneta na bazi R-T intermetalnih jedinjenja, pored relativno velikih troškova same proizvodnje, zbog specifičnosti procesa uslovljenih velikom reaktivnošću elemenata iz grupe retkih zemalja, svakako ima sadržaj retke zemlje u materijalu. Iz tog razloga su nanokompozitne R-Fe-B legure sa redukovanim sadržajem retke zemlje veoma atraktivni materijali, jer poseduju veoma dobra magnetna svojstva i pored smanjenog sadržaja retke zemlje.

Dalji razvoj ovih magnetnih materijala zahteva detaljnije studije faznih dijagrama multikomponentnih sistema, kao i magnetnu, električnu, strukturnu i hemijsku karakterizaciju granice zrna i intergranularnih faza, a kao prioriteti istraživanja navode se:

- razvoj nanokristalnih magneta sa visokim Kiri temperaturama (više od 400 °C i velikom spontanom magnetizacijom $M_s > 1.6$ MA/m za sve vrste aplikacija (visoko permeabilni, visoko koercitivni, visoko magnetostriktivni materijali);

- postizanje energetskog proizvoda od oko 1 MJ/m^3 za permanentne magnete i gubitka energije na visokim frekvencijama manjeg od 100 kW/m^3 za meko magnetne materijale;
- diferencijalna analiza faznih dijagrama i mikrostrukture na atomskom nivou sa posebanim fokusom na magnetna svojstva, strukturu i hemijski sastav granice zrna;
- kombinovana primena različitih eksperimentalnih tehnika i računске fizike čvrstog stanja;
- karakterizacija magnetnih procesa na nanometarskom nivou unapređenjem magnetooptičkih tehnika (magnetooptički Kerov efekat, cirkularni dihroizam, Lorencova mikroskopija);
- u oblasti procesnih tehnika, ispitivanje novih metoda sinteze, kao što su mehanički indukovane reakcije gas-čvrsto, pogodne za fino podešavanje mono ili multifaznih nanostrukture "exchange" kuplovanih magneta, čiji pun potencijal tek treba istražiti.

Ova istraživanja bi trebalo da dovedu do razvoja mikrostrukture sa energetskim barijerama koje bi očuvale metastabilno, permanentno namagnetisano stanje, čime bi se zadržale visoke vrednosti remanenci i koercitivnosti materijala u širokom opsegu temperature [35].

Kako je u poslednje vreme razvoj nanokristalnih sistema vodio ka novim mogućnostima primene, dalja istraživanja u ovoj oblasti, zajedno sa osnovnim istraživanjima bi trebala da imaju snažan uticaj na tehnologiju, s tim da svaki dalji progres zahteva multidisciplinarni pristup. Uopšteno govoreći, treba imati u vidu da postoje i jasno razumljivi fizički limiti u smanjivanju veličine čestica, kao što je i konačni maksimum energetskog proizvoda $(BH)_{max}$ limitiran spontanom magnetizacijom feromagnetnih materijala.

2. KOMPOZITNI MAGNETNI MATERIJALI SA POLIMERNOM MATRICOM

Kompozitni materijali predstavljaju kombinaciju dva ili više materijala sa različitim fizičko-mehaničkim svojstvima [36]. Razvoj savremenih kompozitnih materijala u znatnoj meri je zasnovan na mogućnosti dizajniranja njihove strukture i svojstava različitim metodama sinteze i procesuiranja. Rezultujući skup svojstava kompozitnog materijala postiže se ne samo kombinacijom jednostavnih materijala u makroskopskim, već i u mikroskopskim i nano razmerama. U potrazi za novim kompozitnim materijalima, stalno se javljaju nove kombinacije između osnovnih klasa materijala: metala, keramika i polimera. Sinteza materijala od jednostavnijih ka složenijim materijalima obavlja se odgovarajućim specifičnim metodama procesuiranja menjajući strukturu od nano do makro dimenzija kako bi se postigla optimalna svojstva. Ovakav pristup omogućava razvoj strukturno veoma kompleksnih višefunkcionalnih materijala u kojima se dizajniranje strukture prostire od nano nivoa, (nanokompozitni materijali), do makro nivoa, (smart kompozitni materijali).

Savremeni magnetni materijali na bazi nanokristalnih i nanokompozitnih Nd-Fe-B magnetnih legura u polimernoj matrici (bonded magneti) kao i hibridni magnetni materijali na bazi kompozita Nd-Fe-B/barijum ferit/polimerna matrica, pripadaju grupi kompozitnih materijala koji su zahvaljujući primeni kombinovanih metoda sinteze i procesuiranja u dizajniranju optimalne magnetne strukture postali jedan od najznačajnijih funkcionalnih materijala sa širokom primenom u gotovo svim tehničkim oblastima. Dizajniranje kompozitnih magnetnih materijala ovog tipa omogućilo je poboljšanje korozionih, mehaničkih i zadržavanje magnetnih svojstava u odnosu na konvencionalne Nd-Fe-B magnetne materijale.

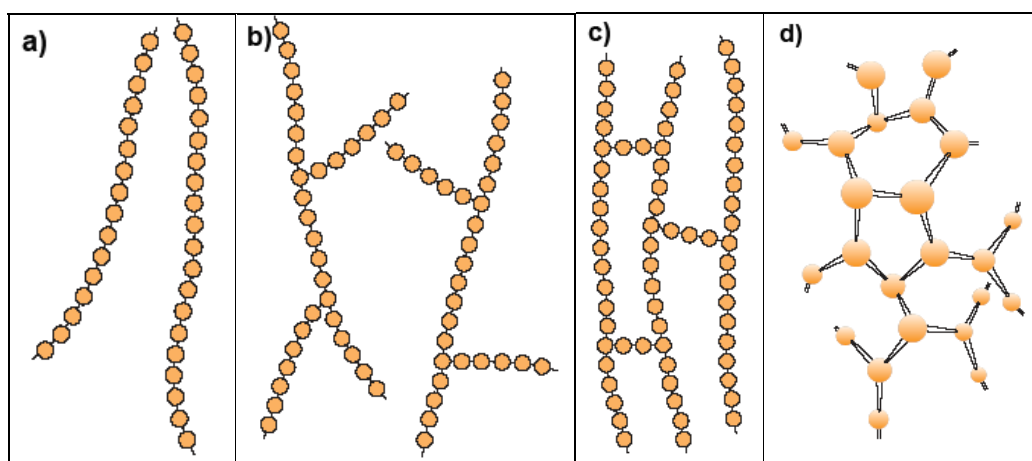
Istraživanje i razvoj nanokompozitnih magnetnih Nd-Fe-B legura sa redukovanim sadržajem neodijuma omogućilo je i dizajniranje kompozitnih magnetnih materijala koji pored navedenih karakteristika zahvaljujući redukovanom sadržaju neodijuma, imaju znatno nižu cenu koštanja finalnog proizvoda.

Teorijska osnova ponašanja kompozitnih materijala podrazumeva analizu strukturne građe kompozitnih materijala. Strukturna građa kompozitnih materijala diktira funkcionalne karakteristike ovih materijala. Tip polimerne matrice direktno utiče na strukturu kompozita od koje zavise fizičko-hemijska, dinamičko-mehanička, termička, električna, magnetna i druga funkcionalna svojstva. Iz navedenih razloga, u narednim tačkama detaljnije će biti obrazloženi tipovi i uticaji polimerne matrice na strukturu kompozitnih materijala.

2.1 Struktura polimerne matrice

Struktura i svojstva matrica određuju hemijsku i termičku otpornost kompozitnih materijala, a isto tako utiču i na neka mehanička i fizička svojstva. Zavisno od karaktera promena koje se u njima odigravaju u toku prerade, razlikuju se termoplastične i termoumrežavajuće (termoreaktivne) polimerne matrice. Polimeri se sastoje od puno malih molekula (monomera) vezanih zajedno u vrlo dugačke lance poznate kao makromolekuli.

Lančani molekuli organskog porekla mogu imati molekulsku masu od 10.000 do više od 1.000.000 g/mol. U stacionarnom stanju proizvodnje ili prerade polimeri su plastični, odnosno mogu se plastično oblikovati, a u svom konačnom stanju su kruti. Naziv polimer je složenica grčkih reči *poly* mnogo i *meros* deo, što znači "mnogo delova". Pored toga što se upotrebljavaju kao matrice, polimeri se takođe u kompozitnim materijalima mogu upotrebiti i kao vlakna ili čestice. Fizička svojstva polimera ne zavise samo od njegove molekulske mase i oblika, već i od razlika u strukturi molekulskih lanaca. Savremene tehnike sinteze polimera omogućavaju prilično dobro projektovanje i kontrolu preko različitih strukturnih mogućnosti. Postoji nekoliko različitih molekulskih struktura polimera kao što su linearni, razgranati, poprečno vezani i umreženi, sa naravno, različitim izomernim konfiguracijama [37,38].



Slika 2.1.1 - Šematski prikaz a) linearne, b) razgranate, c) poprečno vezane i d) umrežene (trodimenzionalne) molekulske strukture

Linearni polimeri su oni kod kojih se ponavljaju jedinice, odnosno udružuju zajedno na kraju lanca. Ovi dugi lanci su fleksibilni i mogu se posmatrati kao masa špageta (slika 2.1.1 a), gde svaki krug na slici predstavlja jedinicu koja se ponavlja. Za linearne polimere karakteristične su van der Valsove veze i vodonične veze između lanaca. Neki važniji polimeri sa linearnom strukturom su polietilen, polivinil hlorid, polistiren, polimetil metakrilat, najlon i fluorougljenici.

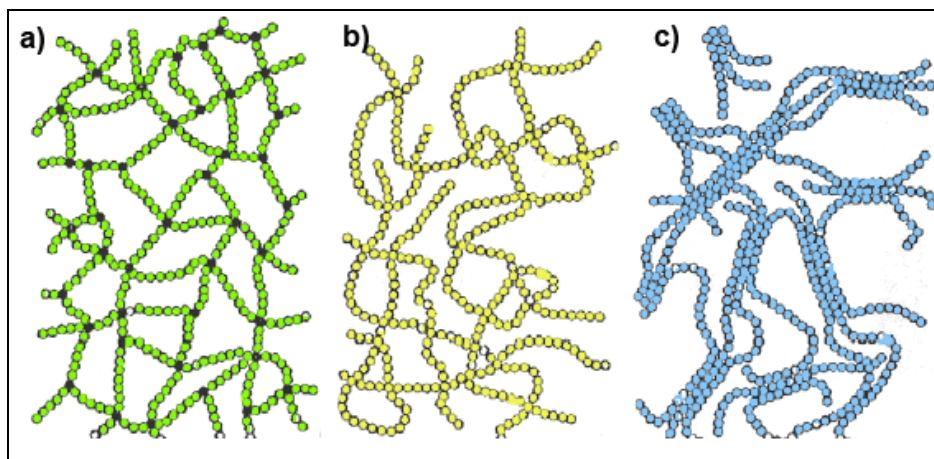
Razgranati polimeri su sintetizovani tako da budu razgranati u stranu gde se lanci dalje povezuju sa osnovnim lancima drugih molekula (slika 2.1.1 b). Grane koje se smatraju da su deo osnovnog lanca polimera, mogu nastati kao rezultat reakcija sa strane do kojih dolazi tokom sinteze polimera. Efikasnost pakovanja lanaca se smanjuje formiranjem grana što rezultuje smanjenjem gustine polimera. Polimeri koji formiraju linearnu strukturu takođe mogu biti i razgranati, na primer visoko gusti polietilen (HDPE) je primarno linearan polimer, dok nisko gusti polietilen (LDPE) razgranat kratkim lancima.

U poprečno vezanim polimerima susedni linearni lanci se spajaju jedan s drugim u različitim pozicijama pomoću kovalentnih veza kao što je prikazano na slici 2.1.1 c. Proces poprečnog vezivanja se dostiže ili tokom sinteze, ili pomoću nereverzibilne hemijske reakcije. Obično je ovo poprečno vezivanje praćeno dodatkom atoma ili molekula koji su kovalentno vezani za lance. Mnogi gumeni elastični materijali poseduju ovaj tip veze; na primer u gumama se obično nazivaju vulkanizacija.

Umreženi polimeri nastaju tako što multifunkcionalni monomeri formiraju tri ili više aktivnih kovalentnih veza, praveći trodimenzionalnu mrežu, kao što je prikazano na slici 2.1.1 d. Praktično, polimeri sa veoma jakim poprečnim vezama takođe se mogu smatrati umreženim polimerima. Ovakvi materijali imaju veoma karakteristična mehanička i termička svojstva, a to su, na primer epoksidi, poliuretani i fenolformaldehidi. Polimeri obično nisu samo jednog karakterističnog strukturnog tipa. Na primer, pretežno linearni polimeri mogu biti ograničeno razgranati i/ili mogu biti poprečno vezani.

Odgovor polimera na mehaničke sile na povišenim temperaturama je usko povezan sa dominantnom molekulskom strukturom. Tačnije, još jedna klasifikacija ovih materijala bila bi na osnovu ponašanja sa porastom temperature.

Termoplastični polimeri su polimeri čija je struktura najčešće u obliku linearnih ili razgranatih makromolekula. Termoplastični polimeri mogu biti potpuno nekristalni ili delimično kristalni (Slika 2.1.2 b i c). Polimeri relativno jednostavno formiraju nekristalne strukture, jer su njihovi lanci veoma dugi i fleksibilni, pa se kao takvi teško ređaju u pravilne kristalne strukture. Strukturu polimera najčešće čine isprepletani makromolekuli. Termoplastični polimeri pri zagrevanju prvo omekšavaju, a zatim prelaze u viskozne tečnosti bez hemijskih promena. Hlađenjem materijal ponovo očvršćava i prelazi u prvobitno stanje. Ovaj proces omekšavanja i očvršćavanja može se ponavljati neograničeni broj puta. Na molekulskom nivou, sa povećanjem temperature, sekundarne veze slabe (usled povećavanja kretanja molekula) tako da je omogućeno relativno kretanje susednih lanaca kada se primeni spoljašnja sila. Do nepovratne degradacije termoplasta dolazi kada se otopljeni termoplastični polimer zagreva na veoma visokim temperaturama. U termoplaste spadaju: polietilen, polipropilen, polivinilhlorid, polistiren, poliamidi, poliakrilati, polikarbonati i dr.



Slika 2.1.2 - Šematski prikaz struktura: a) potpuno umreženi termoreaktivni polimer, b) nekristalni termoplastični polimer, i c) delimično kristalni termoplastični polimer

Termoreaktivni ili termostabilni polimeri najčešće grade krute trodimenzionalne mreže (slika 2.1.2 a). Ovakvi polimeri sa umreženom nekristalnom strukturom poseduju kovalentne poprečne veze između susednih molekulskih lanaca. Tokom procesa zagrevanja dolazi do hemijskih reakcija pa se ove veze učvršćuju i drže lance spojene kako bi se odupreli vibriranjima i rotaciji lanaca do kojih dolazi pri povišenim temperaturama. Zbog toga termostabilni polimeri prilikom prerade zagrevanjem ne postaju mekši, već naprotiv, prelaze u tvrde i netopive proizvode, koji se ne mogu ponovo prevesti u plastično stanje. Umrežavanje

je obično zastupljeno tako da 10 - 50 % od ponovljenih jedinica lanca može prouzrokovati razdvajanje poprečnih veza i degradaciju polimera. Termoočvršćavajući polimeri su generalno tvrdi i jači od termoplastičnih i imaju bolju dimenzionalnu stabilnost. Za izradu kompozita najčešće se koriste fenolformaldehidne-, poliestarske- i epoksidne-smole.

Tabela 2.1.1 - Hemijske strukture najčešće primenjenih savremenih termoplastičnih smola i termoreaktivnih smola za matrice kompozita

TERMOPLASTIČNI POLIMERI			
PE Polietilen		PVC Polivinil hlorid	
PEK Polietar-keton		PEEK Polietar-etarketon	
PES Polietilen-sulfid		PET Poli (ethilene teraftalat)	
PPS Polifenilsulfid		PMMA Polimetil metakrilat	
TERMOREAKTIVNI POLIMERI			
Epoksidne smole Diglicidil etar bisfenola A, DGEBA		Fenol-formaldehidne smole	

Polimerne matrice kompozita sa vlaknima su termoreaktivne (termoumrežavajuće) smole ili duromeri i termoplastične smole ili plastomeri. Pri tom se termoplastične smole koriste u kompozitima sa kratkim vlaknima, a termoreaktivne smole sa kontinualnim; i to poliestarske sa staklenim, a fenoloformaldehidne i epoksidne smole sa karbonskim, staklenim i/ili sa aramidnim vlaknima (tabela 2.1.1).

Primena novih tipova smola kao matrica za kompozite su usmereni u dva pravca: a) ka poboljšanju žilavosti epoksidnih smola i b) ka zameni epoksidnih smola kao matrica termoplastičnim smolama, u prvom redu, polietar-etarketonom (PEEK), polietar-ketonom (PEK), polietilen-sulfidom (PES), polifenilensulfidom (PPS) i dr. (tabela 2.1.1).

Korišćenje novih termoplastičnih smola kao matrica u kompozitima ima svoje prednosti, jer se tako poboljšava žilavost matrice, odnosno svojstvo otpornosti na udar kompozita. Uvođenjem termoplastičnih smola skraćen je postupak formovanja kompozita, stvorena je mogućnost popravke oštećenih delova i recikliranje matrica. Nedostaci matrica od termoplastičnih smola su ostali: slaba adhezija vlakno-matrica i loša hemijska i abrazivna otpornost kompozita.

2.2 Česticama ojačani kompoziti sa polimernom matricom

Mnoge moderne tehnologije zahtevaju materijale sa neobičnim kombinacijama svojstava koje se ne mogu naći kod konvencijalnih materijala kao što su metal, keramika ili polimeri. Ovo se posebno odnosi na materijale neophodne u kosmonautici, podvodnoj tehnologiji i u različitim primenama u transportu. Na primer, veliku pažnju vazduhoplovnih inženjera privlače istraživanja vezana za strukturne materijale koji imaju malu gustinu, koji su jaki, kruti, abrazivni, a u isto vreme otporni na udar i koroziju. Ovo je donekle zahtevna kombinacija različitih željenih svojstava, pre svega zbog činjenice da jači materijali uglavnom imaju veću gustinu, a recimo, povećavanjem čvrstoće i krutosti dolazi do opadanja otpornosti na udar. Kombinacija svojstava materijala se još uvek istražuju u oblasti kompozitnih materijala. Tačnije, pod kompozitom se podrazumeva bilo koji multifazni materijal u kojem postoji značajan odnos svojstava njegovih konstituenata, tako da se dobija generalno bolje svojstvo celokupnog materijala (kompozita).

U građi kompozita razlikujemo: matricu – osnovni materijal određenih svojstava i dodatak – materijal čijim se dodavanjem postižu potrebne kombinacije svojstava kompozita. Kompoziti se mogu sistematizovati na više načina, a jedna od jednostavnijih podela bila bi na tri osnovne grupe:

- česticama ojačani kompozitni materijali,
- vlaknima ojačani kompozitni materijali i
- strukturni kompozitni materijali.

Za česticama ojačane kompozitne materijale karakteristične su dve podgrupe od kojih jedna predstavlja krupne čestice u polimernoj matrici, a druga grupa je ona u kojoj dispergovana faza predstavlja čestice čije su dimenzije aproksimativno jednake u svim pravcima. Vlaknima ojačani kompoziti mogu biti sa dugim, odnosno kratkim vlaknima, koji opet mogu biti usmereni ili neusmereni. Strukturni kompoziti mogu biti slojeviti ili sendvič kompoziti. Pored polimerne, matrice, matrice mogu biti metalne ili keramičke.

Osnovna razlika između dve podgrupe česticama ojačanih kompozitnih materijala je u ojačivaču (puniocu), odnosno mehanizmu ojačavanja. Termin "krupne" čestice se koristi da bi se lakše identifikovale interakcije između čestica i matrice koje definitivno nisu na atomskom ili molekulskom nivou. Ovde se ustvari primenjuje mehanika kontinuma. Kod većine kompozita faza punioca je tvrđa i kruća od matrice, odnosno, čestice ojačivača imaju ulogu da uzdržavaju matičnu fazu od kretanja u okolini svake pojedinačne čestice. Matrica se, pri nekim spoljašnjim naponima, pomera ka česticama, te se ponaša kao frakcija punioca. Stepunjenja ili unapređenje mehaničkih svojstava zavisi od jačine veze između matrice i površine čestica.

Za disperziono ojačane kompozite, čestice su, logično, mnogo sitnije sa prečnikom od 10 do 100 nm. Interakcije čestice-matrica vode ka ojačavanju na atomskom odnosno molekulskom nivou, gde matrica drži osnovni udeo punioca, a male dispergovane čestice se zadržavaju ili indukuju kretanje dislokacija. Stoga su plastične deformacije ograničene, samim tim su zatezna čvrstoća i tvrdoća poboljšane.

Neki polimerni materijali kod kojih su dodati punioci, predstavljaju kompozite sa krupnim česticama. Naravno, punilac ima ulogu da modifikuje ili unapredi materijal i/ili da zameni polimer sa manje skupim materijalom-punioem. Čestice mogu biti najrazličitijeg oblika, ali bi trebalo da imaju približno iste dimenzije u svim pravcima. Za efektivno punjenje matrice, čestice treba da budu što manje i da budu uniformno distribuirane u matrici. Zapreminski udeli obe faze utiču na ponašanje kompozita. Mehanička svojstva se povećavaju sa povećanjem zapreminskog udela punioca. Dva matematička izraza formulisana na bazi zavisnosti modula elastičnosti od zapreminskog udela punioca za dvofazni kompozitni materijal pokazuju pravilo mešanja i predviđaju da će modul elastičnosti opadati između gornje granice (jednačina 2.1):

$$E_k(g) = E_m V_m + E_p V_p \quad (2.1)$$

i donje granice, odnosno limita, prikazane jednačinom 2.2.

$$E_k(d) = \frac{E_m E_p}{V_m E_p + V_p E_m} \quad (2.2)$$

U jednačinama 2.1 i 2.2 E i V predstavljaju modul elastičnosti i zapreminski udeo, respektivno. Subskripti k , m i p se odnose na kompozit, matricu i punilac.

Kompoziti sa polimernom matricom su mnogo jednostavniji za proizvodnju od kompozita sa metalnom, ugljeničnom i keramičkom matricom, bez obzira da li je u pitanju termoplastični ili termoočvršćavajući polimer. To je zato što je za pravljenje kompozita sa polimernom matricom potrebna relativno niska radna temperatura. Za termoočvršćavajuće polimere, kao što su epoksi, fenolna veziva i furfural ($C_4H_3O \cdot CHO$) smola, procesna temperatura je obično u opsegu od sobne temperature do 200 °C; za termoplastične polimere, kao što su polimid (PI), polietersulfon (PES), polieterketon (PEEK), polieterimid (PEI) i polifenil sulfid (PPS), procesne temperature su obično u opsegu od 300 °C do 400 °C.

Termoočvršćavajući polimeri (posebno epoksi) se već duže vremena upotrebljavaju kao polimerne matrice za kompozite sa ugljeničnim vlaknima. Tokom procesa koji se odvija uz zagrevanje i pod pritiskom, termoočvršćavajuće smole postepeno očvršćavaju zbog završetka procesa polimerizacije i povezivanja molekula polimera. Termoplastični polimeri su od skoro postali veoma značajni zbog svoje velike duktilnosti (rastegljivost, plastičnost) i brzine proizvodnje u poređenju sa termoočvršćavajućim polimerima. Takođe su postali pristupačni i termoplastični polimeri koji odolevaju visokim temperaturama. Veća brzina procesuiranja termoplastičnih polimera je usled činjenice da amorfna termoplastika momentalno omekšava na temperaturama iznad temperature staklatog stanja ("glass transition") i omekšani materijal se može jednostavno oblikovati. Nakon hlađenja proces je završen. Nasuprot ovom, proces sa termoočvršćavajućom smolom je reakcija koja se odvija postepeno [39].

Epoksi je daleko najviše korišćen polimer za dobijanje kompozita sa magnetnim česticama. Epoksi poseduje odličnu kombinaciju mehaničkih svojstava i otpora prema koroziji, dimenzionalno je stabilan, pokazuje dobru adheziju i relativno je jeftin. Osim toga, mala molekulska težina sirove epoksidne smole u tečnom stanju rezultuje u veoma visokoj molekulskoj pokretljivosti tokom procesa. Ova mobilnost pomaže smoli da se brzo isteže na

površini magnetnih čestica ojačavača. Svojstva nekih termoplastičnih polimera i termoreaktivnog epoksija prikazani su u tabeli 2.2.1.

Tabela 2.2.1 - Svojstva nekih termoplastičnih polimernih materijala i epoksi veziva

	PES polietersulfon	PEEK polieterketon	PEI polieterimid	PPS polifenilsulfid	PI poliimid	EP epoksi
T_g, °C	23	170	225	86	256	103
Temperatura razlaganja, °C	550	590	555	527	550	340
Radna temperatura, °C	350	380	350	316	304	5 -150
Zatezna čvrstoća, MPa	84	70	105	66	138	40-85
Modul elastičnosti, GPa	2.4	3.8	3.0	3.3	3.4	2.8-3.4
Duktilnost, % elongacije	30-80	50-150	50-65	2	5	0-6
Gustina, g/cm³	1.37	1.31	1.27	1.3	1.37	1.25

Nasuprot svojstvima termoplastičnih polimera, epoksi ima modul elastičnosti od 2.8-3.4 GPa, duktilnost (elongaciju na kidanje) od 0-6% i gustinu od 1.25 g/cm³. Zbog toga je epoksi mnogo krutiji od PES, PEEK i PEI. U suštini, duktilnost semi kristalnih termoplastičnih polimera opada sa povećanjem kristalnosti. Na primer, duktilnost PPS je u opsegu od 2-20% u zavisnosti od kristalnosti. Druga osnovna razlika između termoplastičnih polimera i epoksija leži u većoj radnoj temperaturi termoplastičnih polimera (300-400°C).

2.3 Primena kompozita sa polimernom matricom u izradi magneta

Iako su polimeri obično nemagnetični, oni su lako obradivi pa ih to čini relativno jednostavnim materijalom za proizvodnju kompozita sa polimernom matricom. Ovaj tip kompozita sadrži nemagnetičnu polimernu matricu i magnetno punjenje, koje je obično u obliku praha. Oni obezbeđuju da magnetni materijal bude monolitan i da ima nisku cenu. Neki primeri punilaca su: ferit, Fe₂O₃, gvožđe, nikl, kobalt-nikal, Nd-Fe-B. I konvencionalni i specijalni magneti nalaze primenu u zavisnosti od svojstava punioca i polimerne matrice.

Zbog interakcije magnetnih materijala sa elektromagnetnim zračenjem, magnetni kompoziti sa polimernom matricom se koriste za elektromagnetnu interferencijsku (EMI) zaštitu. Kompoziti koji kao matricu imaju elastomere (npr. silikon) su veoma popularni kao magnetostriktivni aktuatori, za "heat-shrink" aplikacije, kao magnetootporni prekidači i za piezoinduktivnu proizvodnju struje. Neki od magneta koji se primenjuju u ovim oblastima, kao što su magnetootpornost i piezoindukcija, koriste u izvesnom stepenu električnu provodljivost, tako da su provodljivost feromagnetnih čestica i u manjem obimu polimerna matrica, ponekad eksploatisani. Neke provodne polimerne matrice su polipirol i polianilin.

Pored toga, neprovodne polimerne matrice kao što su polietilen, vosak i drugi su najčešće, zbog svoje niske cene, veoma pristupačne i upotrebljivane.

Mala električna provodljivost je poželjna u jezgru materijala da bi se smanjio energetski gubitak usled vrtloženja strujnog toka u magnetnom jezgru strujnog transformatora. Da bi se došlo do male provodljivosti upotrebljavaju se kompoziti sa neprovodnom polimernom matricom. Zbog zahteva u AC transformatorima, kao punilac se koristi meko magnetni prah.

Feromagnetne i elektroprovodne čestice se koriste kao punjenje u kompozitima koji zahtevaju anizotropnu provodljivost, jer se čestice mogu poravnati tokom proizvodnje kompozita korišćenjem magnetnog polja. Kada su feromagnetne čestice asimetrične, čestice se mogu orijentisati pomoću toka polimera tokom injektovanja. Orijehtacija rezultuje u povećanju magnetne permeabilnosti, kada su pravac orijentacije i magnetnog polja paralelne jedna drugoj. Shodno asimetričnim česticama su ljuspice, tačnije nanoljuspice (submikronske debljine i odnosa 10:100) koje su potencijalno korisne kao efektivni mikrotalasni medijum. Feromagnetne čestice kompozita sa polimernom matricom u obliku filma dobijenih spin-coating-om na staklu ili semikonduktorski supstrati su korisni za magneto-optički medijum, za optičke uređaje i integrisanu optiku. Ovakav tip kompozita je polimerni tj. silikonski supstrat implantiran sa jonima gvožđa i kobalta.

2.4 Polimerna veziva

Epoksidna smola je poznata kao adheziv, prvorazredni termoočvršćavajući polimer koji se generalno koristi u dobijanju materijala sa visokim performansama, pa je i njegoa visoka cena opravdana. Pristupačan je u obe forme, i tečnoj i čvrstoj, i umrežava se i očvršćava dejstvom katalizatora ili očvršćivača koji poseduje aktivni vodonik. Takođe mogu biti proizvedeni u fleksibilnom, elastomernom obliku. U zavisnosti od tipa epoksija mogu očvršćavati ili na sobnoj temperaturi ili na povišenoj temperaturi, pri čemu zagrevanje pospešuje bolja svojstva za kraće vreme. Različiti sistemi umrežavanja mogu se upotrebiti za dobijanje različitih svojstava umreženog materijala. Jedinjenje za presovanje može biti tečno ili praškasto, pomešano sa različitim tipovima punilaca. U poređenju sa ostalim termoočvršćavajućim polimerima, nemodifikovani epoksi je relativno skup, ali kao prva klasa polimera, epoksi obezbeđuje izvanrednu adheziju i ka metalnim i nemetalnim površinama, pokazuje odličan hemijski otpor, nisku apsorpciju vlage (od 0.01 do 0.2 % za 24h), odlične dielektrične karakteristike, veliku čvrstoću i relativno dobar otpor na toplotu. Maksimalna preporučena radna temperatura je od 150 do 180 °C. Različita komercijalna veziva su formulisana tako da koriste ili jednu i različite kombinacije sledećih tipova osnovne epoksi smole:

- • Bisfenol A na bazi epoksi smole,
- • Epoxy fenol – Novolak (EPN) smola,
- • Epoxy krezol – Novolok (ECN) smola,
- • Bisfenol F smola,
- • Aromatični i Heterociklični glicidil amin smola,

Najviše korišćene epoksi smole se dobijaju kao reakcioni proces epiklorhidrina i polihidrikfenola tj. diglicidil etera Bisfenola A mešanog sa agansom za umrežavanje (očvršćivačem) u reakciji polimerizacije termoočvršćavajuće tečnosti.

Akrilne smole, jedne od najšire korišćenih smola, su na bazi polimera metil metakrilata. Ovaj primarni konstituent može se modifikovati kopolimetizacijom ili mešanjem sa drugim akrilnim monomerima ili modifikatorima za dobijanje različitih svojstava. Akrilne smole karakterišu se kristalnom čistoćom, dobrom udarnom jačinom, mogućnošću oblikovanja. Pokazuju odličan otpor sunčevoj svetlosti, vremenskim prilikama i većini hemikalija. Maksimalna radna temperatura je oko 95 °C.

Fleksibilni magneti nastaju ekstruzijom i valjanjem i koriste elastomer kao vezivni medijum. Elastomeri su makromolekularni materijali koji na sobnoj temperaturi mogu biti izduženi pod dejstvom napona najmanje dvostruko više od originalne dužine, a nakon uklanjanja napona vraćaju se svojoj početnoj aproksimativnoj dužini i obliku. Oni su elastični, fleksibilni, žilavi i relativno nepropustljivi za vodu i vazduh. Postoji puno dostupnih elastomera od različitih proizvođača, te se mora voditi računa pri izboru, odnosno treba paziti koji od njih će ispuniti zahteve za namenjenu upotrebu. Dva opšta i osnovna materijala koja se koriste u proizvodnji fleksibilnih magneta su nitril (Nitrile) i hipalon (Hypalon). Nitril je akrilonitril-butadien i ima dobru otpornost na ulje i naftu. Ima širok opseg radne temperature (-50 do 150 °C) sa dobrom otpornošću na kiseline i alkalije; osim toga veoma je malo otporan na ozon i sunčevu svetlost. Nitril se može modifikovati PVC vezivom i tada se njegova otpornost na ozon i sunčeve zrake znatno poboljšava bez gubitka dobrih osobina otpornosti na ulje. Butadien daje elastičnost, nisku temperaturnu fleksibilnost i sva gumena svojstva kao što imaju i ostale dijenske gume. Akrilonitril daje otpornost na ulje i gorivo i veliku jačinu materijalu. Hipalon je hlorosulfatni polietilen sa dobrim karakteristikama na smanjenje zapaljivosti i otporu abraziji. Otporan je na promenu vremena, ozon, sunčeve zrake i oksidaciju; ali otpornost na ulje je veoma mala u odnosu na nitril. Sadržaj sumpora u većini hypalona je oko 1% po masi polimera. Hipalon pokazuje značajno termičko omekšavanje ako dolazi do zagrevanja procesne opreme, ali ovo omekšavanje je potpuno povratno, sa veoma malim pucanjima polimera. Radna temperatura je od -30 do 80 °C, daleko manja od nitrila.

Veziva moraju biti pomešana sa aditivima da bi se razvile neophodna fizička i hemijska svojstva konačnog proizvoda tj. bonded magneta. Ovo mešanje nije samo nauka, već prava umetnost, koja zahteva veliko znanje, veštinu, stručnost i iskustvo. Tipični aditivi koji se dodaju elastomerima sadrže agens za vulkanizaciju, akcelerate, aktivatore i inhibitore, antidegradente, pomoćna sredstva obrade i plasticizer.

Sumpor ili jedinjenja koja sadrže sumpor su najčešće korišćeni agensi za vulkanizaciju. Prouzrokuju hemijsku reakciju koja rezultuje povezivanjem molekula elastomera. Akceleratori se koriste da povećaju vulkanizacioni odnos, a to je na primer tiazol. Akceleratori imaju veoma velik uticaj na osobine povezivanja, koje unapređuju fizička svojstva i poboljšavaju obradu. Aktivatori su sastojci čija je uloga da aktiviraju akcelerate. Osnovni aktivatori su cink oksid, stearinska kiselina magnezijum i amini. Inhibitori su sastojci koji se koriste da redukuju "smežuranje" jedinjenja i da osiguraju bolju obradu bez uticaja na brzinu očvršćavanja ili vulkanizaciona svojstva. Osnovni inhibitori su sikloheksil-N-tioftalamid. Antidegradenti su sastojci koji se koriste da onemoguće gubitak kvaliteta gumenih jedinjenja uvođenjem kiseonika, ozona, toplote, svetla itd.

Tabela 2.4.1 – Sumarni prikaz aditiva i njegovih uloga u procesu dobijanja fleksibilnih magneta

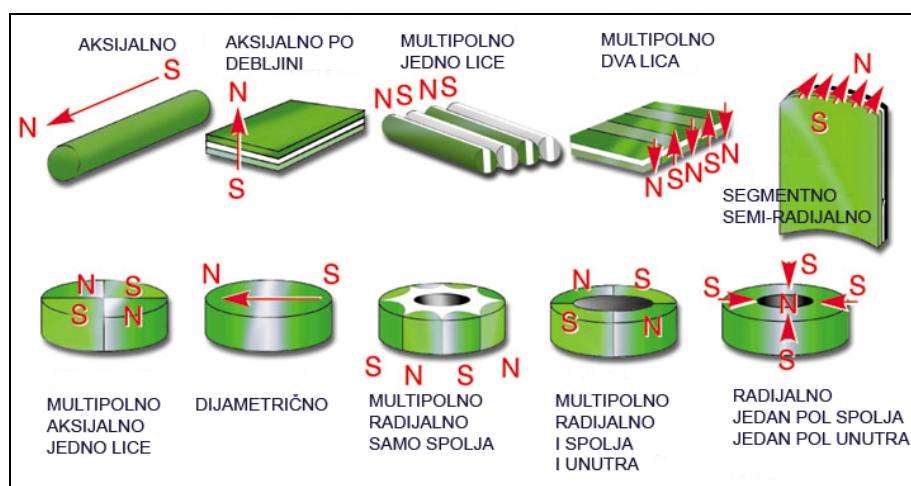
Aditiv	Svrha	Materijal
Vulkanizacioni agens	Povezanost elastomera	Sumpor, jedinjenje sumpora
Akcelerator	Da poboljša brzinu vulkanizacije	Tiazol
Aktivator	Da aktivira akcelerator	Zink oksid, stearinska kiselina
Inhibitor	Bezbednost procesa	Cikloheksil-N-tioftalamid
Antidegradent	Funkcija neophodne zaštite – hemijska aktivnost, isparljivost...	Bisfenoli, amini, diamini
Pomoćna sredstva obrade	Dodaju se u procesu i učestvuju kao mazivo	Vosak
Plasticizeri	Dodatak pri mešanju	Petrolejsko ulje, estri, smole

Ujedno se koristi i vosak kao prevlaka da bi obezbedio gumena jedinjenja od ozona. Pomoćna sredstva obrade su sastojci koji se dodaju gumenim jedinjenjima da olakšaju postupak obrade kao što su mešanje, valjanje i ekstruzija. Jedan od primera je parafinski vosak koji ima ulogu maziva. Plasticizeri su sastojci koji se koriste da potpomognu mešanje, prilagode viskoznost uslovima, procesni put uopšte i da utiču na fleksibilnost pri niskim temperaturama bez gubitka fizičkih svojstava. U ovu grupu spadaju, na primer, ulja, smole, estri. U tabeli 2.4.1 dat je sumarni prikaz aditiva. Kao što se vidi, priprema jedinjenja je veoma kompleksan posao i zahteva razumevanje karakteristika elastomera i aditiva.

Različite vrste polimera, smola i vezivnih sistema mogu se koristiti u procesu dobijanja bonded magneta metodom presovanja, na primer epoksi, akrilne, fenolne, alilne smole, ali su najšire korištena epoksi veziva. Tipična svojstva za navedena četiri tipa veziva su klasifikovana i diskutovana.

3. BONDED MAGNETI

Bonded magneti sintetizovao je Baermann 1934. godine u Nemačkoj koristeći izotropne alnico prahove i fenolnu smolu [40]. Od tada su razvijeni bonded magneti koji imaju mnogo varijanti praha i polimerne matrice i primenjuju se u raznim poljima. Osnovni nedostatak bonded magneti su redukovana magnetna svojstva u poređenju sa magnetnim materijalom velike gustine. Mnogi od permanentnih magnetnih materijala sa velikom gustinom, posebno oni koji su dobijeni metodom sinterovanja, su veoma tvrdi i kruti, pa je mašinska obrada do konačnog oblika obično veoma teška. Ovo je dovelo do velikog interesovanja za bonded magneti, koji se dobijaju očvršćavanjem magnetnog praha u polimernoj matrici. Mašinska obrada ovih magneti nije toliko zahtevna, tako da proces proizvodnje dozvoljava obradu do konačnog oblika zadate dimenzije. Termoočvršćavajuća veziva, kao što su epoksi veziva, primenjuju se za dobijanje ove vrste magneti metodom presovanja. Termoplastična veziva, kao što je najlon, služe za dobijanje metodom injektovanja, dok se elastomeri, na primer gume, koriste u procesu ekstruzije. Najnoviji proizvodi, kao što su biomagnetni, inteligentni auto putevi, PM alternatori, koriste bonded meke magnetne materijale. Bonded magnetni materijali su otvorili nova vrata mogućnosti primene. Od elastomera i termoplastičnih polimera mogu se praviti jedinjenja sa različitim magnetnim prahovima u procesima injektovanja, presovanja i valjanja. Metodom injektovanja, bonded magneti mogu se proizvesti u najrazličitijim oblicima, a takođe se mogu injektovati direktno na druge komponente što značajno smanjuje cenu koštanja. Metodom presovanja mogu se dobiti jednostavne geometrije bonded magneti koje poseduju veliku magnetnu energiju. Fleksibilne ploče i trake se koriste u mnogim aplikacijama, kao što su na primer mali motori, uređaji za štampanje, magnetni filteri i znakovi.



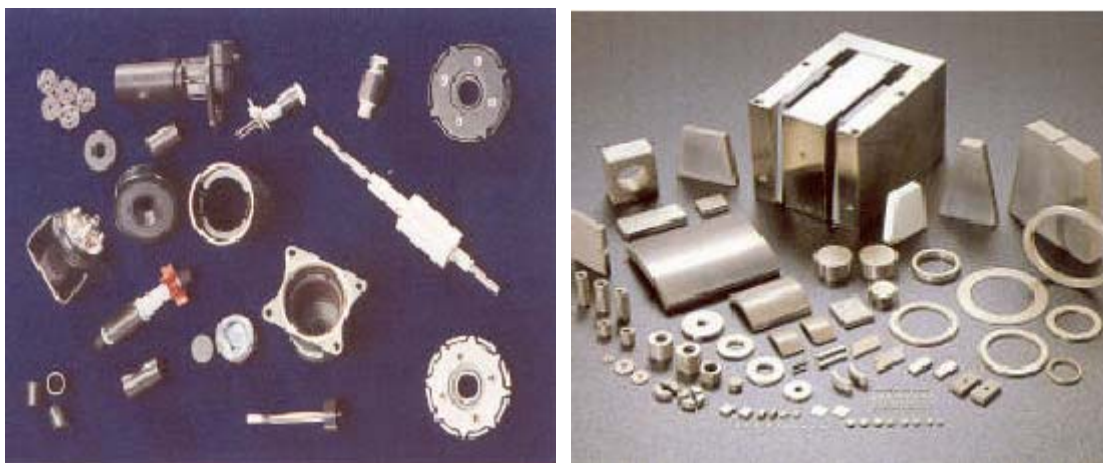
Slika 3.1 - Šematski prikaz mogućih pravaca namagnetisavanja bonded magneti

Za bonded magneti su veoma značajna svojstva magnetnog praha, faktor punjenja i karakteristike procesa dobijanja u cilju ostvarenja što veće magnetne energije $(BH)_{max}$ magneti. Pored ukupnog energetskog proizvoda, gubitak fluxa usled starenja i termička

stabilnost magnetna su veoma značajne za primenu bonded magnetna, jer mogu biti izloženi visokim radnim temperaturama. Veoma je važno ustanoviti termičke karakteristike oba elementa, magnetnog praha i polimernog veziva, da bi se dobile visoke vrednosti maksimalnog energetskeg proizvoda $(BH)_{max}$ bonded magnetna sa zahtevanim svojstvima.

Postoji mnogo vrsta bonded magnetna, u zavisnosti od magnetnog praha koji se koristi kao punilac i polimernog veziva kao matrice, ali se po veoma širokoj primeni mogu izdvojiti bonded feriti i bonded Nd-Fe-B magneti. Kratak opis ovih bonded magnetna dati su u sledećim tačkama ovog poglavlja. Bonded magneti su ustvari kompozitni materijali, magnetno izotropni, pa se mogu radijalno magnetizovati u bilo kom perifernom pravcu u odgovarajućem magnetnom polju, kao što je i prikazano na slici 3.1

Na slici 3.2 a i b prikazani su Nd-Fe-B bonded magneti i sinterovani Nd-Fe-B magneti [41]. Bitno je napomenuti razliku između ova dva tipa Nd-Fe-B magnetnih materijala, iz razloga što je potreba za bonded magnetima praktično proizišla iz nužde, usled nedostataka koje imaju metalni Nd-Fe-B magneti [42].



Slika 3.2 - Različite geometrije a) bonded i b) sinterovanih Nd-Fe-B magnetnih materijala

Metalni magneti mogu biti proizvedeni konvencionalnim livenjem legure i metodom metalurgije praha ili tehnikama koje uključuju toplo presovanje ili livenje iz kalupa. U suštini, metalni Nd-Fe-B magneti su potpuno zbijeni (zgusnuti) i anizotropni sa $(BH)_{max}$ u opsegu od 25 do 45 MGOe [43]. Metalni Nd-Fe-B magneti zahtevaju određene korake u obradi da bi postigli svoj konačan oblik i dimenzionu toleranciju. Prevlačenje površine je obavezno da bi se magnet zaštitio od spoljnjih uticaja korozije ili degradacije. Ova dva koraka obično veoma mnogo utiču na proizvodnu cenu magnetna. Finalna obrada magnetna u velikoj meri ograničava njegovu primenu u uslovima gde se zahteva komplikovana geometrija [44].

3.1 Bonded tvrdi feritni magnetni materijali

Tvrđi feritni prahovi smešteni u nemagnetičnu (polimernu) matricu nazivaju se bonded tvrdi feriti. S obzirom da se radi o jednoj vrsti kompozitnih materijala, različita svojstva obe komponente se ujedinjaju u jedan konstrukcioni materijal, dajući nove tehničko-tehnološke mogućnosti. Bonded tvrdi feriti se primenjuju samo u onim slučajevima, odnosno uređajima, gde relativno nizak stepen magnetičnosti može dati zadovoljavajuće finalne karakteristike, a to sve zbog zapreminskog udela magnetne faze koja je manja nego u kompaktnom čistom feritnom tvrdom magnetnom materijalu, što ima za posledicu smanjena magnetna svojstva. Neke od prednosti kompozitnih materijala (bonded ferita) su laka proizvodnja zadate geometrije, niska cena koštanja i unapređena nemagnetična svojstva tj. elastičnost, čvrstoća, otpor na lom, tolerancije u dimenziji i manja gustina [45,46].

Osnovne sirovine za dobijanje i primenu bonded tvrdih ferita su: guma, poli-vinil hlorid (PVC), poliamid (PA), poliolefin (tj. polietilen i polipropilen), polistiren, fenol i poliester smole. Neorganski materijali kao što su metali i staklo takođe se mogu koristiti, ali za njihovu upotrebu ne postoji nikakvo praktično pokriće, a i njihova upotreba je daleko skuplja.

3.2 Bonded Nd-Fe-B magnetni materijali

Ranih osamdesetih došlo je do jednog od najvećih otkrića, a to je modifikacija R_2Fe_{17} u ternarnu leguru $R_2Fe_{14}B$, koja ima tetragonalnu kristalnu simetriju i jaku jednoosnu magnetokristalnu anizotropiju. $Nd_2Fe_{14}B$ je osnovno jedinjenje najnovije familije permanentnih magnetnih materijala poznate kao neodijum-železo-bor legure. Mnoštvo praktičnih primena zahtevaju da svojstva Nd-Fe-B legura budu stabilna na povišenim temperaturama; Kiri temperatura za ovu leguru je oko 312 °C.

Za proizvodnju Nd-Fe-B magneta veoma se često koristi redukciono-difuziona metoda. Takođe se dobijaju i metodom brzog hlađenja (melt spinning). Bonded Nd-Fe-B magneti se najčešće proizvode korišćenjem metoda injektovanja i presovanja. Bonded magneti su zapravo kompozitni materijali koji sadrže brzo hlađeni Nd-Fe-B prah dispergovan u termoočvršćavajućoj ili termoplastičnoj matrici. Epoksi smole su najčešće korišćeno polimerno vezivo u metodi presovanja. Odnos Nd-Fe-B praha i polimera može varirati sve dok se ne dobiju zadovoljavajuće magnetne performanse. Veoma visok zapreminski udeo magnetnog praha je praktično moguć. Treba preferirati da maseni udeo Nd-Fe-B praha bude u opsegu između 92 vol% i 97 vol%, dok pritisak tokom procesa presovanja treba da bude do 620 MPa ($\sim 6 \text{ ton/cm}^2$) [47]. Procesni parametri u uslovi sinteze bonded magneta detaljno su opisani u [48,49,50]. U metodi injektovanja koriste se poliamidi (PA) ili polifenil sulfid (PPS) za visoke radne temperature. Nd-Fe-B je osetljiv na koroziju, ali polimerno vezivo koje se koristi za dobijanje magneta ima veliki uticaj na bolju otpornost na koroziju, kada se uporedi tako dobijeni bonded magnet sa sinterovanim Nd-Fe-B magnetom. Bonded magneti dobijeni metodom injektovanja ne zahtevaju specijalnu prevlaku kao zaštitu od korozije, jer je ispod

površine magnetni prah zaštićen od korozije polimernom matricom. Sa druge strane, za Nd-Fe-B bonded magnete dobijene metodom presovanja preporučuje se prevlačenje radi zaštite od korozije zbog velikog stepena prirodne poroznosti materijala.

Proces proizvodnje počinje kontrolisanim mešanjem i dispergovanjem Nd-Fe-B praha u rastop termoplastičnog ili termoočvršćavajućeg materijala koji ima ulogu polimerne matrice. Ovo mešanje može se ostvariti korišćenjem specijalne opreme usled visokog zapreminskog udela punioca (magnetni prah). U ovom stupnju proizvodnje mogu se dodavati i određeni aditivi koji utiču direktno na svojstva i ponašanje jedinjenja. Proizvodnja magneta može se vršiti na adaptiranim mašinama za injektovanje koje su obično potpuno automatizovane. Veoma kompleksne geometrije konačnog proizvoda mogu se dobiti ovom metodom, kao što su na primer zupčanici, kružni žljebovi i dihtunzi. Moguće je ujedno proizvesti osovine, spojnice i dodatne delove u ovom procesu koji značajno pojednostavljuje dodatnu montažu magnetnih delova.

Metoda presovanja može se vršiti manualno ili potpuno automatizovano. Komponente termički očvršćavaju do potpunog umrežavanja termoočvršćavajućih polimera, te razvijaju mehanička svojstva komponente. Magnetna svojstva mogu biti veća u odnosu na bonded magnete dobijene metodom injektovanja, ali su troškovi obrade manji, a uz to, može se izvesti čitav spektar različitih oblika.

Precizna kontrola dimenzija se dostiže u oba procesa dobijanja bonded magneta: injektovanja i presovanja, i obično finalni proizvodi ne zahtevaju dalju mašinsku obradu.

3.3 Tehnološki postupci izrade bonded magneta

Bonded magneti mogu se dobiti jednim od sledećih procesa [37,51]:

- Presovanje (compression molding)
- Injektovanje (injection molding)
- Ekstruzija (extrusion)
- Valjanje (calendering)

Dobijeni bonded magneti jednom od ovih metoda nude nova i jeftina rešenja za dizajn i izradu, sa mogućnošću karakteristične krutosti plastike, raznovrsne i kompleksne geometrije, zatim, poseduju savršene magnetizacione sposobnosti i izbor magnetnih svojstava u opsegu od 1 do 12 MGOe. Imaju mnogo bolji otpor koroziji od sinterovanih Nd-Fe-B magneta, a minimalna zapremina i masa, uz jaka magnetna svojstva i malu gustinu, su od ključnog značaja za primenu.

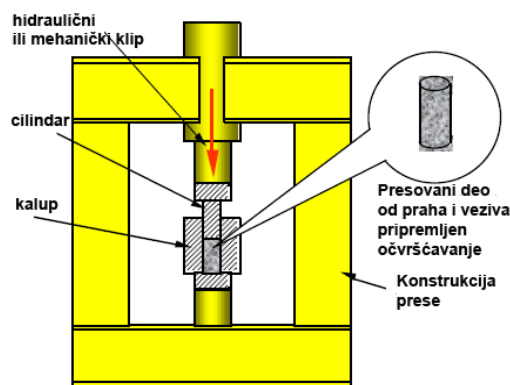
Različite tehnike dobijanja bonded magneta se koriste u zavisnosti od nekoliko faktora: a) da li je polimerna matrica termoplastična ili termoočvršćavajuća, b) ako je u pitanju termoplastična matrica, temperatura omekšavanja ima uticaj na metodu dobijanja, c) atmosferska stabilnost materijala koji se proizvodi, d) geometrija i veličina finalnog proizvoda. Proizvodnja bonded magneta, naravno, zavisi od temperature i primenjenog pritiska. Termoplasti se formiraju na temperaturama iznad njihove temperature prelaza u staklasto stanje ako su amorfni, ili iznad njihove temperature topljenja, ukoliko su semikristalni. Primenjeni pritisak mora se održavati sve dok se formirani uzorak hladi da bi

zadržao svoj oblik. Značajna ekonomska korist pri korišćenju termoplastičnih polimera je to što se mogu reciklirati, odnosno, nezadovoljavajući uzorci se mogu ponovo otopiti i izliti u nove oblike.

Proces dobijanja bonded magneta sa termoočvršćavajućom polimernom matricom se obično odvija u tri stupnja. Prvi stupanj je priprema linearnih polimera (tzv. prepolimeri) u tečnom stanju, male molekulske težine. Zatim se, u drugom stupnju, mešaju sa česticama magnetnog praha. Nakon toga, ovi materijali se prevode u finalne čvrste i krute proizvode tokom trećeg stupnja, gde se, zadržavaju u kalupu izabranog oblika. Poslednji stupanj očvršćavanja, odnosno umrežavanja, može nastati usled zagrevanja smeše ili dodavanjem katalizatora u polimernu smešu, i obično se ceo proces odvija pod pritiskom. Tokom očvršćavanja, dolazi do hemijskih i strukturnih promena na molekulskom nivou; dolazi do stvaranja poprečnih lanaca i nastaje umrežena struktura. Nakon očvršćavanja, bonded magnet sa termoočvršćavajućim polimerom može se izvaditi iz kalupa još dok je na povišenoj temperaturi, jer je dimenzionalno stabilan. Termoočvršćavajući polimeri se teško recikliraju, jer se ne tope, ali se zato mogu koristiti na višim temperaturama od termoplastičnih polimera koji su obično više hemijski inertni.

3.3.1 Metoda presovanja

Bonded magneti na bazi Nd-Fe-B su ustvari kompoziti Nd-Fe-B legure (praha) i polimernog veziva koji se dobijaju presovanjem u kalupu. Za metodu presovanja, neophodno je određenu zapreminu dobro izmešanih polimera, magnetnog praha i aditiva, staviti između gornjeg i donjeg dela kalupa kao što je prikazano na slici 3.3.1.



Slika 3.3.1 - Uređaj za dobijanje bonded magneta metodom presovanja

Oba dela kalupa se zagrevaju, a gornji deo je pokretan. Kada se kalup zatvori uz istovremeno dejstvo temperature i pritiska, plastična masa postaje tečna i prima oblik kalupa. Takođe je moguće pre dejstva pritiska u aparaturi, da se sirovi materijal dobro izmeša i hladno ispresuje u odgovarajuće diskove, što se naziva predforma. Ovim se povećava ušteda energije na predzagrevanje i kraće je vreme presovanja, što ima za cilj duži rok trajanja uređaja, a pogotovo kalupa, a što je najbitnije, dobijaju se mnogo uniformniji finalni proizvodi. Ova tehnika pruža mogućnost proizvodnje bonded magneta, i sa termoplastičnim i sa termoočvršćavajućim polimerom kao vezivom, ali je proizvodnja materijala sa

termoplastičnim polimerom skupa, pogotovo za dugotrajniji proces proizvodnje, pa se stoga, sa ovim tipom polimera pribegava rad uz pomoć uobičajenih metoda, kao što su injektovanje ili ekstruzija.

Zbog svojstava polimerne matrice, bonded Nd-Fe-B magneti dobijeni postupkom presovanja mogu imati geometriju koja se ne može ostvariti kod sinterovanih Nd-Fe-B magneta, kao što je, na primer oblik velikog prstena sa veoma malom debljinom zida. Danas se ovaj tip magneta sa izotropnim karakteristikama može multipolarno magnetizovati sa željenom orijentacijom i oblikom. Bonded magneti sa velikim udelom Nd-Fe-B punioca, oko 97 vol%, mogu se dobiti metodom presovanja i poseduju jednu od najvećih magnetnih energija u celukupnoj Nd-Fe-B familiji. Za permanentne bonded magnetite veličina i oblik čestica magnetnog praha utiču na svojstva magneta, kao i uslovi presovanja, pritisak, temperatura i eventualno odvijanje sinteze u magnetnom polju. Pločaste čestice Nd-Fe-B praha pri velikom zapreminskom udelu, rezultovaće većoj gustini pakovanja pod optimalnim uslovima presovanja [52,53,54].

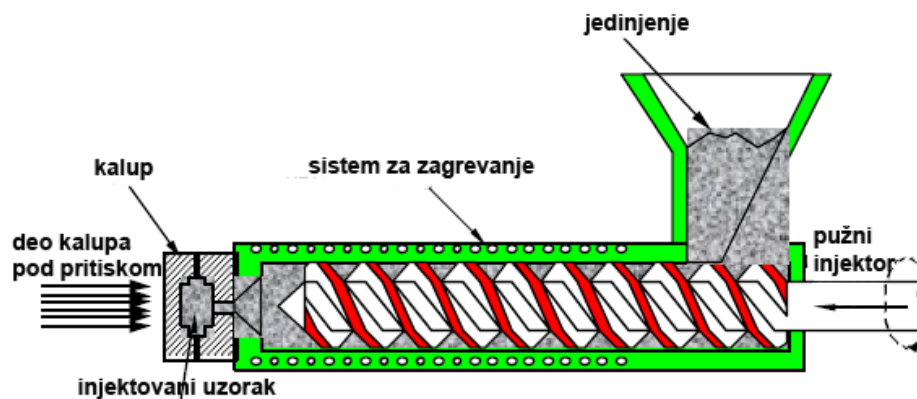
Jeftiniji magnetni materijal može se dobiti metodom presovanja u odnosu na magnet istih dimenzija metodom injektovanja, zato što se koriste finije čestice Nd-Fe-B praha usled jako velikog punjenja polimerne matrice, naravno, u slučaju da oba magneta daju isti magnetni fluks. Alat i postupak dobijanja bonded magneta metodom presovanja je daleko jeftiniji od metode injektovanja.

Nd-Fe-B magneti dobijeni metodom presovanja se koriste u proizvodnji generatora, motora, merača, minijaturnih senzora i za druge primene gde su zahtevana svojstva bonded magneta u odnosu na sinterovane Nd-Fe-B magnetite i feritne magnetne materijale. Geometrije koje sadrže brazde, proreze ili žljebove takođe se mogu dobiti direktno metodom presovanja. Tolerancije u ploči dimenzija X-Y dobijenom ovom metodom su ekonomično kontrolisane i iznose oko +/-0.05 mm.

3.3.2 Metoda injektovanja

Metoda injektovanja je jedna od najčešće korišćenih metoda za dobijanje bonded magneta u kojima se kao vezivo koristi termoplastični polimer. Dobar pregled tehnologije injektovanja sa različitim tretmanima materijala dati su u radovima drugih autora [55,56,57]. Šematski prikaz uređaja za injektovanje prikazan je na slici 3.3.2.

Određena količina praškaste sirovine dovodi se iz levkastog spremišta u cilindar pomoću pužnog prenosnika. Tako se smeša potiskuje napred ka delu koji se zagreva, gde se širi i pravi bolji kontakt sa zagrejanom površinom zida. Kao rezultat razmene toplote, termoplastični polimer se topi u viskoznu tečnost i počinje da se potiskuje uz pomoć pužnog prenosnika ka brizgalici na kraju cilindra. Zatim se ubrizgava u zatvoreni kalup, na pritisku koji ima konstantnu vrednost, sve dok otopljeni masa ne očvrstne u kalupu. Konačno, kalup se otvara uzorak se vadi i ceo proces može da se ponovi. Najveća vrednost i prednost ove metode je brzina kojom se mogu dobiti željeni uzorci. U slučaju da se kao vezivo koriste termoplastični polimeri, njihovo očvršćavanje u kalupu je praktično momentalno, pa je zbog toga jedan ciklus izrade relativno kratak (od 10-30s). Termoočvršćavajući polimeri mogu se takođe primeniti u procesu injektovanja ali očvršćavanje zahteva dosta vremena, jer se takav materijal mora zagrevati pod pritiskom u kalupu, što zahteva duže vreme za jedan ostvareni ciklus proizvodnje.



Slika 3.3.2 - Uređaj za dobijanje bonded magneti metodom injektovanja

Najpoznatiji bonded magneti koji se dobijaju metodom injektovanja su na bazi retko zemnog Nd-Fe-B magnetnog materijala i termoplastičnih polimera polifenilsulfida (PPS) i poliamida (PA), koji se često zove najlon. Za orijentaciju čestica punioca ne primenjuje se nikakvo eksterno magnetno polje, te su injektovani bonded magneti izotropnog karaktera i mogu se naknadno multipolno magnetisati u željenom smeru. Metoda injektovanja nudi veliku slobodu u dizajniranju oblika finalnog proizvoda sa malim odstupanjima u dimenziji, te nije potrebna dalja mašinska obrada dobijenih bonded magneti. Maksimalna temperatura primene magneti je funkcija i magnetnog praha i vezivnog sredstva. Na primer, prah ferita u najlon6 polimerima zadovoljavajuća magnetna i mehanička svojstva na 180 °C, dok se najlon12 topi već na 170°C I ne preporučuje sa upotreba ovog tipa magneti na temperaturi iznad 150°C. Magnetni materijali kao što su oni na bazi visoko-energetskih Nd-Fe-B magneti, sa unutrašnjom koercitivnošću od 9.5 kOe (760 kA/m), imaju značajnam ireverzibilan magnetni gubitak na oko 120°C, bez obzira na to koji vezivni polimer se koristi. Maksimalna radna temperatura polimera uvek se navodi u specifikaciji proizvođača.

Magnetni dobijeni metodom injektovanja imaju sasvim sličnu primenu kao i oni dobijeni metodom presovanja, s tim da se mogu dobiti veoma kompleksne geometrije.

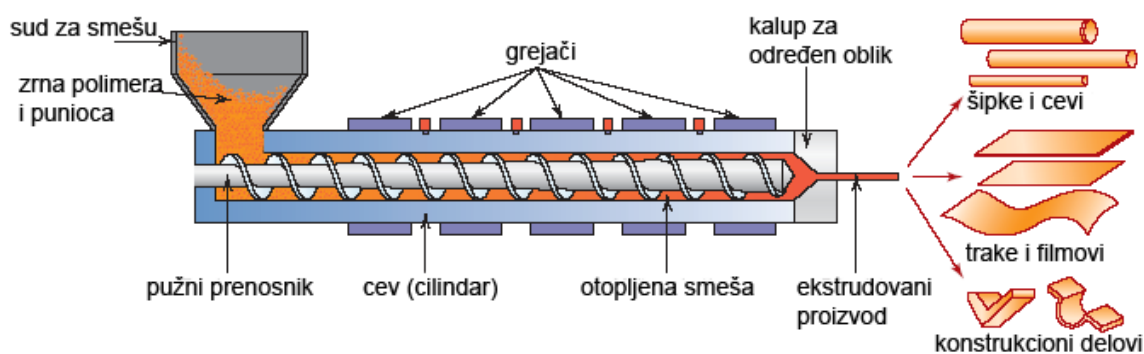
Injektovani Nd-Fe-B magneti nude više mogućnosti, uključujući adheziju, dodatno injektovanje, doterivanje tolerancija i direktno ubrizgavanje radi spajanja materijala. Direktno ubrizgavanje podrazumeva injektovanje magnetnog materijala u, na ili preko drugih postojećih komponenti, kao što su na primer rupice, cevasta udubljenja, zupčanici, zupčasti točkovi, što uveliko smanjuje troškove proizvodnje i povećava preciznost ugradnje. Troškovi alata i opreme za metodu injektovanja bonded Nd-Fe-B magneti su malo veći od onih za metodu presovanja.

3.3.3 Metoda ekstruzije

Ekstruzija suspenzija sa polimernim vezivom razlikuje se od injektovanja u tome što se veoma viskozna sirovina (početni materijal) magnetnog praha i vezivnog sredstva kontinualno guraju ka otvoru formirajući profilisane ploče ili šipke sa konstantnim poprečnim presekom. Tip polimernog veziva može biti veoma sličan onom koji se koristi metodom injektovanja i može sadržati lubrikante, plasticizere, koagulante, rastvarače, konzervanse, katalizatore, itd. Priprema polaznog materijala je slična kao kod metode injektovanja, a u

zavisnosti od forme (praškast, pastast, gelast), ekstruzija se vrši na sobnoj ili povišenoj temperaturi [58,59,60].

Na slici 3.3.3 šematski je prikazan uređaj za dobijanje bonded magneta metodom ekstruzije. Ova metoda podrazumeva dobijanje proizvoda iz viskoznih termoplastičnih polimera pod pritiskom, istiskivanjem kroz otvor na kraju kalupa. Mehanički pužni prenosnik okreće i pokreće napred praškasti material koji se tokom tog procesa i kompaktira, topi i oblikuje pri kontinualnom opterećenju. Ekstruzija predstavlja istiskivanje plastične mase kroz otvor na kalupu koji se nalazi na kraju cilindra. Očvršćavanje ekstrudovanog materijala vrši se pomoću duvaljki, vodenih sprejeva ili kupatila. Ova tehnika je specijalno adaptirana zbog proizvodnje dugih kontinualnih materijala sa konstantnom širinom poprečnog preseka, kao što su na primer, šipke, cevi, creva, ploče, žice. Procesom ekstruzije dobijaju se uglavnom fleksibilni bonded magneti na bazi Nd-Fe-B magnetnog praha i elastomera kao veziva, pri čemu se ovaj kompozit dobija u zahtevanoj geometriji. Na velikim, odnosno dugim komadima proizvoda, mogu se dalje praviti urezi ili žljebovi, ili se mogu bušiti. Magnetno najjači fleksibilni magnet poseduje maksimalni energetski produkt od 10 MGOe. Nakon sistematskog testiranja dobijaju se Nd-Fe-B magneti sa odličnom stabilnošću u različitim ambijentima i dobrom magnetnom stabilnošću.



Slika 3.3.3 - Uređaj za dobijanje bonded magneta metodom ekstruzije

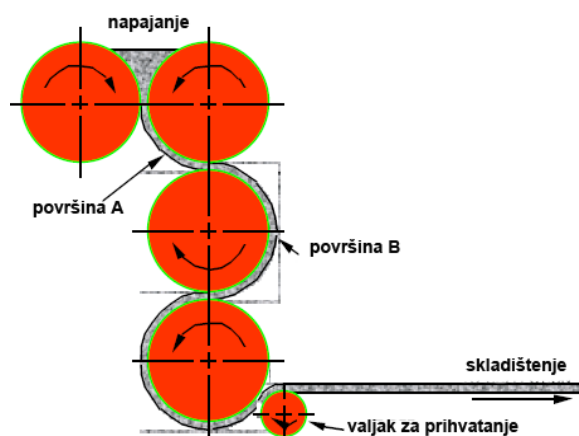
Uzorak se testira da bi se osigurali da ne postoje površine s lošim performansama. Proces ekstruzije je jedini proces kojim se mogu dobiti oba, i kruti i fleksibilni bonded magneti. Dobijeni fleksibilni magneti su izotropnog karaktera i mogu se magnetizovati u različitim pravcima. Prednost metode ekstruzije je visoka fleksibilnost proizvoda, alati koji su neophodni su jeftini, a moguće je dobiti proizvode tanke i do 0.4 mm. Usled velike fleksibilnosti bonded Nd-Fe-B trake mogu se savijati i koristiti kao prsten sa ekstremno tankim zidovima i velikom visinom, što je praktično nemoguće dobiti metodama presovanja i injektovanja.

Pojavom fleksibilnih bonded magneta došlo je do većeg izbora u dizajniranju motora, generatora, senzora, trakastih mikrofona i drugih uređaja. Za određene primene, fleksibilni Nd-Fe-B magneti mogu biti tretirani UV zracima, mogu se slagati kao laminati i tretirati obojenim PVC-om ili prekrivati adhezivima. Proizvodni opseg dimenzija fleksibilnih Nd-Fe-B magneta su: širina od 0.4 - 12 mm, debljina od 2 - 300 mm i dužina od 2 - 30000 mm.

Osnovni magnetni materijal koji se koristi u procesima ekstruzije i valjanja je ferit, najviše zbog svoje niske cene.

3.3.4 Metoda valjanja (kalendiranje)

Fleksibilni Nd-Fe-B magneti mogu se pored ekstruzije, dobiti i procesom valjanja. Ovom metodom dobijaju se proizvodi koji su dugi i tanki ili koji imaju oblik velike trake. Na slici 3.3.4 šematski je prikazan proces dobijanja bonded magneta metodom valjanja [51,61].



Slika 3.3.4 - Uređaj za dobijanje bonded magneta metodom valjanja

Poslednja tri postupka primenjuju se za dobijanje kompozitnih materijala koji u svom početnom sastavu sadrže termoplastično jedinjenje dobijeno mešanjem magnetnog praha i smole. Presovani bonded magneti imaju veću magnetnu jačinu od injektovanih magneta, usled većeg zapreminskog udela magnetnog praha, te su primenljivi u oblasti gde se zahteva visoka maksimalna magnetna jačina, a gde se za fizičku jačinu može naći neznatni kompromis. Najpogodniji su za izradu magneta sa relativno jednostavnom geometrijom (zbog ograničenja u procesu presovanja). Konačni oblik se dobija u kalupima, a temperature na kojima se primenjuje su od -40°C do 165°C . Druga prednost u odnosu na injektovane bonded magnete je što su alatke relativno jeftine, te metodu presovanja čini boljim izborom u odnosu na metodu injektovanja koja se primenjuje za manji obim (proizvodnje). Presovani bonded magneti se dobijaju korišćenjem Nd-Fe-B, Sm-Co i/ili kombinacijom magnetnih materijala koji se nazivaju još i "hibridni magneti". Vezivno sredstvo koje se koristi za presovane bonded magnete je epoksi koji je otporan na industrijske rastvarače i automobilske fluide.

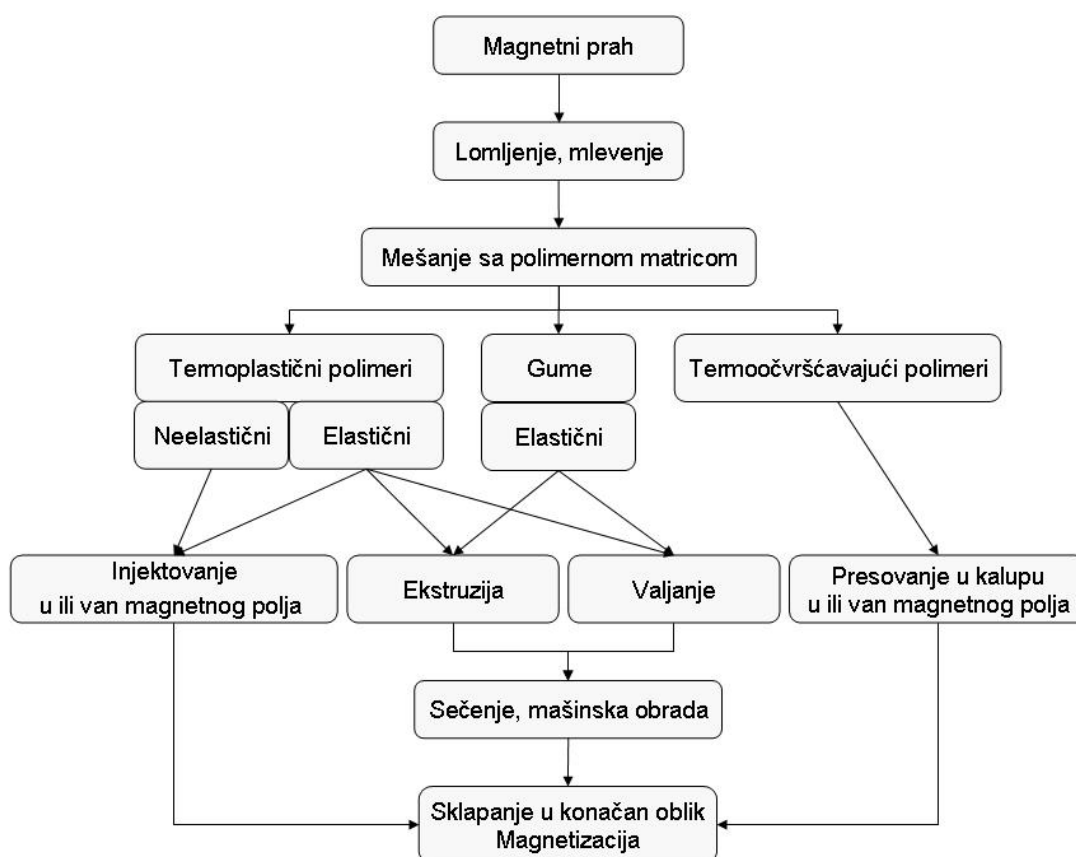
Presovanje i injektovanje su procesi koji daju samo krute (neelastične) magnete. Proces ekstruzije se sastoji u tome da se sintetička gumena veziva mešaju sa feritnim prahom i nakon sitnjenja spremna su za dalji proces. Smeša se iz levkastog bunkera doprema u čeličnu cev. Istopljeno jedinjenje se doprema pod visokim pritiskom kroz metalni kalup iz kojeg se ekstruzijom dobija konačni oblik, koji se zatim podvrgava brzom vodenom hlađenju, a nakon toga permanentno magnetiše jednim od brojnih načina u zavisnosti od dalje primene magneta.

Koje će se vezivno sredstvo koristiti za dobijanje bonded magneta veoma zavisi od toga kojim od ova četiri procesa će se praviti. Termoočvršćavajuća, termoplastična i elastomerna veziva koriste se u procesu presovanja, injektovanja i valjanja, respektivno. Proces ekstruzije koristi elastomere jednako dobro kao i termoplastične materijale kao što je

PVC. Najosnovniji magnetni materijali, feriti, SmCo i Nd-Fe-B mogu se koristiti za dobijanje bonded magneta u bilo kom od navedenih procesa, bilo posebno, bilo u kombinaciji sa hibridnim magnetima. Alnico magneti mogu se koristiti u svim procesima osim, naravno u procesu presovanja.

3.4 Algoritam procesnog toka za dobijanje bonded magneta

Dobijanje bonded magneta je postupak koji se odvija u nekoliko faza [62]. U zavisnosti od eksploatacionih uslova i namene, vrši se odabir tipa magnetnog praha i vrste polimera. Traženi proizvod ispuniće zahteve u pogledu magnetnih svojstava upotrebom feritnih magnetnih prahova ili, za znatno energetski moćniju namenu, magnetni prah na bazi retkih zemalja. U novije vreme sve više se pribegava postupku mešanja ove dve vrste praha zbog uštede skupih magnetnih Nd-Fe-B prahova uz minimalan gubitak magnetne energije, a istovremeno se poboljšavaju mehanička svojstva. Bonded magneti koji kao magnetnu funkcionalnu komponentu sadrže dva ili više različitih magnetnih materijala nazivaju se hibridni magneti. Polimer može biti termoočvršćavajući, termoplastični ili se upotrebljavaju elastomeri, a sve u zavisnosti od primene.



Slika 3.4.1 - Algoritam procesnog toka dobijanja bonded magneta

Polazni materijali veoma utiču na metodu dobijanja bonded magneta, na primer, u metodi presovanja koriste se uglavnom termoreaktivni polimeri, dok se u procesu injektovanja koriste termoplastični polimeri. Uopštena šema procesnog toka dobijanja bonded magneta prikazana je na slici 3.4.1.

Treba istaći da je jedan od najvećih napredaka u razvoju permanentnih magnetnih materijala pojava polimernih bonded magneta koji otvaraju nova vrata mogućnosti aplikacije [63]. Procesne temperature pri mešanju i procesuiranju smeše materijala moraju biti dovoljno niske da omoguće korišćenje različitih magnetnih prahova u kombinaciji sa polimernim vezivom u cilju postizanja optimalnih svojstava u širokom opsegu primene. Veoma važno svojstvo metode injektovanja je da se magnetni materijal može brizgati direktno u druge komponente izbegavajući korak izlivanja u kalup i oblikovanje finalnog proizvoda.

4. UPOREDNO RAZMATRANJE UTICAJA VRSTE MAGNETNOG PRAHA I TIPA POLIMERNE MATRICE NA MIKROSTRUKTURNA, DINAMIČKO-MEHANIČKA I MAGNETNA SVOJSTVA

Jedan od najvažnijih koraka u razvoju magnetnih materijala je pojava bonded magnetna jer su se time otvorile nove mogućnosti primene. Kompozitni materijali tipa Nd-Fe-B/polimer poseduju odličnu kombinaciju dobrih magnetnih i dinamičko-mehaničkih svojstava. Da bi se dobio kvalitetan proizvod ovog tipa neophodno je da temperature prelaza u staklasto stanje Nd-Fe-B punioca i polimerne matrice budu odabrani u skladu sa zahtevom buduće primene. Uniformna distribucija čestica i dobra adhezija između magnetnih čestica i polimerne matrice su osnova za dobar kvalitet kompozitnog materijala, dok je čvrstoća, odnosno krutost polimera, jedan od odlučujućih faktora u fazi odabira polaznih materijala za sintezu bonded magnetna. Savremeni nanokompozitni magnetni materijali na bazi brzo hlađenih Nd-Fe-B legura sa redukovanim sadržajem neodijuma poseduju visoku remanencu i magnetnu energiju [64,65], i pored toga što imaju tri puta manji udeo elementa retke zemlje (neodijuma) u poređenju sa stehiometrijskim brzo hlađenim Nd-Fe-B legurama i sinterovanim Nd-Fe-B magnetima [66]. Visoke vrednosti remanence su moguće kada je povećan udeo železa u sastavu Nd-Fe-B legura, pa se mogu dobiti $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ i/ili $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanokompozitne strukture [34,67,68,69]. Ovaj tip nanokompozitnih magnetnih materijala predstavlja već dugo vremena veoma interesantnu temu kojom se bave mnogi stručnjaci iz oblasti permanentnih magnetnih materijala, a u poslednje vreme se intenzivno istražuju zbog činjenice da su veoma pristupačni za proizvodnju bonded magnetna [70,71].

Bonded magneti, s druge strane, predstavljaju magnetni kompozitni materijal čija svojstva zavise i od čestica punioca (magnetnog praha) i od tipa polimerne matrice, te mogu biti sintetizovani tako da se dobiju materijali za veoma širok spektar primene, npr. u električnim uređajima ili kao sastavni delovi automobilske opreme [62,72]. Takođe se koriste i plastoferiti, bonded magneti na bazi feritnog punioca, i najveću primenu su našli kao separatori, držači za frižider, korekcionni magneti u televizijskim cevima, u izradi motora i dinamama [73,74,75]. Najveća prednost polimernih bonded magnetna je mala masa, mogućnost proizvodnje različitih i kompleksnih oblika i dimenzija bez dorade mašinskim putem, dobar otpor na mehaničke sile i odlična koroziona zaštita [76,77]. Naravno, najveća mana su slabija magnetna svojstva, kao posledica izotropnosti ovakvog materijala, sa energetske proizvodnje od 8 do 10 MGOe, u poređenju sa magnetima koji sadrže 100% magnetnog praha [78,79,80]. Postoje različite metode dobijanja anizotropnih bonded magnetna, moguće je proizvesti i tanke anizotropne kompozitne bonded magnetne na bazi retkih zemalja [81,82].

U postupku sinteze, čestice Nd-Fe-B magnetnog materijala mešaju se sa polimerom i odabranom metodom dobijaju se proizvodi koji se u zavisnosti od udela magnetnog punioca u polimernoj matrici razlikuju po magnetnim i mehaničkim svojstvima [61,62,69].

4.1 Uticaj mikrostrukture, oblika i veličine čestica na svojstva bonded magneta

Na dobijanje kvalitetnog magnetnog kompozitnog materijala utiče nekoliko faktora. Veliki uticaj ima dobra adhezija između polimerne matrice i Nd–Fe–B praha, posebno na temperaturama koje su iznad temperature prelaza u staklasto stanje polimera. Takođe, veoma je bitan tip i vrsta polimerne matrice, kao i oblik i veličina čestica magnetnog punioca.

Magnetične retko-zemne legure veoma brzo korodiraju i oksiduju u uslovima povećane vlage i na temperaturama višim od 100 °C. Da bi se rešio ovaj problem, u industrijskoj proizvodnji magneta koristi se polimer kao potencijalno rešenje. S obzirom da poseduju fleksibilnu prirodu, otpornost na koroziju i postojani su na povišenim temperaturama, kao na primer polifenil sulfid (PPS), došlo je do sveopšteg interesovanja za polimerne magnete [83]. Termoplastični polimeri imaju ulogu "zaštitnog agensa" za retko-zemne magnetne metalne čestice, smanjujući stepen kontakta metalne čestice sa kiseonikom, vodenom parom, i drugim potencijalnim korozivnim molekulima prisutnim u atmosferi. Zbog svoje fleksibilnosti i lakog oblikovanja, polimerne matrice dozvoljavaju magnetnim materijalima da se izlivaju i oblikuju u željene forme. Naravno, mnogi polimeri imaju negativne osobine kao što su degradacija i umrežavanje kada se izlože visokim temperaturama na duži vremenski period. Nasuprot ovome, polimeri mogu biti veoma osetljivi na deformacije izduženja i smicanja, posebno pri velikim brzinama koje se postižu pri proizvodnji.

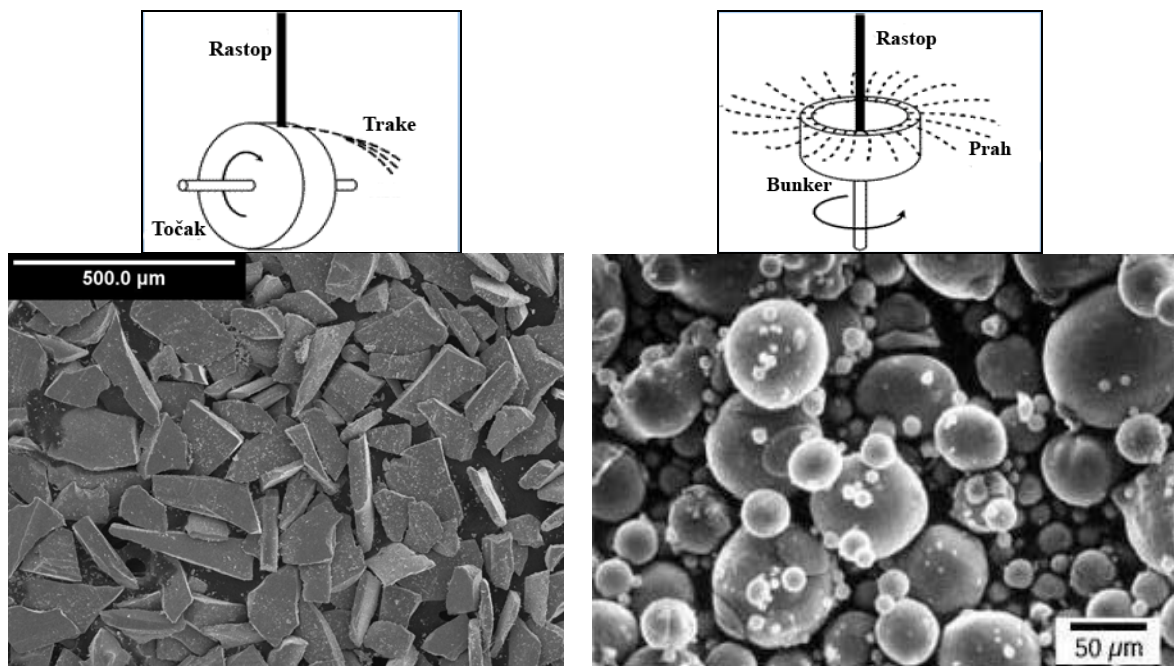
Iako je ideja razvoja polimernih bonded magneta praktična i veoma rezonska, prisustvo čestica punioca u polimernoj matrici prouzrokuje da viskoznost matrice rapidno raste sa što većim udelom magnetnih čestica. Ovaj eksperimentalni podatak objašnjava zašto uopšte i postoji limit u koncentraciji punioca (tj. maksimum frakcije pakovanja), a to je zato što pri topljenju viskoznost može postati potpuno neobuzdana. Poželjno je dobiti kompozitni materijal od polimera i magnetnog punioca koji nije suviše viskozan da bi se izlio u kalup pri optimalnoj magnetnoj koncentraciji punioca u polimernoj matrici. U idealnom slučaju, dodatak čestica punioca u polimernu matricu rezultuje dobijanjem materijala sa optimalnim mehaničkim svojstvima, magnetnim svojstvima (što podrazumeva visoku koercitivnost, visoku remanencu i visok energetska proizvod) i druga karakteristična svojstva, kao što su krutost i jačina polimernih bonded magneta.

J.U. Otaigbe i saradnici su objavili nekoliko naučnih radova koji se bave uticajem dodatih funkcionalnih aditiva u PPS matricu na svojstva bonded magneta [84,85,86]. Dodavanjem malih udela tečnih kristala polimera može se smanjiti viskoznost malom brzinom smicanja, jednako dobro kao što se može i povećati vrednost modula sačuvane energije i jačine polimernih bonded magneta. Istraživanja su dalje usmeravana ka tome da se vrši orijentacija lanaca tečnih kristala polimera u smeru smicanja, jer se tako omogućava nekolicini zamršenih lanaca da se formiraju u pravcu manjeg otpora toku. Došlo se do zaključka da je tečni kristalni polimer jedinstvenih svojstava i da doprinosi fleksibilnosti i ispravljanju lanaca [87]. Veoma je važno napomenuti da tečni kristalni polimer bolje smanjuje viskoznost tipičnih polimernih matrica, nego što to čine drugi aditivi, usled povećane fazne separacije između njih i polimerne matrice. Pretpostavlja se da veći stepen separacije

dozvoljava velikom broju "klizajućih graničnih površina" da budu prisutne unutar matrice i da obezbeđuju regione sa smanjenom viskoznošću polimera.

Fenomen prisustva punioca u polimernoj matrici može se objasniti kao nenjutnovska pseudoplastična osobina, kao što je porast stepena viskoznosti sa povećanjem brzine smicanja [88]. Drugim rečima, njutnovski fluid se može ponašati kao nenjutnovski, ukoliko je dovoljna količina čestica suspendovana u njemu. Ova nenjutnovska svojstva suspendovanog punioca mogu se objasniti na osnovu mehanizama koji prouzrokuju napon smicanja da bi se čestice orijentisale i izvile suprotno od efekta Braunovog kretanja [89]. Preciznije rečeno, hidrodinamičke sile prevlađuju u odnosu na termijska kretanja čestica pri većim brzinama smicanja. Ovo orijentisano i ispravljeno uređenje daje nižu viskoznost, odnosno manji otpor toku, pri povećanim brzinama smicanja nego viskoznost otopljene polimerne matrice.

Konfiguracija i distribucija čestica magnetnog punioca ima veliki uticaj u procesu sinteze polimernog kompozitnog materijala. Sistemi u kojima su sve čestice iste prosečne veličine (monodisperzni sistemi) i sistemi kod kojih su čestice različite veličine (polidisperzni sistemi) mogu pokazati drastične razlike u viskoznosti pri određenom zapreminskom udelu punioca [90,91,92]. Moguće je i korišćenje sferičnih čestica u proizvodnji magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom [93,94]. Na slici 4.1.1 prikazane su pločaste i sferične čestice Nd-Fe-B legure koje se mogu primeniti za izradu bonded magneta i šematski prikaz metode dobijanja. Iako su u veoma širokoj primeni pločaste čestice Nd-Fe-B praha, i to različite veličine, mnogi modeli su zasnovani na materijalima koji kao punilac koriste sferične čestice, jer mogu biti korisni za interpretaciju svojstava viskoznost-koncentracija multimodalnih suspenzija.

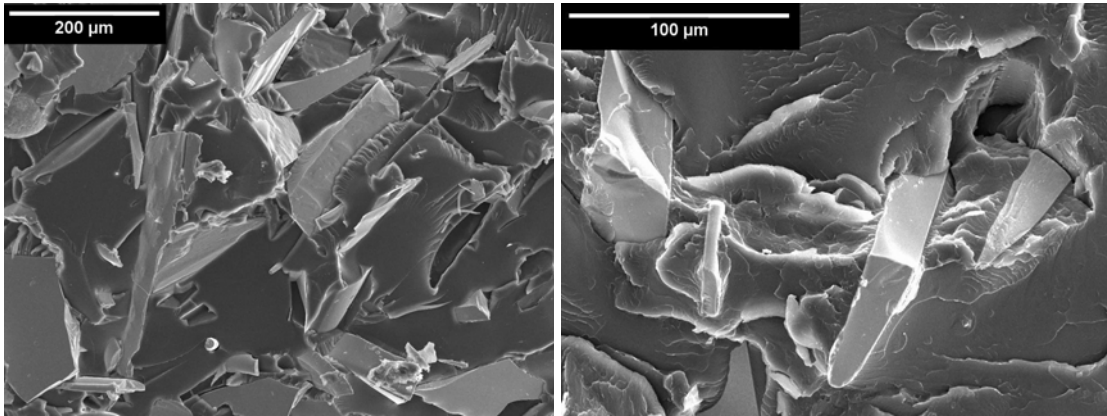


Slika 4.1.1 - SEM snimci Nd-Fe-B čestica a) nejednake pločaste čestice dobijene metodom melt spinninga i b) sferične čestice dobijene atomizacijom

Metode dobijanja Nd-Fe-B prahova brzim hlađenjem iz rastopa veoma su važan faktor za dobijanje magnetnog praha određenog oblika. Tako se metodom melt spinninga dobijaju trake Nd-Fe-B legura koje su krte i lomljive [95,96,97,98], i velikom brzinom se raspadaju u

pločaste čestice angularnog oblika. Metodom centrifugalne atomizacije proces dobijanja Nd-Fe-B čestica pomera se u pravcu dobijanja sferičnih čestica (slika 4.1.1) [64,93,99].

Morfologija površine preloma polimernog Nd-Fe-B kompozitnog materijala prikazana je na SEM snimku na slici 4.1.2. Čestice Nd-Fe-B punioca prikazane su svetlo sivom nijansom, a epoksi matrica tamnom. Najtamniji delovi predstavljaju rupe koje su nastale usled izvlačenja čestica pri mehaničkom dejstvu tokom ispitivanja na zatezanje.



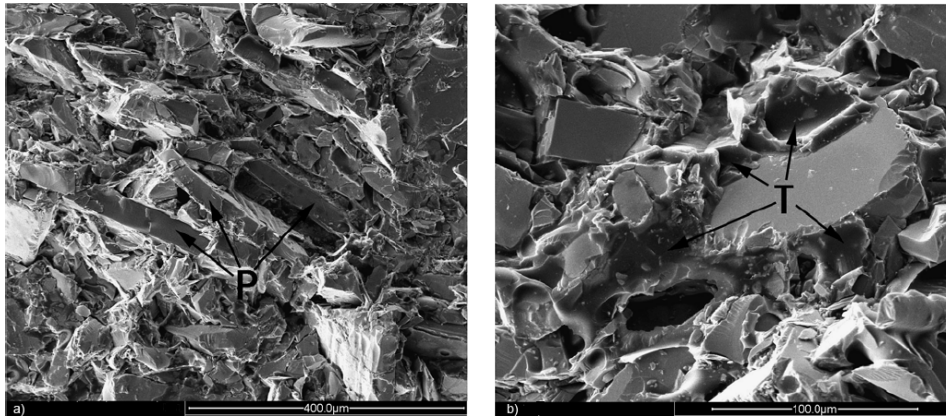
Slika 4.1.2 - SEM snimak površine preloma magnetnog kompozitnog materijala
a) Nd-Fe-B/epoksi vezivo i b) Nd-Fe-B/PMMA

Tip polimera, odnos udela magnetni prah/polimer, veličina i oblik čestica, kao i procesni parametri, najvažniji su faktori koji utiču na svojstva magnetnog kompozita. Veličina čestica magnetnog praha igra veoma važnu ulogu u određivanju odnosa udela praha i polimernog veziva, stepena poravnanja čestica i magnetnih, odnosno mehaničkih svojstava [100,101]. S obzirom na kompleksnu heterogenu prirodu bonded magneta, veoma jasno se može pokazati da sitne čestice mogu biti smeštene u polimernu matricu u međuprostoru između krupnih pločastih čestica, što ima za cilj mnogo veću gustinu pakovanja i nižu viskoznost pri velikim udelima čestica punioca. Ove sitne čestice imaju direktan uticaj i na termijska, odnosno dinamičko-mehanička svojstva finalnog magnetnog kompozita. Upravo navedeno svojstvo pakovanja pločastih Nd-Fe-B čestica u polimernoj matrici odnosi se manje-više i na bonded magnete u kojima se kao punilac koriste sferične čestice [102,103,104]. Za pločaste čestice angularnog oblika karakteristično je da imaju mnogo bolju gustinu pakovanja pri optimalnim uslovima presovanja [47,52,53,105].

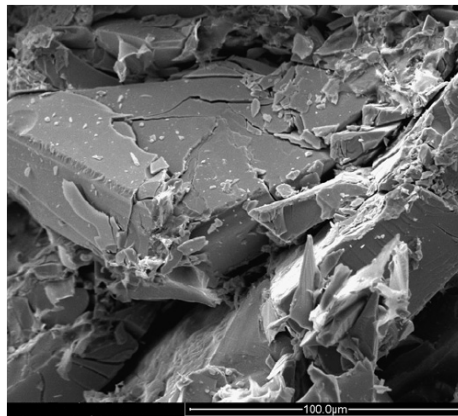
Površina čestica Nd-Fe-B praha ima veoma važnu ulogu kao aktivno mesto na kojem se polimerni lanci lako vezuju (adhezuju) i pri tome omogućavaju drugim lancima da iniciraju stvaranje uređene kristalne strukture oko čestica. Različita veličina čestica punioca i raspodela u polimernoj masi daje različite površinske energije koje mogu inicirati kristalizaciju polimernih lanaca. Vezivni agensi podržavaju promene na specifičnoj (aktivnoj) površini čestica punioca obezbeđujući bolje kvašenje između punioca i polimerne matrice što uslovljava povećanje fizičke jačine magnetnog kompozitnog materijala sa polimernom matricom [83,105,106,107].

SEM snimci prelomnih površina magnetnih kompozita tipa Nd-Fe-B/epoksi prikazani su na slici 4.1.3, gde se jasno uočava nejednaki oblik pločastih čestica Nd-Fe-B praha. Ova tehnika korišćena je za ispitivanje prelomnih površina materijala da bi se dobio bolji uvid u mehanizam loma epoksi bonded magneta. Treba napomenuti da ovi magneti ispoljavaju krto

ponašanje, pa je površina loma staklena. Na slici 4.1.3a prikazan je SEM snimak loma na kojem se uočavaju velike čestice magnetnog praha (obeleženo sa P) koje ukazuju da čvrstoća magnetnog praha takođe daje doprinos u povećanju mehaničkih svojstava kompozita. Na SEM snimku na slici 4.1.3b uočavaju se džepovi (rupe) nastali izbijanjem (izvlačenjem) malih čestica praha (obeleženo sa T) [108].



Slika 4.1.3 - SEM snimci magnetnog kompozita tipa Nd-Fe-B / epoksi vezivo



Slika 4.1.4 - SEM snimak magnetnog kompozita na bazi Nd-Fe-B sa 4.5 mas% epoksi veziva kompaktiran na pritisku od 650 MPa

Na slici 4.1.4 prikazan je SEM snimak magnetnog kompozitnog materijala sa Nd-Fe-B magnetnim puniocem i 4.5 mas% epoksi veziva koji je dobijen procesom presovanja pritiskom od 650 MPa. Jasno se uočava da pločice Nd-Fe-B počinju da se lome, što znatno doprinosi smanjenju svojstava čvrstoće na savijanje. Na osnovu ovoga može se zaključiti da udeo polimera i jačina veze imaju najveći uticaj na dinamičko-mehanička svojstva bonded Nd-Fe-B magneta.

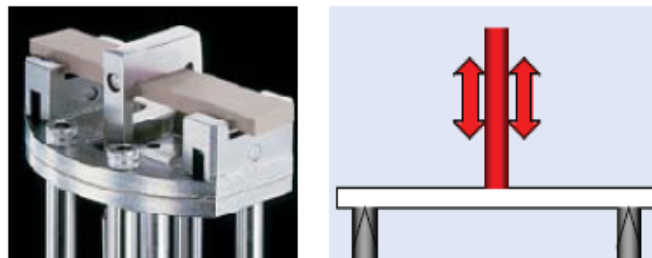
4.2 Dinamičko-mehanička svojstva bonded magneta

Dinamičko-mehanička analiza je savremena i jedna od najpreciznijih tehnika za karakterizaciju i interpretaciju mehaničkog ponašanja materijala. Ovom tehnikom mogu se podeliti viskoelastična svojstva materijala na dve komponente kompleksnog modula (E^*): na realni deo – elastični modul materijala (E') i na imaginarni deo, odnosno viskoznu komponentu (E'') [109], i ova zavisnost može se izraziti kao:

$$E^* = E' + iE'' \quad (4.1)$$

Ovo odvajanje komponenti ima za cilj opisivanje dva nezavisna procesa unutar materijala: elastičnost, odnosno energiju akumuliranu (sačuvanu) u materijalu i viskoznost kao rasipanje energije. Ove dve veličine predstavljaju fundamentalno "oružje" dinamičko mehaničke analize, što je čini različitom od ostalih tehnika ispitivanja mehaničkih svojstava materijala. Odnos modula gubitaka i modula sačuvane energije je veličina koja se naziva tangens gubitaka i predstavlja još jedan parametar koji se koristi za karakterizaciju materijala. Posledica viskoelastičnog ponašanja polimernih kompozita, njihova dinamička i termijska svojstva veoma zavise od napona, frekvencije i temperature.

Uzorak se u uređaju postavlja u nosač, a u zavisnosti od karakteristika materijala koji se ispituje i željenog tipa ispitivanja, može se izabrati jedan od nekoliko različitih nosača. Za krute polimere i jako punjene kompozite preporučuje se nosač za merenja na osnovu savijanja u tri tačke ("Three Point Bending") koji je prikazan na slici 4.2.1.

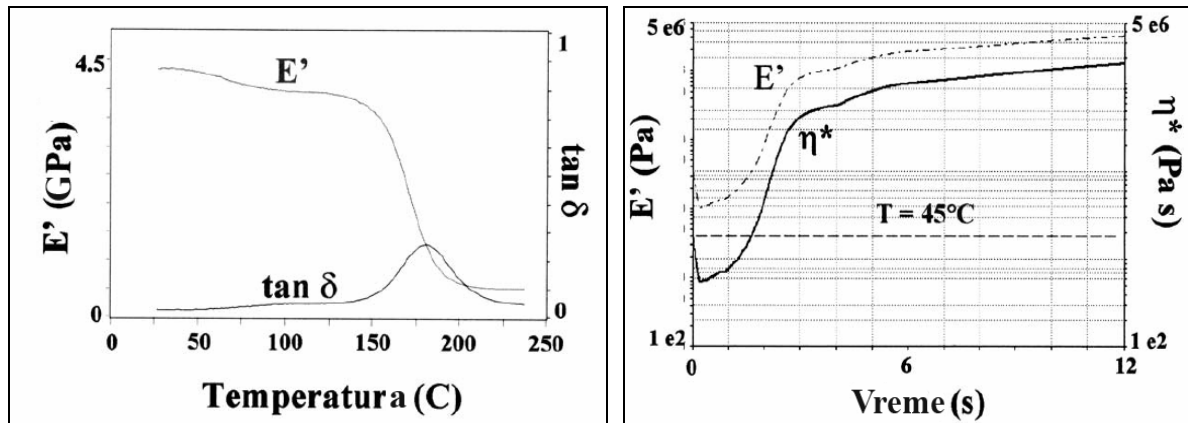


Slika 4.2.1 - Nosač za ispitivanje materijala savijanjem u tri tačke na DMA

Alat za režim savijanja u tri tačke se koristi za oscilatorno testiranje svih nanokompozitnih materijala. Kako se ispitivani uzorak zagreva ili hladi u širokom opsegu temperatura, krutost materijala može jako mnogo varirati, posebno kod amorfni i semikristalnih termoplastičnih polimera. Kada je uzorak u svom najkrućem stanju, statičko opterećenje treba da bude najjače da bi se dostigla dinamička amplituda. Ako se veliko opterećenje održava sve vreme eksperimenta, uzorak omekšava i može se značajno izdužiti, odnosno deformisati. U svakom slučaju, kako uzorak omekšava, sila neophodna za ostvarivanje amplitude opada i zbog toga se statičko opterećenje koje je neophodno za amplitudu takođe smanjuje. "Force track" ima ulogu da smanji statičko opterećenje kako uzorak omekšava i da minimalizuje rizik od eventualnog istezanja tokom jednog ciklusa ispitivanja.

4.2.1 Vremenski i temperaturni režim DMA

Ako počnemo ispitivanje polimera na veoma niskim temperaturama i oscilujemo ga čitavim setom frekvencija dok temperatura raste, dobićemo temperaturnu zavisnost od modula kako je prikazano na slici 4.2.2a za različite prelazne regione.

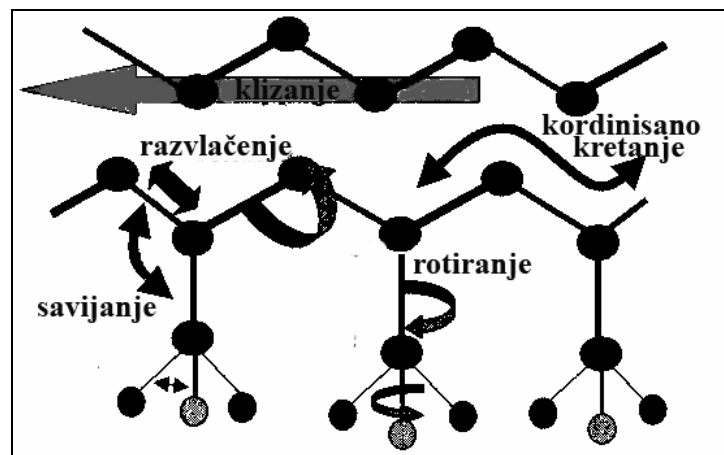


Slika 4.2.2 - Zavisnost modula sačuvane energije i tangensa gubitaka od a) temperature i b) vremena za epoksi vezivo

Slično ovome, možemo materijal držati na čitavom setu zadatih temperatura i posmatrati njegovo ponašanje u jedinici vremena, kao što je prikazano na slici 4.2.2b. U ovom slučaju epoksi vezivo očvršćava na 45°C. Sa eksperimentalne tačke gledišta, neophodno je voditi računa o temperaturnoj preciznosti i termičkoj kontroli sistema. Ovo je jedna od osnovnih i sveobuhvatnih oblasti eksperimentalne tehnike, koja se bazira na tome da se slaba temperaturna kontrola održava na velikim uzorcima. Veliki uzorci, u stvari, podrazumevaju da postoji temperaturna razlika duž uzorka, što rezultuje u anomalijama, kao što su dvostruki prelaz u staklasto stanje kod homopolimera [110]. Naučnik Bird [111] objašnjava eksperiment u kojem merenje temperature u različitim tačkama, u velikim paralelnim pločama, pokazuje razliku od približno 15 °C od ivice ploče do centra. Veliki uzorci zahtevaju veoma male brzine zagrevanja što se pokazalo tačno, posebno u stadijumu nakon očvršćavanja. Materijali koji se ispituju su veoma kruti i krti na niskim temperaturama, a veoma meki na temperaturama bliskim temperaturi topljenja, pa se zahtevaju različiti uslovi i nosači uzoraka. Neki istraživači koriste sofisticiranu kontrolnu petlju [112] da reše eventualne probleme, ali, obično je najbolji način da se to reši, uraditi više ciklusa merenja.

4.2.2 Prelazni regioni u polimerima

Termijski prelazi u polimerima mogu se objasniti u smislu promene njihove slobodne zapremine [113] ili vremena relaksacije [114]. Promene u slobodnoj zapremini v_f mogu se posmatrati kao zapreminske promene u polimeru, apsorbovanjem ili otpuštanjem toplote vezane za tu promenu; kao gubitak krutosti; povećanje tečljivosti; ili promena vremena relaksacije. Slobodna zapremina polimera v_f , usko je povezana sa viskoelastičnim svojstvima materijala [115], starenjem materijala [116], tretiranjem rastvaračem [117] i udarnim svojstvima [118]. Slobodna zapremina polimera definiše se kao prostor koji molekuli imaju za interno kretanje i šematski je prikazano na slici 4.2.3.



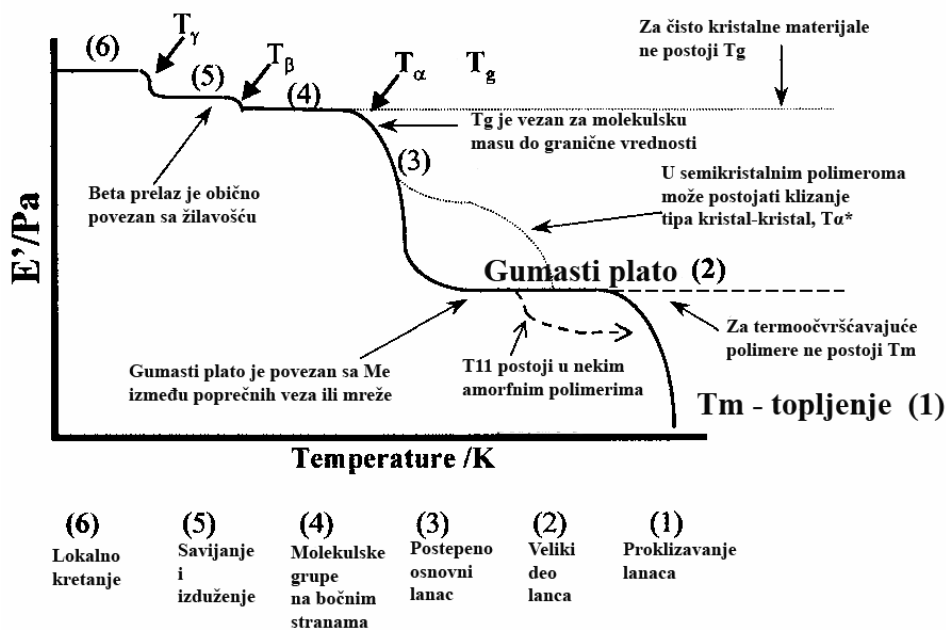
Slika 4.2.3 - Šematski prikaz kretanja molekulskih lanaca u polimeru

Jednostavan pristup shvatanja slobodne zapremine je takozvani mehanizam vratila [119] gde su molekuli zamišljeni kao serija udruženih segmenata. Iz ovog modela mogu se jednostavno opisati različiti prelazni regioni u polimeru. Postoje i drugi modeli koji dozvoljavaju preciznije objašnjenje osobina polimera, kao što su na primer modeli Doi-Edvardsa [120], Aklonisa i Najta [121] koji daju odličan sumarni pregled dostupnih modela. Model vratila prikazuje molekule kao kolekciju mobilnih segmenata koji imaju određen stepen slobode kretanja. Treba naglasiti da je ovo objašnjenje veoma uprošćeno, ali i veoma korisno, jer se mogu objasniti određena svojstva. Kako slobodna zapremina segmenata lanaca raste, tako raste i njihova mogućnost kretanja u različitim smerovima (slika 4.2.3). Ovo povećanje mobilnosti lanaca, ili male grupe susednih osnovnih lanaca atoma, daje kao rezultat povećanje compliance (smanjenje modula) molekula. Ovakva kretanja su detaljno studirana, te je Hajboer klasifikovao β i γ prelaze na osnovu tipa njihovih kretanja [122].

Na slici 4.2.4 šematski je prikazana temperaturna zavisnost polimera od modula sačuvane energije. Početak je na niskim temperaturama, nakon toga, moduli opadaju kako molekuli dobijaju više slobodnog prostora, što rezultuje povećanjem kretanja molekula. Na slici 4.2.4 je prikazana osnovna kriva podeljenu u šest sektora koji odgovaraju lokalnim kretanjima (6), savijanju i istezanju sporednih lanaca (5), kretanju sporednih lanaca ili pripojenih atoma i atomskih grupa u glavnom lancu (4), region staklastog stanja (3),

koordinisana kretanja u amorfim delovima lanca (2), i region topljenja (1). Prelazi su obeleženi na slici i objašnjeni u daljem tekstu. Krećući se od veoma niskih temperatura, gde su molekuli veoma zgusnuti i kruti, prolazimo kroz prvu fazu prelaza čvrstog stanja (slika 4.2.4(6)). Zagrevanjem materijala dolazi do njegove ekspanzije, pa se slobodna zapremina povećava tako da dolazi do lokalnih pomeranja (savijanja i klizanja) sporednih lanaca. Ovaj prelaz naziva se gama prelaz T_γ [123].

Kako temperatura slobodne zapremine i dalje raste cela strana lanca i lokalne grupe od četiri do osam sporedno vezanih atoma počinju da imaju dovoljno prostora da se kreću, te materijal počinje da razvija neku vrstu žilavosti [124]. Ovaj prelaz, naziva se beta prelaz T_β , i nije baš najjasnije definisan (slika 4.2.4(5)). Obično, ovo je T_g od sekundarne komponente u smeši, ili specifični blok u blok kopolimerima. U svakom slučaju, korelacija sa žilavošću dobijena je empirijski [125].



Slika 4.2.4 - Idealizovana temperaturna zavisnost polimera od modula sačuvane energije

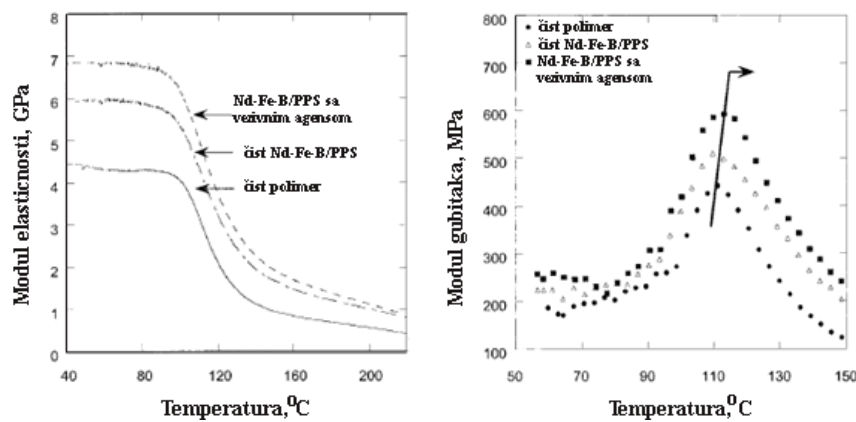
Daljim zagrevanjem dolazimo do T_g ili staklastog prelaza gde lanci u amorfim regionima počinju da koordiniraju u velikim pokretima (Slika 4.2.4(4)).

Jedan od klasičnih opisa ovakvog prelaza bio bi da amorfni regioni počinju da se tope. Kako T_g jedino postoji u amorfim materijalima, u 100% kristalnom materijalu nemoguće je videti T_g . Daljim zagrevanjem dolazimo do tačke T_α^* i T_m (Slika 4.2.4(3)). Ovaj prelaz postoji u kristalnim i semikristalnim polimerima i za njega je karakteristično klizanje između kristala. Kasnije kretanje koordinisanih segmenata u amorfnoj fazi dovodi do smanjenja viskoznosti. Ova dva prelaza nisu prihvaćena od strane svih istraživača u ovoj oblasti nauke i njihovo postojanje je još uvek u fazi konačnog uspostavljanja. Daljim zagrevanjem dolazimo do regiona topljenja (Slika 4.2.4(2)) gde dolazi do klizanja osnovnih, dugih lanaca i materijal počinje da teče. Temperatura topljenja T_m (Slika 4.2.4(1)) je karakteristična za ovaj region. Za umrežene termoočvršćavajuće polimere ne postoje regioni posle T_g sve dok uzorak ne počne da gori i da se degradira zbog poprečnih veza koje spajaju lance i sprečavaju da klize jedan pored drugog.

4.2.3 DMA analiza uticaja punioca i vezivnog sredstva u kompozitima tipa Nd-Fe-B/polimer

Postoji veliki broj različitih vrsta magnetičnih čestica koje mogu poslužiti kao punilac u polimernoj matrici za dobijanje bonded magneta. Takođe, postoji veliki broj termoočvršćavajućih i termoplastičnih polimera, te se može dobiti veliki broj bonded magneta sa različitim mehaničkim i magnetnim svojstvima, koja direktno zavise od punioca i polimerne matrice. Pored veličine čestica i vezivni agensi, koji imaju za cilj da povećaju adheziju između punioca i polimerne matrice, imaju veoma veliki uticaj na dinamičko-mehanička svojstva finalnih magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom.

Mnogi naučnici bavili su se istraživanjem bonded magneta na bazi Nd-Fe-B praha dispergovanom u polifenil sulfidu (PPS). Dinamičko-mehanička svojstva kompozitnog magnetnog materijala tipa Nd-Fe-B/PPS su razmatrana u ovom poglavlju i može se zaključiti da ova svojstva zavise od kristalizacionih i fizičkih svojstava PPS matrice. Ukoliko je povećana vlažnost čestica punioca koriste se vezivni agensi. Modul elastičnosti opada zbog prisustva neprevučениh malih čestica, dok modul gubitaka raste zbog prisustva prevučениh malih čestica u PPS vezivu. Mehanička svojstva kompozita pokazuju povećanje modula sačuvane energije (elastična komponenta) i modula gubitaka (viskozna komponenta) usled prisustva vezivnog sredstva (slika 4.2.5).

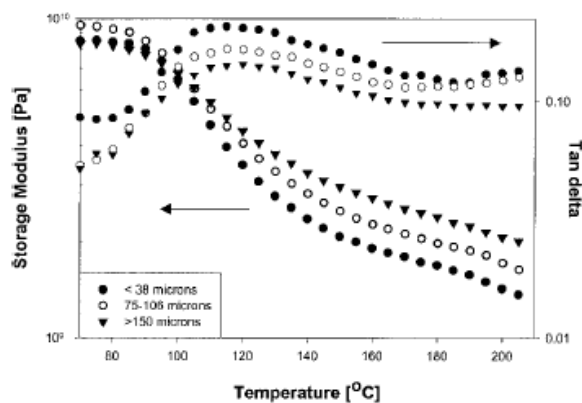


Slika 4.2.5 a) Modul sačuvane energije i b) modul gubitaka u zavisnosti od temperature za Nd-Fe-B/PPS kompozitni materijal

Punilac utiče na povećanje modula sačuvane energije za oko 33% u odnosu na čist PPS, dok dodatak vezivnog agensa daje ukupno uvećanje modula za 56%. Vrednosti modula gubitaka se povećavaju kada se Nd-Fe-B punilac i vezivno sredstvo dodaju PPS vezivu, naglašavajući povećanje mehaničkog karaktera prigušenja kompozitnog materijala. Zbog prisustva punioca i vezivnog agensa polimer se ojačava (odnosno raste vrednost modula sačuvane energije) i tako nastaje materijal sa visokim svojstvima prigušenja (povećanje modula gubitaka). Na slici 4.2.5b uočava se i povećanje vrednosti temperature prelaza u staklasto stanje (što je ilustrovano strelicom) sa dodatkom Nd-Fe-B punioca i vezivnog agensa. Temperatura prelaza u staklasto stanje se veoma malo povećava zbog prisustva ovih aditiva,

što ukazuje na to, da dolazi do poboljšanja termičke stabilnosti PPS veziva. Pojava ovog fenomena može se pripisati efektu adhezije i povećanju nukleacije između čestica punioca i polimernog veziva, što je objavljeno od grupe istraživača. [126,127,128].

Na slici 4.2.6 prikazan je uticaj tri različite veličine čestica Nd-Fe-B punioca na modul sačuvane energije i na tangens gubitaka. U suštini, velike čestice Nd-Fe-B punioca (150 μm) pokazuju najveći modul sačuvane energije i najmanji tangens gubitaka u poređenju sa rezultatima za sitnije čestice punioca na temperaturama iznad temperature prelaza u staklasto stanje. Male čestice poseduju visok stepen privlačenja jednih ka drugima kada se nađu u okruženju. Ove interakcije čestica-čestica utiču na povećanje otpora tečenju dajući veliki stepen prigušenja kompozitnom materijalu. Krupne čestice ne interaguju tako jako kao male čestice upravo zbog svoje veličine i mogućnosti da se disperguju mnogo lakše od sitnijih čestica, one teže da ojačaju polimerni bonded magnetni materijal.



Slika 4.2.6 - Zavisnost modula sačuvane energije i tangensa gubitaka od temperature za različite veličine čestica magnetnog punioca

Ukoliko je lokalna kristaličnost veća za sitnije čestice nego za velike čestice, onda su interakcije između malih čestica jače zbog uređenije strukture koja ih okružuje, što sprečava tečenje polimera oko ovih prepreka tokom DMA ispitivanja.

Ovo objašnjenje može se uzeti kao uopšteno i za sistem Nd-Fe-B/epoksi vezivo. Krive zavisnosti modula sačuvane energije od temperature u oblasti pre tačke staklastog stanja pokazuju da povećanjem zapreminskog udela magnetnog punioca raste elastična komponenta kompozita. S druge strane, na kraju temperaturnog opsega ispitivanja u takozvanoj gumastoj oblasti, moduli sačuvane energije generalno opadaju sa temperaturom na znatno niže vrednosti; i u ovoj oblasti povećanje udela punioca povećava vrednosti modula sačuvane energije.

U staklastom regionu, doprinos punioca dinamičkom modulu može se izraziti kao:

$$E_T = E_1 c_1 + A E_2 c_2 \quad (4.2)$$

Gde su: E_T – ukupan dinamički modul; E_1 – dinamički modul čistog polimera; E_2 – dinamički modul punioca; c_1 i c_2 su zapreminski udeli polimera i punioca ($c_1 + c_2 = 1$), i A – adhezioni faktor između polimera i punioca [129,130,131,132]. U gumastom stanju dinamički modul može se izraziti kao:

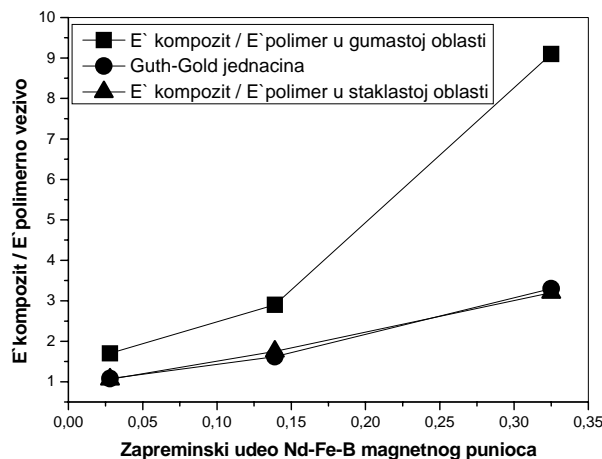
$$E'_{kompozit} = E'_{čist polimer} f(f, c) F(A) \quad (4.3)$$

Parametri u jednačini (2) su $f(f,c)$ – hidrodinamički efekat, poznat po tome što zavisi od faktora oblika čestica ili aglomerata punioca f , i zapreminske koncentracije punioca c . Parametar $F(A)$ odnosi se na interakcije između čestica punioca i polimera.

Nekoliko autora je dalo matematičku interpretaciju veze između modula kompozitnog materijala i koncentracije polimera, a jedan od najprihvatljivijih modela je predložen od strane Guth-Golda koji je baziran na hidrodinamičkom efektu i uzajamnom dejstvu prouzrokovanom sferičnim česticama [133]:

$$E'_{kompozit} = E'_{čist polimer} (1 + 2.5c + 14.1c^2) \quad (4.4)$$

Gde su $E'_{kompozit}$ i $E'_{čist polimer}$ moduli sačuvane energije kompozita i čistog polimera, a c je zapreminska koncentracija punioca. Kada se jednačina 4.4 primeni na dinamiku modula sačuvane energije [134], pri merenjima na niskim amplitudama napona i niskoj frekvenciji, dobija se da eksperimentalne vrednosti u staklastom regionu odgovaraju jednačini 4.4 za sve istraživane koncentracije magnetnog punioca, dok ova zakonitost ne važi za temperature iznad temperature prelaza u staklasto stanje (slika 4.2.7).



Slika 4.2.7 - Modul sačuvane energije E' , u staklastom i gumastom regionu za čisto epoksi vezivo i za Nd-Fe-B/epoksi kompozit kao funkcija zapreminskog udela Nd-Fe-B punioca

Značajno povećanje modula sačuvane energije Nd-Fe-B/epoksi kompozitnog materijala u gumastoj oblasti može se objasniti različitom veličinom i oblikom Nd-Fe-B čestica koje imaju veliku ulogu u gustini pakovanja i u dobroj interakciji čestica-čestica, kao i odličnoj adheziji sa epoksi matricom (slika 4.2.7). Što se tiče krivih modula gubitaka u zavisnosti od temperature, one pokazuju maksimum u središnjem delu temperaturnog opsega, pri temperaturi na kojoj modul sačuvane energije pokazuje rapidno opadanje. Magnetni kompozitni materijal sa polimernom matricom pokazuje veće vrednosti modula gubitaka i u regionu ispod i u regionu iznad temperature prelaza u staklasto stanje od čistog epoksi materijala, što znači da poseduje bolja svojstva prigušenja u celom opsegu ispitivanja.

4.3 Uticaj pritiska i temperature umrežavanja na magnetna i mehanička svojstva presovanih bonded magneta

Bonded magnetni materijali koji se dobijaju metodom presovanja, kao polimernu matricu sadrže termoočvršćavajući (termoreaktivni) polimer, obično epoksi vezivo. Za kompaktiranje bonded magneta metodom presovanja veoma važan parametar je pritisak jer direktno utiče na magnetna svojstva dobijenog materijala (tabela 4.3.1).

Tabela 4.3.1 - Magnetna svojstva magneta koji sadrže 2.5 mas% i 3.5 mas% veziva na temperaturi očvršćavanja od 160 °C

Pritisak [MPa]	2.5 mas% veziva			3.5 mas% veziva		
	Br [T]	H _{cj} [kA/m]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	Br [T]	H _{cj} [kA/m]	(BH) _{max} [kJ/m ³]
360	0.665	762	77.8	0.661	696	74.8
450	0.673	747	79.8	0.663	691	76.4
540	0.678	745	80.2	0.667	688	76.8
620	0.681	735	80.9	0.671	679	78.1
700	0.691	725	82.7	0.679	667	79.3

Za bonded magnete koji imaju isti udeo magnetnog praha i istu temperaturu umrežavanja, B_r i $(BH)_{max}$ rastu sa povećanjem pritiska kompaktiranja, dok H_{cj} opada. Ustanovljeno je da svi eksperimentalni rezultati potiču od iste teorijske osnove zbog toga što se magnetna svojstva mogu izračunati na osnovu sledećih jednačina:

$$B_r = J_s A (1 - \beta) (\rho / \rho_0) \overline{\cos \theta} \quad (4.1)$$

$$(BH)_{max} = \frac{1}{4} B_r^2 \quad (4.2)$$

$$H_{cj} = H_{cj}(0) \times \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \quad (4.3)$$

Gde su: J_s – jačina saturacione magnetne polarizacije; A – zapreminski udeo pozitivnih magnetnih domena; β – zapreminski udeo nemagnetičnog materijala; ρ - stvarna gustina uzorka; ρ_0 – teorijska gustina bonded magneta; $\overline{\cos \theta}$ - faktor orijentacije čestica magnetnog praha; $H_{cj}(0)$ – unutrašnja koercitivnost jedne magnetne čestice praha [135].

Za izotropne Nd-Fe-B magnete, vrednost A je 1, a vrednost $\overline{\cos \theta}$ je 0.5. Vrednost J_s je ista s obzirom da se svi uzorci saturišu istom jačinom polja. Za uzorke koji imaju isti udeo polimernog veziva β je takođe jednako. Iz ovoga sledi da stvarna gustina raste sa povećanjem pritiska, odnosno B_r i $(BH)_{max}$ takođe rastu s porastom pritiska kada su udeo polimernog veziva i temperatura očvršćavanja konstantni. Ukoliko su svi magnetni prahovi istog tipa, sledi da je $H_{cj}(0)$ isto za sve uzorke. Povećanjem pritiska raste i stvarna gustina bonded magneta, a H_{cj} se smanjuje, opet samo u slučaju kada su udeo polimernog veziva i temperatura očvršćavanja stalni.

Kada su pritisak i temperatura umrežavanja polimera konstantni, iz jednačine 4.1 sledi da magnetna svojstva zavise samo od zapreminskog udela nemagnetične supstance, u ovom slučaju polimernog veziva. Stoga, magnetna svojstva opadaju kada raste udeo nemagnetičnog polimernog veziva (tabela 4.3.2).

Tabela 4.3.2 - Magnetna svojstva magneta tipa Nd-Fe-B/epoksi kompakiranih na pritisku od 360 MPa i 700 MPa na temperaturi očvršćavanja od 160 °C

mas% veziva	Pritisak od 360 MPa			Pritisak od 700 MPa		
	Br [T]	H _{cj} [kA/m]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	Br [T]	H _{cj} [kA/m]	(BH) _{max} [kJ/m ³]
1.5	0.674	765	78.3	0.708	752	87.9
2.5	0.665	762	77.8	0.691	725	82.7
3.5	0.661	696	74.8	0.679	667	79.3
4.5	0.656	612	70.9	0.667	647	73.4

Takođe, treba razmotriti i uticaj temperature očvršćavanja na magnetna svojstva, koja opadaju sa povećanjem temperature očvršćavanja (tabela 4.3.3). Kao punilac uzet je stehiometrijski brzo hlađeni MQP-B magnetni prah dobijen metodom melt-spinninga, kao jedan od najkomercijalnijih prahova za dobijanje bonded magneta danas. Kristalna zrna ovog praha su između amorfne i kristalne faze [69], što rezultuje najboljim magnetnim svojstvima. Sa druge strane, umrežavanje polimera na povišenim temperaturama može se smatrati kao postupak termičke obrade kompozitnog materijala.

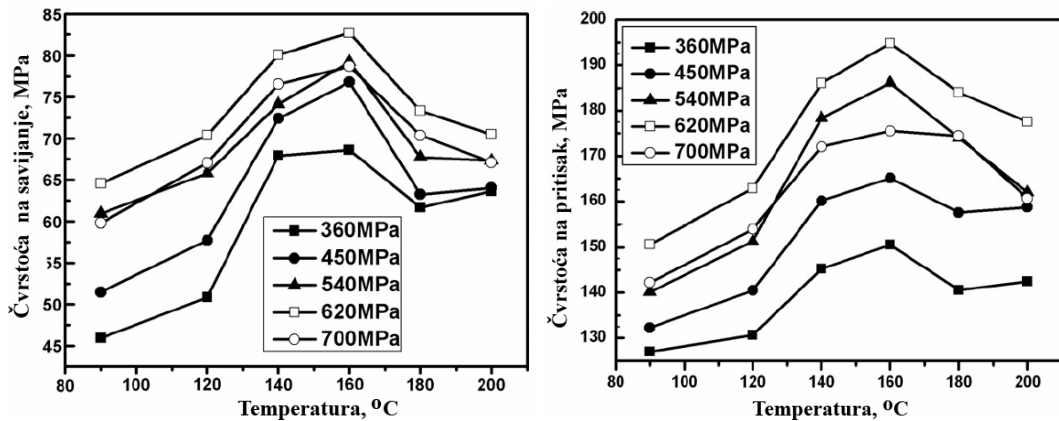
Iz ovih konstatacija sledi da više temperature očvršćavanja usmeravaju proces ka kristalizaciji. S druge strane, magnetni prah može oksidovati tokom procesa termoočvršćavanja, preciznije, na višim temperaturama očvršćavanja, magnetni prah brže i jače oksidiše. Ovo je glavni razlog za smanjenje magnetnih svojstava bonded magneta sa povećanjem temperature očvršćavanja.

Pored magnetnog ponašanja materijala i magnetne energije, mehanička svojstva imaju veoma važnu ulogu za primenu bonded magneta

Tabela 4.3.3 - Magnetna svojstva magneta tipa Nd-Fe-B/epoksi koji sadrže 2.5 mas% i 3.5 mas% veziva na pritisku kompakiranja od 700 MPa

Temperatura [°C]	2.5 mas% veziva			3.5 mas% veziva		
	Br [T]	H _{cj} [kA/m]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	Br [T]	H _{cj} [kA/m]	(BH) _{max} [kJ/m ³]
90	0.704	854	87.5	0.683	832	84.8
120	0.699	792	84.6	0.682	779	82.5
140	0.695	754	83.7	0.681	709	81.1
160	0.691	725	82.7	0.679	667	79.3
180	0.689	697	82.1	0.678	663	78.5
200	0.682	696	80.9	0.677	635	77.4

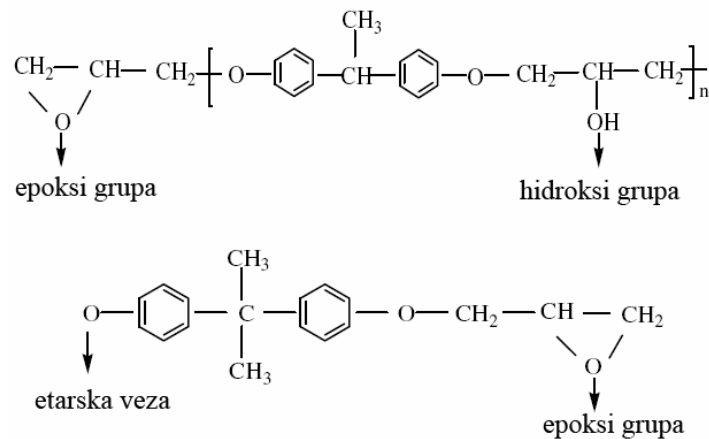
Na slici 4.3.1 a i b prikazan je uticaj termoočvršćavajućeg polimera na mehanička svojstva bonded magneta sa 3.5 mas% epoksi veziva. Najveće vrednosti mehaničkih svojstava bonded magneta su na 160 °C.



Slika 4.3.1 - Dijagram zavisnosti a) čvrstoća na savijanje – temperatura očvršćavanja i b) čvrstoća na pritisak – temperatura očvršćavanja, pri različitim pritiscima kompaktiranja za magnetne tipa Nd-Fe-B/epoksi koji sadrže 3.5 mas % veziva

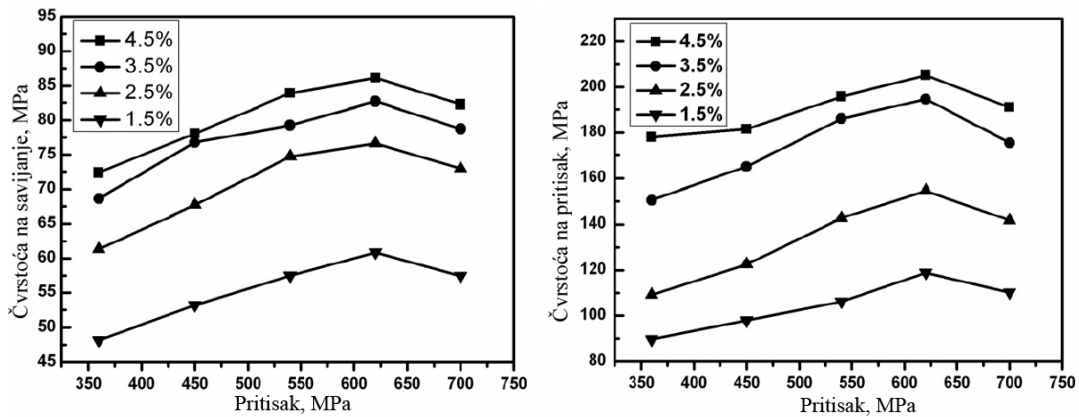
Na slici 4.3.2 prikazan je molekul epoksi veziva koji sadrži hidroksilnu grupu, etarsku vezu i epoksi grupu (slika 4.3.2) [136]. Ove funkcionalne grupe mogu da se spoje sa bliskim molekulima epoksi veziva i graničnom površinom magnetnog praha. Takođe, epoksi grupa može se polimerizovati u veliki molekul trodimenzionalnom vezom pomoću umrežavajućeg agensa koji prouzrokuje veliku jačinu veze duž bonded magnetna [137].

Kada je temperatura umrežavanja ispod od 160 °C, ove funkcionalne grupe ne mogu se polimerizovati i vezivati potpuno jedna s drugom, a kada je temperatura umrežavanja iznad 160 °C, epoksi vrlo lako može da oksiduje i da dođe do efekta starenja, što bi uticalo na smanjenje čvrstoće.



Slika 4.3.2 - Šematski prikaz strukture molekula epoksi veziva

Uticao temperature umrežavanja, udela veziva i primenjenog pritiska je veoma značajan faktor od koga zavise mehanička svojstva magnetnih polimernih kompozita. Zavisnost mehaničkih svojstava od pritiska i udela veziva na temperaturi umrežavanja od 160 °C su prikazani na slici 4.3.3 a i b.



Slika 4.3.3 - Dijagram zavisnosti a) čvrstoća na savijanje – pritisak kompaktiranja i b) čvrstoća na pritisak – pritisak kompaktiranja na temperaturi očvršćavanja od 160 °C za različite udele epoksi veziva

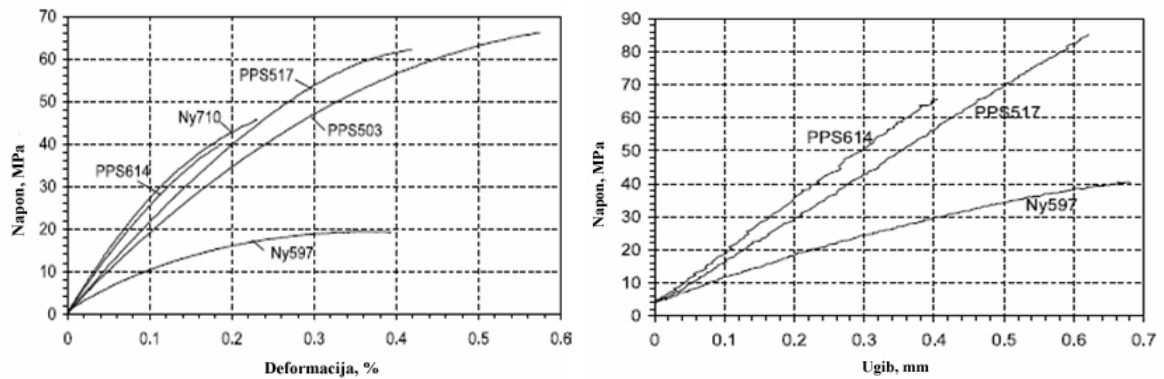
Vrednosti čvrstoće na savijanje za bonded magnete dobijene presovanjem pod pritiskom od 620 MPa su najveće kada je temperatura očvršćavanja konstantna. Povećanjem pritiska, međuprostor u bonded magnetima opada, a kompaktnost, odnosno gustina rastu. Ovo omogućava da čvrstoća na savijanje raste sa povećanjem pritiska. Već je naglašeno da je Nd-Fe-B magnetni prah dobijen metodom melt-spinninga sa neujednačenim oblikom pločastih čestica od oko 10 – 400 μm [138], a pošto su krte, čestice se raspadaju (slika 4.1.4) kada je pritisak veći od 620 MPa [93]. Ovo dovodi do smanjenja čvrstoće na savijanje. Ispitivanja čvrstoće na pritisak daju slične rezultate, zbog sličnih uzroka. Sve ovo ukazuje da su sadržaj polimera i jačina veze u bonded magnetima od presudnog značaja za određivanje mehaničkih svojstava bonded Nd-Fe-B magneta. Važno je napomenuti da jačina samog magnetnog praha daje određene efekte koji utiču na mehanička svojstva magnetnih kompozitnih materijala.

4.4 Mehanička svojstva bonded magneta

Zatezna čvrstoća, čvrstoća na savijanje i modul elastičnosti magnetnog kompozita tipa Nd-Fe-B/PPS ispitivan je u temperaturnom opsegu od -40 do 180 °C. Bonded magneti sa oko 60 vol% Nd-Fe-B praha pokazuju oko dva puta veću zateznu čvrstoću u poređenju sa bonded magnetima koji kao polimernu matricu imaju najlon. Na sobnoj temperaturi čvrstoća na savijanje je uporediva sa zateznom čvrstoćom. Na slici 4.4.1 prikazani su tipične krive napon – deformacija dobijene ispitivanjima na zatezanje i savijanje za magnetne kompozitne materijale na bazi Nd-Fe-B. Sastav bonded magneta i tip polimerne matrice prikazan je u tabeli 4.4.1 [42,108].

Tabela 4.4.1 – Oznake ispitivanih Nd-Fe-B magneta

Oznaka kompozita	Tip polimera	Zapreminski udeo Nd-Fe-B praha
PPS503	PPS	50.3
PPS517	PPS	51.7
PPS614	PPS	61.4
Ny597	Najlon	59.7
Ny710	Najlon	71.0



Slika 4.4.1 – Prikaz rezultata ispitivanja na a) zatezanje i b) savijanje, za Nd-Fe-B/polimer kompozitne magnete na sobnoj temperaturi

Razlika u morfologiji površina ispitivanih kompozita ukazuje na to da su Nd-Fe-B čestice pokidane i slomljene na temperaturi od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i na sobnoj temperaturi (za materijal PPS517). Ovakve deformacije kompozita ostavljaju staklastu površinu bez prividnih džepova (rupa usled izvlačenja čestica iz matrice) i pločastog oblika Nd-Fe-B čestica. Zbog vrednosti modula elastičnosti magnetnih čestica koje su veće od elastičnog modula matrice koja ih okružuje, sile zatezanja u matrici se prenose pomoću smicanja magnetnih čestica. Brzina prenosa sile je proporcionalna naponu smicanja na dodirnoj površini između matrice i magnetnog punioca. Kada je magnituda ovog napona velika i kada je primenjena eksterna sila na kompozit takođe velika, čestice punioca će se slomiti pre nego što uspeju da redistribuiraju silu nazad u matricu. Jačina Nd-Fe-B čestica često pomaže da se poveća zatezna čvrstoća i čvrstoća na savijanje materijala na $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i na sobnoj temperaturi. Na visokim temperaturama Nd-Fe-B čestice se ne lome usled malog udela veze (bondinga) ka matrici, pa je i celokupna jačina bonded magneta redukovana

4.5 Magnetna svojstva bonded magneta

Izbor kombinacije magnetnog praha, vezivnog polimera i metode sinteze je usko povezana sa specifikacijom za buduću primenu. Stoga, treba da postoji najbolji bonded magnetni materijal, koji neće imati samo široki opseg magnetnih svojstava, već, takođe, i hemijska i fizička svojstva, kao i morfološke karakteristike, za različite metode proizvodnje. Magnetna svojstva nekih tipičnih magnetni materijala su prikazani u tabeli 4.5.1 [40].

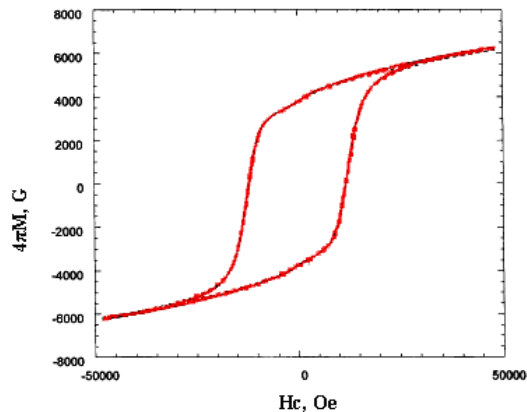
Kao što je prikazano, u zavisnosti od kombinacije magnetnog praha i metode dobijanja, maksimalni energetska proizvod $(BH)_{max}$ bonded magneta raste i do 152 kJ/m^3 (19 MGOe). U poređenju sa sinterovanim feritima ili retko zemnim magnetima vrednosti $(BH)_{max}$ odgovarajućih bonded magneta znatno opadaju zbog prisustva polimernog veziva kao nemagnetičnog materijala. Kao nepisano pravilo, magneti dobijeni metodom presovanja imaju oko 60%, a oni dobijeni metodom injektovanja oko 35% vrednosti $(BH)_{max}$, u odnosu na odgovarajući sinterovani magnet. Pokušaji da se dobije veća vrednost $(BH)_{max}$ su usmereni u pravcu dobijanja (ili pripreme) praha sa boljim performansama, povećavanjem zapreminskog udela magnetnog praha u finalnom proizvodu i postizanja većeg stepena orijentacije kod anizotropnih bonded magnetnih materijala.

Tabela 4.5.1 - Magnetna svojstva tipičnih bonded magneta

Magnetni prah	Metoda dobijanja	Izotropni		Anizotropni	
		$(BH)_{max}$		$(BH)_{max}$	
		kJ/m^3	MGOe	kJ/m^3	MGOe
Barijum ferit	Injektovanje	4.0 - 5.6	0.5 - 0.7	12.0 - 18.4	1.5 - 2.3
Stroncijum ferit	Ekstruzija	3.2 - 4.8	0.4 - 0.6	9.6 - 16.0	1.2 - 2.0
Sm-Co	Injektovanje	16 - 24	2 - 3	56 - 88	7 - 11
	Presovanje	32 - 40	4 - 5	104 - 152	13 - 19
Nd-Fe-B	Injektovanje	32 - 52	4 - 6.5	72 - 88	9 - 11
	Presovanje	56 - 88	7 - 11	120 - 160	15 - 20

Na magnetna svojstva bonded magneta utiče i prisustvo vezivnog agensa. Maksimalni energetske proizvod $(BH)_{max}$ je jedan od najvažnijih parametara koji se koriste da bi se vrednovala magnetne performanse čvrstog materijala. $(BH)_{max}$ dobijenog bonded magneta koji je sastava 50 vol% Nd-Fe-B i 50 vol% PPS izračunat sa SQUID histerezisne petlje (slika 4.5.1) iznosi 3.2 MGOe. Magnetno polje polimernih bonded magneta potiče od magnetnog punioca, odnosno magnetnog Nd-Fe-B praha u ovom slučaju.

Nizak energetske proizvod i slaba svojstva hidrotermičke otpornosti limitiraju primenu bonded magneta. Slab otpor na toplotu potiče od slabog unutrašnjeg termičkog i higroskopskog otpora magnetnih retkozemnih čestica koje su osnovna komponenta bonded magneta [84,86]. Ovaj problem može se rešiti korišćenjem prilagodljivih i odgovarajućih polimera, kao što je polifenil sulfid (PPS), tečni kristalni polimer (LCP) ili toplotno otporno epoksi vezivo, koji svojim svojstvima mogu podići temperaturu primene bonded magneta do 180 °C [139,140].

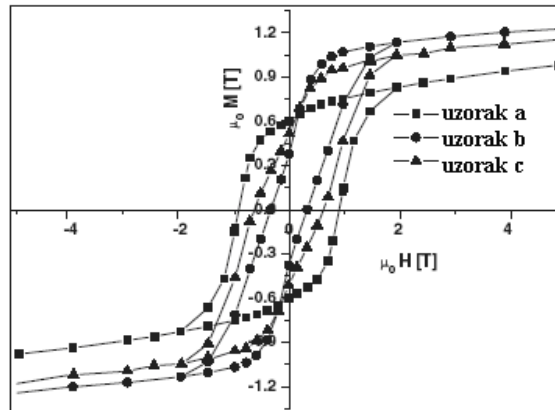


Slika 4.5.1 - SQUID histerezisna petlja magnetnog kompozita tipa Nd-Fe-B sa 50 vol% PPS

Dodatkom čestica tečnog kristalnog polimera ne dolazi do nikakve bitnije promene magnetnih svojstava bonded magneta, dok, kako je prikazano u prethodnoj tački, dolazi do velikih promena dinamičko-mehaničkih svojstava. Istraživački tim na čelu sa Joshua U. Otaigbe bavio se upravo uticajem vezivnih agenasa, kao što je na primer silan, na magnetna i dinamičko-mehanička svojstva Nd-Fe-B-polimer bonded magneta [83,84,139,141]. Za permanentne bonded magnetne, veličina čestica magnetnog praha i tip polimera predstavljaju parametre koji direktno utiču na magnetna svojstva [142].

4.6 Magnetna svojstva hibridnih bonded magneta

Magnetni hibridni izotropni kompozitni materijal može se dobiti mešanjem tvrdog magnetnog praha tipa Nd-Fe-B i meko magnetnog praha železa sa epoksi vezivom. Na slici 4.6.1 prikazane su osnovne histerezisne petlje, merene do 14 T, za hibridne magnete čiji su parametri prikazani u tabeli 4.6.1.



Slika 4.6.1 - SQUID histerezisne petlje za hibridni magnetni kompozit tipa Nd-Fe-B/Fe/epoksi vezivo

Tabela 4.6.1 - Magnetna svojstva hibridnih bonded magneta sa različitim odnosom Nd-Fe-B:Fe

Uzorak	Nd-Fe-B [mas %]	Fe [mas %]	$\mu_0 M_r$ [T]	$\mu_0 H_c$ [T]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	ρ [10 ⁻³ kg/m ³]	V_p [vol %]
a	100	0	0.61	0.93	57.5	5.95	10.6
b	80	20	0.54	0.64	33.0	6.10	9.0
c	60	40	0.38	0.40	16.2	6.24	6.8
d	40	60	0.25	0.11	-	6.37	5.2
e	20	80	0.13	0.04	-	6.50	3.6

Zapreminski udeo pora (praznog prostora) može se odrediti iz sledeće jednačine:

$$V_{por} = 1 - w_p \frac{\rho_h}{\rho_p} - w_r \frac{\rho_h}{\rho_r} - w_i \frac{\rho_h}{\rho_i} \quad (4.4)$$

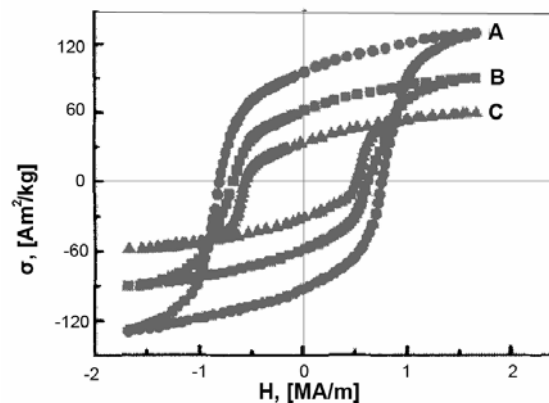
Gde su: ρ_h – gustina uzorka bez pora ($V_p=0$); ρ_p , ρ_r , ρ_i – gustine potpuno gustog Nd-Fe-B magneta, epoksi veziva i praha železa, respektivno; w_p , w_r , w_i su maseni udeli Nd-Fe-B praha, epoksi veziva i praha železa, respektivno.

Sa slike 4.6.1 je očigledno da histerezisne petlje postaju sve manje kako se smanjuje udeo Nd-Fe-B magnetnog praha. Takođe i remanenca i koercitivnost opadaju sa smanjenjem zapreminskog udela Nd-Fe-B praha. Sa mehaničke tačke gledišta, povećanjem udela finih

čestica železa povećava se gustina, odnosno raste modul sačuvane energije uzorka, a naravno, smanjuje se zapreminski udeo pora, jer su fine čestice smeštene u matrici između krupnih pločica Nd-Fe-B praha. Unapred zahtevane karakteristike bonded magneta, magnetne i mehaničke, određuje sastav bonded magneta. Čestice železa su daleko jeftiniji proizvod i kao takve mogu poslužiti kao zamena za određeni udeo Nd-Fe-B čestica, pre svega u ekonomskom smislu, uz zadržavanje magnetnih svojstava u granicama zahtevanog i unapređenje mehaničkih svojstava finalnog proizvoda [143]. Kao što je prikazano, postoje mnogi važni faktori koji utiču na dobijanje takvog polimernog bonded magneta, koji će zadovoljiti uslove eksploatacije. Ovaj tip magnetnih materijala veoma veliku primenu nalazi u automobilskoj industriji kao i u industriji informacione tehnologije, gde relativno kruti permanentni magneti ne mogu biti primenljivi. Različiti udeli, veličina i oblik Nd-Fe-B čestica kao punioca, imaju veliki uticaj na dinamičko mehanička, termijska i magnetna svojstva finalnih polimernih bonded magnetnih materijala [141,144].

Razmatrana su i magnetna svojstva hibridnog magnetnog kompozitnog materijala sa epoksi matricom koji kao magnetne punioce sadrži Nd-Fe-B magnetni prah i stroncijum ferit. Histerezisne petlje bonded Nd-Fe-B magneta, bonded stroncijum ferita i bonded hibridnog magneta na bazi dva navedena praha, prikazani su na slici 4.6.2 i može se reći da svi prikazani uzorci pokazuju relativno dobra magnetna svojstva.

Remanentni odnos termički optimalno obrađenog Nd-Fe-B praha sa redukovanim sadržajem neodijuma je oko 0.73, što je posledica feromagnetnog kuplovanja između nanokristala meke i tvrde faze, dok je koercitivnost 780 kA/m. Srednja veličina nanokristala stroncijum ferita je manja od kritične veličine domena, ali veća od super paramagnetične kritične veličine, pa je unutrašnja koercitivnost ferita veoma velika (53 kA/m).



Slika 4.6.2 - SQUID histerezisne petlje za bonded Nd-Fe-B magnet (A), bonded hibridnog magneta Nd-Fe-B/stroncijum ferit (B) i bonded stroncijum ferit (C)

Histerezisne petlje svih bonded magneta prikazanih na slici 4.6.2 imaju sličan oblik kao nanomagnetni kod kojih je izraženo dobro feromagnetno kuplovanje. Saturaciona magnetizacija, remanenca i koercitivnost hibridnog magneta su veći nego kod stroncijum ferita i manji nego kod Nd-Fe-B magneta. Magnetna svojstva bonded hibridnih magnetnih materijala prikazana su u tabeli 4.6.2. Uočava se da se povećanjem sadržaja Nd-Fe-B praha, saturaciona magnetizacija i remanentni odnos povećavaju skoro linearno. Gustina magneta je manja jer prah stroncijum ferita sadrži veoma sitne čestice, a pritisak kompaktiranja je mali. Mala gustina magneta direktno utiče na smanjenje maksimalnog energetskeg proizvoda hibridnih bonded magneta.

Tabela 4.6.2 - Svojstva hibridnih bonded magneta Nd-Fe-B/stroncijum ferit na sobnoj temperaturi

Nd-Fe-B prah, [mas %]	0	10	20	30	40	50	55	65	75	85	95
Sr-feritni prah, [mas %]	100	90	80	70	60	50	45	35	25	15	5
M_s [Am^2/kg]	58.9	64.1	74.3	84.0	87.2	90.1	93.2	97.9	105.4	111.4	129.2
M_r/M_s	0.55	0.57	0.61	0.64	0.65	0.66	0.68	0.71	0.71	0.73	0.73
Hc [MA/m]	0.53	0.56	0.57	0.60	0.60	0.64	0.67	0.70	0.75	0.77	0.78
ρ [g/cm^3]	2.56	2.72	3.01	3.23	3.44	3.86	4.07	4.35	4.79	5.27	5.49
$(\text{BH})_{\text{max}}$ [kJ/m^3]	2.0	2.8	5.2	7.5	9.9	14.3	15.0	25.5	36.1	47.1	67.0

Hibridni bonded magneti mogu se dobiti kombinacijom različitih magnetnih prahova i izborom jednog od mnogobrojnih polimernih veziva, koji diktiraju i metodu sinteze. Ukoliko usvojimo da je Nd-Fe-B magnetni prah jedan od energetski najsuperiornijih magnetnih materijala danas, zamena određenog dela praha feritima, železom ili nekim drugim magnetnim prahom u bonded magnetima, može se opravdati ekonomskim faktorom, ali i unapređivanjem mehaničkih svojstava usled prisustva ultra finih čestica dodatog magnetnog praha [145,146]. S obzirom da Nd-Fe-B legure, u zavisnosti od sadržaja neodijuma (sa niskim, visokim i stehiometrijskim sadržajem Nd), mogu obrazovati tri vrste nanostrukture, moguće je dobiti hibridne magnete i kombinacijom nekih od Nd-Fe-B legura [147].

5. METODE KARAKTERIZACIJE I NJIHOV ZNAČAJ ZA OPTIMIZACIJU PROCESNIH PARAMETARA I KARAKTERIZACIJA FINALNOG MAGNETNOG MATERIJALA

Metode karakterizacije imaju poseban značaj u optimizaciji magnetnih svojstava istraživanih Nd-Fe-B legura i prahova barijum ferita, kao i polimera, s obzirom na veliki broj parametara koji su u međusobnoj funkcionalnoj zavisnosti, a svi zajedno imaju direktan uticaj na magnetna svojstva finalnih bonded magneta. Razvoj visokorezolutivnih metoda za karakterizaciju strukture na nano nivou, kao i uporedna primena metoda za mehanička i dinamička ispitivanja, uz mogućnost obrade eksperimentalnih podataka pouzdanim softverskim programima, doprinelo je ne samo potpunijem uvidu u zavisnost između dinamičko-mehaničkih i magnetnih svojstava, već i u sagledavanju međufaznih interakcija u toku ispitivanja na povišenim temperaturama.

Ovakav analitički pristup omogućio je razvoj i optimizaciju nanokristalnih i nanokompozitnih magnetnih legura na bazi intermetalnih jedinjenja tipa Nd-Fe-B koje su dalje korišćene kao polazni magnetni prahovi u izradi savremenih permanentnih visokoenergetskih magnetnih materijala. Aglomerati barijum ferita korišćeni su u kombinaciji sa nanokompozitnim Nd-Fe-B česticama za dobijanje i dalju karakterizaciju hibridnih magnetnih kompozitnih materijala.

Poređenjem rezultata dinamičko-mehaničke analize sa magnetnim svojstvima, omogućeno je proučavanje interaktivnih mehanizama među prisutnim fazama u polimernoj matrici i prepoznavanje dominantnog mehanizma koji je odgovoran za magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozita. Na osnovu teorijskih i eksperimentalnih razmatranja utvrđen je značaj uticaja velikog broja parametara na postizanje optimalnih magnetnih i mehaničkih karakteristika ovog tipa magnetnih materijala.

U ovom poglavlju detaljno je prikazan značaj savremenih metoda karakterizacije za kontrolu i optimizaciju procesnih parametara postupaka sinteze magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom i analizu i karakterizaciju finalnih magnetnih materijala. Obrazložen je značaj uvođenja savremenih uređaja za karakterizaciju mikrostrukture (nanostrukture). Magnetna merenja omogućila su mogućnost određivanja magnetnih svojstava i polaznih magnetnih prahova i finalnog magnetnog proizvoda.

Na osnovu razmatranja mogućnosti i značaja raspoloživih metoda za analizu i karakterizaciju istraživanih magnetnih kompozitnih materijala definisani su obim i vrsta metoda karakterizacije značajnih za optimizaciju, kako procesnih parametara tako i svojstava istraživanih magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom dobijenih metodom presovanja, odnosno injektovanja.

Savremene metode karakterizacije mikrostrukture, termijskog ponašanja, dinamičko-mehaničkih ispitivanja, mehaničkih ispitivanja na sobnoj temperaturi i ispitivanja magnetnih svojstava magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom prikazane su u narednim tačkama ovog poglavlja.

5.1 Metode mikrostrukturne analize

Magnetna svojstva materijala na bazi Nd-Fe-B, odnosno barijum ferita, zavise od mikrostrukture, faznog sastava i veličine zrna, kao i njihovog rasporeda, zatim konfiguracije domena, debljine zida domena i njihove strukture. Metodama mikrostrukturne analize moguće je uz pomoć odgovarajućih softvera u potpunosti sagledati topografiju površine uzorka i morfologiju zrna, odnosno faza.

Uvođenjem visokorezolutivnih metoda mikrostrukturne analize, kao što su na primer, visokorezolutivni transmisioni elektronski mikroskop (HREM) i "magnetic force" mikroskop (MFM) u oblast istraživanja permanentnih magnetnih materijala na bazi retkih zemalja, omogućeno je posmatranje strukturnih promena na nano nivou, odnosno promene konfiguracije veličine domena. Primenom ovih metoda, odnosno uređaja za analizu strukture na nano nivou i na nivou domenske strukture, dobijeni su podaci koji su omogućili drugačiji pristup u tumačenju faznih transformacija i interaktivnih mehanizama među prisutnim fazama, što je sve zajedno uticalo na formiranje novog koncepta u dizajniranju željene mikrostrukture istraživanih magnetnih materijala.

5.1.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM

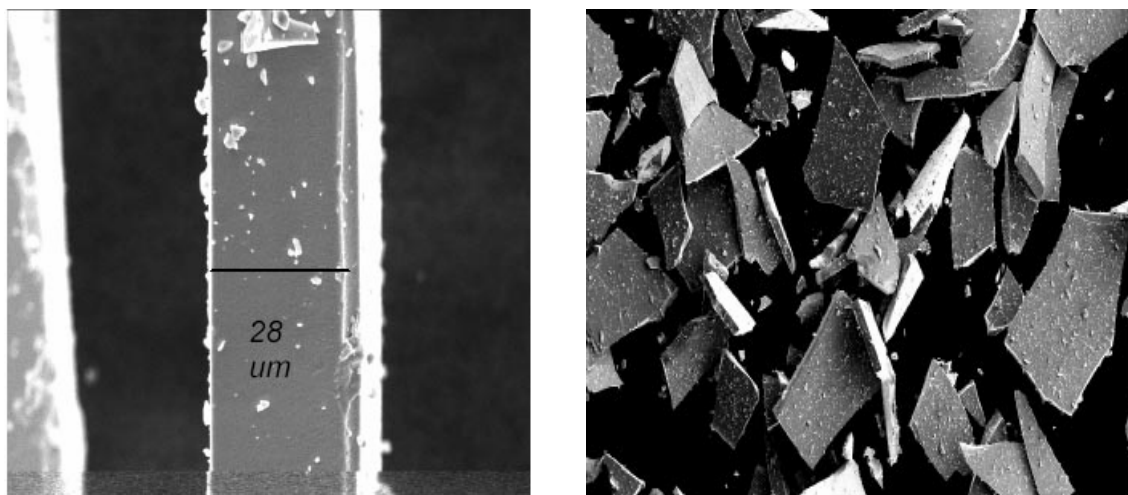
Elektronska mikroskopija je metoda ispitivanja topografije površina čvrstih neisparljivih materijala direktnim posmatranjem ili proučavanjem fotografskih snimaka objekata [148]. Ona omogućuje ispitivanje rezultata obrade površina, rasporeda kristala, defekta kristalne rešetke, dejstava korozije, kvaliteta tankih filmova dobijenih naparavanjem, disperznosti praškastih materijala, itd. Ukoliko mikroskop poseduje i dodatke za spektroskopiju rasutog rendgenskog zračenja ili sekundarnih elektrona moguće je izvršiti i istovremenu hemijsku analizu posmatranih delova površine. Uvećana slika uzorka dobija se na principu difrakcije visokoenergetskih elektrona. Mikroskopi kod kojih postoji mogućnost programiranog pomeranja elektronskog snopa (skeniranja) po površini posmatranog objekta i koji formiraju lik objekta na bazi reflektovanog snopa elektrona, nazivaju se skenirajući elektronski mikroskopi ili skraćeno SEM [149].

U tipičnom skenirajućem elektronskom mikroskopu elektroni su emitovani od strane katode od volframa ili lantanheksaborida (LaB_6) i ubrzani u pravcu anode; alternativno elektroni mogu biti emitovani i preko emisije polja (field emission – FE). Energija elektronskog snopa je obično u opsegu od nekoliko stotina eV do 100 keV. Elektronski snop je fokusiran pomoću jednog ili dva kondenzorska sočiva u veoma mali prečnik veličine od 0.4 do 5 nm. Snop prolazi kroz parove skenirajućih kalemova ili parova deflektorskih ploča u optičkoj koloni, obično u objektivu koji skreće snop horizontalno i vertikalno tako da skenira pravougaoni deo površine uzorka. Pri interakciji snopa primarnih elektrona sa uzorkom, elektroni gube energiju uzastopnim ponovljenim rasejanjem i apsorpcijom unutar zapremine u obliku kapljice, koja se naziva interakciona zapremina. Veličina ove zapremine unutar uzorka može biti ispod 100 nm do 5 μm i ona zavisi od energije primarnih elektrona, atomskog broja

elementa čiji uzorak se posmatra, kao i od gustine uzorka. Razmena energije između elektronskog snopa i uzorka rezultuje emisijom elektrona i elektromagnetnog zračenja koji se mogu detektovati i upotrebiti za formiranje slike.

Uzorci za SEM moraju obavezno da budu elektroprovodni, jer se neprovodni uzorci pod dejstvom snopa elektrona statički naelektrišu i pomeraju snop, pa izgleda kao da snop beži sa mesta koje se posmatra. Da bi mogli da se posmatraju neprovodni uzorci na njih je potrebno napatiti provodni sloj od ugljenika ili metala koji ne remeti topologiju uzorka.

Elektronski snop pomoću koga se vrši posmatranje je određen prečnikom, divergencijom i strujom, a parametri snopa se biraju u zavisnosti od odabrane metode formiranja lika, tipa uzorka i željenog uvećanja. Jedan od parametara snimanja je i vreme za koje snop pređe sa jedne na drugu stranu uzorka, odnosno napravi jednu liniju. Obično se podešava da bude oko 1000 linija, a ukupno vreme skeniranja čitave površine iznosi od 1 do 30 sekundi. Kao ilustracija uspešnosti skenirajućeg elektronskog mikroskopa na slici 5.1.1 prikazani su SEM snimci brzo hlađenih Nd-Fe-B traka sintetizovanih u prethodnim istraživanjima [150].



Slika 5.1.1 - SEM snimci brzo hlađenih Nd-Fe-B traka nakon termičke obrade

Za postizanje boljih karakteristika samog uređaja, rada na istom, a samim tim i dobijanje boljih eksperimentalnih rezultata, postoji težnja da se dva ili više uređaja kombinuju. U poslednjih nekoliko godina skenirajući "force" mikroskop (SFM) je postao veoma važan uređaj u analizi površine uzorka [151]. Njegova osnovna funkcija je trodimenzionalna topografska analiza sa visokom lateralnom i vertikalnom rezolucijom, te je koristan kao profilometar na nano skali. Takođe daje pouzdane informacije o fizičkim osobinama površine uzorka jer je veoma osetljiv na različite vrste sila ili interakcija. Pomoću ovog uređaja moguće je proučavati viskoelastične osobine uzorka [152], adhezione [153], magnetne [154] ili elektrostatičke karakteristike različitih materijala.

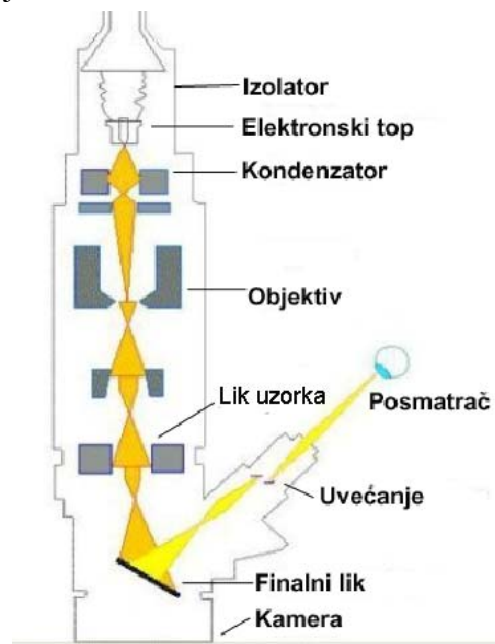
5.1.2 Transmisiona elektronska mikroskopija - TEM

Transmisioni elektronski mikroskop [148,149], sliku objekta formira analizom elektronskog snopa propuštenog kroz objekat. Ukoliko postoji mogućnost programiranog pomeranja elektronskog snopa u cilju posmatranja određene površine objekta, radi se o skenirajućem transmisionom elektronskom mikroskopu – STEM.

Osnovni delovi TEM-a su elektronski top, fokusirajuće magnetno sočivo, sočivo za formiranje lika objekta i ekran. Elektronski top emituje elektrone iz usijane volframske niti i ubrzava ih do zadate energije u intervalu 20 - 100 kV, a obično se radi sa energijom od 80 kV. Snop elektrona je velikog intenziteta da bi se na ekranu dobila zadovoljavajuće jasna slika i kod ekstremnih povećanja. Elektronski top i kondenzorsko sočivo (jedno ili sistem od više magnetnih sočiva) predstavljaju sistem za osvetljavanje.

Kondenzorsko sočivo fokusira elektronski snop na uzorak kao što se vidi na slici 5.1.2. Uzorak se montira obično na tanku foliju transparentnu za elektrone, a sam uzorak mora biti dovoljno tanak da bi propuštao elektrone nesmanjujući znatno njihovu brzinu.

Elektroni koji prođu kroz uzorak nose sa sobom informacije o samom uzorku u obliku intenziteta (amplituda) i faznih razlika. Na osnovu toga se posle prolaska elektrona konstruiše lik uzorka, odnosno, takozvani međulik, koji predstavlja nešto uvećanu sliku uzorka. Glavno povećanje postiže se pomoću projekcionog sočiva koji međulik projektuje na ekran.



Slika 5.1.2 - Šematski prikaz TEM-a

U postolju elektronskog mikroskopa nalazi se visoko vakuumski sistem kojim se u toku rada mikroskopa na čitavom putu elektronskog snopa održava visoki vakuum. Ovaj sistem uključuje i merne instrumente za kontrolu vakuuma.

Uzorak se postavlja na držač, kroz otvor čijim se zatvaranjem obezbeđuje održavanje visokog vakuuma unutar mikroskopa. Kada se na fluorescentnom ekranu odabere deo uzorka koji se želi posmatrati vrši se povećavanje, a jasnoća slike se podešava pomoću potenciometra za kontrolu fokusa, a njegova uloga je da menja struju kroz objektiv. Uzorak koji se posmatra TEM-om mora biti dovoljno transparentan za elektrone, tako da oni prolaskom ne gube primetan deo energije. Transparentnost uzorka zavisi od energije elektrona i od atomskog broja atoma uzorka. U slučaju da nas interesuje samo morfologija, a ne i elementi dublje strukture uzorka, možemo se poslužiti tehnikom replike. Ona se sastoji u uzimanju otisaka površine u nekom lakom za elektrone transparentnom materijalu i posmatranju tog otiska.

5.2 Metode termijske analize

Za praćenje i određivanje termijskog ponašanja istraživanih kompozitnih materijala sa polimernom matricom koriste se metode termijske analize. U cilju posmatranja ponašanja kompozitnog materijala sa povećanjem temperature, pri čemu dolazi do raznih faznih promena u kompozitnom materijalu, metode termijske analize pomažu u uspostavljanju optimalnog odnosa između dinamičko-mehaničkih, termijskih i magnetnih svojstava.

Termijskom analizom se prati promena hemijskih i fizičkih osobina materijala u funkciji temperature. Savremeni uređaji za termijsku analizu su veoma kompleksni i daju veliki broj informacija o ispitivanom uzorku, ali osnovni princip metode je da se mere osobine materijala, koje zavise od temperature, tokom programirane promene temperature.

Termijska analiza se izvodi tako što se ispitivana supstancija postavlja u statičnu ili protočnu atmosferu kontrolisanog sastava i izlaže zagrevanju po nekom zadatom programu. Određene promene u uzorku prouzrokovane zagrevanjem pretvaraju se u električni signal srazmeran promeni. Ovaj signal se pojačava pomoću elektronskih uređaja i registruje na pisaču u funkciji temperature ili vremena (pošto je temperatura funkcija vremena određena programom zagrevanja). Programer temperature omogućuje da se temperatura uzorka linearno povećava zadatom brzinom ili održava proizvoljno dugo na zadatoj vrednosti. Kontrola ostvarivanja programa vrši se pomoću senzora temperature – termopara, ugrađenog u ćeliji sa uzorkom. Registracija podataka se vrši pomoću X-Y pisača, pri čemu se Y osa povezuje sa senzorom merene osobine, a X-osa sa senzorom temperature. U najsavremenijim uređajima oba signala se prethodno registruju u memoriji uređaja, a posle programirane obrade podataka iscertavaju pomoću pisača.

Danas su u najširoj upotrebi četiri metode termijske analize:

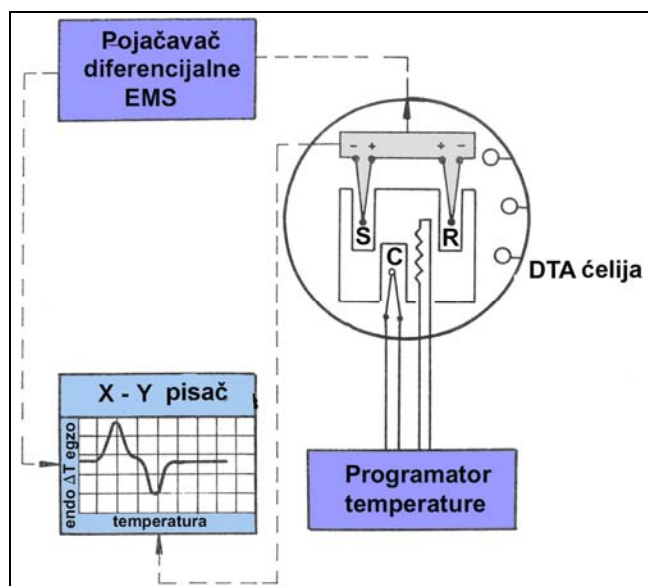
- Diferencijalna termijska analiza (DTA),
- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC),
- Termogravimetrijska analiza (TGA),
- Dinamičko-mehanička analiza (DMA).

U okviru sprovedenih istraživanja simultano su korišćene metode termijske analize TGA i DSC koje su obrazložene u tačkama 5.2.2 i 5.2.3. Obradom TGA, odnosno DSC dijagrama utvrđen je temperaturni opseg u kome se dešavaju najznačajnije transformacije kao i temperature prelaza u staklasto stanje čistog polimera i kompozitnih materijala [155,156]. Samo sa DSC dijagrama ne mogu se nedvosmisleno identifikovati procesi faznih transformacija u funkciji temperature, tako da DSC analiza najčešće mora da bude praćena drugim analitičkim ili fizičko-hemijskim metodama, najčešće rendgensko-strukturnom analizom na različitim temperaturama (na primer, za identifikaciju faznih prelaza).

5.2.1 Diferencijalna termijska analiza - DTA

Diferencijalna termijska analiza je metoda koja se bavi analizom termijskih osobina supstanci i objašnjavanjem uzroka temperaturnih razlika između ispitivanog uzorka i nekog termički inertnog etalona prilikom njihovog zagrevanja pod jednakim uslovima. Pomenute temperaturne razlike se javljaju kao posledica fizičkih i hemijskih procesa u uzorku praćenih promenom entalpije. U te procese spadaju: fazne transformacije (promena kristalne strukture, topljenje, ključanje...), desorbcija adsorbovanih gasova i para, pirolitičke hemijske reakcije (dehidratacije i ostali vidovi termičkih razlaganja), kao i termički aktivirane reakcije sa gasovima iz atmosfere. Dok traje neki od ovih procesa temperatura uzorka je viša (kod egzotermnih procesa) ili niža (kod endotermnih procesa) od temperature etalona, jer se toplotni fluks od izmene entalpije pridružuje toplotnom fluksu izvora toplote.

Osnovni delovi uređaja za DTA (slika 5.2.1) su ćelije sa identičnim ležištima za uzorak i etalon i odgovarajućim termoparovima vezanim u opoziciju, peć sa programatorom, pojačavač EMS termoparova i uređaj za registrovanje DTA krivih, odnosno mikroprocesorski registrator koji rezultate analize posle naknadne obrade crta na pisaču.



Slika 5.2.1 - Blok šema uređaja za DTA

Najvažniji deo uređaja u pogledu tačnosti DTA analize je DTA ćelija. Konstrukcija i izbor materijala za izradu DTA ćelije zavisi od radnih temperatura za koje je namenjena. U tom smislu razlikuju se DTA ćelija sa temperaturom do 500, 800 i 1600 °C. Ćelije za još više temperature se uglavnom ne proizvode na komercijalnom nivou. Ćelije za oblast nižih i srednjih temperatura su metalni blokovi oblika cilindra sa izgrađenim udubljenjima za stavljanje specijalnih epruveta sa uzorkom i etalonom. Blok se zagreva pomoću peći, čija se temperatura kontroliše programerom grejanja. Zahvaljujući visokoj toplotnoj provodljivosti metala i strogo simetričnoj konstrukciji ćelije postiže se maksimalno izjednačeno zagrevanje uzorka i etalona, što je jedan od osnovnih uslova tačnosti merenja. Termoparovi se postavljaju

odozgo u epruvet, direktno u uzorak i etalon. Za vreme eksperimenta, DTA ćelija je izolovana od okoline i u njoj se može regulisati sastav atmosfere, provodeći gas željenog sastava. Ćelije za oblasti visokih temperatura prave se uglavnom od keramičkih elemenata. Uzorak i etalon se stavljaju u posebne posude od platine ili keramike koje su postavljaju na fine keramičke cevčice u koje su ugrađeni termoparovi. Ovaj sistem je zaštićen keramičkom cevi u kojoj se može kontrolisati atmosfera. Peć se navlači spolja preko zaštitne keramičke cevi.

Termoparovi su tipa hromel-alumel za temperature do 1200 °C, platina-platina/rodijum za temperature iznad 1200 °C. EMS jednog od termoparova u ćeliji koristi se kao podatak za X-osu (temperatursku osu) pisača, dok se razlika EMS-a termopara u uzorku i termopara u etalonu posle pojačanja i obrade intenziteta pomoću potencijometra šalje na Y-osu pisača. Zahvaljujući diferencijalnoj vezi termoparova, bazna linija je paralelna X-osi, a otkloni se javljaju samo ako fizičko-hemijski procesi u uzorku dovedu do temperaturne razlike između uzorka i etalona.

DTA kriva pokazuje zavisnost između temperaturne razlike između ispitivanog uzorka i termički stabilnog etalona u funkciji temperature. S obzirom da je brzina rasta temperature programirana, temperaturska osa se može izraziti i kao vremenska osa. Svaki otklon DTA krive u odnosu na baznu liniju ukazuje na neki proces u uzorku praćen promenom entalpije. Proces se karakteriše temperaturom početka, T_i , i temperaturom završetka, T_f . Druge fundamentalne karakteristike DTA krive su koordinate maksimuma otklona i površina koju DTA kriva ograničava u odnosu na baznu liniju (površina pika). Bazna linija kod DTA merenja je često nestabilna, pa se za svaki pik određuje posebno, spajajući pravom linijom koordinate početka i završetka procesa.

Na oblik DTA krive utiče mnogo faktora, a neki od njih su faktori vezani za prirodu uzorka: toplotna provodljivost, toplotni kapacitet, granulacija, gustina pakovanja čestica, masa, stepen kristalčnosti, prisustvo inertnog punioca. Faktori koji su vezani za uređaj su sledeći: atmosfera, dimenzija i oblik peći, geometrija posudice, materijal posudice, dimenzije i debljina izolacije termoparova, položaj termopara u uzorku i brzina zagrevanja.

Početno odstupanje bazne linije koje karakteriše svaki DTA dijagram, kao i odstupanja bazne linije posle određenih faznih promena uzorka posledica je početne ili naknadnih razlika toplotnih kapaciteta uzorka i standarda. Svaka razlika toplotnog kapaciteta zahteva određen priliv toplote koji se odražava sporijim ili bržim rastom temperature uzorka u odnosu na uzorak. DTA dijagrami u određenim standardizovanim uslovima su karakteristike supstance pa mogu da posluže za njihovu identifikaciju. Osnovna svrha DTA je analiza termijskih osobina supstanci poznatog hemijskog sastava. DTA dijagram sam za sebe ne omogućava nedvosmislenu identifikaciju procesa tako da DTA analiza najčešće mora da bude praćena drugim analitičkim ili fizičko-hemijskim metodama, najčešće rendgensko strukturnom analizom na različitim temperaturama (za identifikaciju faznih prelaza).

5.2.2 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija - DSC

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (Differential Scanning Calorimetry) ili skraćeno DSC je metoda termijske analize koja se bazira na merenju razlike toplotnog fluksa ka uzorku i ka etalonu pri njihovom istovremenom zagrevanju. U pogledu temperaturnih podataka o odigravanju procesa praćenih promenom entalpije DSC i DTA metode su

ekvivalentne, s tim da DSC znatno povoljnija i tačnija za kvantitativna određivanja promene entalpije. DSC kao metoda se prvi put pominje u literaturi 1964. godine [157], dok su teorijske osnove ove metode objavljene nešto kasnije [158,159].

Konstrukcija uređaja je praktično identična kao kod uređaja za DTA (slika 5.2.1), s tim da je osnovna ćelija konstrukciono prilagođena merenju toplotnog fluksa. Uređaj poseduje grejač sa mogućnošću programiranog zagrevanja ćelije koji obezbeđuje vrlo homogenu temperaturu u toku eksperimenta po čitavoj zapremini, pri čemu se etalon i uzorak ravnomerno zagrevaju. Ispod mesta gde se postavljaju posudice sa uzokom i etalonom nalaze se dva termopara vezana diferencijalno, od kojih jedan meri temperaturu uzorka a drugi temperaturu etalona. Termopar ispod platforme sa etalonom služi za kontrolu i programirano povećanje temperature ćelije. Kada u uzorku počne proces praćen promenom entalpije pojavljuje se temperaturna razlika između uzorka i etalona što izaziva pojavu EMS između dva termopara. U slučaju endotermnog procesa zaostajanje temperature uzorka u odnosu na etalon izaziva povećanje fluksa toplote ka uzorku, dok će egzotermni proces dovesti do smanjenja fluksa.

Konstrukciono rešenje uređaja može biti takvo da se svi faktori koji utiču na toplotni fluks, a koji se poklapaju sa faktorima koji utiču na DTA krivu učine konstantnim ili da on radi u uslovima konstantne nulte razlike temperatura uzorka i etalona. Prvim rešenjem se postiže da između temperaturne razlike uzorka i etalona i toplotnog fluksa između uzorka i etalona vlada proporcionalnost koja omogućuje da se na Y osi pisača uređaja prikazuje razlika temperatura uzorka i etalona u jedinicama toplotnog fluksa dQ/dt dok je X osa temperaturna ili vremenska. Drugo rešenje omogućuje da se meri brzina dovođenja toplote uzorku ili etalonu u zavisnosti od toga da li je proces endoterman ili egzoterman koja je potrebna za održavanje jednakosti temperature uzorka i etalona. Toplota se dovodi preko zasebnih grejača, a struja upotrebljena za dodatno grejanje izaziva otklon pisača po Y osi kalibrisanoj u jedinicama toplotnog fluksa dQ/dt dok je X osa i u ovom slučaju temperaturna ili vremenska.

Pored temperaturnih podataka o odigravanju reakcija i promena entalpija koje daje DSC kriva moguće je izvršiti i njenu kinetičku analizu odnosno ona sadrži podatke za određivanje konstante brzine posmatrane reakcije u funkciji temperature. Ako se u svrhe kinetičke analize DSC pik podeli vertikalama na odsečke jednake širine, pa se sukcesivno odrede ordinate i odgovarajući delovi površine pika prema jednačini:

$$k = \frac{\Delta Y}{S_0 - S} \quad (5.1)$$

moguće je odrediti konstante brzine za različite faze odigravanja reakcije, a odakle se prema Arenijusovoj $k = f(1/T)$ zavisnosti može odrediti i energija aktivacije reakcije. S_0 je ukupna površina pika DSC krive, S je deo površine pika koji odgovara posmatranom momentu odigravanja reakcije.

Energiju aktivacije moguće je odrediti i direktno iz DSC na osnovu jednačine Mejkoka [160]:

$$\frac{\ln a - \ln b}{\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}} = -\frac{E}{R} \quad (5.2)$$

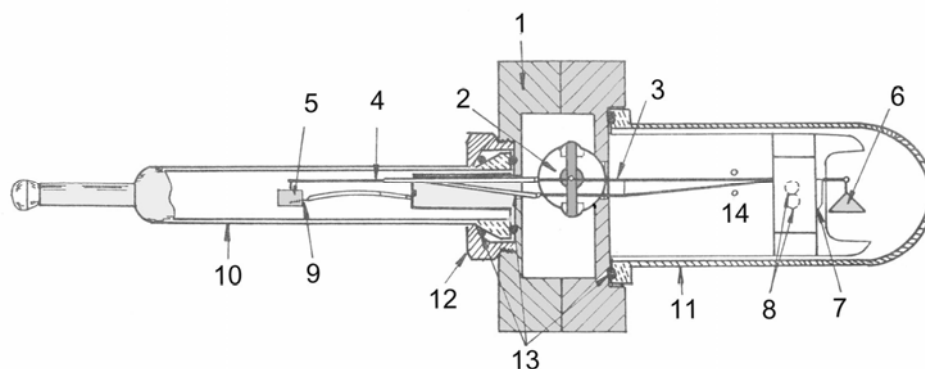
gde su a i b ordinate DSC krive pri temperaturama T_a i T_b .

5.2.3. Termogravimetrijska analiza – TGA

Pod termogravimetrijskom analizom se podrazumeva metoda termijske analize po kojoj se posmatra promena mase uzorka u zavisnosti od temperature, pri čemu je temperatura unapred zadata i najčešće je linearno rastuća, funkcija vremena. Pojam termogravimetrije podrazumeva rast temperature konstantnom brzinom i ona ima smisla samo za sisteme koji pri zagrevanju menjaju masu. Ova analitička metoda je veoma važna jer omogućava praćenje najrazličitijih vidova transformacije uzorka vezane za promenu mase, kao što su gubitak absorbovane ili kristalne vode, termička razlaganja uz oslobađanje gasovitih ili tečnih isparljivih produkata, sagorevanje u vazdušnoj atmosferi ili vezivanje gasova iz atmosfere u neisparljive produkte. Kako je promena mase funkcija temperature i vremena, rezultati termogravimetrijskih ispitivanja mogu se upotrebiti za razmatranje reakcione kinetike.

Osnovni delovi termovage su: poluga, peć, elektronika za programirano zagrevanje peći i automatsko balansiranje poluge termovage. Na slici 5.2.2 šematski je prikazan osnovni deo termovage, poluga sa držačem uzorka, čiji su sastavni delovi: metalno spojno telo (1), osovinu poluge (2), zadnji deo poluge (3), kvarcni držač tase (4), mikro-tas (5), protivteg (6), zastor sa prorezom (7), fotodioda (8), termopar (9), kvarcna cev (10), kapa od pireks stakla (11), prstenast zavrtanj za učvršćivanje kvarcne cevi (12), elastične zaptivke (13), graničnici oscilovanja poluge (14).

Termovaga radi na principu kontinualnog održavanja ravnoteže. Kada zbog porasta temperature uzorka počne promena njegove mase, poluga izlazi iz početnog, ravnotežnog položaja što odmah pokreće mehanizam za uravnotežavanje koji funkcionese tako što pomeranje zastora na zadnjem delu poluge na više ili niže izaziva usmeravanje svetlosnog snopa kroz razrez zastora više na jednu ili na drugu fotodiodu.



Slika 5.2.2 - Poluga termovage sa držačem uzorka

Ovo izaziva porast fotostruje kroz više osvetljenu fotodiodu, koja se preko pojačivača šalje kroz elektromagnet i automatski vraća u ravnotežni položaj. Struja potrebna za uravnoteženje poluge srazmerna je promeni mase u toku eksperimenta i šalje signal na z-osu, kalibrisanu u jedinicama mase. Signal srazmeran promeni mase može se podešavati tako da se i najveće promene mogu registrovati. Dijagram dobijen postupkom termogravimetrije naziva se termogram.

5.2.4. Dinamičko-mehanička analiza - DMA

Dinamičko-mehaničkom analizom se, između ostalih parametara, mogu odrediti:

- modul sačuvane energije (ili „storage modulus“, E')
- modul gubitka energije (ili „loss modulus“, E'')
- Tangens gubitaka – (ili "damping", $Tan \delta$)

kao funkciju temperature, frekvencije ili vremena.

Dobijeni rezultati grafički se prikazuju kao E' , E'' , i $Tan \delta$ u funkciji temperature. Dinamičko-mehaničkom analizom mogu se pokazati tranzicioni regioni u plastici, kao što je "glass transition" (prelaz u staklasto stanje) i može se koristiti kao parameter za kontrolu kvaliteta ili razvoj novih proizvoda. DMA prepoznaje male tranzicione regione koji su van okvira DSC metode [161].

Procedura merenja na DMA je prilično laka. Uzorak se stavlja između pokretne i statične kleme, zatim se zatvara u termičku komoru. Frekvencija, amplituda i temperaturni opseg odgovaraju svojstvu materijala koji se ispituje. DMA primenjuje oscilacije na uzorak tokom sporog zagrevanja u temperaturnom opsegu [162,163].

Iz vrednosti modula elastičnosti i modula viskoznosti može se izračunati $Tan \delta$ koji predstavlja odnos E'' i E' – što predstavlja relativan stepen prigušenja (amortizacije) materijala. $Tan \delta$, u suštini predstavlja indikator koliko je efikasan (uspešan) gubitak energije materijala na molekulsko preuređivanje (pomeranje molekula) i unutrašnje trenje. ($Tan \delta$ pikovi ispod T_g materijala na DMA krivoj se obično koriste za određivanje postojanosti materijala na udar. Postoje takođe i kompleksni moduli, kao što je torzioni modul E^* (kompleksni modul smicanja) koji predstavlja kompleksni odgovor materijala na primenjeni napon (ili smicanje) i on je, jednostavno rečeno, vektor sume modula elastičnosti E' i modula gubitaka E'' .

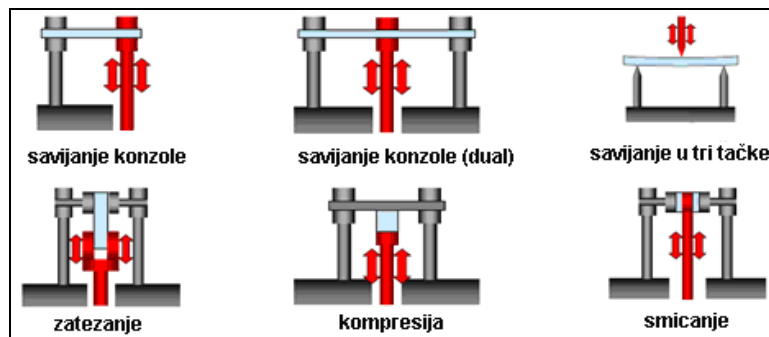
Veoma je važno da kada se određuje T_g pomoću DMA, specificirati na koji od mogućih načina je određen T_g , zbog toga što razlike između tehnika mogu varirati i više od 25°C. Dobijena vrednost za T_g pomoću DMA je obično za 10°C viša nego dobijana T_g pomoću DSC [156,164,165].

Temperature prelaza u staklasto stanje T_g mogu se odrediti sa DMA krivih kao:

- Pik na Tan Delta krivoj,
- Pik na krivoj modula viskoznosti (gubitaka),
- Polovina visine od krive modula sačuvane energije,
- Skok (pad) krive modula elastičnosti.

DMA određuje promene u svojstvima uzorka koje nastaju usled promena u pet eksperimentalnih varijabli, a to su: temperatura, vreme, frekvencija, sila i naprezanje. Deformacija može biti primenjena sinusoidalno, u konstantnom, skokovitom ili unapred zadatom režimu. Uzorci koji se mogu ispitivati pomoću DMA mogu biti u balku, kao film,

vlakno, gel, ili u obliku viskozne tečnosti. Različiti nosači uzorka se koriste upravo da bi bilo omogućeno merenje najrazličitijih svojstava različitih materijala kao što su: moduli, prigušenje, puzanje, relaksacija napona, prelaz u staklasto stanje, tačka omekšavanja, itd. Na slici 5.2.3 prikazani su karakteristični nosači koji se primenjuju za DMA merenja.



Slika 5.2.3 - Tipovi nosača uzorka za različite vrste ispitivanja na DMA

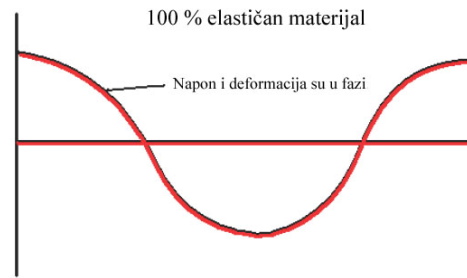
Modul sačuvane energije E' (elastični odgovor materijala) i modul gubitaka E'' (viskozni odgovor materijala) polimera mere se u funkciji temperature ili vremena, kao polimer koji se deformiše pod dejstvom oscilatornog opterećenja (napona) pri kontrolisanoj (izotermskoj ili programiranoj) temperaturi u određenoj atmosferi [166]. Modul elastičnosti odgovara krutosti, a modul gubitaka prigušenju i rasipanju energije. Staklasti, viskoelastični, elastični i tečni polimeri mogu biti razvrstani pomoću DMA, a neki detalji o njima mogu biti dobijeni iz rezultata. DMA se prvenstveno koristi za ocenjivanje viskoelastičnih polimera koji imaju mehanička svojstva i koji su izloženi promeni vremena, frekvencije, i/ili temperature.

U uređaju za DMA uzorci se nalazi priklješteni između dva paralelna kraja nosača. Rastojanje među držačima je podesivo što je veoma bitno, jer se tako za mehanička merenja mogu koristiti uzorci veoma velikog spektra geometrije, dužine od 1 do 65 mm. Elektromehanički motor nalazi se na jednoj strani krak/uzorak i može pokretati sistem na odgovarajući napon ili amplitudu. Kako je krak/uzorak sistem pomerljiv, uzorak trpi deformaciju na savijanje. Linearna promenljiva diferencijalnog promenljivog držača na kraku meri odgovor uzorka, deformaciju i frekvenciju, kao funkcije primenjenog napona i oni šalju povratnu informaciju ka kontroloru motora. Uzorak je postavljen u temperaturno kontrolisanoj komori. Zagrevanje sistema je veoma precizno i daje veoma tačne podatke o temperaturi uzorka. Postoji više različitih nosača (slika 5.2.3) kao što su "3-point bending", "tension/film", "tension/fiber", "compression" and "penetration" gde dolazi do zatezanja uzorka i oni kod kojih nema zatezanja uzorka, a to su: "single/dual cantilever" and "shear sandwich" držači. Kada koristimo prvu grupu nosača, uzorak ne osciluje i nije potrebno statičko predopterećenje. Kada se koristi na primer "tensioning" nosač, kao što je "3-point bending" nosač, statičko predopterećenje mora biti primenjeno na uzorak pre nego što počne primena oscilacija.

Kao što je rečeno u uređaju za DMA tokom eksperimenata uzorak se nalazi pod konstantnim opterećenjem [155]. Primenjeni napon je u vidu oscilujućih sinusoidalnih talasa, kao što je prikazano na slici 5.2.4. Napon (σ) može se opisati kao:

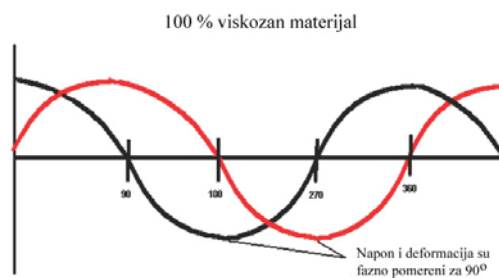
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (5.3)$$

gde je $F = m \cdot a$; F – sila; m – masa; a - ubrzanje i A – površina, uz napomenu da je ovaj eksperiment validan samo ukoliko je materijal u granicama elastičnosti.



Slika 5.2.4 - Sinusoida napon/deformacija za 100% elastičan materijal

Za 100% elastični material, primenjeni napon i odgovor materijala na taj napon, su u fazi (slika 5.2.4), dok odgovor na napon 100% viskoznog materijala kasni za naponom za ugao od 90° (slika 5.2.5). Za viskoelastični materijal, odgovor materijala na napon će biti negde između dva navedena granična slučaja (slika 5.2.6). Ovaj fazni ugao i udeo napona i deformacije na pikove sinusoida su jedini parametri koji se neophodni za DMA.



Slika 5.2.5 - Sinusoida napon/deformacija za 100% viskozan materijal



Slika 5.2.6 - Sinusoida napon/deformacija za viskoelastičan materijal

Modul elastičnosti (E') može se izračunati kao:

$$E' = \sigma^o / \varepsilon^o \cos \delta = (f_o / bk) \cos \delta \quad (5.4)$$

Gde je: σ^o - maksimalni napon; ε^o - deformacija pri maksimalnom naponu; δ - fazni ugao; f_o - sila primenjena pri piku na sinusoidi; b - funkcija geometrije uzorka; k - pomeraj uzorka na piku.

Modul gubitaka (E'') može se izračunati kao:

$$E'' = \sigma^0 / \varepsilon^0 \sin \delta = (f_0 / bk) \sin \delta \quad (5.5)$$

A Tan Delta ($\tan \delta$) može se izračunati pomoću:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (5.6)$$

Kompliansa (J) materijala je njegova ocena kvaliteta. U potpuno elastičnom materijalu komplianca je inverzna funkcija modulu

$$J = \frac{1}{E} \quad (5.7)$$

Kompleksni modul (E^*) može se izračunati iz:

$$E^* = E' + iE'' = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (5.8)$$

Direktno iz kompleksnog modula može se odrediti kompleksni modul smicanja (G^*) uz pomoć sledeće jednačine:

$$E^* = 2G^*(1 + \nu) \quad (5.9)$$

Gde je ν Poasonov (Poisson's) odnos testiranog materijala.

Korišćenjem kompleksnog modula smicanja, kompleksna viskoznost (η^*) može se izraziti:

$$\eta^* = \frac{3G^*}{\omega} = \eta'' + i\eta' \quad (5.10)$$

Veličina uzorka, brzina zagrevanja, kao i veličina peći moraju biti u koordinaciji tako da ne unose dodatne (fazne) prelaze u tok eksperimenta. Na primer, veliki uzorci od PPS materijala mogu proizvesti čak sedam prelaza u staklasto stanje ako se zagrevaju previše brzo. Pomoću DMA mogu se testirati materijali sa svojstvima od njutnovskih do Hukovih regiona. Njutnovske materijale karakteriše viskozno ponašanje, dok za materijale koji se pokoravaju Hukovom zakonu odgovaraju elastična svojstva.

Ispitivanja sa DMA se baziraju na odnosu napon – deformacija svakog uzorka. Napon se primenjuje na uzorak u obliku sinusnih talasa, a odgovor materijala na ovaj napon je deformacija koja se procenjuje. Modul elastičnosti materijala predstavlja, zapravo, nagib krive u dijagramu napon – deformacija i zavistan je od temperature i primenjenog napona. Detaljnije objašnjenje tipične krive napon – deformacija prikazano je u narednom poglavlju 5.4.1 u okviru ispitivanja zateznih svojstava materijala.

5.3 Fazna analiza

Direktna zavisnost magnetnih svojstava finalnog bonded magneta od faznog sastava početnih prahova brzo hladene Nd-Fe-B legure i prahova barijum ferita, daje poseban značaj metodama fazne analize u praćenju faznog sastava početnih magnetnih prahova. Takođe veliki značaj fazne analize u karakterizaciji polaznih Nd-Fe-B i barijum feritnih prahova ogleda se u analizi faznih transformacija koje se dešavaju u toku njihove termičke obrade, sve do postizanja optimalnog faznog sastava magnetne strukture koji pospešuje magnetna svojstva prahova. Značaju metoda fazne analize u identifikaciji faznog sastava posebno su doprineli savremeni programski paketi – softveri za obradu eksperimentalno dobijenih rezultata koji su omogućili, pored identifikacija prisutnih faza, procenu njihovog kvantitativnog udela.

Rendgensko difraktometrijska analiza (XRD) i Mosbauerova fazna spektroskopska analiza (MS) su savremene i nezaobilazne metode za analizu faznog sastava u istraživanju permanentnih magnetnih materijala. Danas je, zahvaljujući veoma preciznoj obradi XRD dijagrama i MS spektara moguće dobiti pouzdan uvid u vrstu - tip prisutnih faza i udeo prisutnih faza. Na osnovu obrade XRD difraktograma moguće je odrediti vrednosti parametara kristalne rešetke, tip kristalne rešetke i veličinu elementarne ćelije. U slučaju istraživanih magnetnih materijala, na osnovu poređenja eksperimentalno dobijenih vrednosti parametara kristalne rešetke sa standardnim vrednostima, može se utvrditi da li je u procesu termičke obrade došlo do eventualne deformacije kristalne rešetke i, u tom smislu, korigovati režim termičke obrade.

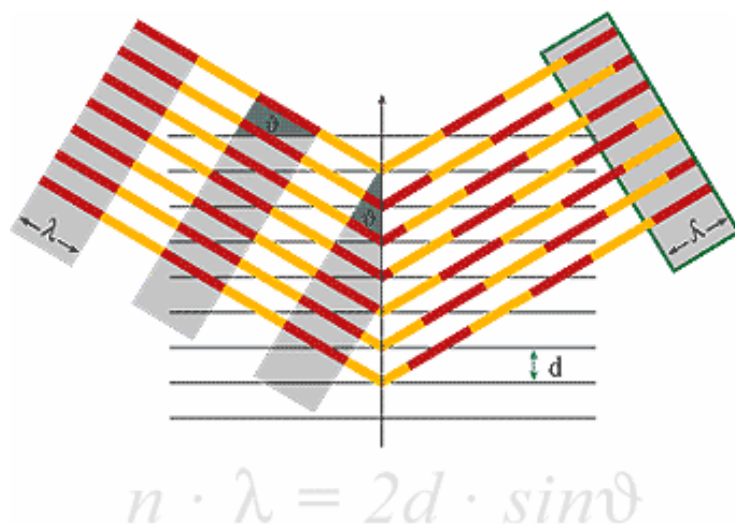
Korelacijom rezultata fazne analize (XRD i MS) i izmerenih magnetnih svojstava za različite režime termičkog tretmana, moguće je optimizovati režim termičke obrade i usmeriti kristalizacioni tok ka postizanju optimalnog faznog sastava magnetnog matriksa koji rezultuje optimalnim magnetnim svojstvima.

Takođe, korelacijom faznog sastava i magnetnih svojstava, na osnovu vrednosti izračunatog remanentnog odnosa sa histerezisa istraživanih legura moguće je doneti ocenu o tipu interaktivnog mehanizma, odnosno međusobnih faznih interakcija koje dominantno utiču na magnetna svojstva.

U tačkama 5.3.1 i 5.3.2 prikazane su metode fazne analize rendgensko – difraktometrijska analiza i Mosbauerova fazna spektroskopska analiza.

5.3.1 Rendgensko – difraktometrijska analiza - XRD

Rendgensko difraktometrijska analiza je po prvi put omogućila da se zaviri u unutrašnjost kristala, određivanje kristalnih struktura i veličine elementarne ćelije čvrstih materijala [167]. Metoda se zasniva na Bregovom zakonu (slika 5.3.1) iz koga proizilazi da se merenjem ugla sjaja θ pri poznatoj talasnoj dužini λ upadnog X-zraka koji pada na kristal može odrediti rastojanje d između ravni koje sadrže strukturne elemente kristala [168].



Slika 5.3.1 - Grafički prikaz Bregovog zakona

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.11)$$

$$d = n\lambda / 2 \sin \theta \quad (5.12)$$

Do difrakcije dolazi samo za određene vrednosti reda refleksije n (1, 2, 3,...) i ugla sjaja θ . Zbog velikog broja mogućih položaja koje zrna u prahu materijala mogu da zauzmu može se očekivati da će samo izvestan broj atomskih ravni u tim zrnima biti paralelan sa površinom. Skeniranjem materijala pri promeni ugla θ od 0 do 90° za očekivati je da će se naći svi uglovi pri kojima dolazi do difrakcije, a svaki od ovih uglova je vezan za različito atomsko rastojanje d preko koga se konačno mogu dobiti podaci o kristalnoj strukturi i veličini elementarne ćelije.

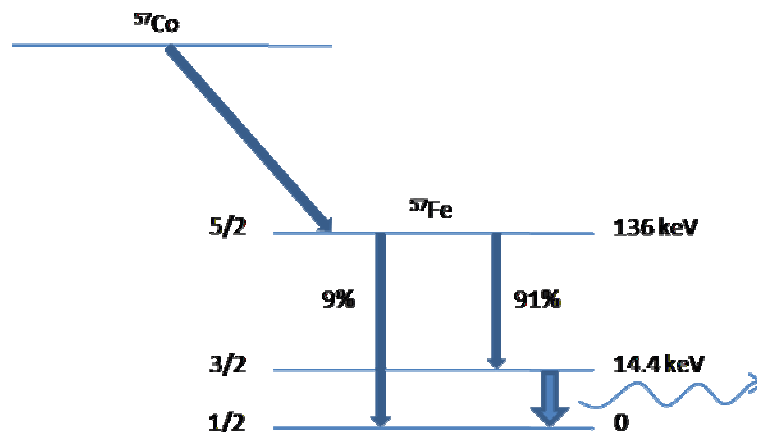
Uređaj radi na Bragg-Braetano-vom principu i može biti izveden u geometriji θ - θ ili 2θ . Sastoji se od rendgenske cevi kao izvora monohromatskog zračenja koja u zavisnosti od geometrije može da se rotira u opsegu od 0 do 90° . Uzorak se postavlja u poseban držač. Za detekciju difraktovanih X-zraka koristi se detektor koji takođe ima mogućnost rotacije u istom opsegu kao i izvor zračenja. Sklop pomoću koga se rotiraju rendgenska cev i detektor naziva se goniometar. Goniometar registruje vrednosti ugla θ dok detektor meri intenzitet zračenja izražen u jedinicama (broj/sekund) dobijene informacije o vrednosti ugla θ i intenzitetu odbijenog zračenja prosleđuju se do sistema za akviziciju i obradu podataka - računara.

Nakon skeniranja ispitivanog materijala odnosno uzorka dobija se grafička zavisnost intenziteta zračenja u funkciji ugla θ ili 2θ što zavisi od geometrije uređaja. Za vrednost ugla 2θ svakog difrakcionog maksimuma pomoću Bregove jednačine moguće je izračunati vrednost rastojanja d .

Pošto svako jedinjenje sa istom kristalnom strukturom daje isti difrakcioni spektar ovi spektri služe kao sredstvo za identifikaciju prisutnih supstanci. Spektri organskih i neorganskih supstanci se čuvaju u bazama ICDD-a (International Center Diffraction Data) Internacionalnog centra difrakcionih podataka koji je ranije bio poznat kao JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Poređenjem dobijenog spektra sa postojećim spektrima u bazi omogućena je relativno jednostavna identifikacija.

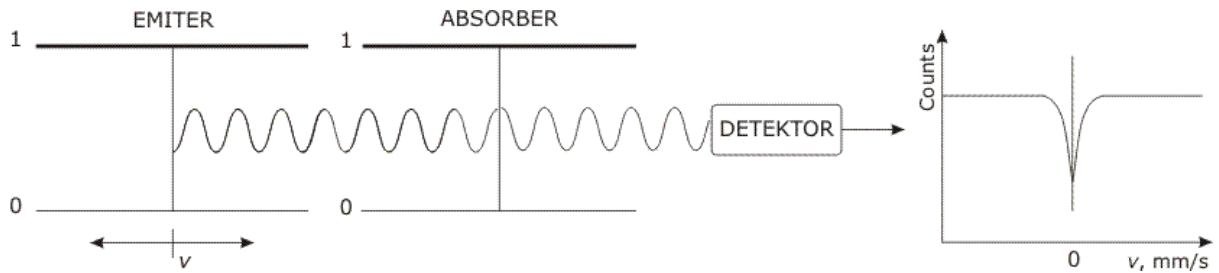
5.3.2 Mössbauer-ova fazna spektroskopska analiza

Mössbauerova spektroskopska analiza je veoma osjetljiva i tačna metoda za ispitivanje različitih hemijskih sistema. Može se koristiti za izučavanje svojstava veza i drugih strukturnih, magnetnih, vremenski zavisnih i dinamičkih svojstava materijala. Metoda se zasniva na tzv. “Mössbauer-ovom efektu” emisije i apsorpcije povratnih gama zraka. Mössbauerov efekat uključuje rezonantnu apsorpciju gama zraka od strane atoma istog izotopa. Izvor gama zraka je radioaktivni izotop elementa koji raspadom prelazi u ekscitovano stanje izotopa koji se izučava, a koji se zatim vraća u njegovo osnovno (nepobuđeno) stanje emisijom gama zraka ili elektrona. Za većinu eksperimenata kao najčešće korišćeni izvor je ^{57}Co u Rh, koji raspadanjem prelazi u ^{57}Fe u njegovom $I=5/2$ ekscitovanom (pobuđenom) stanju. Dalji raspad se odigrava na dva načina, kao što je prikazano na slici 5.3.2. Najčešće se odigrava prelaz u 14.4 keV pobuđeno stanje. Prelaz sa ovog stanja u nepobuđeno stanje emisijom gama zraka ili elektrona se koristi u Mössbauerovoj spektroskopiji za analizu sistema koji sadrže Fe.



Slika 5.3.2 - Nuklearni raspad ^{57}Co u ^{57}Fe i stvaranje 14.4 keV Mössbauerovog gama zraka

Uopšteno kada se apsorbuje ili emituje gama zrak deo kinetičke energije fotona se gubi kao energija uzmaka. To znači da će u normalnim uslovima rezonantna apsorpcija biti sprečena. Međutim, u slučaju kada je atom vezan za druge atome, kao na primer u kristalu, tada je efektivna masa znatno povećana čime se smanjuje energija koja se apsorbuje od gama zraka i ne dolazi do uzmaka. U ovim uslovima moguće je ostvariti rezonantnu apsorpciju modulisanjem energije gama zraka oscilovanjem izvora gde će rezultujući Doplerov pomeraj menjati energiju fotona. Kada modulisani zrak dostigne razliku energija između osnovnog i prvog pobuđenog stanja apsorbera u rezonanci tada će doći do rezonantne apsorpcije gama zraka. To će se registrovati kao smanjenje intenziteta izlaznog signala sa detektora kao što se može videti na slici 5.3.3 na kojoj je predstavljen jednostavan spektar za emiter i apsorber pri identičnim uslovima.



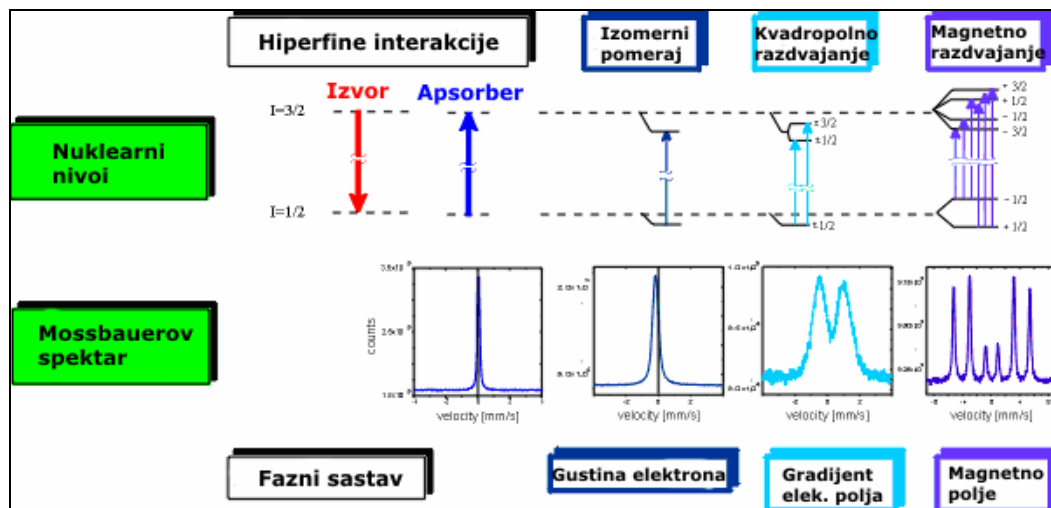
Slika 5.3.3 - Najjednostavniji Mössbauerov spektar dobijen od emitera i absorbera pri identičnim uslovima

Na ovaj izlaz može uticati temperatura i jos tri faktora: izomerni pomeraj, kvadropolno razdvajanje i magnetno razdvajanje.

Kako je energija jezgra dobro definisana, razlike između hiperfinskih interakcija izotopa u izvoru i uzorku mogu se dobro proučiti. Uticaj hiperfinskih interakcija u slučaju ^{57}Fe prikazane su na slici 5.3.4. I spektar nastao usled ovih interakcija prikazan je na slici 5.3.4.

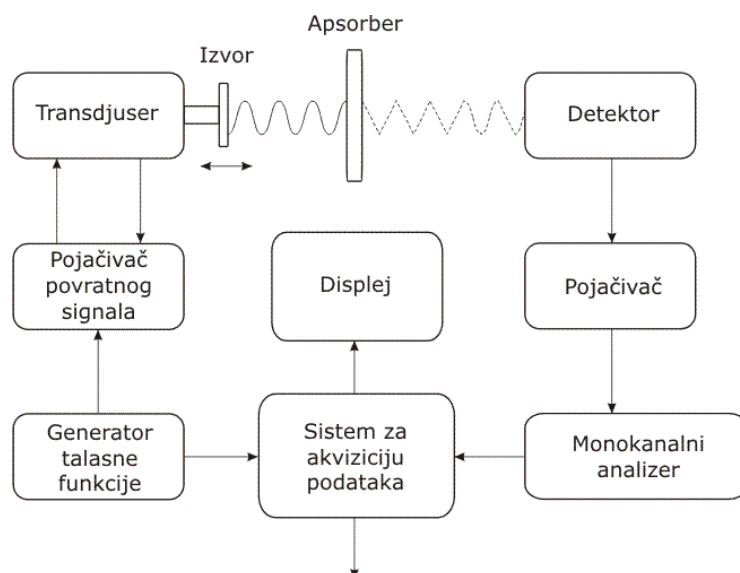
Spektri se dobijaju pomeranjem izvora zračenja. Preko Doplerovog efekta energija raste ako se izvor pomera ka uzorku i opada ukoliko se udalji. Brzina od 1 mm/s odgovara energiji od $50 \times 10^{-9} \text{ eV}$. Apsorpcija se jedino može postići ako se spektar izvora delimično preklapa sa energetskim nivoima uzorka. Dakle, Mössbauerov spektar je slika hiperfinskih interakcija u uzorku. Parametari se očitavaju sa spektra i identifikuju prisutne faze u uzorku.

Postoje različite metode za merenje Mössbauerovog efekta. Slika 5.3.4 prikazuje osnovne principe eksperimenta. Izvor gama zračenja se postavlja na pokretni sistem. Merenje je funkcija brzine intenziteta transmitovanog zračenja kroz uzorak i intenziteta povratnog rasejavanja elektrona ili gama kvanta.



Slika 5.3.4 - Osnovni principi Mössbauer-ove spektroskopske faze analize

Iako postoje razlike u postavci uređaja za eksperimente koji se izvode na temperaturi ambijenta i za eksperimente koji se izvode na niskim temperaturama, odnosno uključuju upotrebu kriostata, metod akvizicije podataka je praktično isti. Na slici 5.3.5 je dat njegov uprošćeni prikaz.



Slika 5.3.5 - Blok dijagram tipičnog Mössbauer spektrometra

5.4 Mehanička svojstva materijala

Zajedničko svojstvo konstrukcionih materijala je njihova čvrstoća. Čvrstoća je otpor materijala protiv deformacije i loma ili sposobnost materijala da podnosi naprezanja koja su prouzrokovana spoljašnim silama. Konstrukcioni materijali su iz tih razloga uvek materijali u čvrstom stanju; gasovi i tečnosti ne mogu permanentno preuzeti naprezanja. Pored čvrstoće važna svojstva za konstrukcione materijale su savitljivost, tvrdoća i žilavost. Danas se postavljaju strogi zahtevi prema konstrukcionim materijalima, odnosno moraju imati dovoljnu čvrstoću da mogu izdržati velika opterećenja, moraju biti otporni prema koroziji i trošenju, moraju biti obradivi itd.

Selekcija materijala se vrši poređenjem njihovih mehaničkih svojstava. Potrebno je znati da li materijal mora biti čvrst, krut ili savitljiv; da li će biti izložen ponavljajućem ili iznenadnom opterećenju; hoće li biti izlagan visokim ili niskim temperaturama; i naravno cena materijala i njegova obrada su vrlo važni faktori kod izbora materijala.

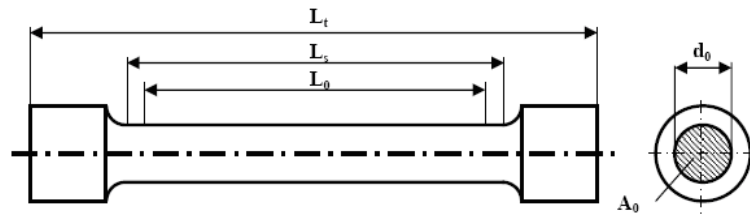
Kada su određena svojstva koja materijal mora imati možemo pristupiti selekciji. Selekciju materijala vršimo upoređivanjem standardnih podataka iz priručnika. Važno je znati kako se došlo do tih podataka, šta oni znače i shvatiti da su tabelarni podaci dobijeni u testovima u određenim uslovima, koji ne moraju biti potpuno isti u realnom „životu“ delova. Postoji veza između svojstava materijala i kristalne strukture (s odstupanjima između idealnog stanja i zrnaste strukture). Iz poznatih podataka strukture materijala nije moguće direktno proračunati svojstva materijala s dovoljnom tačnošću, pa se zato sva svojstva materijala određuju eksperimentalnim ispitivanjima.

Napomenućemo nekoliko standardnih metoda ispitivanja materijala koja se koriste za merenje otpornosti materijala prema uticaju spoljašnih sila, a primenjene su u eksperimentalnom delu teze. Ove metode ispitivanja primenjuju se kod metala, ali se mogu takođe primeniti, s nekim modifikacijama, i za druge materijale kao što su plastične mase, drvo, guma, papir i dr. Rezultati ovih testova daju nam mehanička svojstva materijala.

5.4.1 Zatezana naprezanja

Ovo je najvažnija i najčešće upotrebljavana metoda ispitivanja materijala [169]. Testom zatezanja merimo otpor materijala prema statičkim, konstantnim silama, koja izazivaju zatezna naprezanja u materijalu. Princip se sastoji u tome da se optereti merni uzorak (epruveta), koja se delovanjem sila razvlači sve do kidanja. Za vreme opterećenja konstantno se mere sile koje deluju na epruvetu i njeno izduženje. Ispitivanjem zatezne čvrstoće mogu se dobiti podaci o čvrstoći i savitljivosti materijala.

Pri testiranju se koriste uzorci oblika koji može varirati, ali najčešće se upotrebljavaju okrugli uzorci, dužine L_0 , koja je prečnika d 10 ili 15 mm (slika 5.4.1). Proizvodnja i dimenzije ispitne epruvete su standardizovani.



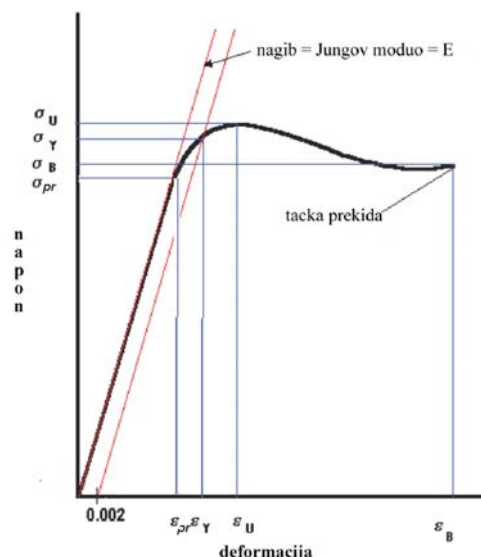
Slika 5.4.1 - Standardizovani merni uzorak (epruveta) kružnog preseka

Epruveta se čvrsto stisne u mašinu koja uobičajeno ima hidraulički pogon, a naziva se kidalica zbog toga što se eksperiment završava prekidom epruvete. Kidalica ima poseban uređaj, koji automatski registruje podatke. Sila F se konstantno meri i posebnom napravom se iscrtavaju izduženja Δl , koja zavise od veličine sile F . Deljenjem opterećenja F s presekom epruvete pre ispitivanja A_0 , dobijamo naprezanje u materijalu σ , koje odgovara opterećenju:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (5.13)$$

Na tipičnoj krivoj napon – deformacija (slika 5.4.2) obeležene su karakteristične tačke, odnosno svojstva ispitivanog materijala, a Jungov modul elastičnosti je direktan odraz tipa polimera i molekulske težine. Direktno je povezan sa krutošću materijala što je i kritičan parameter za dimenzionu stabilnost materijala. Tačka rastezanja je izabrana na 2% (0.002) deformacije. Ova tačka može se obeležiti na x-osi i povući linija paralelna sa nagibom početne tangente krive napon-deformacija koja definiše Jungov modul elastičnosti. Presek 2% deformacije sa krivom napon – deformacija daje tačku veličine napona na početku istežanja, odnosno vrednost deformacije pri početku istežanja i ona predstavlja ograničenje za praktičan inženjerski dizajn za zadati materijal. Ova tačka takođe može biti obeležena i kao tačka maksimuma. Tačnije, ova je tačka kad počinje permanentna plastična deformacija materijala. Tačka prekida predstavlja maksimalnu vrednost napona i deformacije koje može imati material pre pucanja. Krutost materijala predstavlja površina ispod krive zatezanja na dijagramu napon-deformacija sve do tačke kidanja. Krutost je odraz jačine udara i odnosi se na krajnje performance.

Jungov moduo elastičnosti ($E = d\sigma/d\varepsilon$),
 Napon na početku istežanja (σ_Y),
 Deformacija pri istežanju (ε_Y),
 Maksimalni napon (σ_U),
 Deformacija pri maksimalnom naponu (ε_U),
 Napon pri kidanju (σ_B),
 Deformacija pri naponu kidanja (ε_B),



Slika 5.4.2 - Opšta kriva napon - deformacija

Ukoliko na početku opteretimo epruvetu relativno malim naprezanjem, ona će se tek toliko rastegnuti da bi se nakon prestanka delovanja sile vratila u svoje prvobitno stanje (dimenziju). Ovakve deformacije se nazivaju elastične deformacije. Područje elastičnih deformacija dopire do granice elastičnosti, koja označava najveće naprezanje kod kojeg još ne nastupa trajna deformacija. Prvi deo dijagrama naprezanje-deformacija je linearan i za njega važi Hukov (Hookov) zakon, koji kaže da je rastezanje linearno proporcionalno naprezanju. Granica proporcionalnosti σ_{pr} je u teoriji najveće opterećenje kod koga su naprezanje i deformacija proporcionalni [170,171]. Sve do granice proporcionalnosti važi Hookov zakon:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (5.14)$$

Gde su: σ – normalni napon, ε – relativno izduženje, E - modul elastičnosti (N/mm^2) ili konstanta Hukovog zakona. Iznad granice proporcionalnosti deformacija se znatnije povećava i nakon prestanka opterećenja materijal se više ne vraća na početne dimenzije, odnosno ostaje trajno deformisan. Modul elastičnosti E predstavlja nagib krive u elastičnom području, a njegova je vrednost obrnuto proporcionalna sa elastičnošću materijala: što je E manji materijal je elastičniji. Ova relacija je matematički izražena u jednačini 5.14 kao Hukov zakon. Modul elastičnosti je usko vezan sa energijom vezivanja materijala. Strmi nagib krive pokazuje da su veće sile potrebne za odvajanje atoma, koje dovodi do elastičnog istežanja materijala. Veći nagib krive znači da materijal ima veliki modul elastičnosti. Sile vezivanja i modul elastičnosti, su veći za materijale sa visokom temperaturom topljenja. Vrednosti modula elastičnosti, zatezne čvrstoće (maksimalne sile zatezanja) i specifična težina nekih važnijih materijala prikazani su u tabeli 5.4.1 [172].

Granica plastičnosti σ_v je odnos sile F_v i poprečnog preseka A_o , kod kojeg započinje intenzivnije izduženje epruvete. Materijal počinje da "teče", što drugim rečima znači da povećano rastezanje ne znači i znatnije povećanje naprezanja. Materijal je došao u plastično područje u kojem ne važi Hookov zakon.

$$\sigma_v = \frac{F_v}{A_o} \quad (5.15)$$

Granica plastičnosti je naprezanje kod koje je plastična deformacija očigledna. Kod metala, to je obično ono naprezanje kod kojeg dislokacije počinju kliziti. Zbog toga je granica plastičnosti granično naprezanje, koje deli elastično i plastično ponašanje materijala. Ona ima veliku važnost kod dimenzioniranja konstrukcionih delova. Materijal nikada se ne treba opteretiti iznad granice plastičnosti, koja uzrokuje trajnu deformaciju. Kod konstruisanja dela koji se ne sme plastično deformisati, vrši se selekcija materijala koji ima visoku granicu plastičnosti ili se konstruiše deo dovoljno velikih dimenzija, tako da primenjena sila prouzrokuje naprezanje koje je ispod granice plastičnosti.

Tabela 5.4.1 - Vrednosti gustine, modula elastičnosti i zatezne čvrstoće nekih važnijih materijala

	Materijal	ρ , g/cm ³	E, GPa	σ_m , (MPa)
Keramika	Al ₂ O ₃ (fina keramika)	3.9	385-392	250-550
	SiC (fina keramika)	2.5-3.2	430-445	200-800
	MgO (fina keramika)	3.5	240-275	100
	Volframkarbid (WC)	14-17	450-650	80-710
Metali	Wolfram	13.4-19.6	380-411	1510
	Molibden i legure molibdena	10-13.7	320-365	665-1650
	Kobalt i legure kobalta	8.1-9.1	200-248	500-2500
	Nikl i legure nikla	7.8-9.2	214	400-2000
	Meki čelik	7.85	170-190	430
	Železo	7.9	196	200
	Bakar	8.9	124	400
	Titan i olegure titana	4.5	116	300-1400
	Aluminijum	2.7	69	200
	Cink i legure cinka	5.2-7.2	43-96	410
	Magnezijim i legure magnezijuma	1.74-1.88	41-45	125-380
	Olovo	10.7-11.3	16-18	14-70
	Srebro	10.5	76	300
Polimeri	Najlon	1.1-1.2	2-4	100
	PMMA	1.2	3.4	110
	Polietilen	0.94-0.97	0.2-0.7	20-37
	Polipropilen	0.88-0.91	0.9	33-36
	Epoksi	1.1-1.4	2.6-3	30-120
	Gume	0.83-0.91	0.01-0.1	30
	Polistiren	1.0-1.1	3-3.4	40-70
PVC	1.3-1.6	0.2-0.8		
Kompoziti	GFRP (polimeri ojačani staklenim vlaknima)	1.4-2.2	7-45	100-300
	Bor/epoksi kompozit	2.0	80-160	725-1730
	Kobalt/volfram karbid kompozit	11-12.5	400-530	900
	CFRP (polimeri ojačani karbonskim vlaknima)	1.5-1.6	70-200	640-670

Zatezna čvrstoća σ_M je odnos maksimalne sile primenjene tokom ispitivanja F_{max} i početnog preseka A_o i predstavlja maksimalno naprezanje u dijagramu napon-deformacija.

$$\sigma_M = \frac{F_{max}}{A_o} \quad (5.16)$$

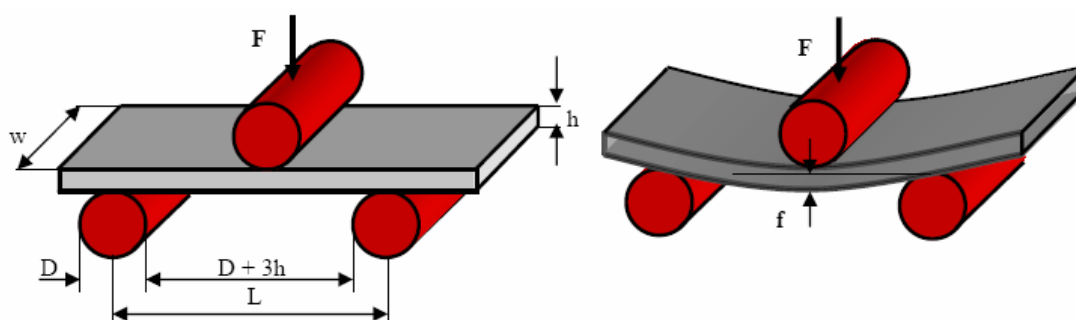
Kod mnogih materijala izduženje nije jednolično. U nekoj tački rastezanja jedan deo se deformiše brže nego ostali i dolazi do stvaranja velikog lokalnog smanjenja površine preseka epruvete. Ovaj lokalno deformisan deo se naziva vrat. Pošto površina preseka postaje manja u ovoj tački, potrebna je i manja sila za deformaciju. Naprezanje koje se računa prema originalnom preseku A_o se smanjuje. Zatezna čvrstoća je ono naprezanje kod kojeg se počinje stvarati vrat kod savitljivih materijala.

Prekidno produženje ili elongacija je konačno ukupno produženje epruvete nakon prekida.

$$\delta = \frac{l_u - l_o}{l_o} \cdot 100\% = \frac{\Delta l}{l_o} \quad (5.17)$$

5.4.2 Otpornost na savijanje

Ispitivanje otpornosti na savijanje se upotrebljava za određivanje savojne čvrstoće i sposobnosti deformacije materijala niske rastegljivosti. Postupak ispitivanje materijala na savijanje moguće je izvesti na univerzalnim kidalicama (pri sobnoj temperaturi – oko 20 °C). Epruvete mogu imati pravougaoni, kvadratni ili okrugli presek, a ispituju se i profili. Debljina epruvete h nije veća od 30 mm. Širina pravougaonih epruveta w iznosi od 25 do 50 mm. Preporučuje se dužina epruvete $l = 5a + 150$ mm. Prečnik valjka se određuje zavisno od materijala koji se ispituje, a propisan je standardima.



Slika 5.4.3 - Šematski prikaz testa na savijanje u tri tačke

Kod rastegljivih materijala, kriva naprezanje-deformacija obično prolazi kroz maksimum, a ovo maksimalno naprezanje je granica razvlačenja (zatezna čvrstoća) materijala. Lom nastaje kod nižih naprezanja nakon sužavanja poprečnog preseka. Kod krutih materijala lom dolazi pri maksimalnim naprezanjima i prekidna čvrstoća je jednaka zateznoj čvrstoći. Kod vrlo krutih materijala, kao što su mnogi keramički materijali, granica plastičnosti, zatezna čvrstoća i prekidna čvrstoća potpuno su iste.

Kod mnogih krutih materijala normalni test na zatezanje ne može biti lako izveden, zbog prisutnosti površinskih grešaka. Često, samo postavljanje krutih materijala u hvataljke kidalice može prouzrokovati lom. Ali, ipak, ovi materijali se mogu jednostavno testirati ispitivanjima na savijanja. Epruveta, koja ima konstantan presek postavlja se u univerzalnu mašinu i opterećuje u tri tačke (slika 5.4.3). Pored sile F meri se ugib f , a otpornost na savijanje se određuje formulom:

$$\sigma_s = \frac{3FL}{2wh^2} \quad (5.18)$$

Gde su: F - sila loma, L - razmak između dve spoljašnje tačke, w – širina epruvete, h – debljina epruvete.

Rezultati ispitivanja na savijanje su slični krivama naprezanje-deformacija, ali je naprezanje dato u odnosu na pregib.

Modul elastičnosti kod savijanja se dobija u elastičnom području iz sledeće jednačine:

$$E_s = \frac{FL^3}{4wh^3 f} \quad (5.19)$$

Gde je: f - ugib epruvete.

Zbog toga što pukotine i nepravilnosti teže da ostanu zatvorene kod opterećenja na pritisak, kruti materijali se upotrebljavaju kod konstrukcija koje su opterećene samo na naprezanja pritiskom. Čest je slučaj da se kruti materijali lome na većim vrednostima naprezanja pritiskom nego na zatezna naprezanja.

5.4.3 Ispitivanje na udar – ispitivanje žilavosti metodom Šarpija

Žilavost je svojstvo materijala koje predstavlja kombinaciju velike čvrstoće i srednje savitljivosti. Kad je materijal izložen iznenadnom, intenzivnom udaru, u kojem je brzina deformacije ekstremno velika, on se može pokazati kao vrlo krt (iako bi se iz priloženih zateznih ispitivanja moglo zaključiti da je žilav). Šarpijev (Charpy) ili Isodov test često se upotrebljava da bi se ispitala krtost materijala u ovim uslovima. Žilavost je sposobnost materijala da pruži otpor prema promeni oblika pri: udaru, pritisku, zatezanju, savijanju i torziji; i lomu kada je oštećenje već nastalo.

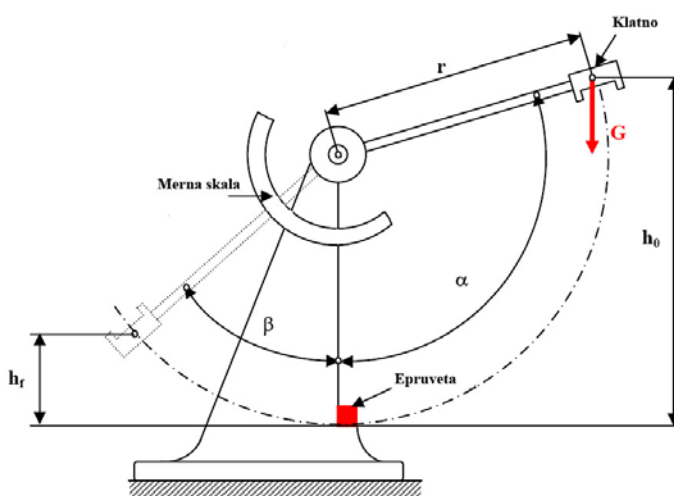
Žilavost je svojstvo materijala potpuno suprotno svojstvu lomljivosti, kao što je pri statičkim opterećenjima krtost suprotna rastegljivosti. Po pravilu, rastegljivi materijal je ujedno i žilaviji, a krtiji je lomljiviji. Ipak se ti pojmovi ne bi smeli poistovetiti, jer se njihove veličine ne menjaju jednakim intenzitetom. Ima metala koji pri određenoj promeni spoljašnjih uslova pokazuju skokoviti prelaz od žilavosti na lomljivost, dok je prelaz od rastegljivosti na krtost za sve metale postupan.

Šarpijeva metoda se u Evropi izvodi na uređaju sa klatnom težine 20 kg, takozvanoj udaralici (slika 5.4.4). U ovom testu, klatno se spušta sa visine h_0 , pada po svom luku jednu određenu visinu (koja odgovara uglu pada α) i udara u epruvetu. Klatno se potpuno ne zaustavlja nego nastavlja kretanje, lomi epruvetu (probni uzorak) i dolazi na nižu, finalnu visinu h_f , koja odgovara uglu β . Uglovi se registruju pomoću kazaljki na gradiranoj skali. Udarni rad za lom epruvete je:

$$G = m \cdot g \text{ - težina udarnog klatna} \quad (5.20)$$

$$W = G(h_0 - h_f) [J] \quad (5.21)$$

$$W = G \cdot r(\cos \beta - \cos \alpha) [J] \quad (5.22)$$



Slika 5.4.4 - Šematski prikaz Šarpijevog klatna za ispitivanje žilavosti materijala

Ova energija se može očitati direktno iz tabele pomoću ugla β . U tabeli se uzima u obzir korekcija na osnovu gubitaka energije zbog trenja i otpora vazduha. Kod Šarpijeve metode se energija izražava u Džulima (J), (Nm) ili "foot-pounds" (ft lb), gdje je 1 ft lb = 1,356 J. Bira se takav udarni rad (visina h_0) da se epruveta prekine samo jednim udarcem ili da savijena prođe kroz otvor između oslonaca (ako je materijal jako žilav).

Primena testa žilavosti može se objasniti na sledeći način. Postoje dve vrste epruveta sa zarezima, V-epruveta i U-epruveta. Po sredini epruvete se uvek nalazi žljeb, koji prisiljava da se lom dogodi baš na ovom mestu. V-epruveta ima oštiri žljeb nego ostali probni uzorci te se upotrebljava za žilavije materijale, kao što je čelik s malim procentom ugljenika. U-epruveta i epruveta sa rupom kao za ključ, imaju veća zaobljenja u radijusu, daju slične rezultate, a upotrebljavaju se za krte materijale. Takođe, za materijale sa velikom krtošću mogu se upotrebljavati i epruvete bez žljeba. Epruvete imaju kvadratni poprečni presek s merama prema standardima. Žilavost može kod nekih materijala snažno da se snizi s padom temperature, te je moguće vršiti testove na različitim temperaturama.

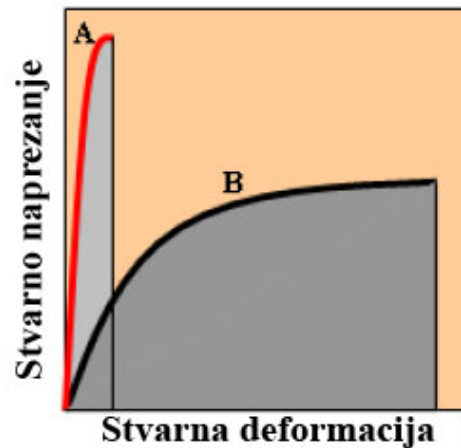
Test žilavosti daje veliki doprinos oceni svojstava materijala kod proizvodnje i termičke obrade materijala. Žilavost je pre svega merilo otpornosti materijala na udar, ali daje i, bolje od drugih metoda (granice loma ili kontrakcija) tendenciju materijala za krto lom. Test žilavosti nije pouzdan za krte materijale, kao što je čelik i liveno železo. Ne može se upotrebiti vrednost žilavosti za proračun čvrstoće. Poželjno je da materijal koji će se

zavarivati ima veliku žilavost. Kod skrućivanja vara, nastaje naprezanje u tri pravca koje predstavlja opasnost za stvaranje pukotina.

Dva kompozitna materijala sa polimernom matricom mogu imati vrlo dobre vrednosti granice razvlačenja kod zateznih ispitivanja, ali kod ispitivanja žilavosti jedan materijal može pokazivati vrlo visoke vrednosti, a drugi vrlo niske, na primer 1 J u odnosu na 12 J na sobnoj temperaturi. Prvo navedeni kompozitni materijal je tako lomljiv, tako da mu je opseg primene sužen pošto postoji opasnost za kruti lom sa negativnim posledicama. Zbog toga je potrebno da se pored zateznih ispitivanja koriste i ispitivanja žilavosti.

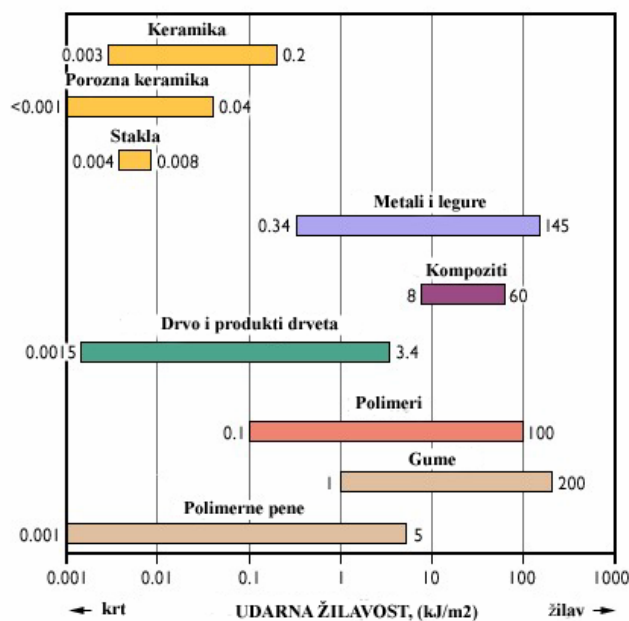
Takođe žilavost se može menjati i s temperaturom. Temperatura transformacije je temperatura na kojoj materijal prelazi iz žilavog područja u područje lomljivosti. Ova temperatura se može definisati sa prosečnom energijom između žilavog i lomljivog područja, na nekoj apsorbovanoj specifičnoj energiji ili sa nekom karakterističnim prelomom. Materijal izložen iznenadnim udarcima za vreme upotrebe trebao bi imati prelaznu temperaturu ispod temperature okoline.

Odnos prema dijagramu naprezanje-deformacija. Energija potrebna da bi se slomio materijal je u relaciji sa površinom ispod stvarne krive naprezanje-deformacija (u pravom delu). Metali sa velikom čvrstoćom i visokom rastegljivošću imaju dobru žilavost. Keramički i mnogi kompozitni materijali imaju slabu žilavost, bez obzira što imaju veliku čvrstoću, zbog toga što u stvari ne pokazuju rastegljivost. Na slici 5.4.5 se uočava da iako materijal B ima manju granicu plastičnosti od materijala A, on absorbuje više energije.



Slika 5.4.5 - Dijagram zavisnosti stvarnih naprezanja i deformacije s energijom udara

Na slici 5.4.6 prikazane su vrednosti udarne žilavosti za različite materijale.



Slika 5.4.6 – Vrednosti udarne žilavosti za različite materijale

5.5 Merenje magnetnih svojstava

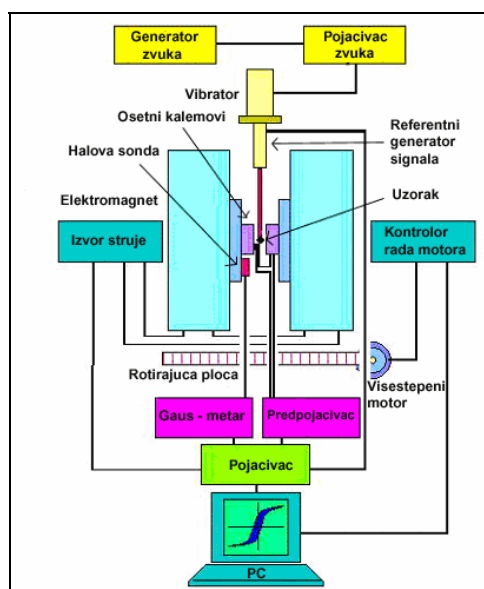
Magnetna merenja istraživanih Nd-Fe-B legura u eksperimentalnom delu ovog rada su vršena na magnetometru tipa "Vibrating Sample Magnetometer" (VSM) i na savremenom magnetometru poslednje generacije tipa "Superconducting Quantum Interference Design" - magnetometar (SQUID). Merenje magnetnih svojstava vršeno je sa definisanom jačinom spoljašnjeg magnetnog polja. U tačkama 5.5.1 i 5.5.2 prikazani su uređaji za merenje magnetnih svojstava, VSM i SQUID.

5.5.1 Vibracioni magnetometar - VSM

Jedan od najčešće korišćenih uređaja je Vibracioni magnetometar (VSM). Uređaj se sastoji iz dva elektromagneta na koja se nadovezuju dva para osetnih kalemova, vibratora i generatora sinusne funkcije, Hall-ove sonde, pojačivača i sistema za akviziciju i obradu podataka. Uz manju modifikaciju, dodatkom grejača i kontrolera temperature moguće je vršiti ispitivanja magnetnih svojstava materijala u zavisnosti od temperature.

Materijal se postavlja u homogeno magnetno polje i podvrgava sinusnom kretanju, odnosno materijal se mehanički vibrira. Kao posledica kretanja magnetnog materijala u homogenom magnetnom polju dolazi do promene fluksa koja indukuje napon u osetnim kalemovima, proporcionalan magnetnom momentu materijala. Za vreme merenja uzorak se nalazi u zaštitnoj atmosferi inertnog gasa. Ukoliko se ispituju magnetna svojstva materijala u toku vremena menja se jačina magnetnog polja dok je temperatura konstantna.

Na slici 5.5.1 predstavljen je šematski prikaz vibracionog magnetometra.



Slika 5.5.1 - Šematski prikaz vibracionog magnetometra

5.5.2 SQUID magnetometar

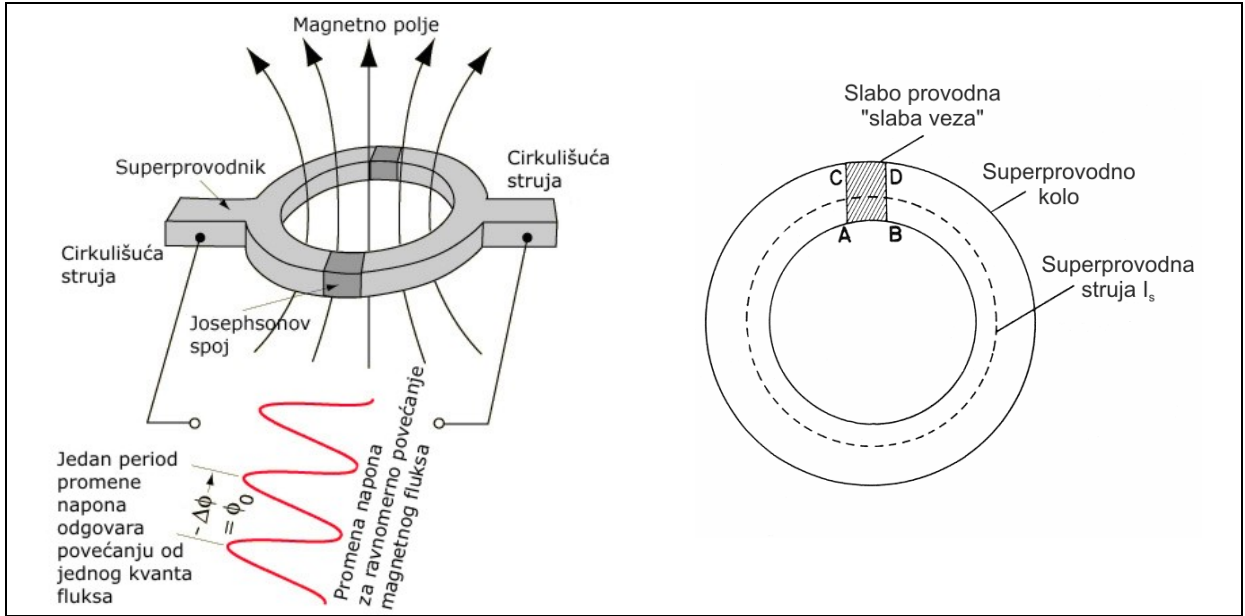
Instrumenti sa trenutno najvećom rezolucijom merenja magnetnih svojstava su SQUID magnetometri. Osnovni element SQUID-a ili superconducting quantum interference device je prsten od superprovodnog metala koji sadrži jednu ili dve slabe veze, odnosno u osnovi uređaj se sastoji od dva superprovodnika odvojena tankim slojevima izolatora takozvanim slabim vezama koji sačinjavaju Josephson-ov spoj. Uticaj magnetnog fluksa na Josephsonove spojeve je iskorišćen za merenje magnetnog polja ili magnetizacije. Rezolucija ovih uređaja ide i do 10^{-14} T (10^{-10} G) [173] što im daje mogućnost detekcije veoma slabih magnetnih polja. Velika osetljivost SQUID-a je vezana za mogućnost merenja promene magnetnog fluksa veličine jednog kvanta fluksa. Fluks koji prolazi kroz prsten je kvantizovan kada prsten postane superprovodan ali slaba veza omogućuje da se fluks koji je zarobljen u prstenu menja za diskretnu vrednost. Jedno od otkrića vezanih za Josephson-ove spojeve je da je fluks kvantizovan u jedinicama, takozvanim fluksonima, veličine:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \cong 2.0678 \times 10^{-15} T_m^2 [Wb] \quad (5.19)$$

Ako se unutar SQUID-a održava konstantna cirkulišuća superprovodna struja, izmereni napon osciluje sa promenom faze u dva spoja, koja zavisi od promene magnetnog fluksa. Na osnovu broja oscilacija može se odrediti (izmeriti) promena magnetnog fluksa. Princip rada je predstavljen na slici 5.5.2.

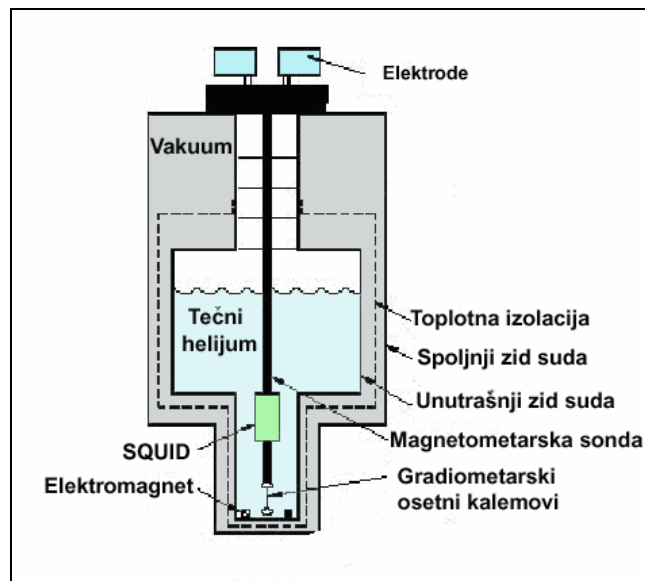
Pojam kvantne interferencije koji se javlja u nazivu uređaja potiče od činjenice da je kritična struja niza od dva Josephsonova spoja periodična u jedinicama polja $h/2e$ zbog efekta interferencije talasnih funkcija elektronskog para. Takozvani dc SQUID je izveden sa dva Josephsonova spoja i napaja se jednosmernom strujom. Sa druge strane uticaj polja radio frekvencije (RF) na kritičnu struju se može iskoristiti kako bi se detektovale kvazi statičke varijacije fluksa. RF SQUID je jednostvan prsten sa samo jednim Josephsonovim spojem. Varijacije fluksa u prstenu dovode do promene impendanse. Ova promena impendanse dovodi do raštimovanja slabo vezanog rezonantnog kola koga pokreće izvor RF struje. Zbog toga se u prisustvu magnetnog polja indukuje struja koja protiče oko superprovodnog prstena. Za uzvrat ova struja indukuje varijaciju RF napona preko kola. Pomoću "lock in" pojačivača ova se varijacija detektuje. Sistem povratne sprege se koristi kako bi se minimizovala struja koja protiče kroz prsten, a veličina povratne „feedback“ struje je mera primenjenog magnetnog fluksa.

Većina sistema koji se danas koriste u praksi je izvedena tako da se sam SQUID nalazi unutar malog cilindričnog superprovodnog magnetnog zaklona (štita) koji je postavljen u sud sa tečnim helijumom, kao što je prikazano na slici 5.5.3. Superprovodni kalemovi su obično podešeni kao gradiometri koji detektuju razliku jedne komponente polja između dve tačke. Postavljeni su na dno suda, dok se ispitivani uzorak postavlja ispod magnetometra. Ostali delovi uređaja konstruisani su tako da se minimizuje isparenje helijuma, radio frekventnih interferencija i da ne doprinose Johnson-ovim šumovima ili da ne poremete spoljašnja naizmenična (ac) polja.



Slika 5.5.2 - Princip rada SQUID magnetometra

SQUID uređaji poseduju izuzetnu osetljivost. Komercijalni magnetometri mogu da mere magnetne momente u opsegu od 10^{-10} do 10^3 Am^2 , sa preciznošću od 1%, dok namenski dizajnirani dc SQUID uređaji mogu imati osetljivost veću i za nekoliko redova veličine [173].



Slika 5.5.3- Šematski prikaz SQUID magnetometra

6. OBLASTI PRIMENE I TRŽIŠTE BONDED MAGNETNIH MATERIJALA

Permanentni magnetni materijali se već duži niz godina koriste u različitim uređajima za konverziju električne u mehaničku energiju i obratno [78,174,175]. Nezamenljivi su deo savremenih tehničkih uređaja i moderne tehnologije u svakom pogledu, a njihova primena i značaj su i dalje u stalnom porastu. Iako se materijali od kojih se izrađuju permanentni magneti stalno unapređuju, osnovna uloga magnetna ostaje praktično ista, a to je obezbeđivanje i povećanje magnetnog fluksa.

Poslednjih godina je došlo do povećanja proizvodnje i upotrebe Nd-Fe-B magnetna i pored znatnih fluktuacija na svetskoj ekonomskoj sceni. Predviđa se da će u narednih pet godina ukupno tržište Nd-Fe-B magnetna porasti sa trenutnih 2 milijarde na oko 4.8 milijardi dolara [176]. Na ovaj spektakularni porast proizvodnje dominantno je uticao porast proizvodnje PC računara u poslednjih 10 godina, gde su Nd-Fe-B magneti našli upotrebu kao sastavni delovi hard diskova. U novije vreme, zahtev za tvrdoćom magnetnog materijala i otpor ka koroziju, značajno su doprineli razvoju bonded magnetnih materijala.

Bonded magneti imaju veoma široku primenu; postali su veoma važan sastavni deo raznih električnih uređaja bez koji bi život danas bio potpuno nezamisliv. Njihove veoma dobre magnetne i mehaničke performanse iskorišćene su u različitim uređajima kao što su: hard disk drajveri, skeneri, DVD i CD uređaji, razne vrste senzora [177], automatski kancelarijski pribor, sastavni delovi automobilskih komponentata, magnetni ležajevi, delovi motora i druge aplikacije.

Feriti su i dalje dominantni magnetni materijal na tržištu, ali bonded magneti postaju sve važniji i traženiji, usled svojih superiornih magnetnih svojstava. Fleksibilni bonded magneti se veoma često koriste u reklamne svrhe, npr. kao magneti za frižider. Iako je ovo sekundarna primena bonded magnetna, ipak ukazuje na njihovu karakteristiku da mogu biti ultra tanki i da se na njima mogu štampati razne slike i tekstovi. Bonded magneti dobijeni metodom ekstruzije se koriste kao reprografičke magnetne rolne ili četkice koje imaju veoma različit set zahtevanih performansi. Injektovani bonded magneti koriste se prvenstveno u automobilskoj industriji.

Veoma je širok spektar primene permanentnih magnetnih materijala jer oni imaju veliki energetske proizvod i veliku zapreminsku efikasnost. Najveći napredak u razvoju je zabeležen kod permanentnih magnetnih materijala na bazi Nd-Fe-B, a svetska proizvodnja na godišnjem nivou iznosi oko 39110 tona [178].

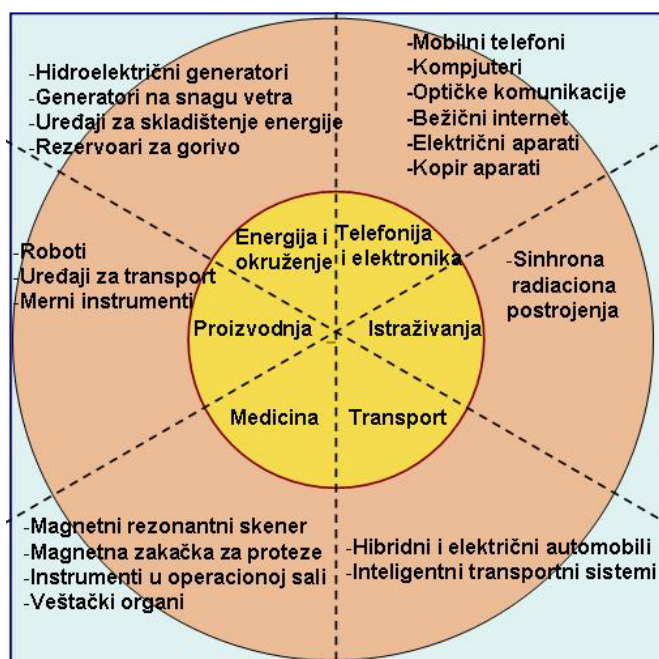
6.1 Primena bonded magnetna

Na osnovu područja primene, bonded magneti se mogu razvrstati na [40]:

- gumeni ili elastomerni bonded fleksibilni feritni magneti (BFFM),
- plastični bonded feritni magneti (PBFM)
- polimerni bonded retkozemni magneti (PBRM).

Bonded fleksibilni feritni magneti mogu biti ultra tanke trake, velike dužine i njihova osnovna primena je što služe kao: zaptivci za vrata ili frižidere, pogonski točak za video rikordere, sastavni delovi malih motora za hard disk ili flopi disk drajvere, magnetni roleri za štampače ili skenere. Polje primene plastičnih bonded feritnih magneta su takođe magnetni roleri, magnetni usmerivač snopa svetlosti u kolor televizorima, rotirajući magneti u motorima za kancelarijske uređaje, magneti za frekvencijski ili rotacioni senzor, ventilatori za hlađenje, različiti motori u automobilskoj industriji itd. Primena polimernih bonded retkozemnih magneta uključuje ventilatore, različite minijaturne motore koji se primenjuju u audio video tehnici ili kućnim uređajima, pre svega imaju primenu kao minijaturni delovi motora. U grupu PBRM spadaju i Nd-Fe-B bonded magneti.

Permanentni magnetni materijali na bazi Nd-Fe-B imaju veoma širok spektar primene, kao što je šematski prikazano na slici 6.1.1.

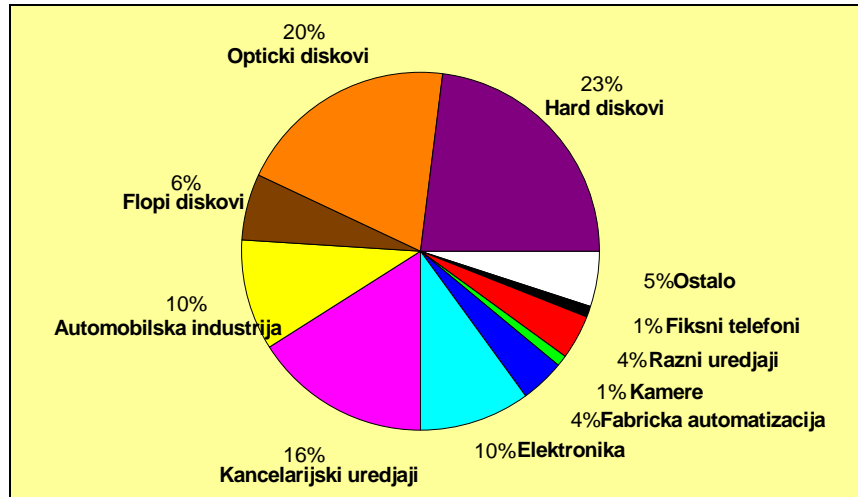


Slika 6.1.1 - Šematski prikaz oblasti primene bonded magneta

Imajući u vidu porast cene automobilskog goriva, u skorijoj budućnosti, potrošači će preferirati čisto dizel gorivo ili hibridna električna vozila. Bonded magnetni materijali predstavljaju veoma važan faktor kao sastavni deo u proizvodnji hibridnih automobila. Kina postaje najznačajnija zemlja za proizvodnju i prodaju magnetnih materijala uopšte i nezaobilazni konkurent u proizvodnji bonded magneta. U 2006. godini u Kini je proizvedeno 51% od ukupne svetske proizvodnje feritnih magneta i 86% Nd-Fe-B magnetnih materijala. Predviđa se da će do 2020. godine ukupna tržišna cena svetske proizvodnje permanentnih magnetnih materijala iznositi oko 20 milijardi dolara, a Kina će proizvoditi oko 80% ukupne svetske proizvodnje magneta [179]. Oni su već sad glavni proizvođači bonded feritnih rolera za reprografičku primenu, kao i magneta za disk drajvere i njihove sastavne delove. Što se tiče daljeg razvoja bonded Nd-Fe-B magneta, najviše se radi na unapređenju njegove čvrstoće. Jačina loma je u ovom tipu magneta veća za oko 75% u odnosu na komercijalni Nd-Fe-B magnet i kao rezultat toga je njegova veoma laka mašinska obrada.

Što se tiče proizvođača bonded magneta u Japanu, kao vodećih u ovoj oblasti, veoma bitna činjenica je da je neophodno da smanje cenu svojih proizvoda, uz istovremeno zadržavanje postojećeg kvaliteta, ukoliko ne žele da prepuste lidersku poziciju na svetskom tržištu. Cena gotovog bonded magneta morala bi biti između 30 i 40 \$/kg da bi i dalje bili konkurentni proizvođači delova za automobilsku industriju.

Ukupna svetska proizvodnja bonded magneta u 2005. godini, podeljena po sektorima primene, šematski je prikazana na slici 6.1.2.



Slika 6.1.2 - Proizvodnja bonded magneta za 2005. godinu

Veoma značajno otkriće je pojava Sm-Fe-N bonded magneta koji se mogu primenjivati na temperaturama do 150 °C. Najnoviji podaci pokazuju da Sm-Fe-N poseduju veliki otpor koroziji i superiornu jačinu na savijanje u odnosu na Nd-Fe-B bonded magnetne materijale. Ovaj tip bonded magneta pretenduje da u skorijoj budućnosti zauzme centralno mesto u automobilskoj industriji, s obzirom da se zahteva velika otpornost na koroziju i termička stabilnost [180].

Jedan od najmodernijih proizvoda su mikropumpe [181] koje rade na principu elektromagnetne energije i koje imaju veoma malu zapreminu, a pri tome zadržavaju dosadašnju snagu i kapacitet postojećih velikih pumpi. U jednosmernim motorima sa četkicama ("brushless DC motors") elektromagnetne pumpe, sa snagom od 40–70 W, potpuno je eliminisan fizički kontakt sa motorom. Rezultat toga je da ne dolazi do pomeranja delova u jedinici, što za cilj ima veoma dug vek trajanja, odnosno, malo habanje sastavnih delova. Ovakva jedinica u sastavnom delu ima "ubrizgani" bonded Nd-Fe-B magnet i povećanu sposobnost odvođenja toplote. Ovakve mikropumpe imaju karakteristike protoka od oko 3.2 l/min sa maksimalnim diferencijalnim pritiskom od 7 bara.

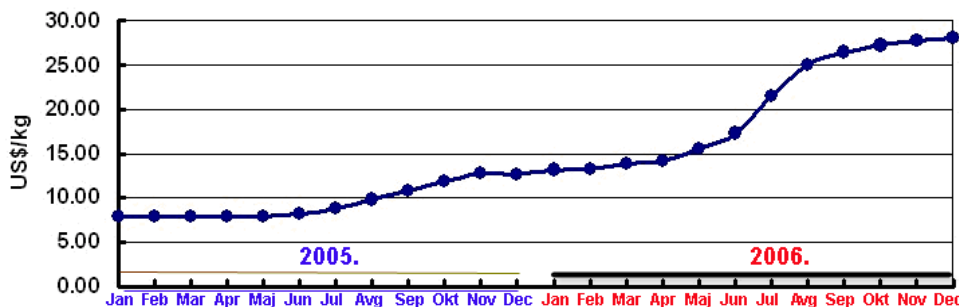
Proizvođači bonded magneta bi morali da koriste magnetni prah koji ima u svom sastavu manji udeo neodijuma, prazeodijuma ili kobalta, koji su relativno skupi materijali i nalaze se u sastavu retkozemnih permanentnih magnetnih prahova. U zavisnosti od sastava i vrste magnetnog praha, polimera, metode i uslova proizvodnje bonded magneta, može se unaprad izabrati materijal sa željenim svojstvima. U zavisnosti od mehaničkih i magnetnih svojstava, njihova cena varira, ali u svakom slučaju je, za samo nekoliko procenata veća od cene proizvodnje. Iz ovoga sledi da će, ukoliko dođe do poskupljenja bonded magneta na

svetskom tržištu, mnogi kupci prihvatiti ove cene i nastaviti da koriste mnoge prednosti koje nude presovani i injektovani bonded Nd-Fe-B magneti.

Dalji razvoj magnetnih materijala usmeren je na kontrolu i optimizaciju nanostrukture. Na primer, minijaturizacija MEMS-a zahteva materijale koji imaju veliku koercitivost i remanencu u cilju održavanja visokih vrednosti magnetne energije pri smanjenoj zapremini [182]. Tanki filmovi na bazi Nd-Fe-B permanentnih magnetnih materijala su veoma važni za razvoj unapređenih mikropumpi, mikrosenzora i MEMS [183].

6.2 Tržište bonded magneta

Povećanje vrednosti ukupnog energetskog proizvoda kao osnovnog merila kvaliteta magnetnog materijala i poboljšanje cene koštanja, dovele su do povećanja udela retkozemnih magneta na tržištu tokom poslednjih godina, najviše zbog visoke cene keramičkih feritnih magneta. Ali, na gotovo svim skupovima i konferencijama posvećenim magnetima, dominantna tema diskusija su vezana za rakete koje se lansiraju u kosmos, odnosno cenu sirovog retkozemnog materijala koji je za tu svrhu neophodan. Najviše zabrinjava cena neodijuma, najčešće korišćenog retkozemnog materijala u proizvodnji sinterovanih i bonded Nd-Fe-B retkozemnih permanentnih magneta. Na tržištu se ustalila niska cena od oko 8 \$/kg za neodijum metal, međutim, ova cena je počela da raste krajem 2005. godine i praktično se duplirala sredinom 2006. godine. Krajem 2007. godine cena neodijuma počinje da se stabilizuje u opsegu od 25 \$/kg do 30 \$/kg. Činjenica je da na svetskom tržištu permanentnih magnetnih materijala i dalje dominantan keramički ferit, zato što je on do sad najekonomičniji materijal. Na slici 6.2.1 prikazan je rast cene po kilogramu neodijuma u 2005. i 2006. godini.



Slika 6.2.1 - Trend rasta cene metala neodijuma u 2005. i 2006. godini

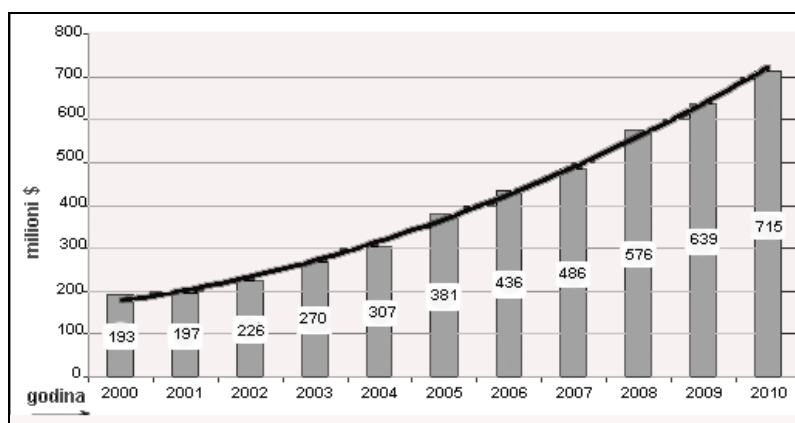
Ukupna prodaja sinterovanog Nd-Fe-B magnetnog materijala je veća za oko 6% u odnosu na keramički ferit, a bonded Nd-Fe-B magnetnog materijala za samo 1% od ukupne prodaje ferita.

Osnovna komercijalna primena Nd-Fe-B magneta počinje njegovom inovacijom 1983. godine. Neki današnji komercijalni Nd-Fe-B materijali i dalje koriste malo kobalta, ali železo ga je uglavnom zamenilo zbog mnogo niže cene koštanja. Ovo je dovelo do toga, da je neodijum postao osnovni element Nd-Fe-B magneta, čija osetljivost rasta cene može prouzrokovati komercijalnu sposobnost rasta primene i čija težina tipično čini 25-30 % ukupne težine Nd-Fe-B magneta. Neodijum nije oduvek koštao samo 8 \$/kg, ali ovo nije ni

bitno, jer su krajem 1980. godine retkozemni magneti omogućili minijaturizaciju osnovnih potrošačkih proizvoda – hard diskova; sinterovani Nd-Fe-B magnet za glavu aktuatora i bonded Nd-Fe-B magnet za osovinu motora. U novije vreme, značajan napredak u magnetnom skladištenju podataka čini redukcija veličine diskova sa 3.5” (koje su bile veliko otkriće pre par godina), na diskove od 2.5”, 1.8”, a danas i na 1.0”. Sinterovani i bonded Nd-Fe-B magneti su još uvek u fazi progressa, što podrazumeva minijaturizaciju, tako da u njihovoj ceni dominira gotov proizvod, više nego cena sirovog materijala. Uprkos tome, konstantan pad cene hard diskova i komponenata, koji su minijaturni, Nd-Fe-B magneti su komercijalno isplativi u ovoj primeni sve do danas, iako je cena neodijuma na tržištu drastično porasla [184].

Hard diskovi i drugi potrošački elektronski proizvodi su još uvek vodeće tržište za Nd-Fe-B magnete, ali nova osnovna primena je u industriji automobila i kancelarijskoj automatizaciji pribora i uređaja koji uglavnom nisu „minijaturni“. Unapređenje performansi mogu obezbediti jedino Nd-Fe-B magneti, a uspeh u povećanju učešća na svetskom tržištu, u odnosu na ferite, u mnogome će zavisiti od smanjenja cene koštanja bilo sirovog retkozemnog materijala, bilo gotovog magneta. Cena minijaturnog proizvoda zavisi najviše od procesa proizvodnje, odnosno tehnologije, dok cena robusnijih magnetnih proizvoda zavisi uglavnom od cene sirovine retkozemnog materijala. Ova činjenica nas vraća na početak priče o ceni neodijuma za svemirske brodove i njihovom uticaju na buduće mogućnosti da Nd-Fe-B magneti potisnu ferite sa svetskog tržišta [185].

Rapidni rast cene retkih zemalja poslednjih godina, uglavnom potiče od poteza kineske vlade, jer Kina je osnovni izvor retkozemnih ruda. Najnovija merenja su izvršena da bi se unapredila zaštita životne sredine kontrolom zagađenja kineskih topionica; ukinuta je taksa na izvoz retkozemnih materijala i nekih važnih novijih proizvoda od sinterovanog Nd-Fe-B magneta koji su veoma zavisni od neodijuma. Čini se da je rast cene neodijuma stabilizovan krajem 2006. godine, ali veruje se da postoje razlozi za njen nagli porast, što nam sugerise da ne treba očekivati skorašnji povratak na nisku cenu koštanja iz 2005. godine.



Slika 6.2.2 - Dinamika proizvodnje hard diskova od 2000. godine

Ukoliko ne postoji neki važan faktor, kao što je minijaturizacija, koji omogućuje unapređenje proizvoda, tada ulaganja koja zahtevaju konvertovanje sa ferita na Nd-Fe-B magnete nisu opravdana, ni sa stanovišta veće cene neodijuma, niti nestalnost (neizvesnost) budućih dugoročnih fluktuacija u ceni, kao što su ove koje su se dogodile u skorije vreme.

Mogućnost primene Nd-Fe-B magneta, koji će u značajnoj meri zameniti ferite, zahteva opreznu i opsežnu analizu tehničkih mogućnosti i ekonomskih predviđanja.

Tržište bonded Nd-Fe-B magneta u 2006. godini: oko 50% ukupne proizvodnje Nd-Fe-B bonded magneta ima primenu za skladištenje podataka, a svi proizvedeni hard diskovi koriste bonded Nd-Fe-B magnete u svojim osovinskim ("spindle") motorima. Predviđa se da će industrija hard diskova nastaviti sa svojim dinamičkim rastom sigurno bar do 2010. godine, kao što je prikazano na slici 6.2.2.

Poslednjih godina je došlo do minijaturizacije elektronskih uređaja, memorija, notbukova, mobilnih telefona i dr. Ovakvi proizvodi sadrže, takođe i hard diskove malih dimenzija, konkretno "Apple" iPod ima hard disk veličine novčića. Zbog toga su industrijski zahtevi usmereni ka što manjim, a veoma moćnim magnetnim materijalima koji se koriste u izradi hard diskova. Od 2006. godine do danas, svetska proizvodnja hard diskova od 2.5" porasla je za 10 %, dok je proizvodnja hard diskova od 3.5" opala za isti toliki procenat.

Pored toga što je osnovna namena Nd-Fe-B magnetnih materijala u proizvodnji hard diskova, oni se sve češće pojavljuju i u svim ostalim aplikacijama gde se koristi feritni magnet, kao njegova zamena. U tabeli 6.2.1 uporedno su prikazane prednosti različitih tipova magneta i njihova konkretna primena.

Tabela 6.2.1 – Svojstva i prednosti najvažnijih magnetnih materijala

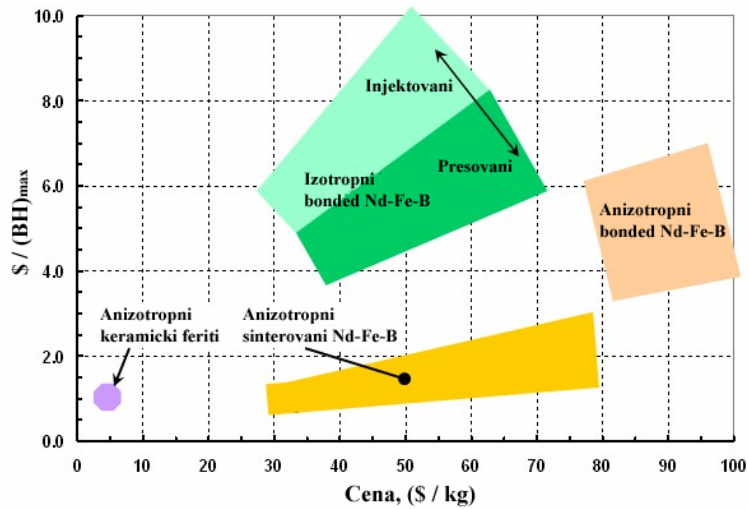
Tip magneta	Prednosti			Svojstva	Primena
	Cena	Magnetni fluks	Mašinska obrada		
Feritni	√			Dobra cena, niske performanse	Kancelarijski pribor, veliki motori
Sinterovani Nd-Fe-B		√		Najbolje performanse osnovnog oblika	VCM, MRI, hibridni automobili
Bonded Nd-Fe-B			√	Veoma precizna geometrija sa osrednjim performansama	Osovinski motori, hard diskovi

Već je napomenuto da je maksimalni energetske proizvod $(BH)_{max}$ najčešće korišćena mera kvaliteta permanentnih magnetnih materijala jer pokazuje najbolju kombinaciju mogućnosti magneta da proizvede magnetni fluks i prenese ga (fluks) u vazdušni gep. Proizvod BxH predstavlja direktnu meru energije po jedinici zapremine magneta. Zbog toga, cena finalnih magneta zavisi od vrednosti $(BH)_{max}$.

Faktori koji direktno utiču na cenu retko-zemnih permanentnih magneta su: proces proizvodnje, nabavka sirovog materijala i zahtevane performanse finalnog proizvoda. Sinterovani Nd-Fe-B je anizotropni materijal odličnih magnetnih svojstava koji se dobija procesom presovanja. Ovo je najčešće korišćena metoda dobijanja sinterovanih Nd-Fe-B magneta. Korišćenjem aksijalno orijentisanog polja u kojem se nalazi kalup dobija se mnogo bolja magnetna orijentacija, a time i unapređenija magnetna svojstva magneta, iz čega sledi i bolja (tj. niža) cena magneta (slika 6.2.3).

Sinterovani Nd-Fe-B se može, takođe, proizvesti u obliku radijalno orijentisanog prstena obezbeđivanjem polja poravnanja u odgovarajućem kalupu, što je veoma kompleksan proces, pa su zbog toga ovi magneti veoma skupi. Zbog skupog procesa proizvodnje koji zahteva stabilni magnetni prah, većina bonded Nd-Fe-B magneta se proizvodi od izotropnog magnetnog praha koji se magnetizuje samo nakon procesa dobijanja. Ovo daje jednostavniji i mnogo ekonomičniji proces proizvodnje kojim se dobijaju magneti veće gustine, a samim tim i veće magnetne remanence, što ima za posledicu bolju cenu. Anizotropni bonded Nd-Fe-B

ima najveću cenu koštanja (\$/kg) zbog toga što su fini prahovi krajnje nestabilni, što se rešava "batch" procesom, koji uključuje i magnetno polje za poravnanje. Ova orijentacija proizvodi daleko superiornija svojstva magneta u poređenju sa izotropnim bonded magnetima.



Slika 6.2.3 – Cena permanentnih magnetnih materijala u odnosu na količinu i maksimalni energetske proizvod

Dijagram cena je vrednosni alat u poznavanju permanentnih magnetnih materijala koji se može predstaviti kao odnos magnetnih svojstava magneta sa promenom cene. Jednostavno rečeno, dijagram pokazuje da je cena veća ukoliko je veća gustina magnetnog materijala i/ili ako je bolja orijentacija magnetnog praha.

EKSPERIMENTALNI DEO

UVOD U EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet ove doktorske disertacije obuhvata ispitivanje dinamičko-mehaničkih svojstava hibridnih magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom.

Kompozitni magnetni materijali sa polimernom matricom kod kojih se kao magnetna funkcionalna komponenta koriste prahovi tipa Nd-Fe-B, Ba-ferit, Sr-ferit, Fe, Ni, Co-Ni i dr, nazivaju se bonded magneti. Bonded magneti na bazi Nd-Fe-B magnetnih prahova čije istraživanje datira od druge polovine osamdesetih godina, intenzivirano je razvojem nanostrukturnih Nd-Fe-B legura sa stehiometrijskim i obogaćenim sadržajem neodijuma i posebno nanokompozitnih Nd-Fe-B magnetnih legura sa redukovanim sadržajem neodijuma, koje su se pokazale kao izuzetno pogodni polazni magnetni prahovi u izradi bonded magnetna. Ova grupa savremenih permanentnih magnetnih materijala dobija se postupkom mešanja magnetnih prahova sa različitim tipovima polimernih veziva, različitim tehnološkim postupcima: metodom presovanja, injektovanja, ekstruzijom, valjanjem i dr. Treba napomenuti da je izbor procesa sinteze uslovljen tipom polimernog veziva.

Uprkos lošijim magnetnim karakteristikama, u odnosu na konvencionalne sinterovane Nd-Fe-B magnete, zbog manjeg udela Nd-Fe-B praha i samim tim manjeg udela tvrde magnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, bonded magnetni materijali ovog tipa nalaze široko polje primene. Bonded tehnologija omogućava dobijanje kompleksnih finalnih geometrija sa izuzetno zahtevnim tolerancijama i unapređena mehanička svojstva u odnosu na sinterovane magnete. Jeftiniji postupak sinteze – proizvodnje, uticao je i na sniženje cene finalnih bonded magnetna.

Poboljšanje fizičkih karakteristika magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom usmerilo je istraživanja ka razvoju hibridnih magnetnih kompozitnih materijala koji se dobijaju mešanjem Nd-Fe-B prahova sa drugim tvrdim magnetnim prahovima koji poseduju različita svojstva, npr. barijum ferit ili stroncijum ferit, sa različitim tipovima polimera kao vezivom. Hibridni bonded magneti na bazi Nd-Fe-B i feritnih prahova imaju nešto povećanu radnu temperaturu od Nd-Fe-B bonded magnetna što je izuzetno značajno sa aplikacione tačke gledišta. Takođe, niža cena koštanja finalnih proizvoda zbog smanjenja sadržaja retke zemlje je faktor koji se ne sme zanemariti.

Eksperimentalni deo ove teze je tako koncipiran da se uporednom eksperimentalnom analizom ispita uticaj procesnih parametara u okviru odabranih metoda sinteze, zatim uticaj vrste i udela magnetnog praha, kao i uticaj tipa polimernog veziva na strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih kompozitnih magnetnih materijala. U okviru ispitivanja mehaničkih svojstava na sobnoj temperaturi, izvršeno je ispitivanje na zatezanje, ispitivanje na savijanje i ispitivanje na udar u zavisnosti od vrste i udela magnetnog praha u odabranoj polimernoj matrici. Sprovedena istraživanja u eksperimentalnom delu su obuhvatila i ispitivanje termijskog ponašanja sintetizovanih kompozitnih magnetnih materijala.

Za eksperimentalna istraživanja, u postupku sinteze magnetnih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B/polimer i Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer, korišćeni su magnetni prahovi tipa Nd-Fe-B dobijeni postupkom brzog hlađenja (melt spinning), sa redukovanim sadržajem Nd ($\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$), i prah barijum ferita dobijen hemijskim putem ($\text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$). Sadržaj neodijuma u odabranoj Nd-Fe-B leguri je 12 mas% i višestruko je manji u odnosu na sadržaj neodijuma u Nd-Fe-B leguri sa stehiometrijskim sadržajem Nd ($\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$), koja je

takođe korišćena u sintezi istraživanih magnetnih kompozita sa polimernom matricom u delu uporedne analize magnetnih svojstava. Nd-Fe-B magnetni prah sa redukovanim sadržajem neodijuma je nanokompozitne strukture tipa $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sa delimičnim prisustvom α -Fe faze, sa srednjom veličinom čestica prisutnih faza ispod 30 nanometara. Ovaj polazni prah je sintetizovan u preliminarnim istraživanjima, a strukturno i magnetno optimizovan u sprovedenim istraživanjima.

Kao polimerna veziva korišćena su dva tipa polimera: termoočvršćavajući epoksi polimer i termoplastični polimetil metakrilat (PMMA).

Za sintezu istraživanih magnetnih kompozita odabrane su dve metode: metoda presovanja i metoda injektovanja.

Naučni cilj sprovedenih istraživanja je da se analizom i korelacijom eksperimentalnih rezultata sveobuhvatno istraži i definiše uticaj procesnih parametara, vrste i udela magnetnog praha kao i tipa i udela polimera na strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B/polimer i hibridnih Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer. Analiza, obrada eksperimentalnih rezultata i njihova međusobna korelacija treba da obezbedi izbor optimalnog odnosa: magnetni prah / polimerno vezivo u okviru odabranih procesnih parametara metoda sinteze u kojima se mogu postići unapred zahtevana strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozita. Uporedna analiza eksperimentalnih rezultata treba da ukaže i istakne razlike u strukturnim, dinamičko-mehaničkim i magnetnim karakteristikama istraživanih magnetnih kompozita na bazi Nd-Fe-B u odnosu na hibridne magnetne kompozitne materijale tipa Nd-Fe-B/barijum ferit.

U okviru realizacije planiranih istraživanja primenjene su različite istraživačke metode. U izboru metoda i tehnika istraživanja vodilo se računa o njihovoj rezolutivnosti, preciznosti i pogodnosti za uporedna ispitivanja ovog tipa magnetnih kompozitnih materijala. Prednost je data savremenim metodama istraživanja, koje sa jedne strane omogućavaju dobijanje pouzdanijih i reproduktivnijih rezultata, a sa druge strane nalaze primenu u ovoj istraživačkoj oblasti, što omogućava poređenje dobijenih eksperimentalnih rezultata sa publikovanim rezultatima drugih autora.

Eksperimentalne metode korišćene za analizu i karakterizaciju polaznih magnetnih prahova, polimernih veziva i sintetizovanih magnetnih kompozita su:

- SEM - Skenirajuća elektronska mikroskopija sa odgovarajućim softverom za obradu slike,
- TEM - Transmisiona elektronska mikroskopija,
- HREM - Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije,
- XRD - Rendgensko-difrakometrijska analiza,
- MS - Mössbauer-ova spektroskopska fazna analiza sa CONFIT softverskim programom za identifikaciju MS spektara,
- DSC - Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija,
- TGA - Termogravimetrijska analiza,
- DMA - Dinamičko-mehanička analiza,
- Mehanička ispitivanja na sobnoj temperaturi:
 - Ispitivanje na zatezanje,
 - Ispitivanje na savijanje,
 - Ispitivanje na udar metodom Šarpija,

- Magnetna merenja:
 - SQUID - Superconducting Quantum Interference Device magnetometar sa jačinom spoljašnjeg magnetnog polja od 5 T,
 - VSM – Vibracioni magnetometar sa jačinom spoljašnjeg magnetnog polja od 2.4 T.

Eksperimentalni deo teze obuhvata tri poglavlja. U poglavlju 7 dati su rezultati karakterizacije polaznih magnetnih prahova sa prikazom uslova ispitivanja i konkretnih primenjenih metoda. Svojstva korišćenih polimernih veziva prikazane su takođe u poglavlju 7. U poglavlju 8 prikazani su odabrani postupci sinteze istraživanih magnetnih kompozitnih materijala sa odabranim polimernim vezivima. Sintetizovani magnetni kompozitni materijali koji su korišćeni u sprovedenim istraživanjima sumarno su prikazani u tački 8.3. U poglavlju 9 prikazani su eksperimentalni rezultati dobijeni analizom i karakterizacijom istraživanih sintetizovanih kompozitnih magnetnih materijala sa polimernom matricom.

Diskusija i uporedna analiza postignutih eksperimentalnih rezultata u poređenju sa rezultatima drugih autora, prikazani su u poglavlju 10. Izvedeni zaključci na osnovu sprovedenih eksperimentalnih istraživanja dati su u poglavlju 11.

Sadržaj disertacije upotpunjuju i četiri priloga. Prilog 1 sadrži eksperimentalne podatke koji su poslužili za obradu i identifikaciju MS spektara. U Prilogu 2 prikazani su pojedinačni dijagrami napon – deformacija dobijeni u okviru mehaničkih ispitivanja, kao i dijagrami promene energije udara i udarne žilavosti, dok su u Prilogu 3 prikazane histerezisne petlje magnetnih merenja na VSM pri jačini magnetnog polja od 2.4 T. Najznačajniji publikovani rezultati proistekli iz rada na realizaciji disertacije navedeni su u Prilogu 4.

Sa naučne tačke gledišta, sprovedenim istraživanjima, analizom, obradom i međusobnom korelacijom dobijenih rezultata, daje se doprinos teoriji izučavanja i i razvoja savremenih permanentnih magnetnih materijala sa polimernom matricom na bazi brzo hlađenih nanokristalnih magnetnih legura Nd-Fe-B i hibridnih magnetnih materijala tipa Nd-Fe-B/barijum ferit.

Eksperimentalni rezultati dobijeni primenom velikog broja visokorezolutivnih i savremenih analitičkih metoda u ispitivanju karakteristika istraživanih magnetnih kompozitnih materijala treba da posluže kao eksperimentalna osnova za tumačenje i kvantifikaciju uticaja vrste i udela korišćenih magnetnih prahova i polimernih veziva na finalna svojstva sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala.

U cilju proširenja spektra primene bonded magneta na bazi Nd-Fe-B i hibridnih bonded magneta tipa Nd-Fe-B/barijum ferit, dobijeni rezultati treba da posluže za formiranje baze podataka o dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima u ispitivanom temperaturnom opsegu primene ovih magnetnih materijala.

Sa eksploatacione tačke gledišta, rezultati sprovedenih istraživanja u okviru izrade ove disertacije treba da obezbede vrednosnu informaciju za proizvođače istraživanih kompozitnih materijala, u cilju definisanja procesnih parametara pri kojima će se postići unapred zahtevana strukturalna, odnosno dinamičko-mehanička i magnetna svojstva.

7. EKSPERIMENTALNI REZULTATI

Istraživačke metode i njihov značaj za optimizaciju procesnih parametara sinteze i optimizaciju strukturnih, mehaničkih i magnetnih svojstava istraživanih magnetnih kompozita detaljno su opisani u poglavlju 5 Teorijskog dela.

U eksperimentalnom delu dati su opis rada uređaja i uslovi ispitivanja, zajedno sa prikazom dobijenih eksperimentalnih rezultata za polazne materijale i istraživane magnetne kompozitne materijale.

Za karakterizaciju istraživanih magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom, s obzirom na direktnu zavisnost finalnih karakteristika ovih magnetnih materijala od karakteristika polaznih komponenata, neophodno je imati uvid u svojstva polaznih materijala za proces sinteze, odnosno neophodna je karakterizacija polaznih prahova i polimernih materijala.

U tačkama od 7.1.1 do 7.1.6 biće prikazani rezultati ispitivanja polaznih Nd-Fe-B i barijum feritnih magnetnih prahova.

Karakteristike korišćenih polimera u sintezi istraživanih magnetnih kompozitnih materijala dati su u tačkama 7.2.1 i 7.2.2.

Postupci sinteze kompozitnih magnetnih materijala sa optimizovanim procesnim parametrima prikazani su u tački 8. Odabrani sintetizovani kompoziti za planirana istraživanja prikazani su u tački 8.3.

Rezultati ispitivanja istraživanih i sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala prikazani su u poglavlju 9. Pored strukturne, termijske analize i mehaničkih ispitivanja na sobnoj temperaturi, posebna pažnja usmerena je na ispitivanje dinamičko-mehaničkih svojstava sa promenom temperature i magnetnih svojstava kompozitnih materijala. Rezultati DMA analize prikazani su u tački 9.4, dok su rezultati magnetnih merenja na SQUID magnetometru prikazani u tački 9.6.

7.1 Karakterizacija polaznih magnetnih prahova

Za sintezu istraživanih magnetnih kompozita korišćeni su prahovi na bazi magnetnih legura tipa Nd-Fe-B sa redukovanim sadržajem neodijuma i sa sadržajem neodijuma, u odnosu na $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, bliskim stehiometrijskom. Legura sa redukovanim sadržajem neodijuma $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ je optimizovana u sprovedenim istraživanjima do nanokompozitne magnetne strukture, a legura sa sadržajem neodijuma bliskim stehiometrijskom $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ je komercijalna legura pretežno nanokristalne strukture. Za sintezu hibridnih magnetnih kompozitnih materijala, pored navedenih, korišćen je i prah barijum ferita $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, takođe komercijalne proizvodnje. Pored karakteristika dobijenih od proizvođača za komercijalne prahove, detaljna karakterizacija je izvršena za Nd-Fe-B prah sa redukovanim sadržajem neodijuma. Dodatna i sveobuhvatna karakterizacija polaznih magnetnih prahova je izvršena u cilju pouzdane analize uticaja kvaliteta korišćenih magnetnih prahova na dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala.

7.1.1 Karakteristike polaznih magnetnih prahova

Polazna (Nd,Pr)-Fe-B legura (Nd-L) sa redukovanim sadržajem neodijuma je sintetizovana od čistih elemenata komercijalne proizvodnje: Fe 7439-89-6 u obliku granula čistoće 99.98%, Nd 7440-00-8 u obliku ingota čistoće 99.99%, dok je B uveden u toku legiranja u obliku fero bora 12006-84-7 čistoće 99%. Za sintezu je korišćena vakuum indukciona peć, a temperatura legiranja je bila $1350^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$. Prahovi ove legure dobijeni su brzim hlađenjem rastopa legura, tehnikom melt-spininga, pri uslovima koji su optimizovani u prethodnim istraživanjima [186,187,188,189,190].

Polazna Nd-Fe-B legura sa stehiometrijskim (NM-B) sadržajem neodijuma dobijena je takođe metodom melt-spininga. Magnetni prahovi ovog tipa su komercijalni prahovi proizvođača Xiamen Yuxiang Magnetic Materials Ind. Co. Ltd, China, sa veličinom čestica magnetnog praha od 74 do 177 μm .

Legure neodijuma dobijene postupkom brzog hlađenja karakteriše velika krtost, što uslovljava da se dobijene trakice neposredno po sintezi raspadaju na pločice angularnog oblika. Hemijski sastav Nd-Fe-B legura korišćenih za sintezu hibridnih magnetnih kompozitnih materijala prikazan je u tabeli 7.1.1

Tabela 7.1.1 – Hemijski sastav istraživanih Nd-Fe-B legura

Legura	Oznaka	Hemijski sastav [mas %]					
		Nd	Pr	Co	B	Al	Fe
$\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$	Nd-L	12	0.2		4.2	0.3	ostatak
$\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$	NM-B	21-25		~5	< 1.5		ostatak

U istraživanjima je za sintezu hibridnih magnetnih kompozitnih materijala korišćen i izotropni magnetni materijal - barijum ferit $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Ba-Fe) isporučen od Instituta Mihajlo Pupin, Beograd, Srbija, a odgovara tipu KOEROX 100, ECS, GmbH, Germany.

Vrednosti osnovnih magnetnih svojstava svih korišćenih magnetnih legura zbirno su prikazani u tabeli 7.1.2.

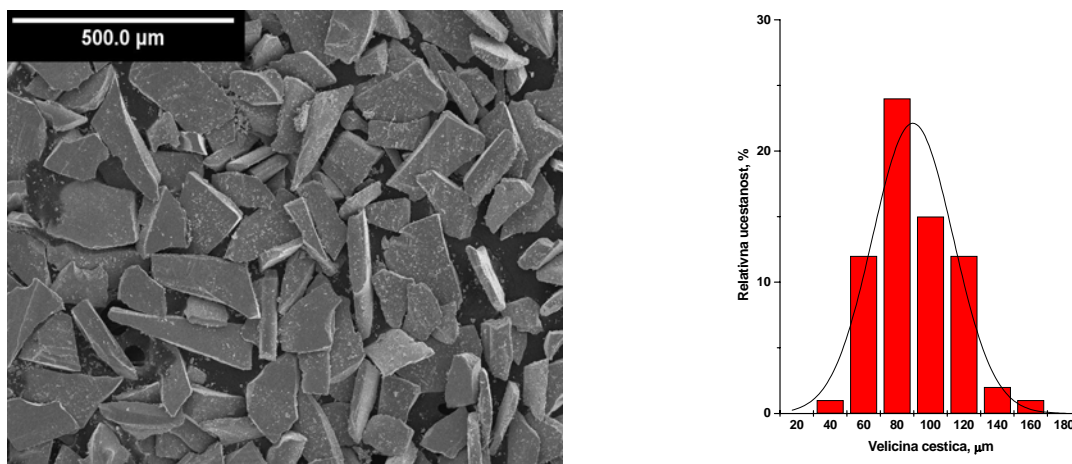
Tabela 7.1.2 – Osnovna magnetna svojstva polaznih legura u optimalnom magnetnom stanju

Legura	Oznaka	B_r [kG]	H_{cb} [kOe]	H_{cj} [kOe]	$(BH)_{max}$ [MGoe]
$\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$	Nd-L	10.9	2.7	2.8	10.7
$\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$	NM-B	8.2	6.0	8.7	13.1
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Ba-Fe	2.3	1.9	3.6	1.3

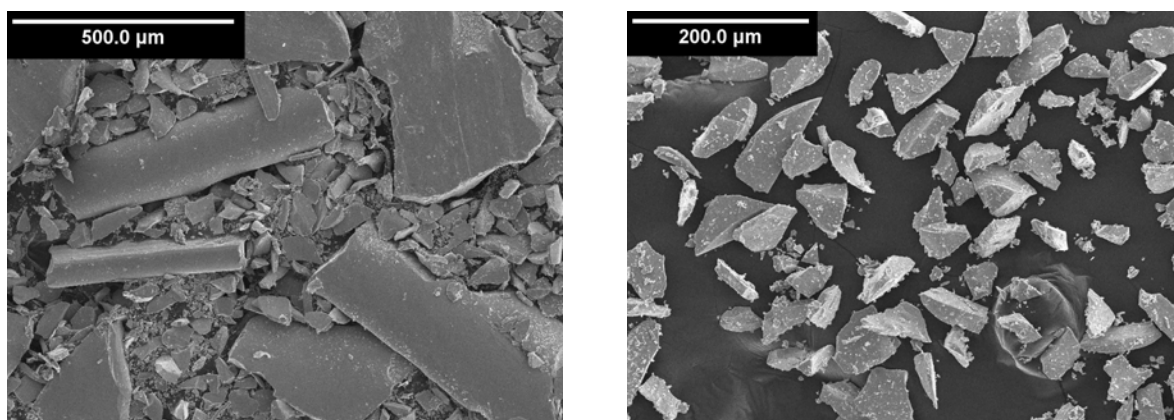
7.1.2 Rezultati SEM analize

Oblik i dimenzije čestica praha polaznih legura ispitane su na JEOL JSM-5800, pri radnom naponu od 20 kV. Uzorci su prethodno naparavani u POLARON SC 502 "sputter coater" instrumentu sa legurom Au-Pd. Na slici 7.1.1 prikazan je SEM snimak $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ (Nd-L) legure, sa veličinom čestica u opsegu od 70 do 220 μm , i histogram raspodele veličine čestica. Pomoću Gausove raspodele određena je srednja veličina čestica 86.76 μm , a standardna devijacija je 24.42.

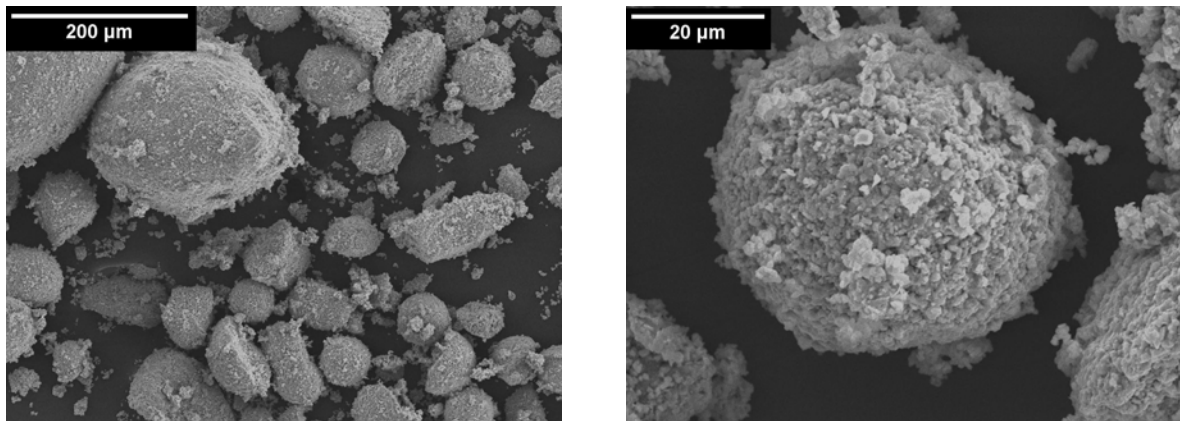
Na slici 7.1.2 prikazani su SEM snimci brzo hladene $Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}$ (NM-B) legure, pre i posle mlevenja u avanu. Na slici 7.1.3 prikazan je SEM snimak magnetnog praha $BaFe_{12}O_{19}$ (Ba-Fe).



Slika 7.1.1 – SEM snimak istraživane brzo hladene $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ (Nd-L) legure sa prikazom Gausove raspodele veličine čestica



Slika 7.1.2 – SEM snimak istraživane brzo hladene $Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}$ (NM-B) legure



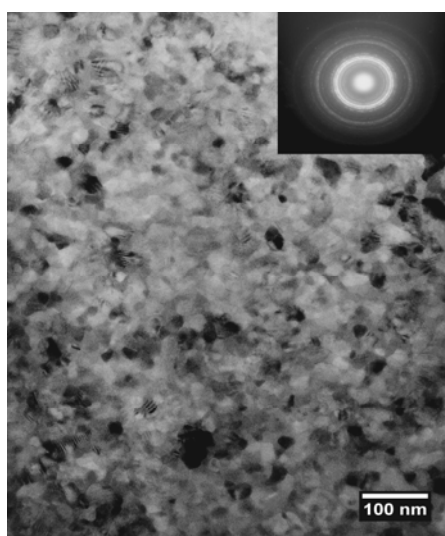
Slika 7.1.3 – SEM snimak istraživanog magnetnog praha $BaFe_{12}O_{19}$ (Ba-Fe)

Na prikazanim SEM snimcima istraživanih Nd-Fe-B legura (slike 7.1.1 i 7.1.2) može se uočiti da su čestice angularnog oblika, dok se kod magnetnog praha barijum ferita (slika 7.1.3) uočava sferni oblik čestica povezanih u aglomerate.

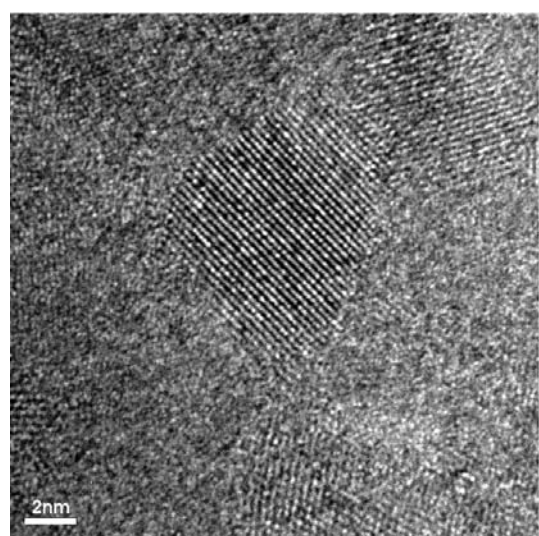
7.1.3 Rezultati TEM i HREM analize

Da bi se ostvario bolji uvid u stanje mikrostrukture, polazna Nd-Fe-B legura sa redukovanim sadržajem neodijuma ($Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$) je optimizovana u cilju postizanja nanokompozitne magnetne strukture [138,187,191,192] i analizirana primenom transmise elektronske mikroskopije (TEM) i transmise elektronske mikroskopije visoke rezolucije (HREM) [193].

Rezultati konvencionalne elektronske mikroskopije su dati preko odgovarajućih slika svetlog polja ("bright field"). Na slici 7.1.4a prikazana je TEM mikrofotografija, a na slici 7.1.4b HREM nanofotografija legure $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ u optimalnom magnetnom stanju.



Slika 7.1.4a – TEM mikrofotografija legure $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ u optimalnom magnetnom stanju



Slika 7.1.4b – HREM snimak - prikaz kristalnih zrna legure $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ u optimalnom magnetnom stanju

Konvencionalna TEM analiza izvedena je na transmisionom elektronskom mikroskopu JEOL JEM-200CX, pri radnom naponu od 200 kV, dok je za HREM analizu korišćen transmisioni elektronski mikroskop Philips CM200, takođe pri radnom naponu od 200 kV. Priprema uzoraka ispitivanih legura izvedena je primenom fokusirajuće elektronske mikroskopije (FIB) [194,195].

7.1.4 Rezultati Rendgensko – difraktometrijske analize

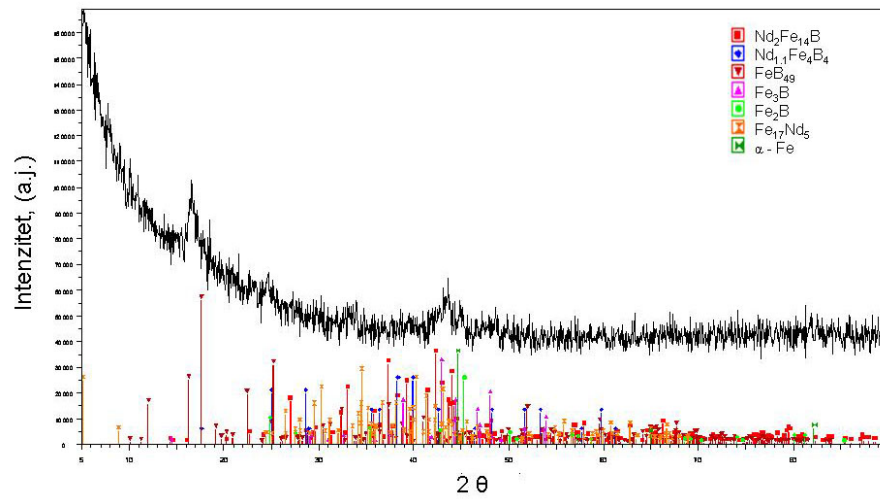
Uzorci prahova Nd-Fe-B legura i barijum ferita ispitivani su na sobnoj temperaturi na difraktometru za prah tipa "PHILIPS PW1010 powder diffractometer" sa Ni filtriranom Cu $K\alpha_{1,2}$ radijacijom i proporcionalnim brojačem. Difraktometar je zasnovan na refleksionoj metodi, a difrakcioni podaci su sakupljeni u opsegu 2θ od 10.00° do 90.00° , korakom 0.05° . Vreme ekspozicije je bilo 5 s po koraku. Takođe je korišćen i difraktometar marke PANanalytical, tip X'Pert PRO, pri čemu je zračenje Co K α sa antikatode i grafitni monohromator. Radni napon na cevi je bio $U = 40$ kV, a jačina struje $I = 30$ mA. Uzorci su ispitani u opsegu $20-110^\circ 2\theta$, sa korakom od $0.02^\circ 2\theta$ i vremenskim zadržavanjem od 2 s na svakom koraku [65,196].

Na osnovu izračunatog međuravanskog rastojanja d , i intenziteta difrakcionih maksimuma I , identifikovane su prisutne kristalne faze.

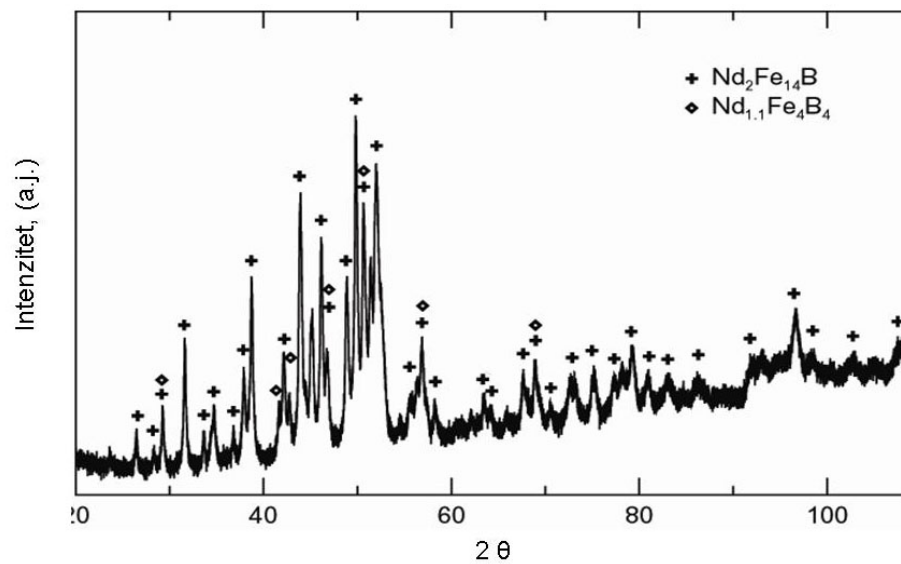
Rezultati ispitivanja istraživanih magnetnih legura prikazani su u vidu difraktograma na slikama 7.1.5–7.1.7. Kvalitativni fazni sastavi ispitivanih polaznih magnetnih legura $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ i $Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}$ i magnetnog praha $BaFe_{12}O_{19}$ dobijeni su XRD analizom i sumarno prikazani u tabeli 7.1.3.

Tabela 7.1.3 – Kvalitativni fazni sastav ispitivanih polaznih magnetnih prahova dobijen XRD analizom

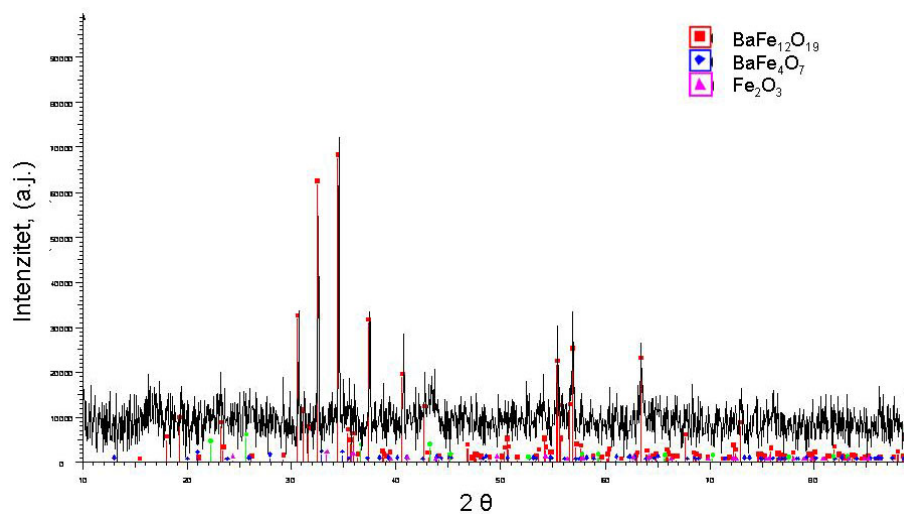
Magnetna legura	$Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ Nd - L	$Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}$ NM - B	$BaFe_{12}O_{19}$ Ba - Fe
Fazni sastav	Nd ₂ Fe ₁₄ B Nd _{1.1} Fe ₄ B ₄ Fe ₂ B Fe ₃ B FeB ₄₉ Fe ₁₇ Nd ₅ α -Fe	Nd ₂ Fe ₁₄ B Nd _{1.1} Fe ₄ B ₄	BaFe ₁₂ O ₁₉ BaFe ₄ O ₇ Fe ₂ O ₃



Slika 7.1.5 – Difraktogram brzo hladene legure $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ (Nd-L)



Slika 7.1.6 – Difraktogram brzo hladene legure $Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}$ (NM-B)



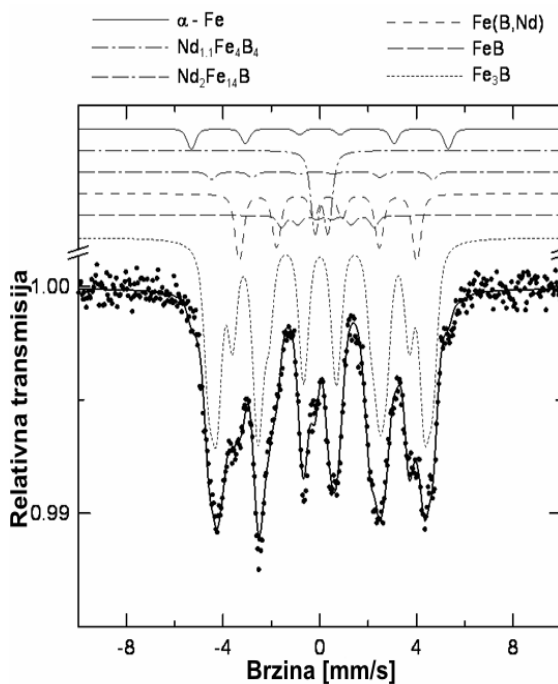
Slika 7.1.7 – Difraktogram magnetnog praha $BaFe_{12}O_{19}$ (Ba-Fe)

7.1.5 Rezultati Mössbauerove ^{57}Fe spektroskopske analize

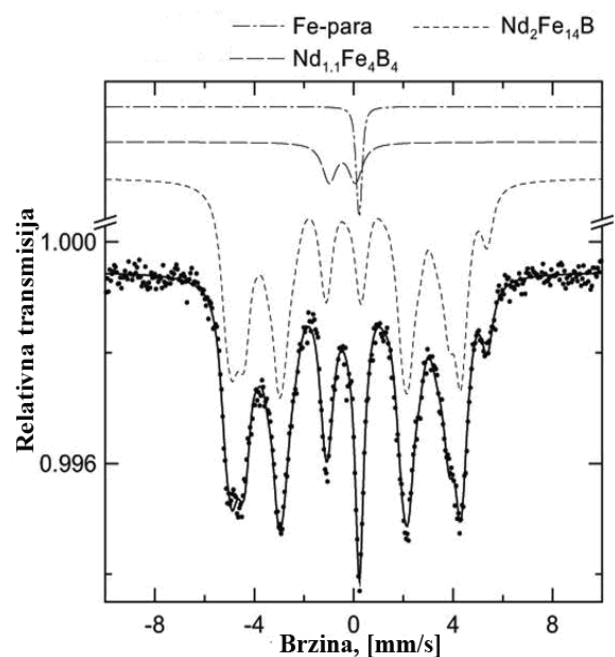
Mössbauerovi spektri su snimljeni na temperaturi ambijenta pri standardnoj transmisionoj geometriji sa $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ izvorom zračenja. Kalibracija je izvršena u odnosu na podatke za $\alpha\text{-Fe}$ foliju. Za fitovanje i tumačenje dobijenih spektara korišćen je CONFIT program [197]. Kompjuterskom obradom su dobijene vrednosti intenziteta komponenti I , njihove hiperfine indukcije B_{hf} , izomerni pomeraji δ i kvadropolna razdvajanja σ . Udeli faza koje sadrže Fe su dati kao intenziteti odgovarajućih spektralnih komponenti. Međutim, tačna kvantifikacija faznih udela je moguća jedino ako se uzmu u obzir moguće razlike vrednosti Lamb-Mössbauerovih faktora. Identifikacija prisutnih faza izvršena je poređenjem podataka dobijenih CONFIT programom sa literaturnim podacima [198] datim u tabeli P1 u prilogu 1.

Uzorci ispitivanih legura su bili u formi praha zbog čega je bila moguća njihova direktna analiza, odnosno nije bila potrebna nikakva prethodna priprema [64,199].

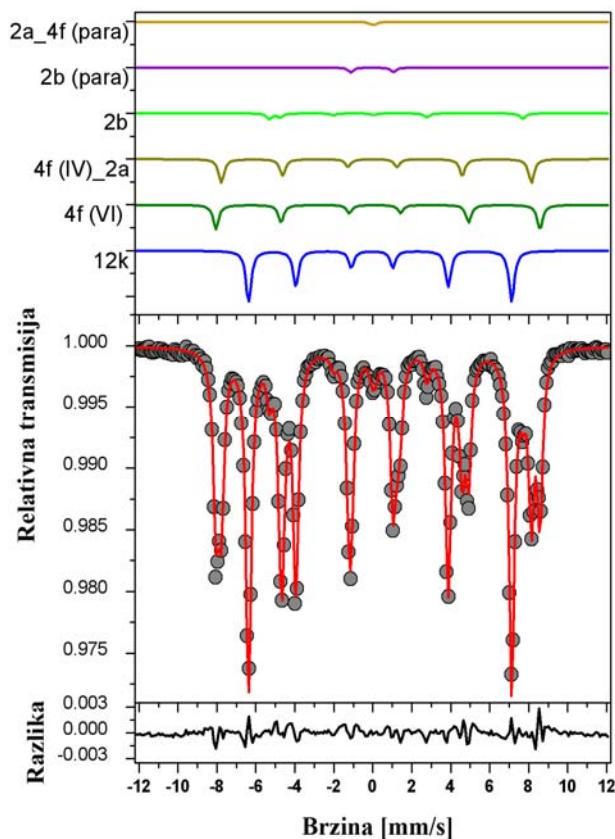
Na slikama od 7.1.8 do 7.1.10 su prikazani Mössbauerovi spektri istraživanih Nd-Fe-B legura i magnetnog praha barijum ferita, kao i njihov kvalitativni fazni sastav.



Slika 7.1.8 – Mössbauerovi spektri brzo hladene legure $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ (Nd – L)



Slika 7.1.9 – Mössbauerovi spektri brzo hladene legure $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ (NM-B)



Slika 7.1.10 – Mössbauerovi spektri magnetnog praha $BaFe_{12}O_{19}$ (Ba-Fe)

Kvantitativni i kvalitativni fazni sastav istraživanih početnih magnetnih Nd-Fe-B legura i magnetnog praha barijum ferita prikazan je u tabeli 7.1.4.

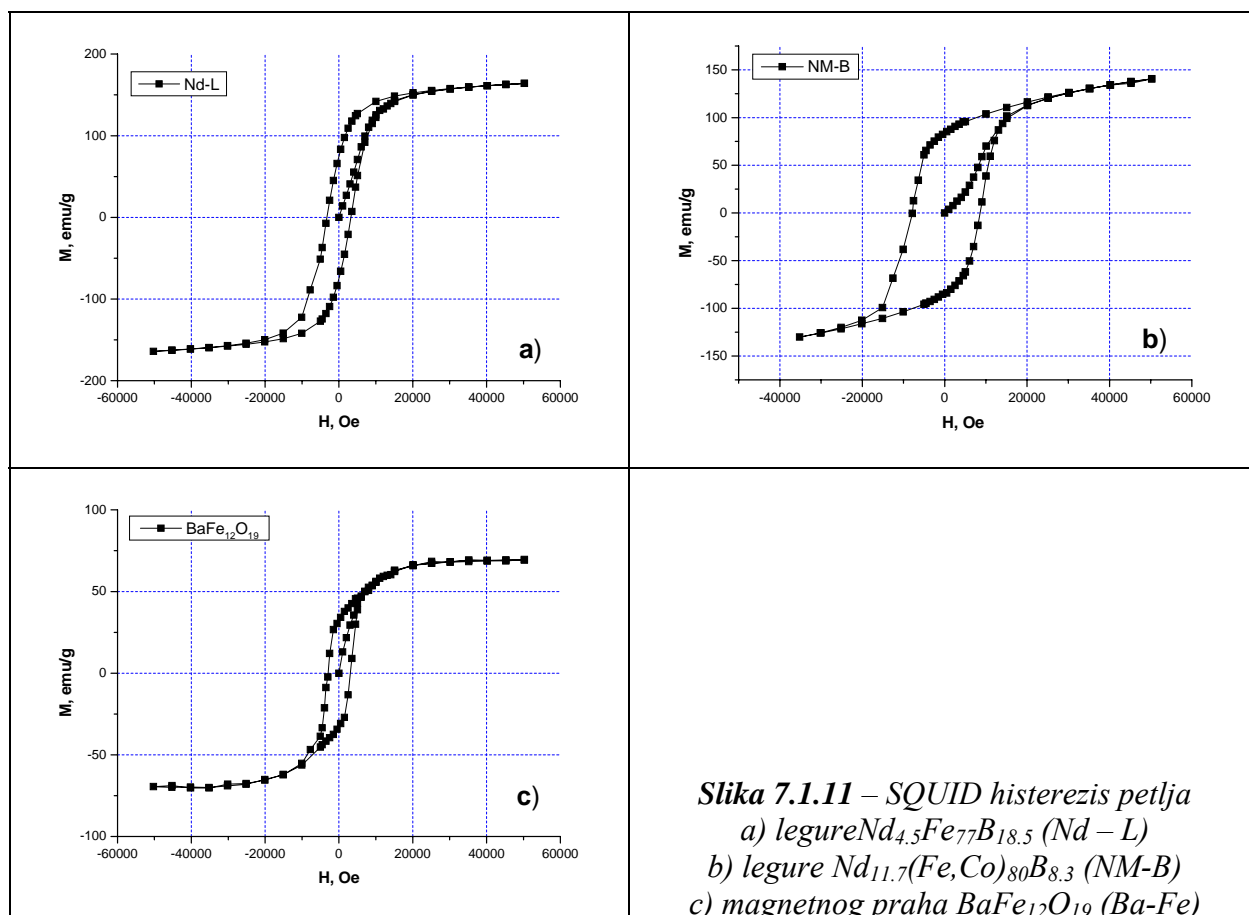
Tabela 7.1.4 - Kvalitativni i kvantitativni fazni sastavi ispitivanih magnetnih prahova

Magnetna legura	$Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ Nd - L	$Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}$ NM - B	$BaFe_{12}O_{19}$ Ba - Fe
Fazni sastav	[mas %]	[mas %]	[mas %]
α -Fe	0.02		
FeB	0.01		
Fe ₃ B	0.67		
Fe(Nd, B)	0.24		
Nd ₂ Fe ₁₄ B	0.02	0.92	
Nd _{1.1} Fe ₄ B ₄	0.04	0.05	
Fe - para		0.03	
$BaFe_{12}O_{19}$			~ 0.99

7.1.6 Rezultati magnetnih merenja na SQUID magnetometru

Ispitivanje makroskopskih magnetnih svojstava početnih magnetnih brzo hlađenih Nd-Fe-B legura i barijum ferita vršeno je na SQUID magnetometru Quantum Design MPMS [64,65,165,187,200]. U toku merenja jačina magnetnog polja $\mu_0 H$ je varirana od -5 do 5 T, a merenja su izvođena na temperaturi ambijenta (300 K). Primenjena metoda pripreme uzoraka i samih merenja usloveli su da se demagnetizacioni faktor može zanemariti. Osetljivost i tačnost merenja SQUID magnetometra su izuzetno velike, uređaj može da meri jačinu magnetnog polja u rasponu od 10^{-12} do 10^3 A/m² sa tačnošću merenja od 0.1%.

Odgovarajuće SQUID histerezisne petlje ispitivanih polaznih Nd-Fe-B legura i praha barijum ferita, prikazane su na slici 7.1.11.



7.2 Karakteristike polaznih polimernih materijala

Za sintezu istraživanih magnetnih kompozitnih materijala korišćena su dva tipa polimernog veziva: termoočvršćavajući epoksi polimer i termoplastični polimetil metakrilat (PMMA) polimer. Osnovne karakteristike upotrebljenih polimera date su na osnovu podataka proizvođača.

7.2.1 Termoočvršćavajući epoksi polimer

Dvokomponentni sistem na bazi epoksida EPOKSIN-N korišćen je za dobijanje istraživanih kompozitnih magnetnih materijala metodom presovanja i obezbeđen je od strane proizvođača "EPOKSAN" d.o.o., Čačak, Srbija.

Komponenta A: tečna mešavina Bisfenol A i Bisfenol F smole modifikovana difunkcionalnim reaktivnim razređivačem. Gustina komponente A je 1.152 g/cm^3 .

Komponenta B: očvršćivač – modifikovani cikloalifatski poliamin. Srednje reaktivna vezujuća varijanta pogodna za rad na temperaturama od $15\text{-}25^\circ\text{C}$. Gustina komponente B je 0.809 g/cm^3 .

Epoksi smola se meša sa očvršćivačem u propisanom odnosu i zatim počinje reakcija umrežavanja na sobnoj temperaturi.

Radno vreme (pot life) je oko 40 minuta na sobnoj temperaturi.

Vreme potpunog očvršćavanja je 7 dana na 20°C .

Nakon 24 h postiže se 70-80 % konačne čvrstoće.

Optimalna temperatura očvršćavanja je $20\text{-}25^\circ\text{C}$.

Maksimalna temperatura očvršćavanja je 40°C .

U Tabeli 7.1.5 data su svojstva epoksi veziva korišćenog u istraživanjima, od strane proizvođača za EPOKSIN-N, dvokomponentnog sistema nakon sedam dana očvršćavanja.

Tabela 7.1.5 – Rezultati ispitivanja za EPOKSIN-N dvokomponentni sistem posle 7 dana

EPOKSIN-N	Rezultati ispitivanja
Zapreminska masa vezanog materijala [g/cm^3]	1.190
Zatezna čvrstoća [MPa]	58.5
Savojna čvrstoća (brzina ispitivanja 10 mm/min) [MPa]	78.1
Čvrstoća na pritisak (brzina ispitivanja 0,75 mm/min) [MPa]	96.0
Apsorpcija vode, (vreme izlaganja 24 h) [%]	0.01

7.2.2 Termoplastični polimer polimetil metakrilat

Najšire korišćene akrilne smole su na bazi polimera metil metakrilata (PMMA). Ovaj primarni konstituent može se modifikovati kopolimerizacijom ili mešanjem sa drugim akrilnim monomerima ili modifikatorima za dobijanje različitih svojstava. Akrilne smole karakterišu se kristalnom čistoćom, dobrom udarnom jačinom i mogućnošću oblikovanja. Pokazuje odličan otpor vremenskim prilikama i većini hemikalija.

Polimetil metakrilat korišćen u istraživanjima obezbeđen je od strane proizvođača ACRYREX® PMMA (Chi Mei Corporation), a tip PMMA polimera ima oznaku CM-205.

Maksimalna radna temperatura je oko 95 °C, a tačka topljenja oko 250 °C.

U tabeli 7.1.6 date su karakteristike PMMA polimera.

Tabela 7.1.6 – Rezultati ispitivanja za PMMA polimer

PMMA	Rezultati ispitivanja
Zapreminska masa vezanog materijala [g/cm ³]	1.190
Zatezna čvrstoća [MPa]	70.1
Savojna čvrstoća (brzina ispitivanja 10 mm/min) [MPa]	107.4
Zatezno izduženje [%]	5.0
Apsorpcija vode, (vreme izlaganja 24 h) [%]	0.3

8. SINTEZA ISTRAŽIVANIH MAGNETNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA SA POLIMERNOM MATRICOM

Jedan od najvažnijih koraka u procesu proizvodnje, karakterizacije ili istraživanja je sinteza materijala. Veoma važni faktori su izbor materijala i njegova karakterizacija, metode sinteze i uslovi sinteze koji podrazumevaju strogo kontrolisanje i praćenje svih procesnih parametara vezanih za svaku tehnološku fazu.

U ovom poglavlju je prikazan proces sinteze istraživanih magnetnih kompozitnih materijala na bazi magnetnih prahova tipa Nd-Fe-B i hibridnih magnetnih materijala tipa Nd-Fe-B/BaFe₁₂O₁₉ sa epoksi i PMMA polimernom matricom [38,201], metodama presovanja i injektovanja. Takođe su navedeni i kvantifikovani procesni parametri koji utiču na kvalitet istraživanih finalnih magnetnih materijala sa polimernom matricom.

8.1 Sinteza kompozita sa epoksi matricom metodom presovanja

Za dobijanje uzoraka metodom presovanja korišćeni su kalupi od poliamida. Kalup je premazan sintetičkim višenamenskim lubrikantom, teflonom (politetrafluoretilen), da bi se sprečilo eventualno slepljivanje uzorka i kalupa i obezbedilo lakše izvlačenje uzorka. Epoksi smola je mešana sa očvršćivačem u propisanom odnosu i ostavljena na sobnoj temperaturi da reakcija umrežavanja počne. Radno vreme (pot life) je oko 40 minuta na sobnoj temperaturi. Magnetni prahovi se dodaju za ovo vreme i ručno mešaju do potpune homogenizacije. Kalup sa smešom je stavljen u presu pod pritiskom od 100 kg/cm² i ostavljen 24 h da očvrsne. Nakon ovog vremena postiže se 70-80% konačne čvrstoće. Vreme potpunog očvršćavanja je 7 dana na 20°C nakon čega su uzorci zadate geometrije spremni za eksperimentalna ispitivanja.

Treba napomenuti da pritisak ne utiče na svojstva uzorka osim kada je udeo polimera u kompozitima od 2-8 vol%. U tom slučaju pritisak ima glavnu ulogu u kompaktnosti dobijenog bonded magneta što ima direktan uticaj pre svega na magnetna svojstva [52].

Na slici 8.1.1 su prikazani kalup i hidraulična presa za dobijanje kompozitnih pločica za DMA ispitivanja.



Slika 8.1.1 - Oprema za sintezu kompozita sa epoksi matricom metodom presovanja

8.2 Sinteza kompozita sa PMMA matricom metodom injektovanja

Za dobijanje uzoraka metodom injektovanja korišćen je uređaj tipa DYNISCO Instruments, Laboratorijski injektor sa mešanjem. Sintetizovani su magnetni kompozitni materijali na bazi magnetnih prahova Nd-Fe-B i $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sa PMMA (polimetil metakrilat) termoplastičnom polimernom matricom.

Zagrevanje polimera se vrši u brizgalici do 260°C , a zatim se dodaje magnetni prah i uključuje rotor brzinom 120 rpm (obrt/min) za opsežno i intenzivno mešanje. Ova brzina se postiže stavljanjem potenciometra na podeok 90 koji odgovara brzini od 120 obr/min. Vreme umešavanja je $t = 20$ minuta i nakon toga se povlači graničnik između brizgalice i kalupa i pomeranjem ručice ubrizgava materijal u kalup. Usled promene temperature sa 260°C na sobnu temperaturu dolazi do hlađenja i brzog očvršćavanja plastične mase, odnosno kompozita.

Treba napomenuti da se pre upotrebe PMMA nalazio u sušnici da bi se odstranila vlaga. U sušnici se nalazio minimum 4 sata na 80°C . Ovo se pokazalo opravdano, s obzirom da u dobijenim uzorcima nisu primećeni vazdušni mehuri.

Višenamenski laboratorijski injektor sa mešačem je dizajniran za odlivanje malih uzoraka za dinamička, zatezna i udarna ispitivanja. Ovaj stoni umešivač i molder može proizvesti ekonomski prihvatljive uzorke korišćenjem manje od jednog grama materijala.

Laboratorijski injektor topi polimer i sprema ga za injektovanje koristeći dva tipa mešanja: opsežno (ekstenzivno) i intenzivno. Ova kombinacija garantuje homogenost materijala za proces punjenja. Intenzivno mešanje daje veliku brzinu smicanja za odvajanje celog uzorka.

Opsežno mešanje omogućava preklapanje materijala što dovodi do uniformne distribucije različitih komponenata rastopa. Mešanje počinje kada se uzorak materijala zagreva kondukcijom i mehaničkim smicanjem rotora. Od mešanja do konačnog odlivanja uzorka kod laboratorijskog injektora sa mešačem, moguće je zatvoriti ciklus za manje od 30 sekundi. Važne karakteristike uređaja prikazane su na slici 8.2.2.



- Uzorci su mali i praktični za dinamička, zatezna i udarna ispitivanja,
- efektivan uzorak se dobija sa manje od 1 grama materijala,
- zamenljiva je posuda različitih kapaciteta,
- ciklus dobijanja uzorka je manji od 30 sekundi,
- digitalni prikaz temperaturne kontrole,
- radna temperatura je od sobne do 400°C ,
- standardni, C - nosači za sigurnost kalupa.

Slika 8.2.2 - Uređaj za dobijanje uzoraka sa PMMA matricom metodom injektovanja

8.3 Sintetizovani i ispitivani magnetni kompozitni materijali

Prethodno je detaljno opisan postupak sinteze magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom kojom su dobijeni uzorci koji se međusobno razlikuju po tipu polimerne matrice, a samim tim i po načinu sinteze. Vrsta polimernog veziva i različit udeo magnetnog praha imaju direktan uticaj na dinamičko-mehanička i magnetna svojstva finalnog proizvoda, što će biti prikazano eksperimentalno dobijenim rezultatima u narednim poglavljima i obrazloženo u diskusiji rezultata. Različite vrste magnetnog punioca, i maseni udeo feritnog i neodijumskog praha u hibridnim magnetnim materijalima, takođe pokazuju promenu magnetnih svojstava koja su u korespondenciji sa dinamičko-mehaničkim karakteristikama.

U Tabelama 8.3.1-8.3.3 prikazani su sintetizovani i analizirani uzorci magnetnih kompozitnih materijala sa različitim magnetnim puniocem, sa polimernom matricom na bazi epoksi veziva i polimetil metakrilata.

Za sve sintetizovane uzorke navedeni su tip magnetnog praha, vrsta polimerne matrice i njihovi maseni udeli. Oznake za svaki sintetizovani i istraživani magnetni kompozitni materijal, naznačene u tabelama 8.3.1-8.3.3, korišćene su u daljim tačkama i poglavljima za pregledniji prikaz dobijenih eksperimentalnih rezultata.

Tabela 8.3.1 - Oznake i sastav sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala tipa $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ /epoksi vezivo dobijenih metodom presovanja

Oznaka	Nd-L, mas %	EP, mas %
	$Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$	Epoksi polimer
EB100	-	100
EB95	5	95
EB90	10	90
EB85	15	85
EB80	20	80
EB75	25	75
EB50	50	50
EB25	75	25
EB15	85	15
EB5	95	5

Tabela 8.3.2 - Oznake i sastav sintetizovanih hibridnih magnetnih kompozitnih materijala tipa $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}/BaFe_{12}O_{19}/epoksi$ i $Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}/BaFe_{12}O_{19}/epoksi$ dobijenih metodom presovanja

Oznaka	Nd-L, mas %	NM-B, mas %	Ba-Fe, mas %	EP, mas %
	$Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$	$Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}$	$BaFe_{12}O_{19}$	Epoksi polimer
EB10B	20		80	10
EB10D	40		60	10
EB10E	50		50	10
EB10F	60		40	10
EB10H	80		20	10
H1		80	20	10
H2		60	40	10
H3		40	60	10
H4		20	80	10

Tabela 8.3.3 - Oznake i sastav sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala tipa $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}/epoksi$ vezivo i hibridnih magnetnih kompozitnih materijala tipa $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}/BaFe_{12}O_{19}/epoksi$ vezivo dobijenih metodom injektovanja

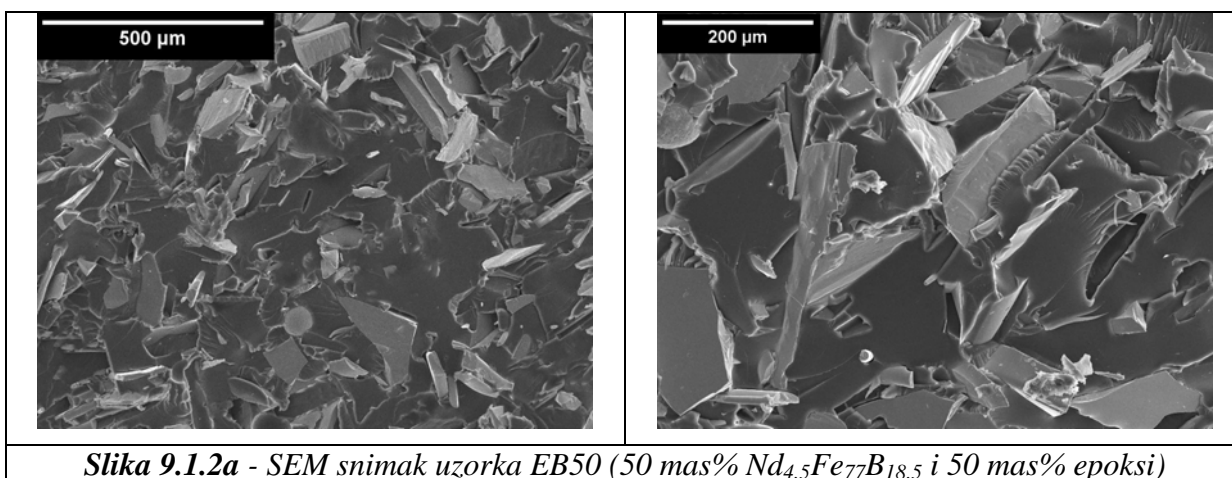
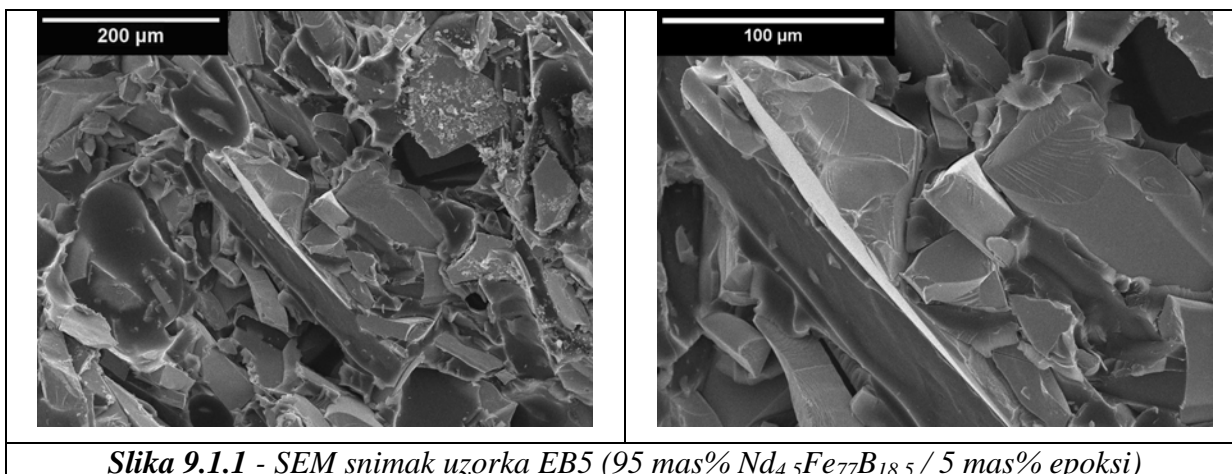
Oznaka	Nd-L, mas %	Ba-Fe, mas %	PMMA, mas %
	$Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$	$BaFe_{12}O_{19}$	Polimetil metakrilat
PM100	-		100
PM95	5		95
PM90	10		90
PM85	15		85
PM80	20		80
HPM90	5	5	90
HPM85	7.5	7.5	85
HPM80	10	10	80
FPM80		20	80

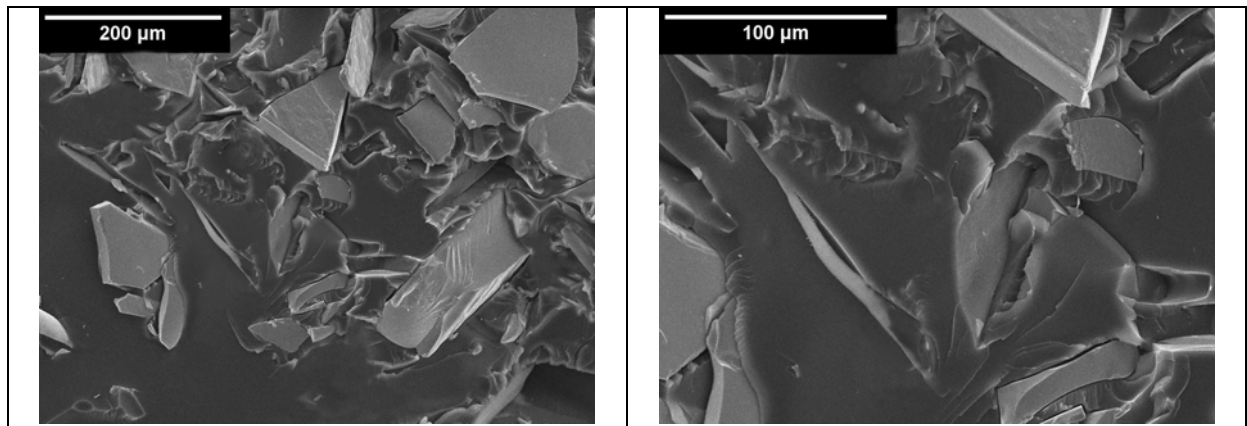
9. REZULTATI ANALIZE I KARAKTERIZACIJE SINTETIZOVANIH MAGNETNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA SA POLIMERNOM MATRICOM

9.1 Rezultati Skenirajuće Elektronske Mikroskopije (SEM)

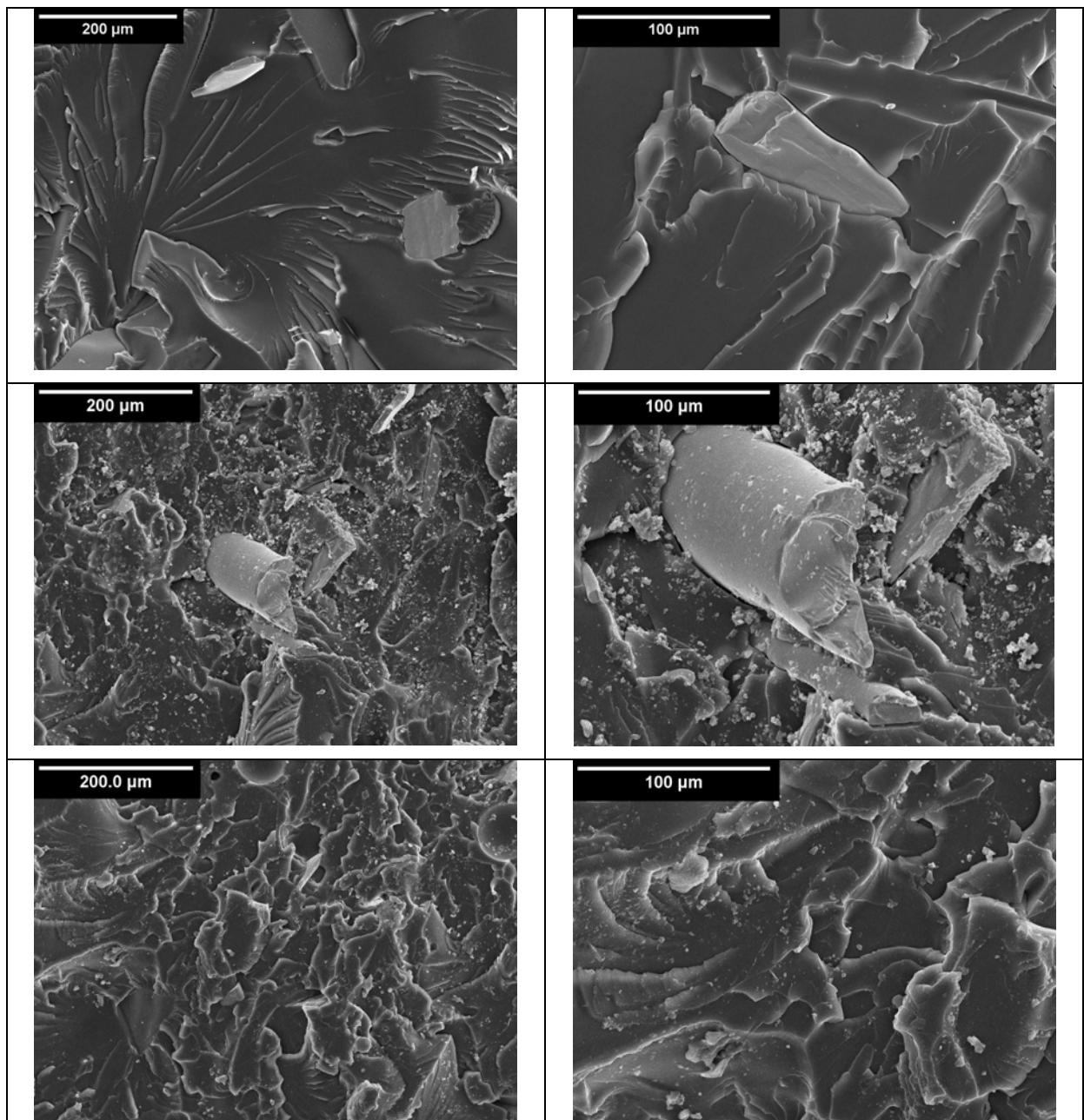
Ispitivana je mikrostruktura magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom na površini uzorka i površini preloma uzoraka nakon ispitivanja zatezne čvrstoće na kidalici. Uzorci su, kao i početni prahovi, ispitivani na uređaju za skenirajuću elektronsku mikroskopiju tipa JEOL JSM-5800, pri radnom naponu od 20 kV. Uzorci su prethodno naparavani u POLARON SC 502 "sputter coater" instrumentu sa legurom Au-Pd.

Na slikama 9.1.1 do 9.1.9 prikazane su SEM mikrografije ispitivanih magnetnih kompozitnih materijala sa epoksi polimernom matricom. Na slikama 9.1.10 do 9.1.12 prikazane su SEM mikrografije ispitivanih magnetnih kompozitnih materijala sa PMMA polimernom matricom.

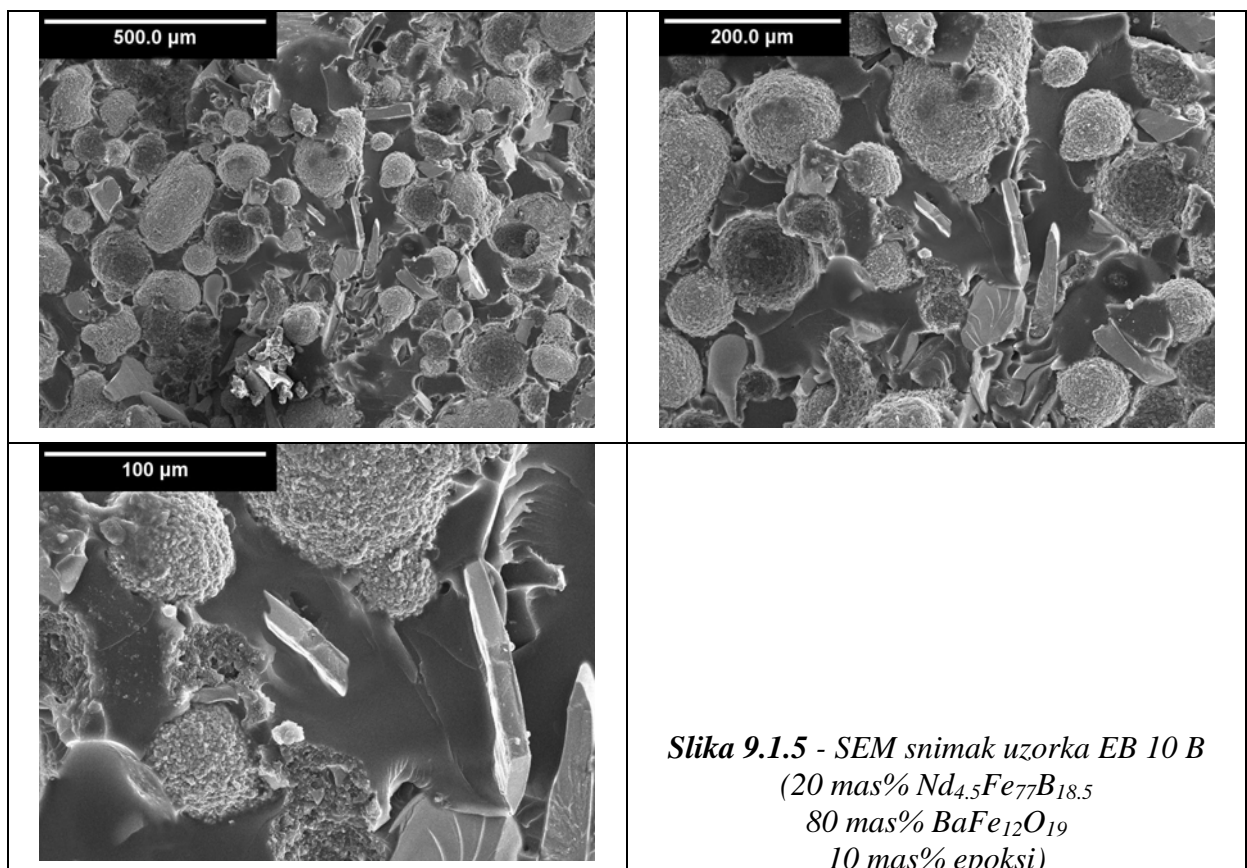
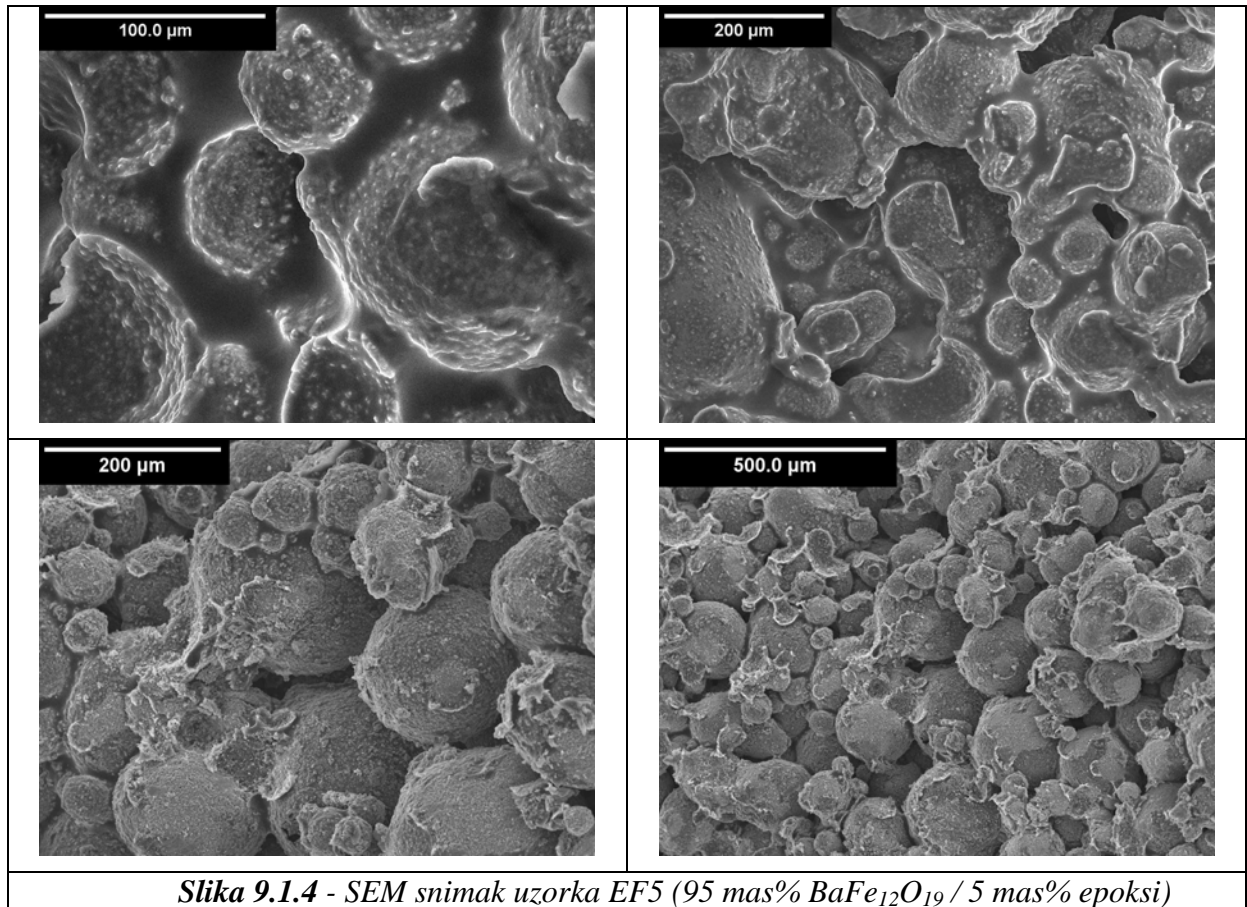


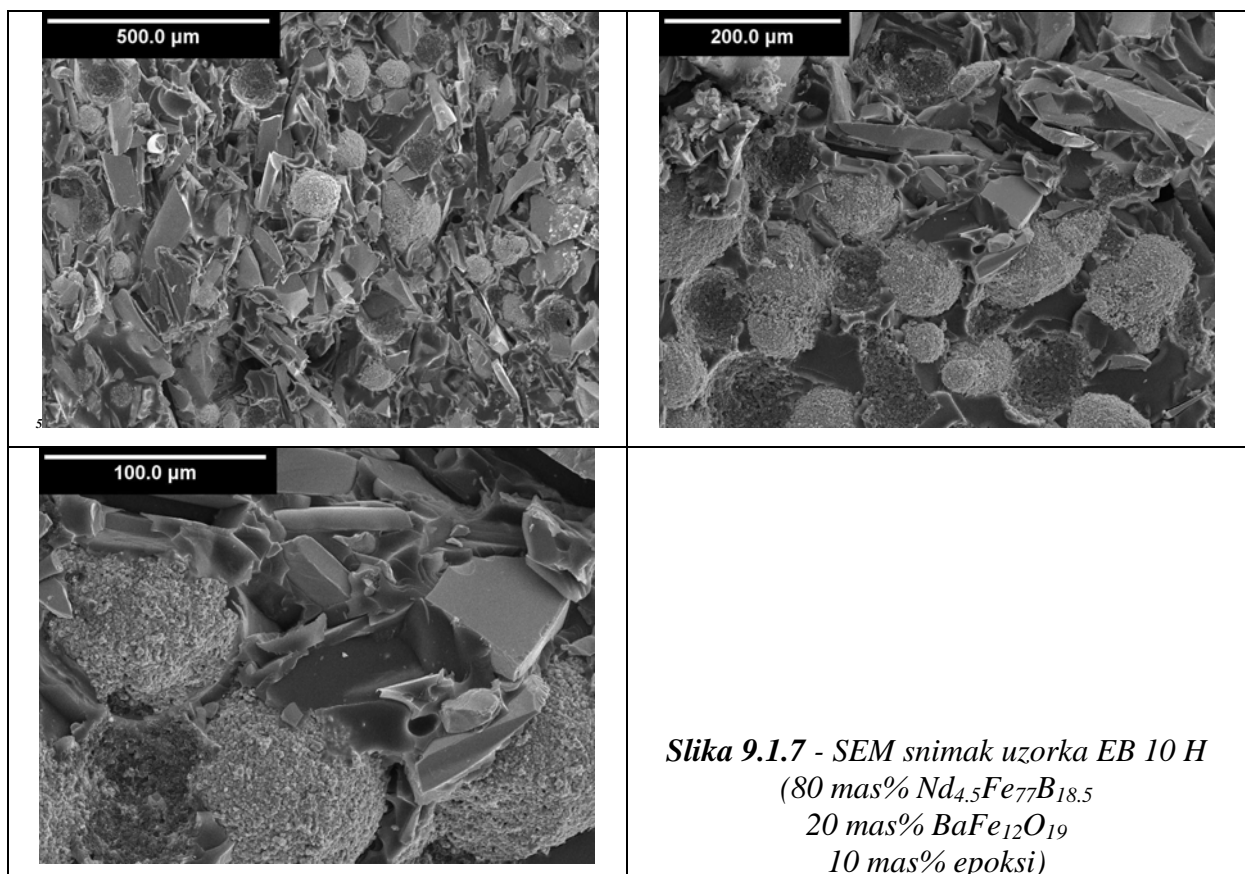
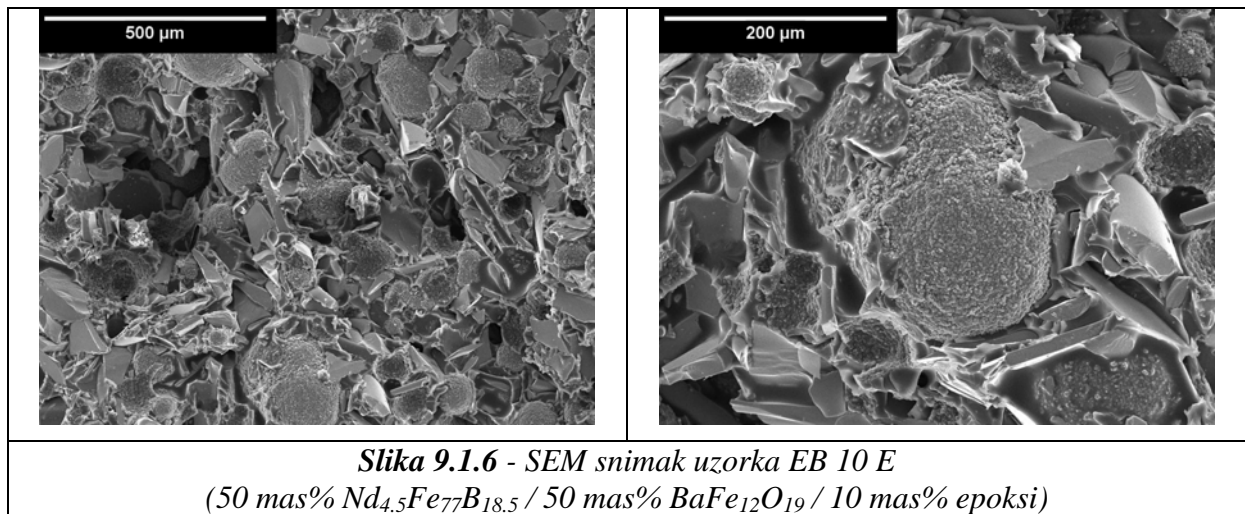


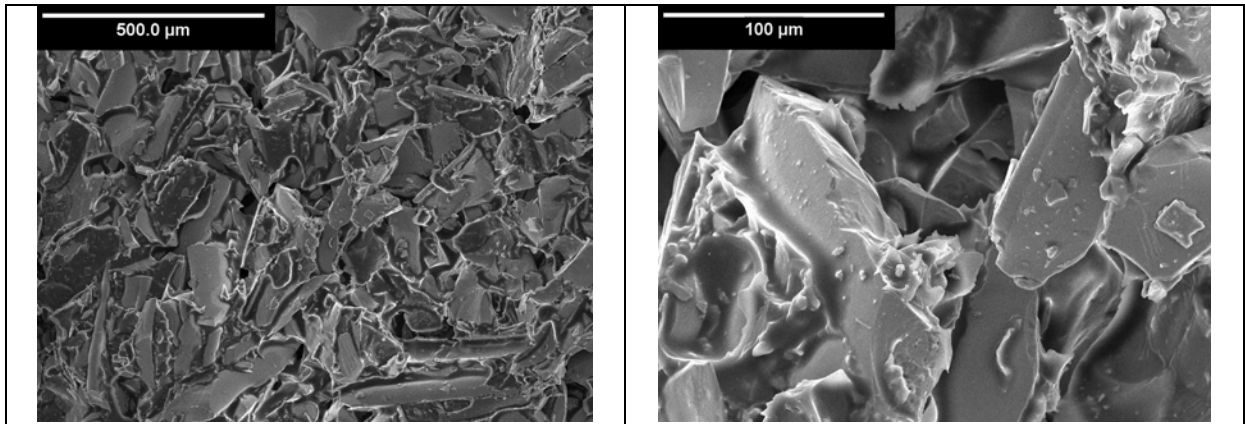
Slika 9.1.2b - SEM snimak uzorka EB50 (50 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ i 50 mas% epoksi)



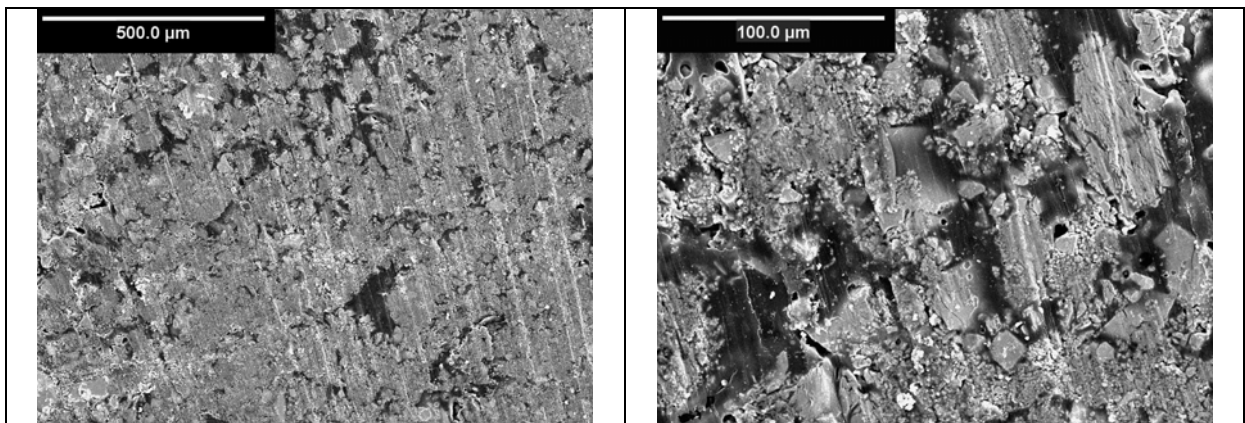
Slika 9.1.3 - SEM snimak uzorka EB80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas% epoksi)



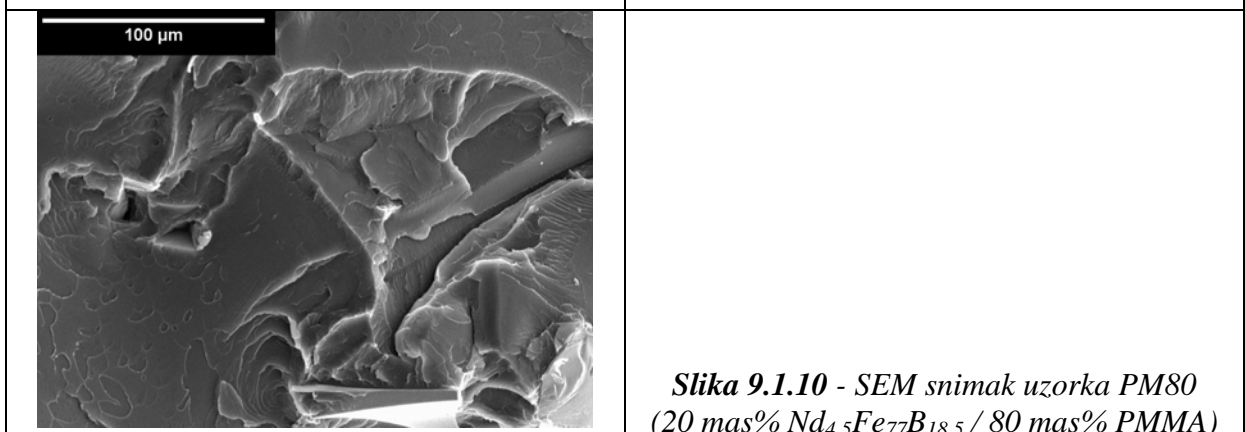
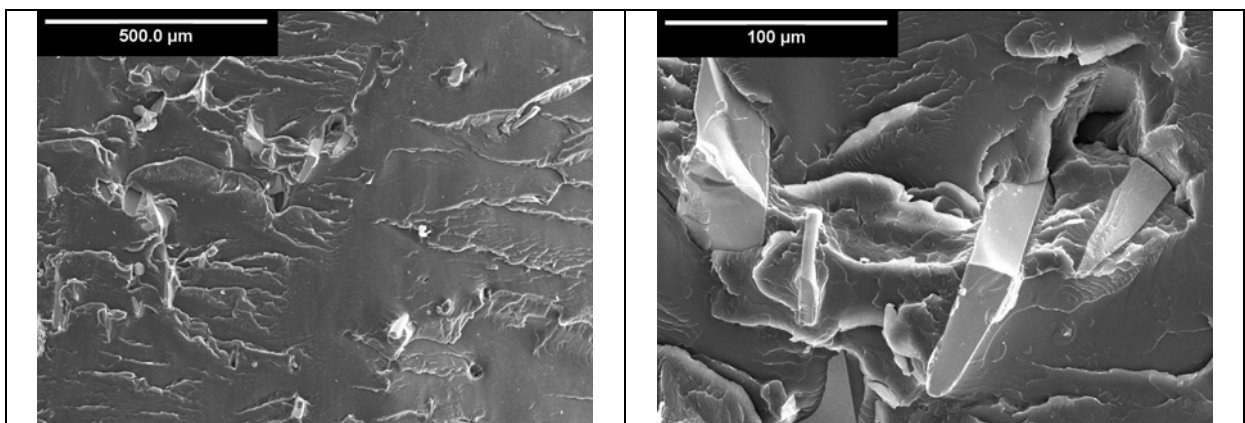




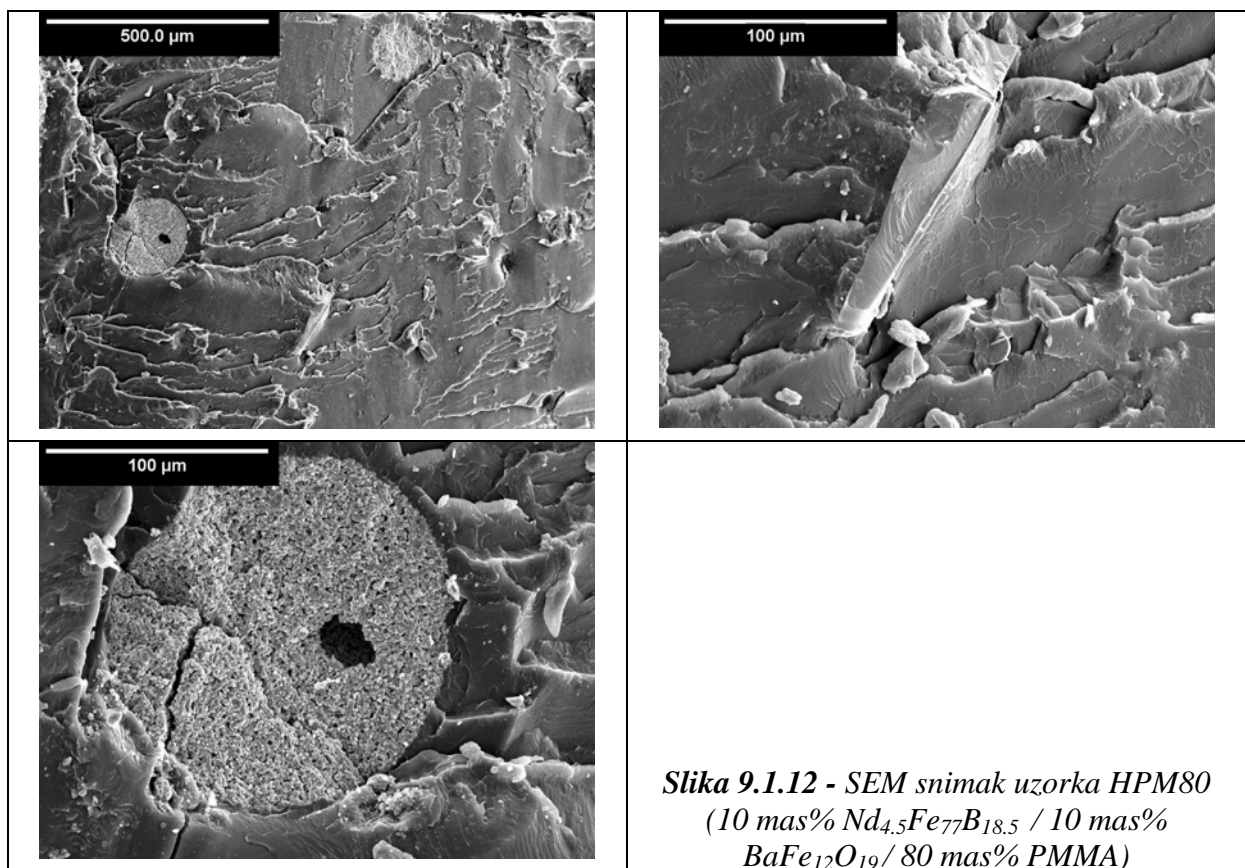
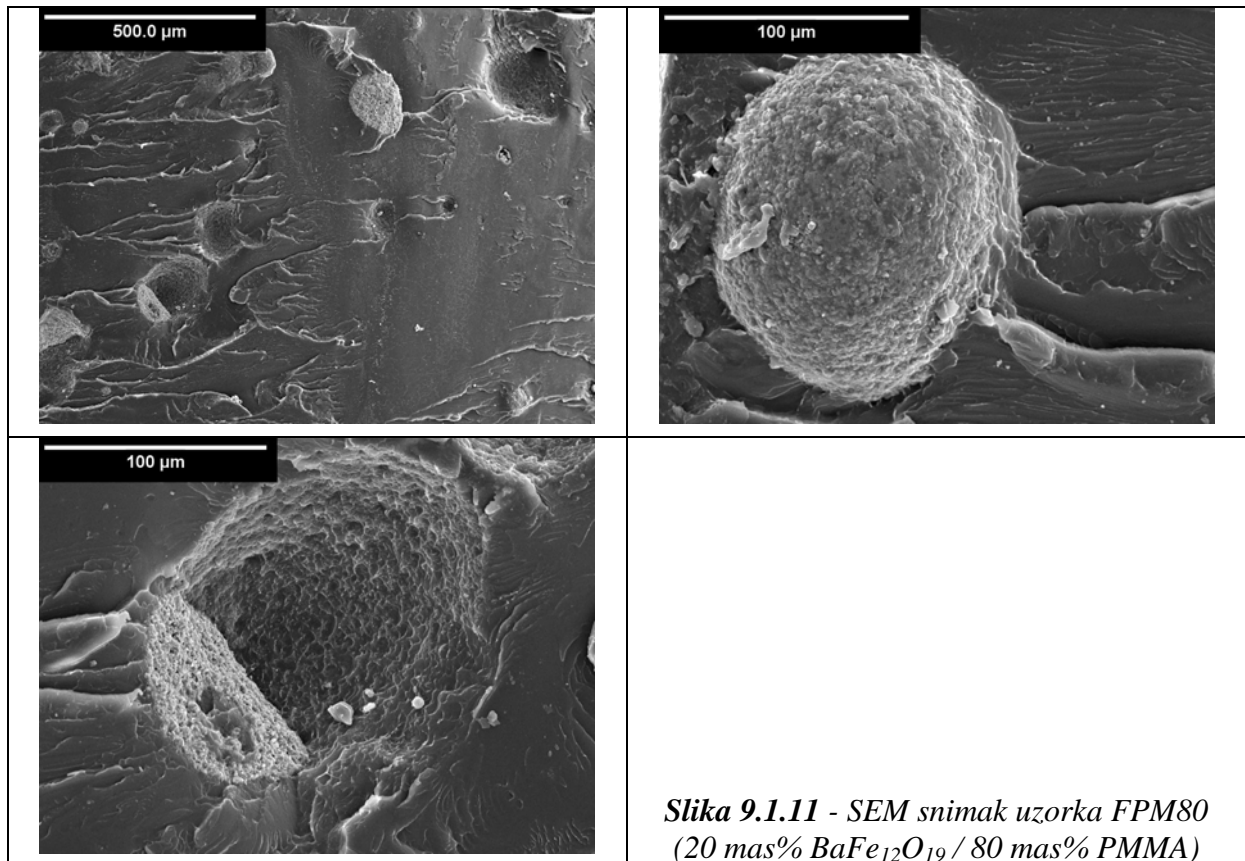
Slika 9.1.8 - SEM snimak uzorka NM5 (95 mas% $Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}$ / 5 mas% epoksi)



Slika 9.1.9 - SEM snimak površine uzorka NM 10 E (u bulk-u)
(50 mas% $Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}$ / 50 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 10 mas% epoksi)



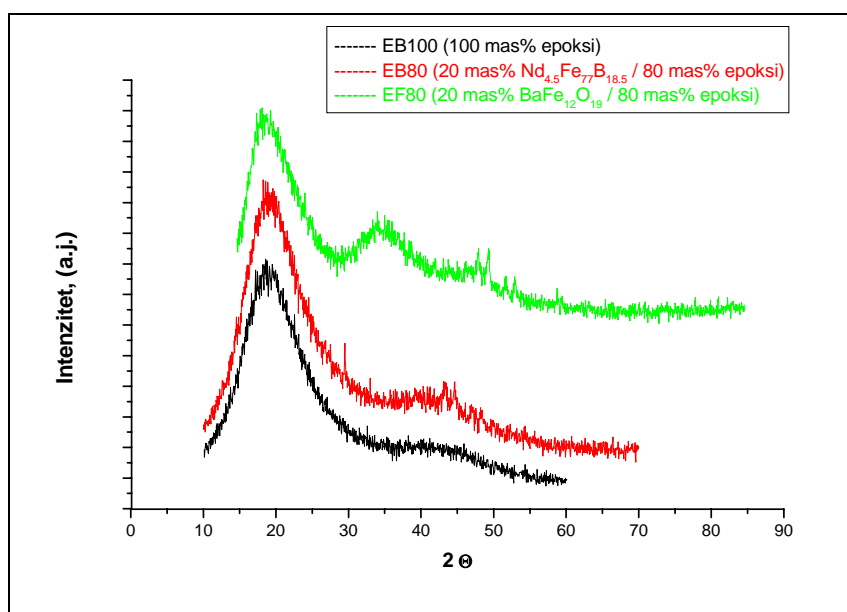
Slika 9.1.10 - SEM snimak uzorka PM80
(20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas% PMMA)



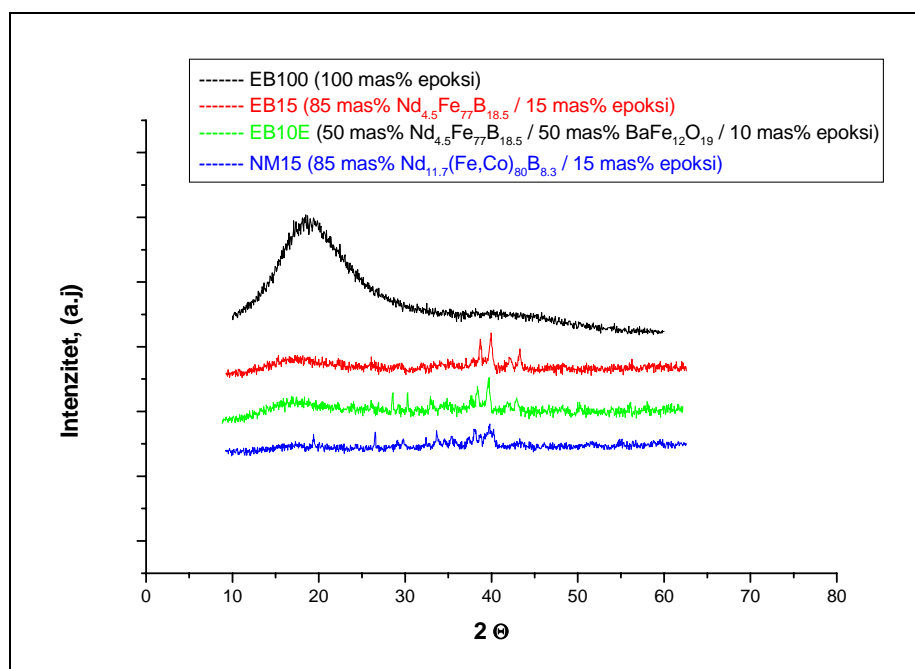
9.2 Rezultati Rendgensko - difraktometrijske analize (XRD)

Rendgensko-difraktometrijska analiza istraživanih magnetnih kompozita vršena je sobnoj temperaturi na uređaju tipa "PHILIPS PW1010 powder diffractometer" sa Ni filtriranom $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ radijacijom i proporcionalnim brojačem. Difraktometar je zasnovan na refleksionoj metodi, a difrakcioni podaci su sakupljeni u opsegu 2θ od 10.00° do 70.00° , korakom 0.05° . Vreme ekspozicije je bilo 5 s po koraku. Čisti polimeri (uzorci sa 100 mas% polimera) takođe su ispitivani na ovom uređaju, pri istim uslovima, samo je vreme ekspozicije bilo 2 s po koraku [202].

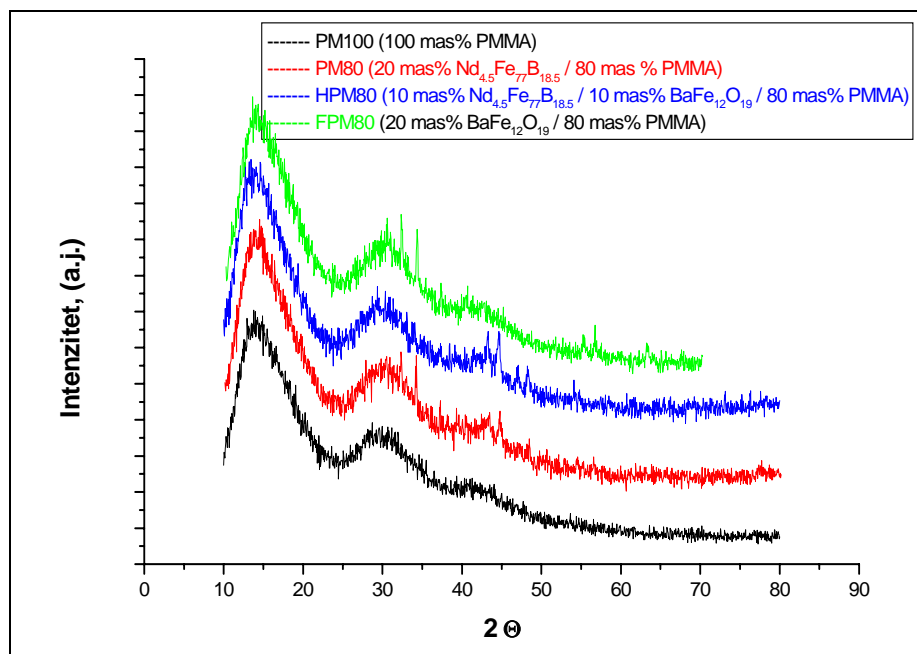
Na slikama 9.2.1-9.2.3 prikazani su sumarni difraktogrami za čist polimer i magnetni kompozitni materijal sa odgovarajućom polimernom matricom.



Slika 9.2.1 - XRD difraktogram uzoraka EB100 (100 mas% epoksi), EB80 (20 mas% $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ / 80 mas % epoksi) i EF80 (20 mas% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / 80 mas % epoksi)



Slika 9.2.2 - XRD difraktogram uzoraka EB100 (100 mas% epoksi), EB15 (85 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 15 mas % epoksi), EB10E (50 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 50 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 10 mas % epoksi) i NM15 (85 mas% $Nd_{11.7}(Fe,Co)_{80}B_{8.3}$ / 15 mas % epoksi)



Slika 9.2.3 - XRD difraktogram uzoraka PM100 (100 mas% PMMA), PM80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas % PMMA), HPM80 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 10 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 80 mas % PMMA) i FPM80 (20 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 80 mas % PMMA)

9.3 Rezultati termijske analize

U ovom poglavlju prikazani su rezultati termijske analize istraživanih magnetnih kompozitnih materijala Diferencijalne Skenirajuće Kalorimetrije (DSC) i Termogravimetrijske analize (TGA). Rezultati Dinamičko–Mehaničke Analize prikazani su posebnoj tački 9.4.

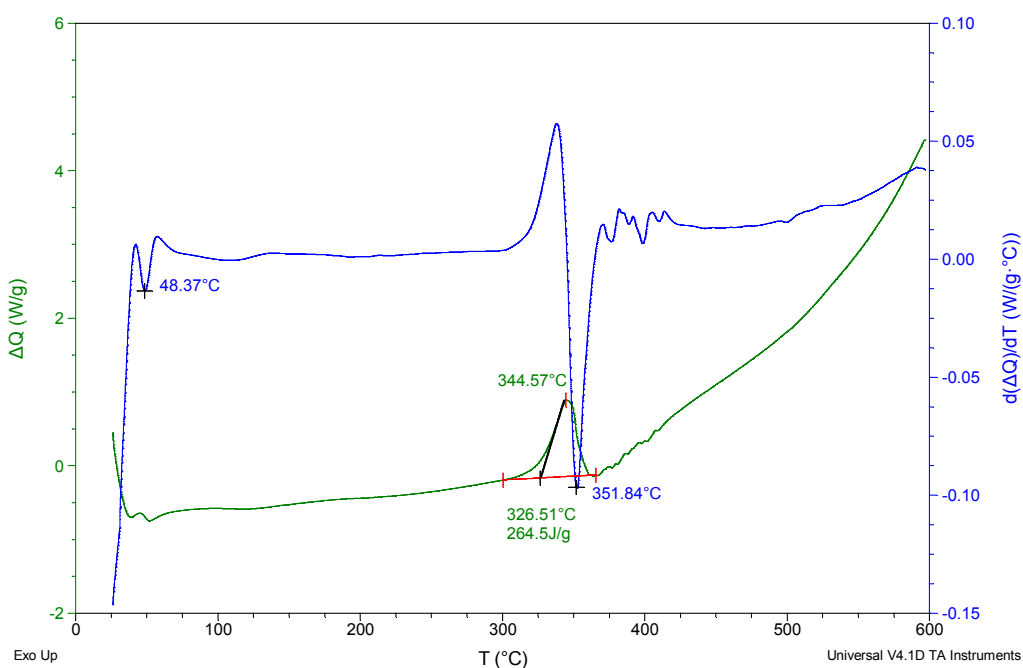
9.3.1 Rezultati Diferencijalne Skenirajuće Kalorimetrije (DSC)

Ispitivanja termijskog ponašanja, odnosno određivanje temperature prelaza u staklasto stanje i kritične temperature faznih transformacija, vršeno je DSC analizom.

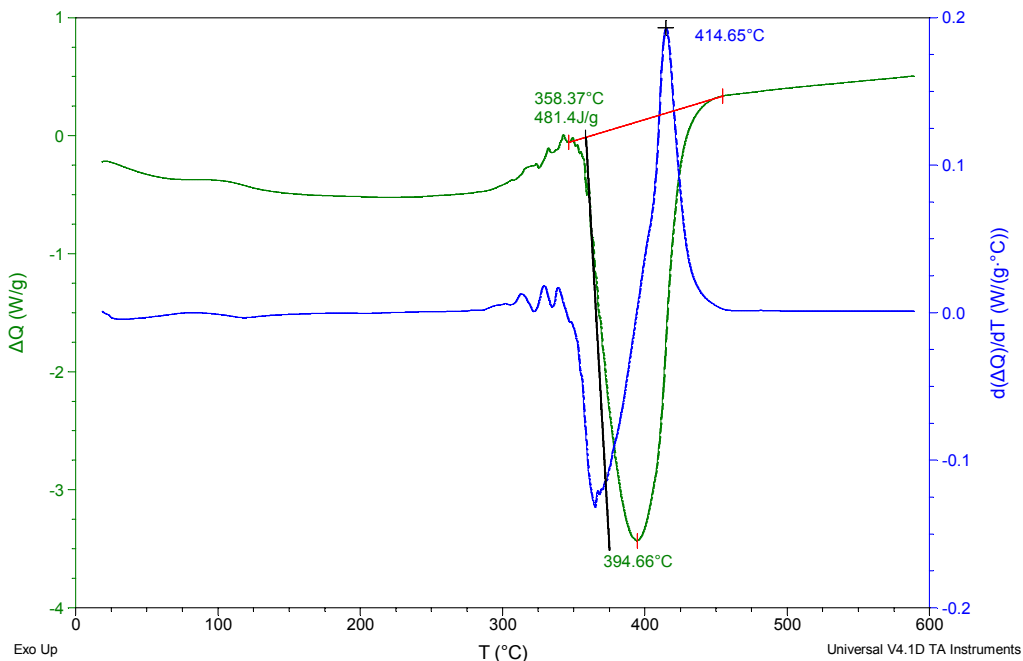
Merenja su vršena na SDT Q600, TA Instruments uređaju koji može simultano da vrši diferencijalnu skenirajuću kalorimetriju (DSC), diferencijalnu termijsku analizu (DTA) i termogravimetrijsku analizu (TGA) [203]. Uzorci su ispitivani u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 600 °C, pri brzini zagrevanja od 5 °C/min, u atmosferi azota.

U cilju boljeg uvida i razmatranja uticaja tipa polimerne matrice na termijsko ponašanje i dekompoziciju istraživanih magnetnih kompozita, dijagrami dobijeni DSC analizom, za oba korišćena polimerna veziva (epoksi i PMMA), prikazani su na slikama 9.3.1 i 9.3.2.

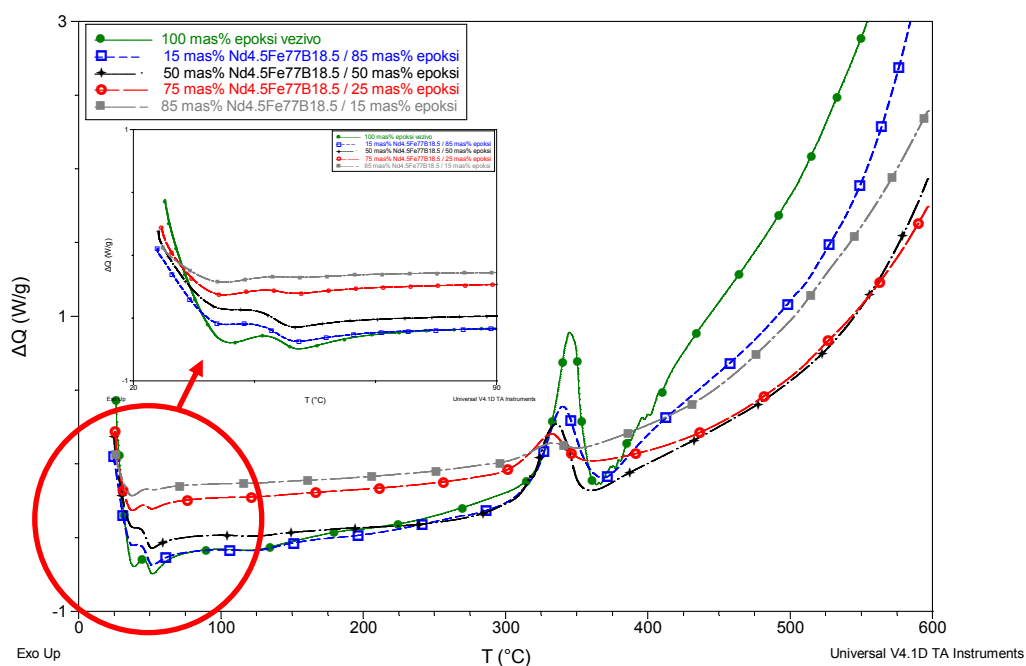
Na slikama 9.3.3 - 9.3.5 prikazani su DSC dijagrami za uzorke istraživanih kompozitnih magnetnih materijala sa različitim udelom magnetnog praha u polimernoj matrici.



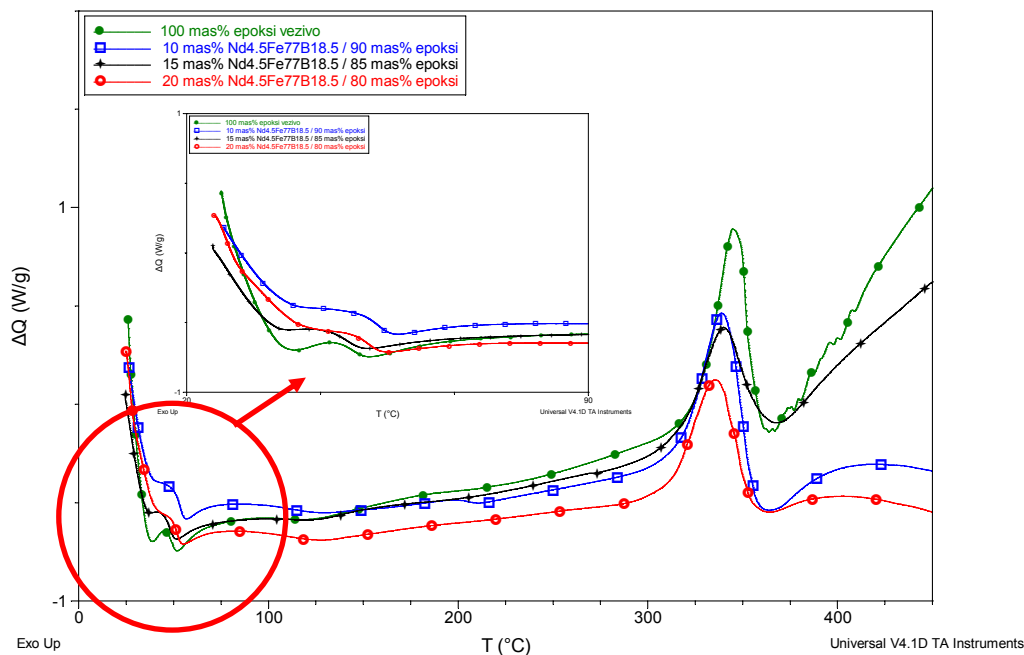
Slika 9.3.1 - DSC krive za termoočvršćavajući epoksi polimer EB100



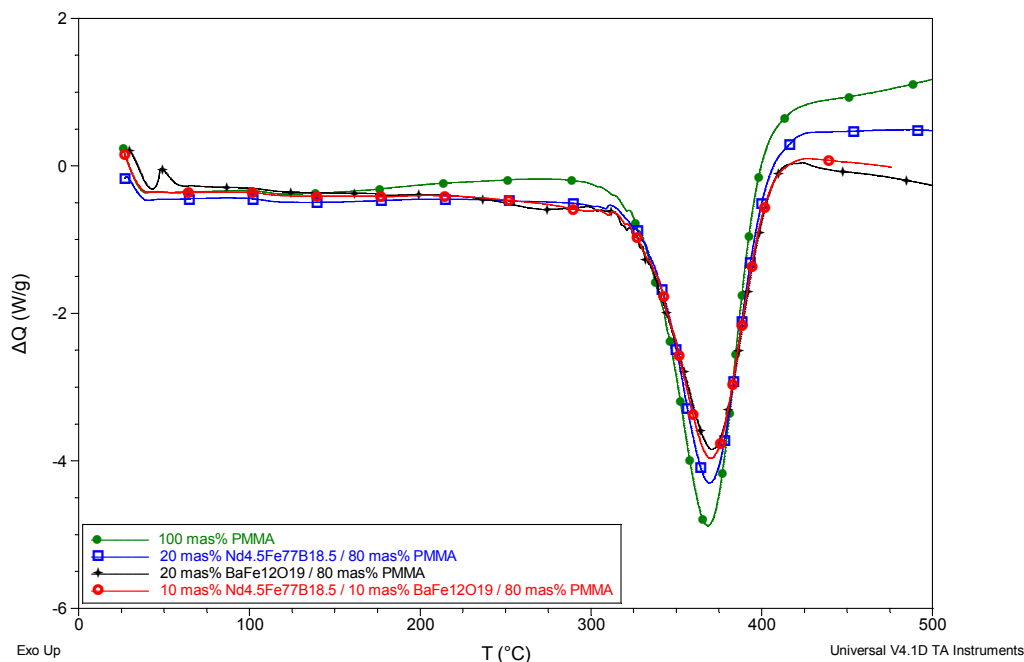
Slika 9.3.2 - DSC krive za termoplastični PMMA polimer



Slika 9.3.3 - DSC krive za uzorke EB100 (100 mas% epoksi veziva), EB85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas % epoksi), EB50 (50 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 50 mas % epoksi), EB25 (75 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 25 mas % epoksi) i EB15 (85 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 15 mas % epoksi)



Slika 9.3.4 – DSC krive za uzorke EB100 (100 mas% epoksi veziva), EB90 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 90 mas % epoksi), EB85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas % epoksi) i EB80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas % epoksi)



Slika 9.3.5 - DSC krive za uzorke PMMA100 (100 mas% PMMA veziva), PM80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas % PMMA), FPM80 (20 mas $BaFe_{12}O_{19}$ / 80 mas % PMMA) i HPM80 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 10 mas % $BaFe_{12}O_{19}$ / 80 mas % PMMA)

9.3.2 Rezultati Termogravimetrijske Analize (TGA)

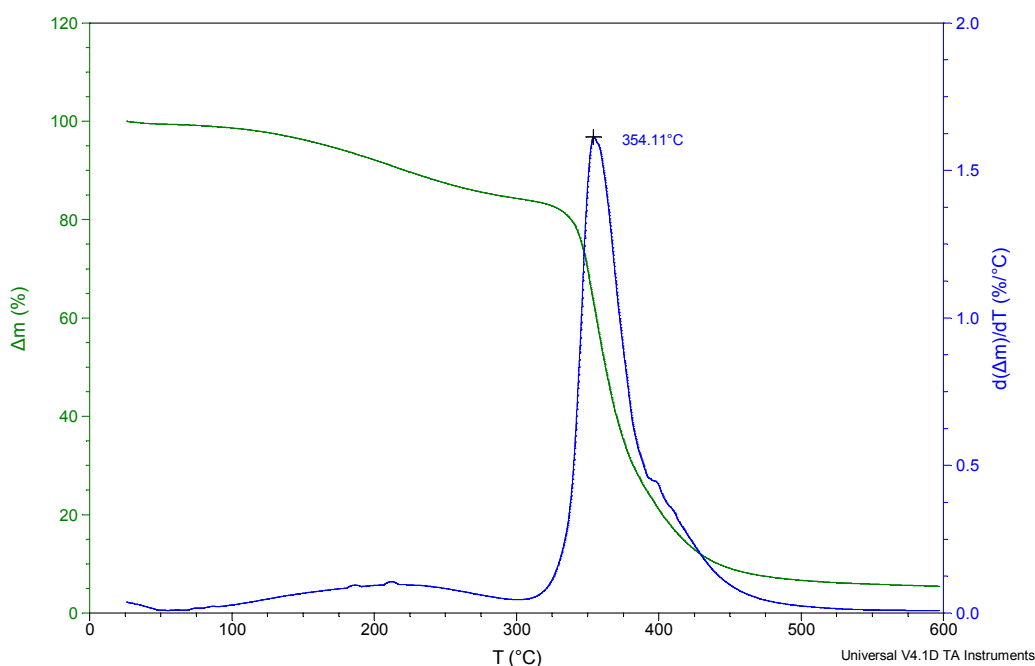
Ispitivanja promene mase u funkciji temperature, odnosno određivanje temperature degradacije istraživanih magnetnih kompozitnih materijala vršeno je metodom Termogravimetrijske Analize (TGA).

Merenja su vršena na SDT Q600, TA Instruments uređaju koji može simultano da vrši diferencijalnu skenirajuću kalorimetriju (DSC), diferencijalnu termijsku analizu (DTA) i termogravimetrijsku analizu (TGA) [203]. Uzorci su ispitivani u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 600 °C, pri brzini zagrevanja od 5 °C/min, u atmosferi azota.

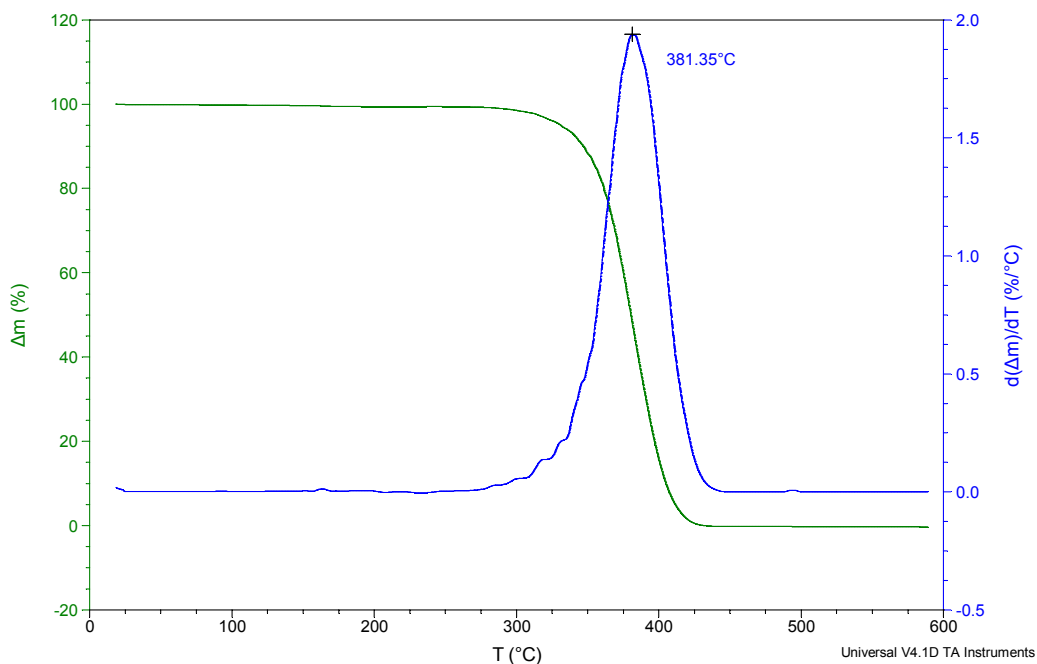
U cilju boljeg uvida u uticaj tipa polimerne matrice na temperaturu degradacije istraživanih magnetnih kompozita, na slikama 9.3.6 i 9.3.7 su prikazani TGA dijagrami za oba korišćena polimerna veziva.

Na slikama 9.3.8-9.3.10 prikazani su TGA dijagrami za uzorke istraživanih kompozitnih magnetnih materijala sa različitim udelom magnetnog praha u polimernoj matrici.

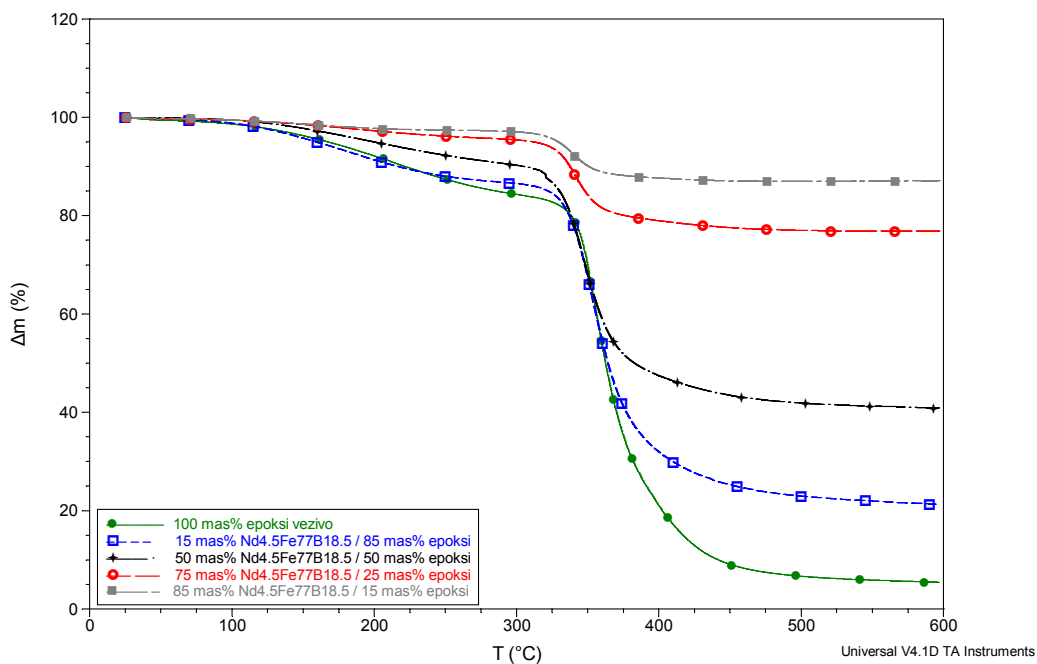
U tabeli 9.3.1 sumarno su prikazane vrednosti temperatura degradacije izračunate na osnovu TGA analize kao pikovi na krivama prvog izvoda promene mase po temperaturi. Takođe su prikazane i temperature degradacije kao karakteristični pikovi na DSC krivama, kao i promena entalpije.



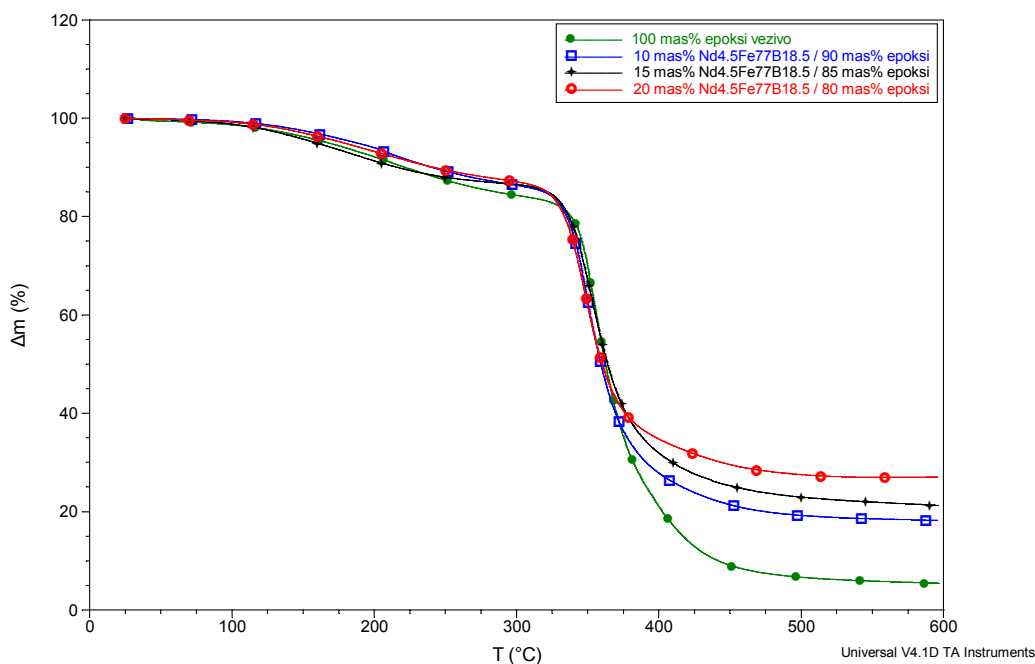
Slika 9.3.6 - TGA dijagram zavisnosti promene mase (%) od temperature i prvog izvoda promene mase (%) po temperaturi od temperature za termoočvršćavajući epoksi polimer



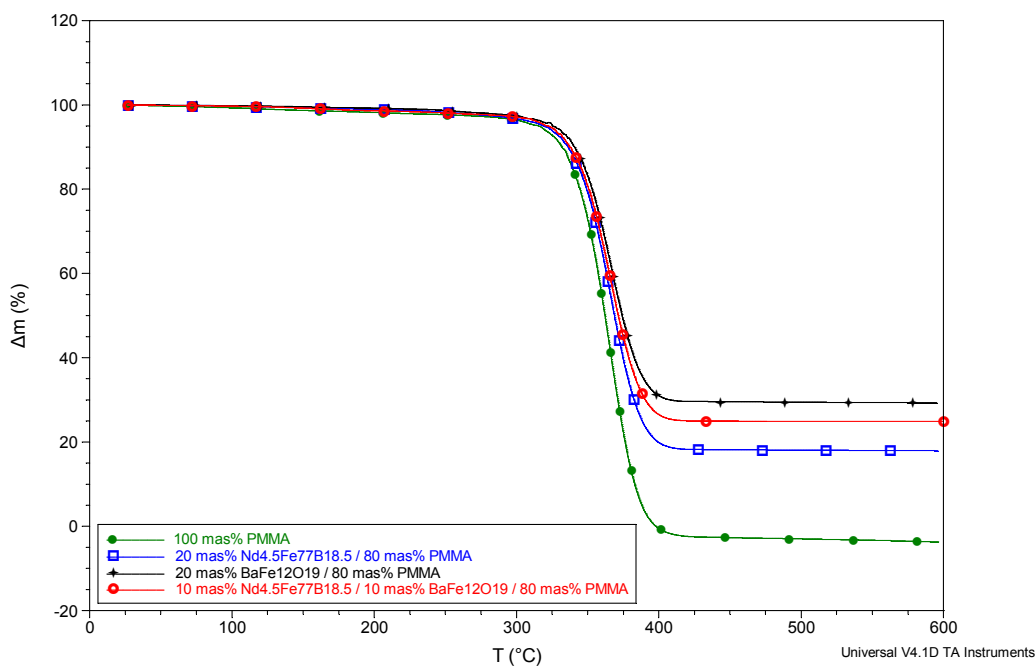
Slika 9.3.7 - TGA dijagram zavisnosti promene mase (%) od temperature i prvog izvoda promene mase (%) po temperaturi od temperature za termoplastični PMMA polimer



Slika 9.3.8 - TGA krive za uzorke EB100 (100 mas% epoksi veziva), EB85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas % epoksi), EB50 (50 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 50 mas % epoksi), EB25 (75 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 25 mas % epoksi) EB15 (85 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 15 mas % epoksi)



Slika 9.3.9 - TGA krive za uzorke EB100 (100 mas% epoksi veziva), EB90 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 90 mas % epoksi), EB85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas % epoksi) i EB80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas % epoksi)



Slika 9.3.10 - TGA krive za uzorke PMMA100 (100 mas% epoksi veziva), PM80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas % PMMA), FPM80 (20 mas $BaFe_{12}O_{19}$ / 80 mas % PMMA) i HPM80 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 10 mas $BaFe_{12}O_{19}$ / 80 mas % PMMA)

Na osnovu DSC i TGA analize utvrđene su temperature termičke degradacije čistog epoksi polimera i kompozita tipa Nd-Fe-B/epoksi i prikazane u tabeli 9.3.1. Takođe su prikazane i vrednosti promene entalpije pri termičkoj degradaciji. Temperature prelaza u staklasto stanje utvrđene, na osnovu DSC krivih i prikazane su u poglavlju 9.4 (tabela 9.4.1) zajedno sa rezultatima ispitivanja DMA metodom.

Tabela 9.3.1 - Sumarni prikaz vrednosti temperatura degradacije i promene entalpije za kompozite tipa $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ /epoksi

Uzorak	Nd-Fe-B, mas%	TGA	DSC	
		T _d , °C	T _d , °C	ΔH, J/g
EB100	Čist epoksi	354.7	344.6	367.8
EB90	10	350.1	340.9	314.3
EB85	15	353.5	339.3	182.2
EB80	20	349.3	335.7	179.1
EB50	50	347.2	334.8	160.7
EB25	75	341.2	331.5	75.6
EB15	85	340.5	330.7	20.1

9.4 Rezultati Dinamičko - Mehaničke Analize (DMA)

Rezultati dinamičko-mehaničkih ispitivanja, čija su teorijska razmatranja data u poglavlju 5, prikazani su kao funkcija viskoelastičnih svojstava od temperature. Prikazani su modul sačuvane energije (E'), modul gubitaka (E'') i odnos ova dva parametra, tangens gubitaka ($\tan \Delta$) u zavisnosti od temperature, za sintetizovane magnetne kompozitne materijale sa polimernom matricom. Na osnovu dobijenih DMA dijagrama definisan je tranzicioni region, odnosno temperature prelaza u staklasto stanje, što je u daljoj analizi korišćeno za praćenje i optimizaciju kvaliteta istraživanih magnetnih kompozita u zavisnosti od sadržaja magnetnog praha u polimernoj matrici.

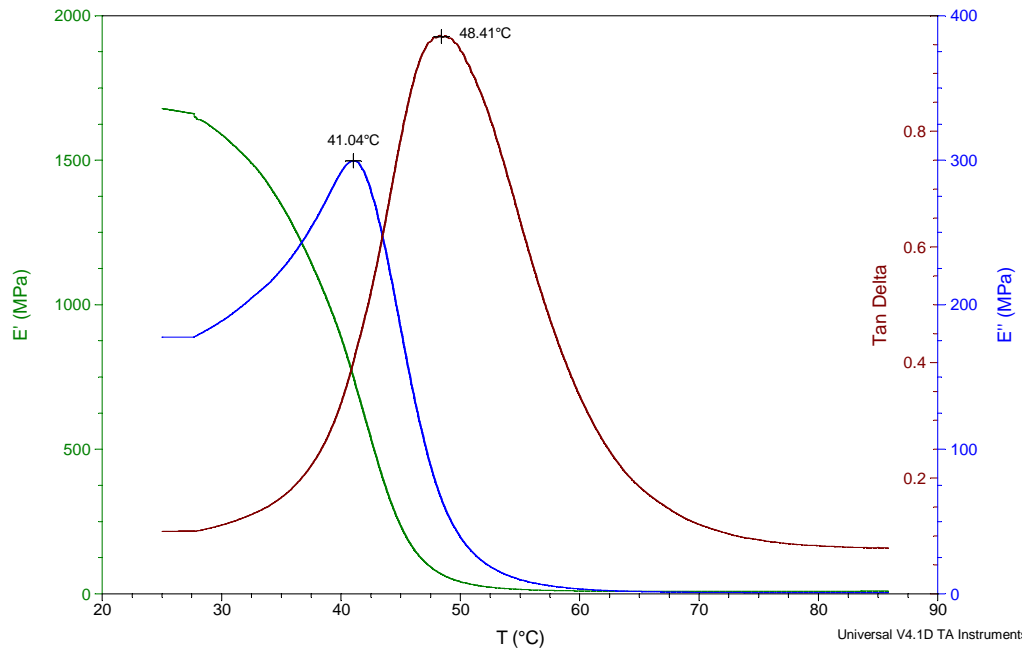
Dinamičko-mehanička ispitivanja uzoraka vršena su na DMA Q800, TA Instruments uređaju [163], u temperaturnom intervalu od sobne do 90°C za magnetne kompozitne materijale sa epoksi matricom, odnosno do 160°C sa PMMA matricom, pri brzini zagrevanja od 3°C/min. Uzorci su prizmatične ploče dimenzija 36 x 12 x 3 mm, koje su merene digitalnim nonijusom sa dve decimale, pa je uzeta srednja vrednost dužine, širine i debljine, nakon serije od po pet merenja na različitim mestima. Eksperimenti na DMA su vršeni na nosaču za "3 - point bending" analizu, odnosno tehnikom koja vrši ispitivanje uzorka po principu otpornosti na savijanje u tri tačke. Merenja su vršena pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz pri amplitudi od 10 % (u odnosu na debljinu uzorka). Predopterećenje je imalo konstantnu vrednost od 0,001 N. Uzeto je da primenjena statička sila bude 25 % veća od dinamičke sile. Karakteristična veličina koja održava veće statičko opterećenje, u definisanom odnosu, od dinamičkog opterećenja koje je neophodno za postizanje odabrane amplitude (napona) naziva se "Force track", pa je njena vrednost 125 %.

Uzorci su smešteni na gornjem delu nosača tako da može doći do ugibanja uzorka tokom zagrevanja, dok je rastojanje među osloncima na nosaču uzorka 20 mm. Primenjena sonda rektangularnog oblika dejstvovala je odozgo po sredini uzorka. Model rada kojim su vršena merenja bio je odabran tako da se održava konstantan ugib (defleksija) uzorka tokom ispitivanja, što je važno zbog regiona prelaza u staklasto stanje. Kako se uzorak zagreva kroz širok opseg temperatura i prolazi kroz razne regione transformacije, krutost uzorka drastično varira (što je svojstveno za amorfne i semikristalne termoplastične polimere). Kada je uzorak u stanju najveće krutosti (na početku merenja pri sobnoj temperaturi), statičko opterećenje mora biti dovoljno veliko da bi se postigla željena dinamička amplituda na uzorku. Ako se veliko opterećenje održava tokom ispitivanja, kako uzorak omekšava, može doći do značajnog deformisanja (puzanja). Dok uzorak omekšava, sila koja je potrebna za dinamičku amplitudu opada, pa zbog toga i statička sila opada. "Force track" ima ulogu da redukuje statičku silu kako uzorak omekšava i da minimalizuje rizik od puzajućih deformacija tokom ispitivanja.

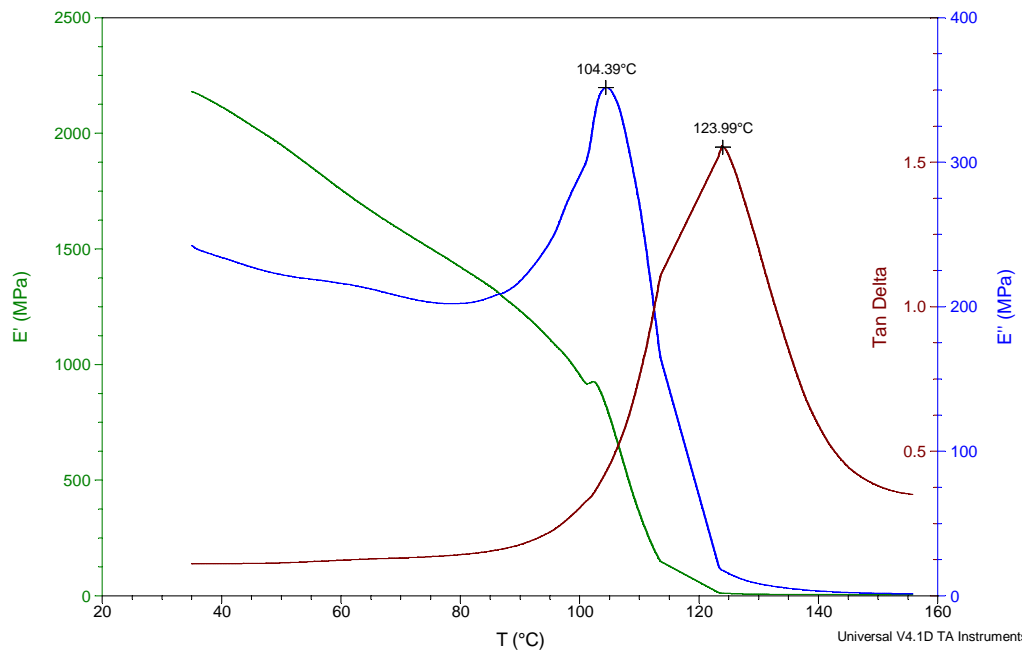
Na slikama 9.4.1 i 9.4.2 u cilju boljeg uvida i razmatranja uticaja tipa polimerne matrice na dinamičko-mehanička svojstva istraživanih magnetnih kompozita analizirani su i prikazani DMA dijagrami za oba korišćena polimerna veziva.

Na slikama 9.4.3 - 9.4.20 prikazane su DMA krive zavisnosti modula sačuvane energije, modula gubitaka i tangensa gubitaka od temperature, za sintetizovane kompozitne materijale sa različitim tipom i udelom magnetnih prahova, odnosno polimernih veziva.

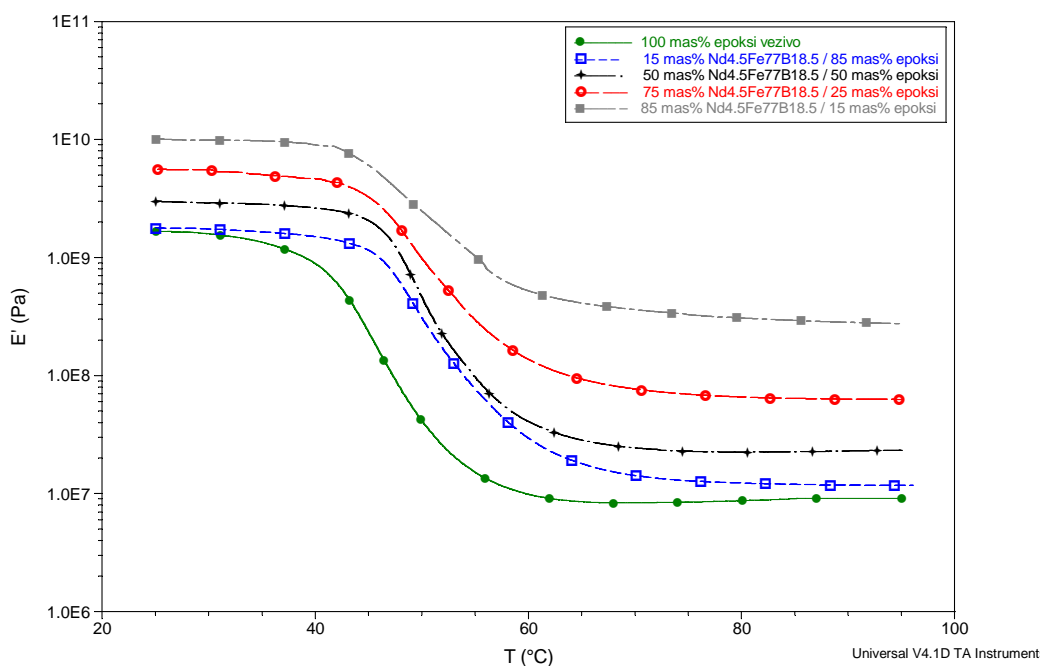
U tabeli 9.4.1 date su vrednosti temperatura prelaza u staklasto stanje za kompozite tipa Nd-Fe-B/epoksi izračunate sa karakterističnih DMA i DSC krivih.



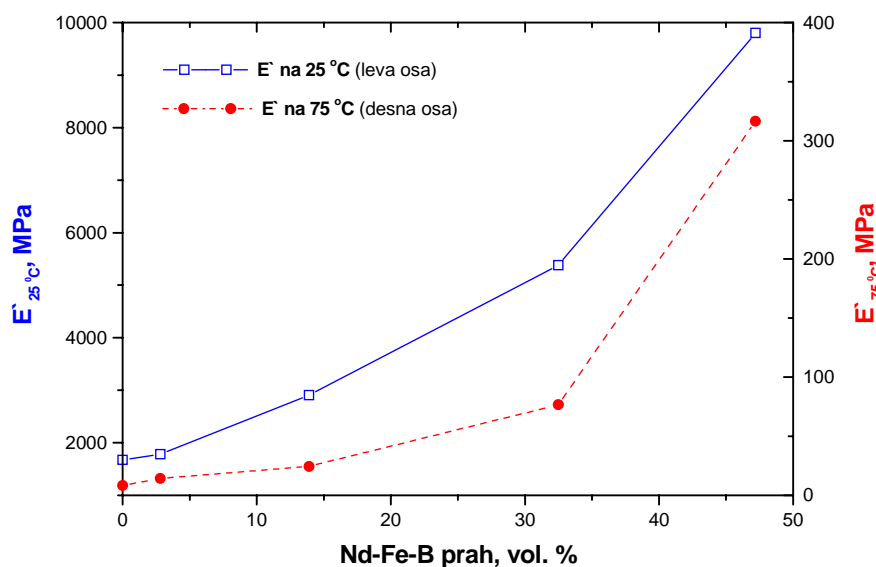
Slika 9.4.1 - Dijagram zavisnosti modula sačuvane energije, modula gubitaka i tangensa gubitaka od temperature za čist termoočvršćavajući epoksi polimer



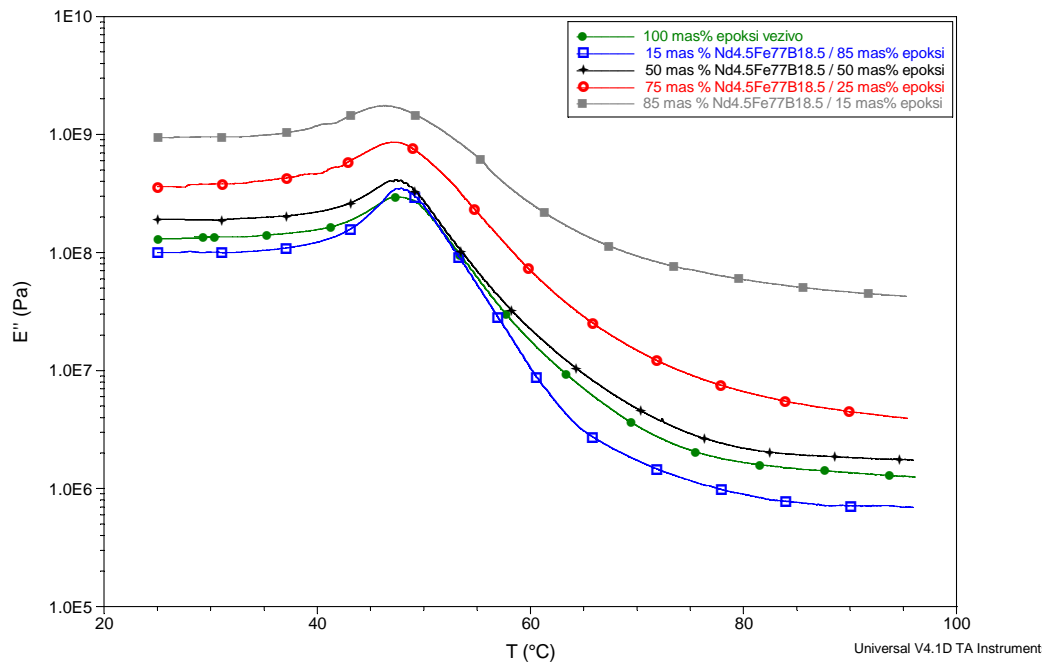
Slika 9.4.2 - Dijagram zavisnosti modula sačuvane energije, modula gubitaka i tangensa gubitaka od temperature za čist termoplastični PMMA polimer



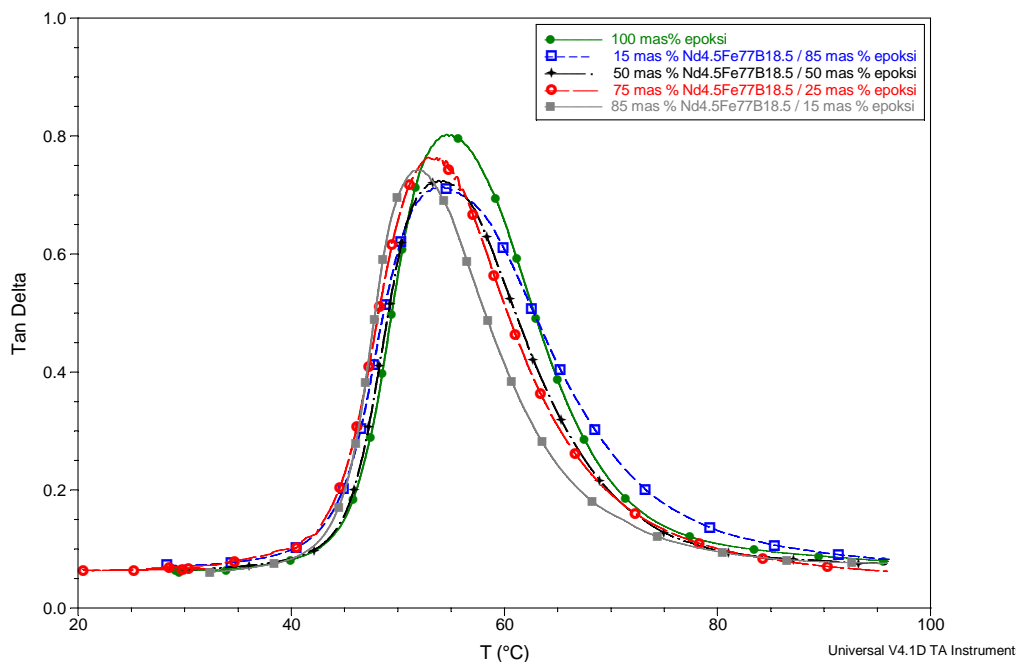
Slika 9.4.3a - Dijagram zavisnosti modula sačuvane energije od temperature za uzorke: EB100 (100 mas% epoksi veziva), EB85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas % epoksi), EB50 (50 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 50 mas % epoksi), EB25 (75 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 25 mas % epoksi) i EB15 (85 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 15 mas % epoksi)



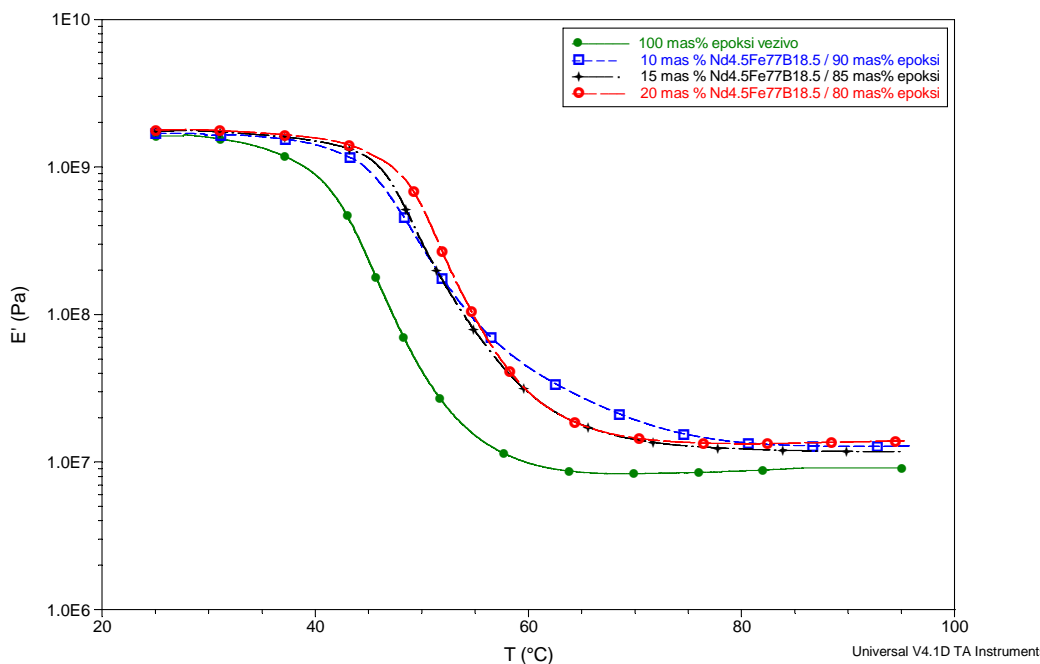
Slika 9.4.3b - Promena modula sačuvane energije na 25°C i 75°C za čist epoksi i za $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / epoksi kompozite u funkciji udela magnetnog Nd-Fe-B punioca



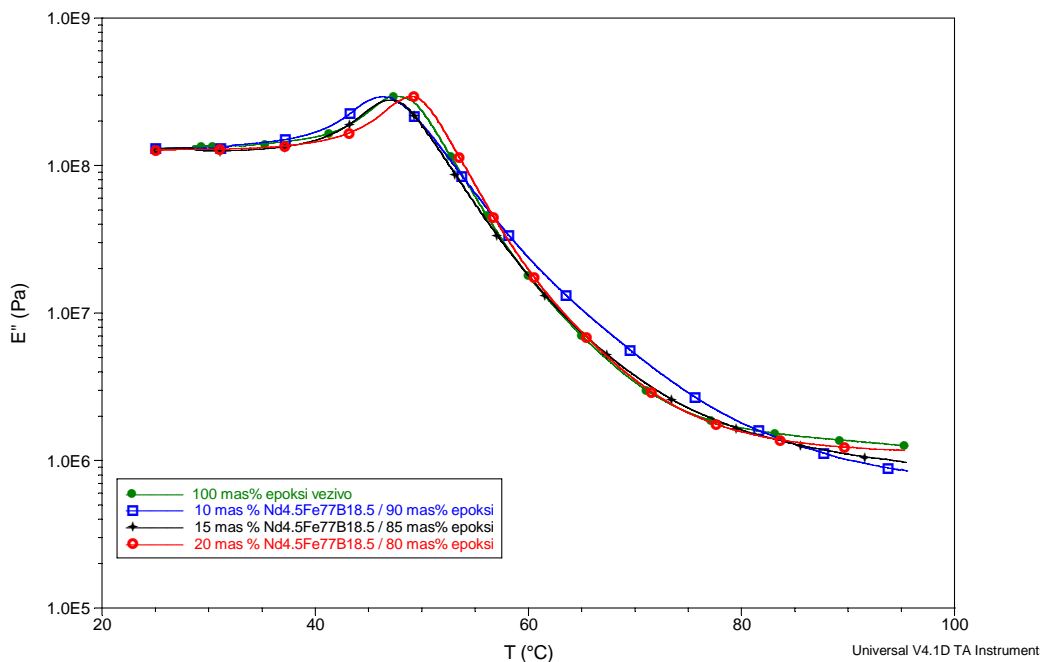
Slika - 9.4.4 Dijagram zavisnosti modula gubitaka od temperature za uzorke: EB100 (100 mas% epoksi veziva), EB85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas % epoksi), EB50 (50 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 50 mas % epoksi), EB25 (75 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 25 mas % epoksi) i EB15 (85 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 15 mas % epoksi)



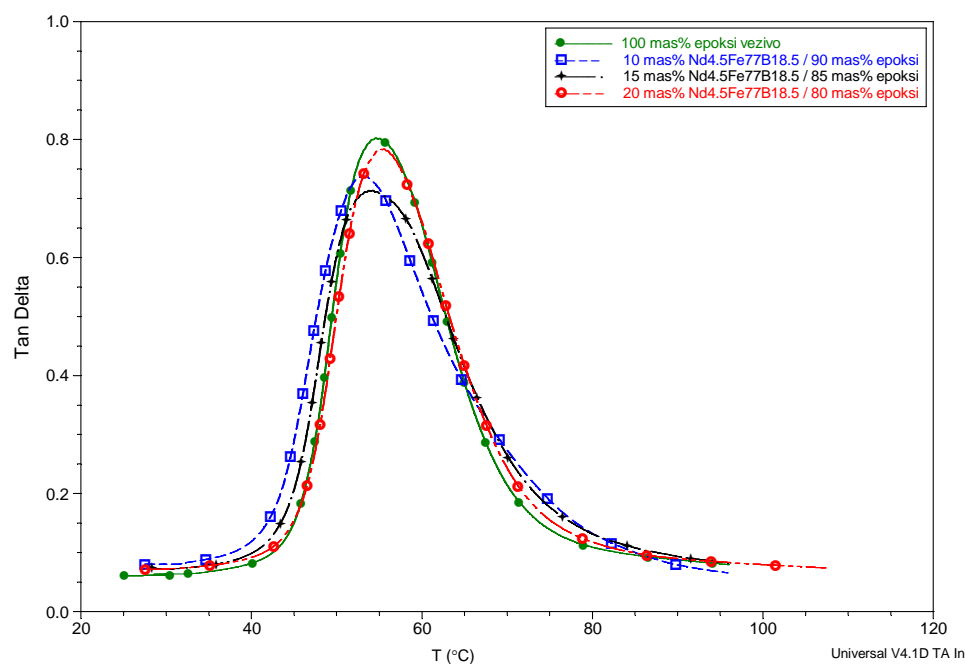
Slika 9.4.5 - Dijagram zavisnosti tangensa gubitaka od temperature za uzorke: EB100 (100 mas% epoksi veziva), EB85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas % epoksi), EB50 (50 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 50 mas % epoksi), EB25 (75 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 25 mas % epoksi) i EB15 (85 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 15 mas % epoksi)



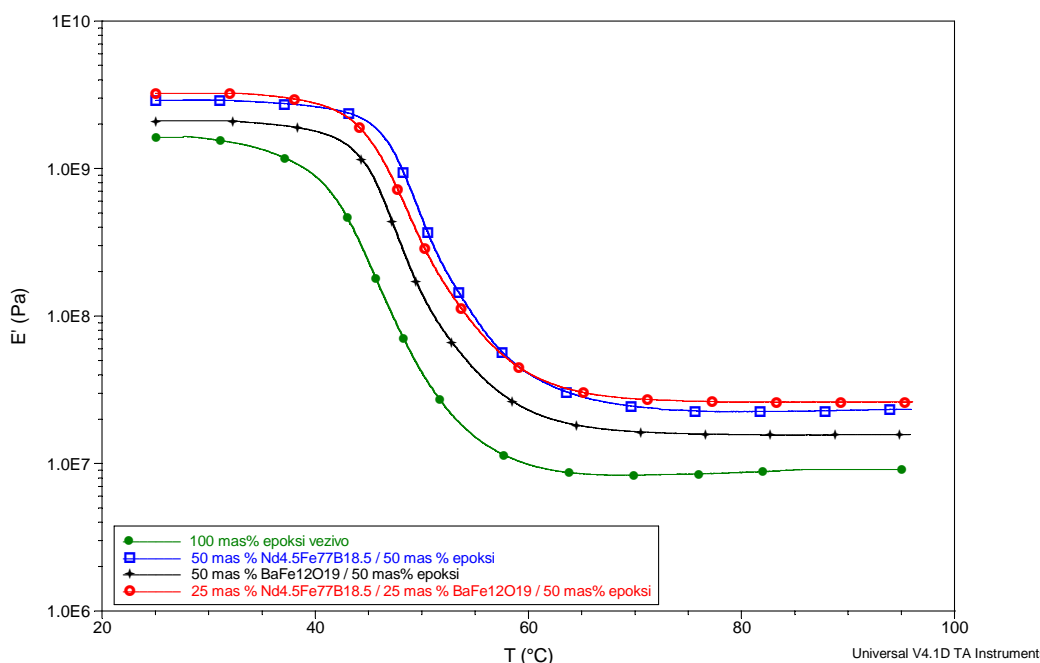
Slika 9.4.6 - Dijagram zavisnosti modula sačuvane energije od temperature za uzorke: EB100 (100 mas% epoksi), EB90 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 90 mas% epoksi), EB85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas% epoksi) i EB80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas% epoksi)



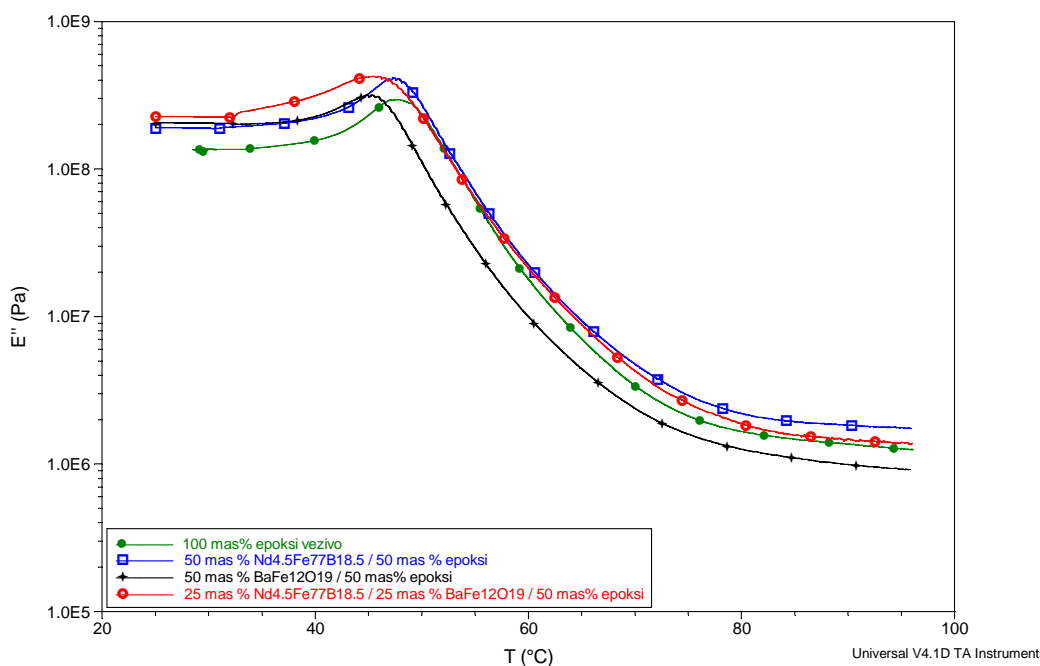
Slika 9.4.7 - Dijagram zavisnosti modula gubitaka od temperature za uzorke: EB100 (100 mas% epoksi), EB90 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 90 mas% epoksi), EB85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas% epoksi) i EB80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas% epoksi)



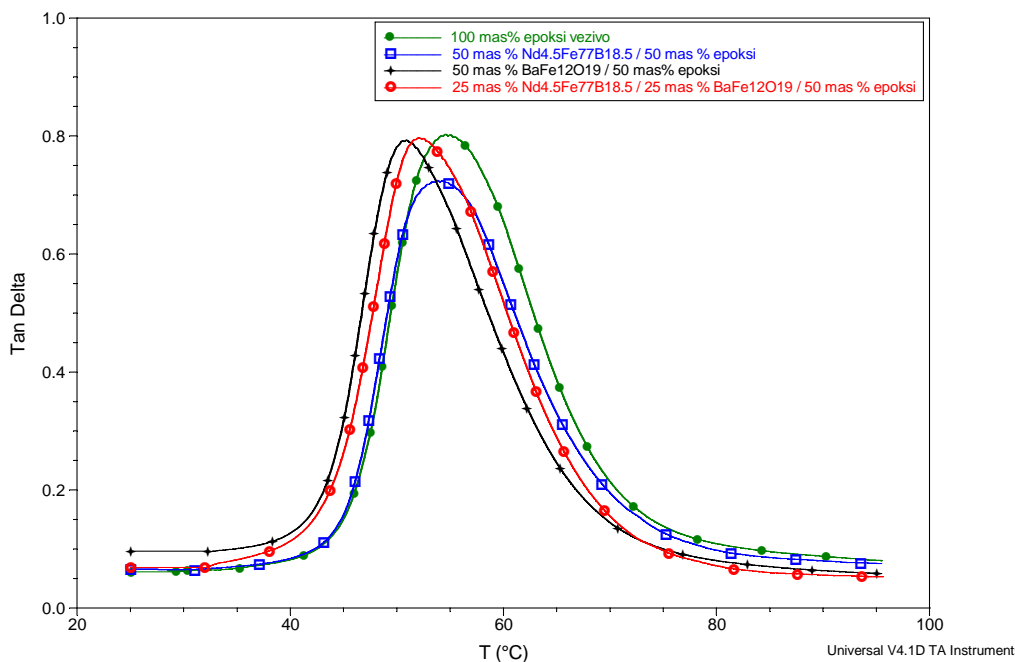
Slika 9.4.8 - Dijagram zavisnosti tangensa gubitaka od temperature za uzorke: EB100 (100 mas% epoksi), EB90 (10 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 90 mas% epoksi), EB85 (15 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 85 mas% epoksi) i EB80 (20 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 80 mas% epoksi)



Slika 9.4.9 - Dijagram zavisnosti modula sačuvane energije od temperature za uzorke: EB100 (100 mas% epoksi), EB50 (50 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 50 mas% epoksi), EF50 (50 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 50 mas% epoksi) i EB50E (25 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 25 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 50 mas% epoksi)



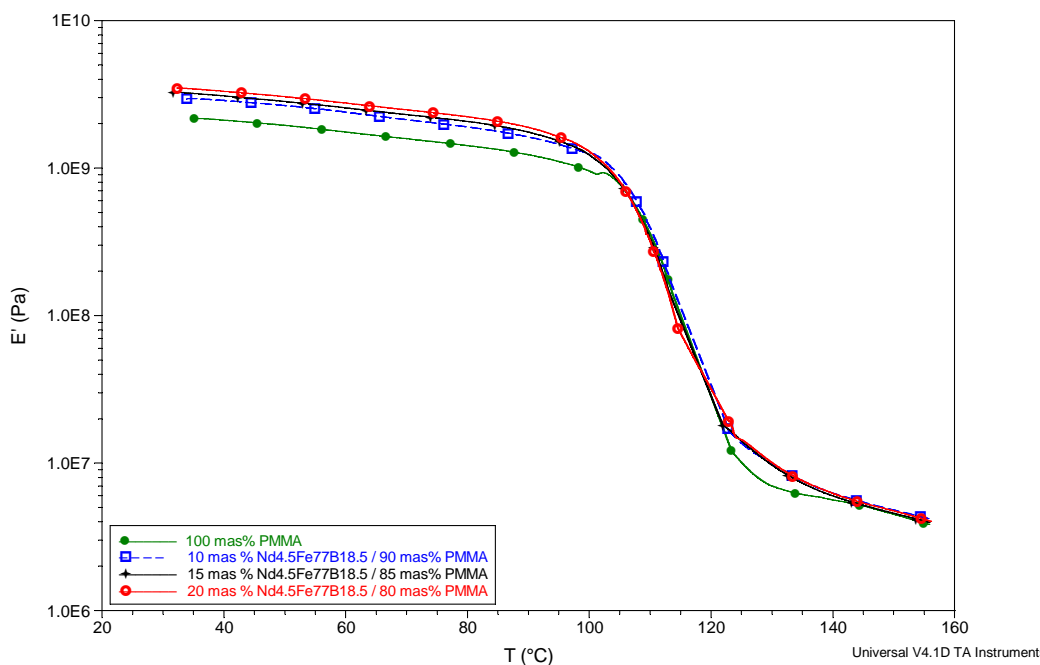
Slika 9.4.10 - Dijagram zavisnosti modula gubitaka od temperature za uzorke: EB100 (100 mas% epoksi), EB50 (50 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 50 mas% epoksi), EF50 (50 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 50 mas% epoksi) i EB50E (25 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 25 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 50 mas% epoksi)



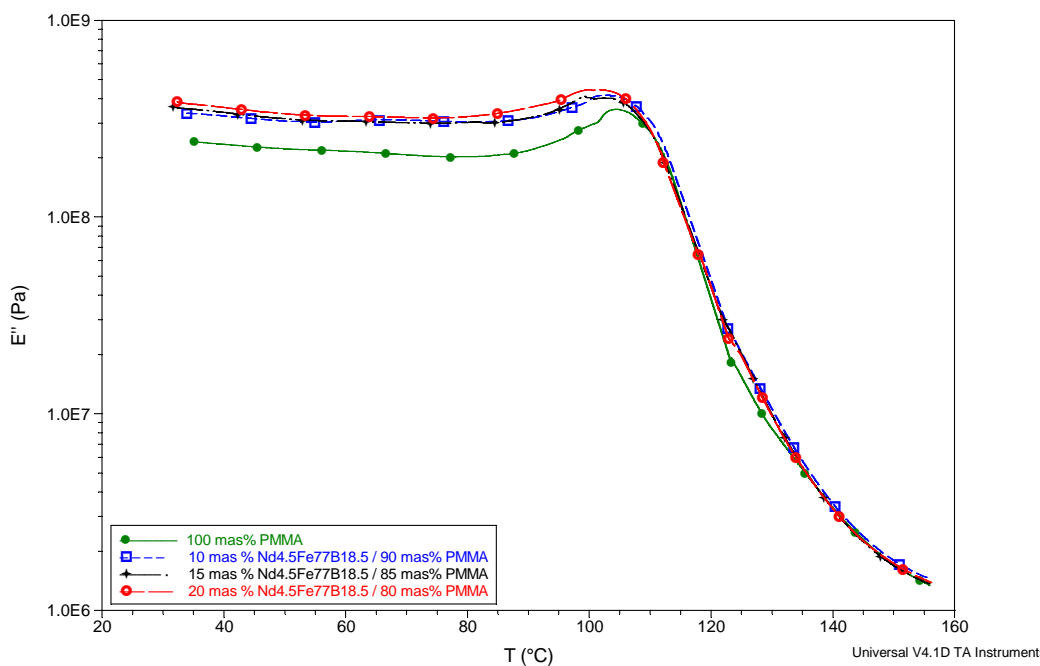
Slika 9.4.11 - Dijagram zavisnosti tangensa gubitaka od temperature za uzorke: EB100 (100 mas% epoksi), EB50 (50 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 50 mas% epoksi), EF50 (50 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 50 mas% epoksi) i EB50E (25 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 25 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 50 mas% epoksi)

Tabela 9.4.1 - Sumarni prikaz vrednosti temperatura prelaza u staklasto stanje za kompozite tipa $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ /epoksi izračunate sa karakterističnih DMA i DSC krivih

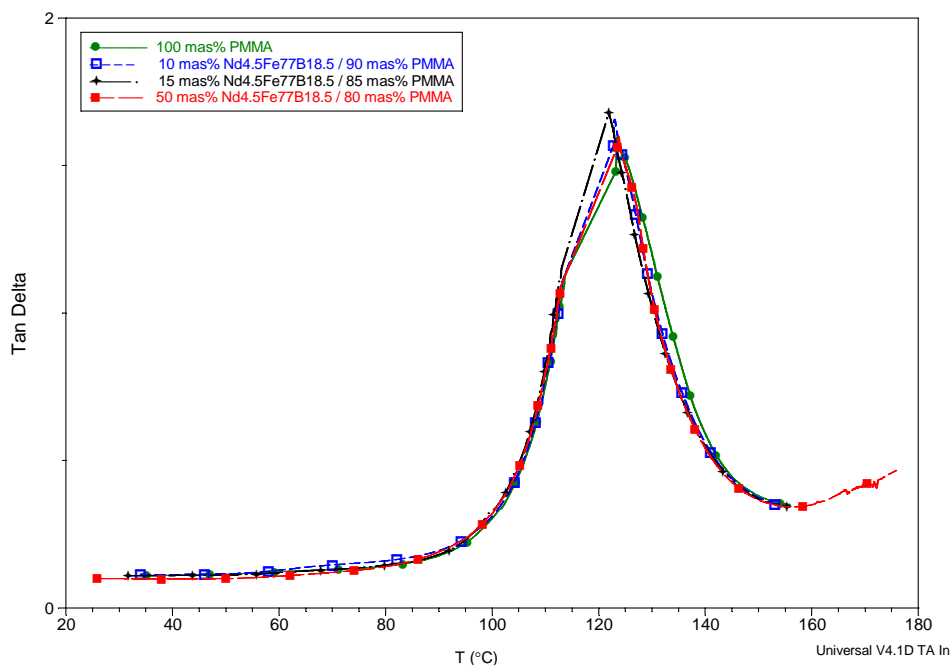
Uzorak	Nd-Fe-B, mas%	Temperatura prelaza u staklasto stanje (T_g), [°C]							
		DMA (TanD)	DMA (E'')	DMA (E')			DSC		
				Početak	Završetak	Srednja tačka	Početak	Završetak	Srednja tačka
EB100	Čist epoksi	54.7	47.5	39.4	48.0	43.7	46.8	50.6	48.3
EB90	10	53.1	46.4	41.9	50.7	46.2	50.2	54.8	52.5
EB85	15	54.1	47.0	43.4	50.8	47.1	45.0	49.7	47.2
EB80	20	55.3	49.2	43.9	50.8	49.3	49.1	53.2	51.0
EB50	50	53.9	47.5	44.0	50.5	47.5	44.4	49.3	47.0
EB25	75	53.1	47.1	42.8	51.2	46.8	46.9	49.8	48.4
EB15	85	53.9	46.3	41.64	51.2	45.8	48.4	50.5	49.5



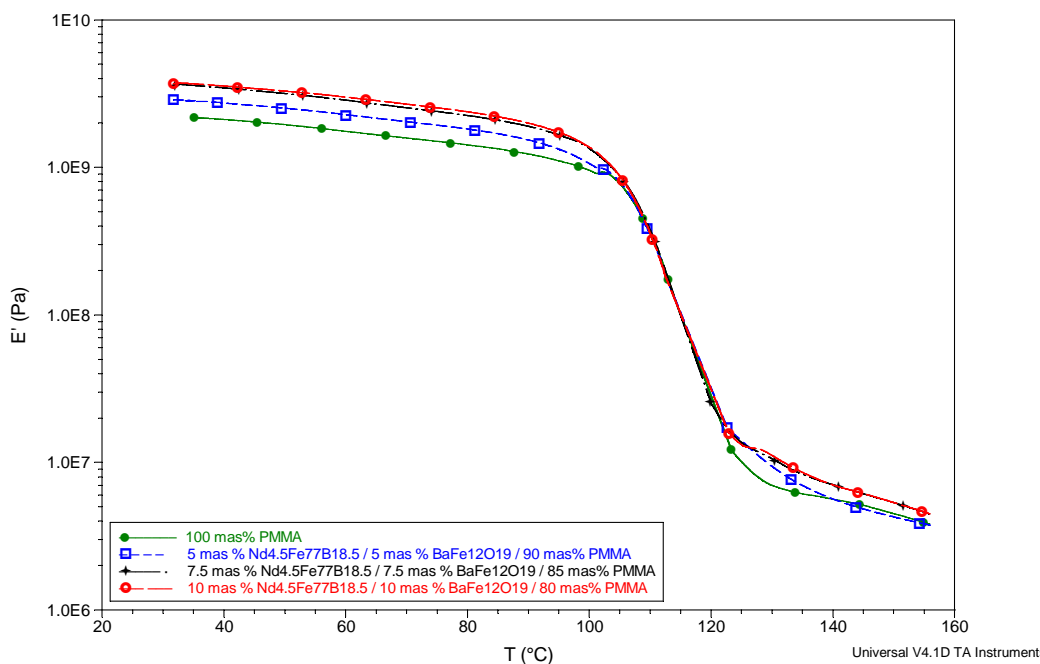
Slika 9.4.12 - Dijagram zavisnosti modula sačuvane energije od temperature za uzorke PMMA100 (100 mas% PMMA), PM90 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 90 mas% PMMA), PM85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas% PMMA) i PM80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas% PMMA)



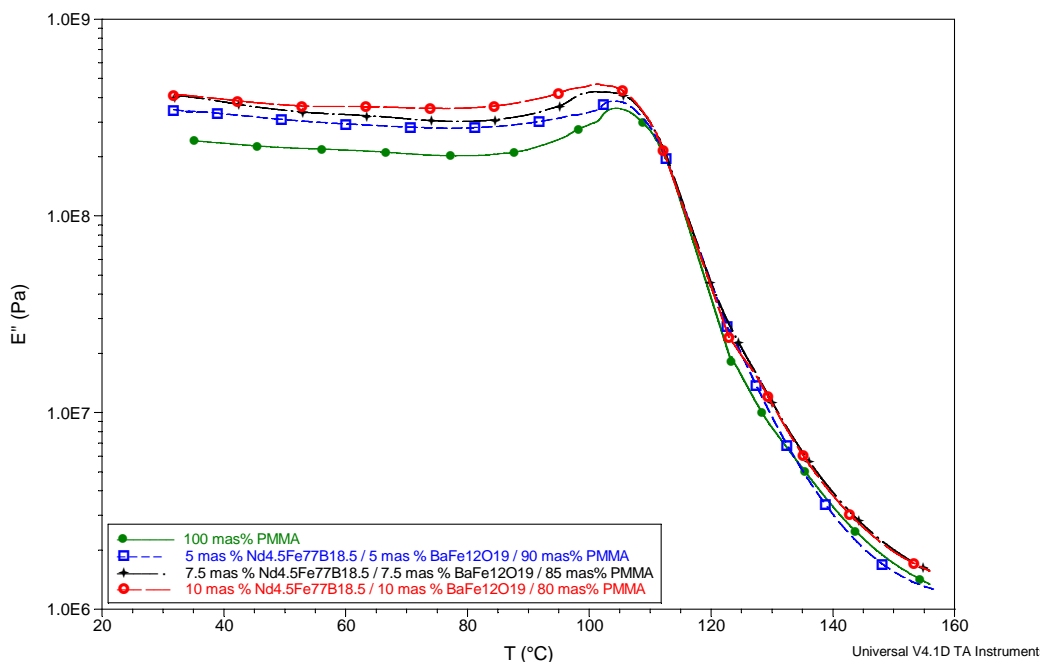
Slika 9.4.13 - Dijagram zavisnosti modula gubitaka od temperature za uzorke PMMA100 (100 mas% PMMA), PM90 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 90 mas% PMMA), PM85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas% PMMA) i PM80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas% PMMA)



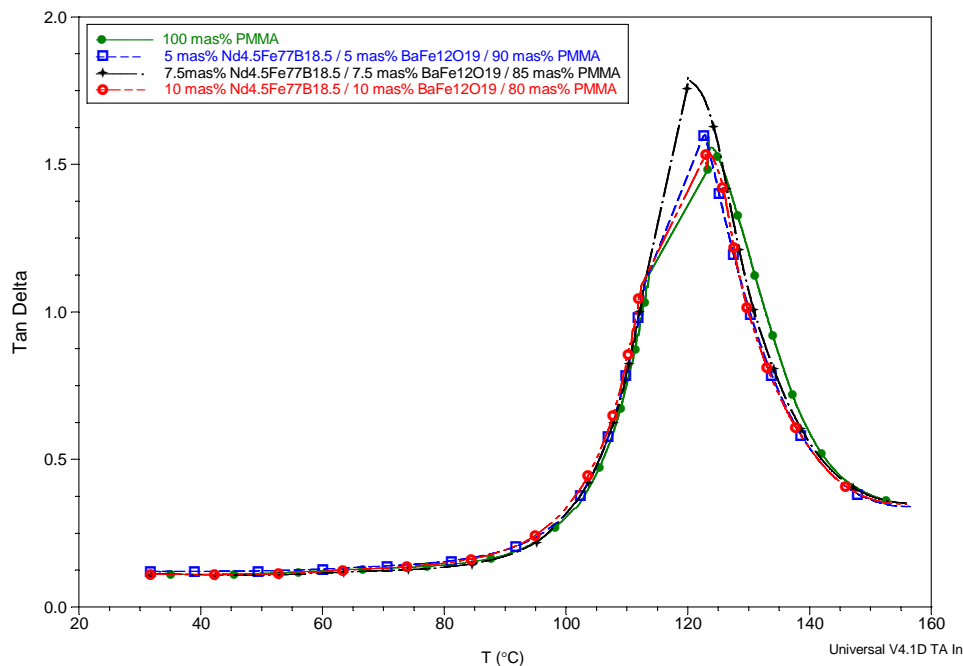
Slika 9.4.14 - Dijagram zavisnosti tangensa gubitaka od temperature za uzorke: PMMA100 (100 mas% PMMA), PM90 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 90 mas% PMMA), PM85 (15 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 85 mas% PMMA) i PM80 (20 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 80 mas% PMMA)



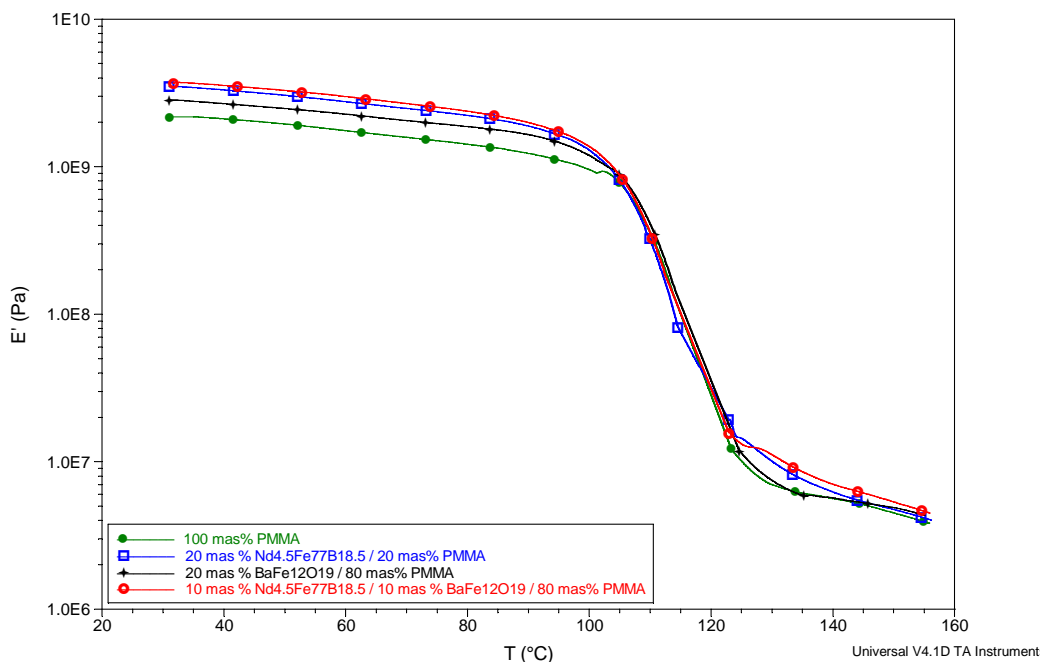
Slika 9.4.15 - Dijagram zavisnosti modula sačuvane energije od temperature za uzorke: PMMA100 (100 mas% PMMA), HPM90 (5 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 5 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 90 mas% PMMA), HPM85 (7.5 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 7.5 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 85 mas% PMMA) i HPM80 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 10 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 80 mas% PMMA)



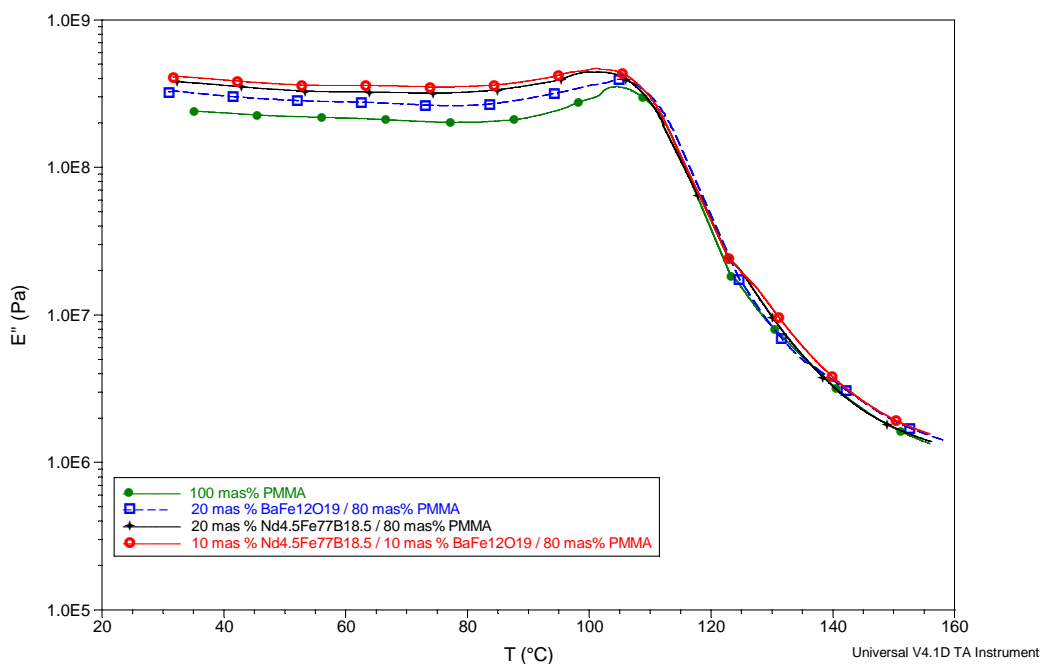
Slika 9.4.16 - Dijagram zavisnosti modula gubitaka od temperature za uzorke: PMMA100 (100 mas% PMMA), HPM90 (5 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 5 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 90 mas% PMMA), HPM85 (7.5 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 7.5 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 85 mas% PMMA) i HPM80 (10 mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / 10 mas% $BaFe_{12}O_{19}$ / 80 mas% PMMA)



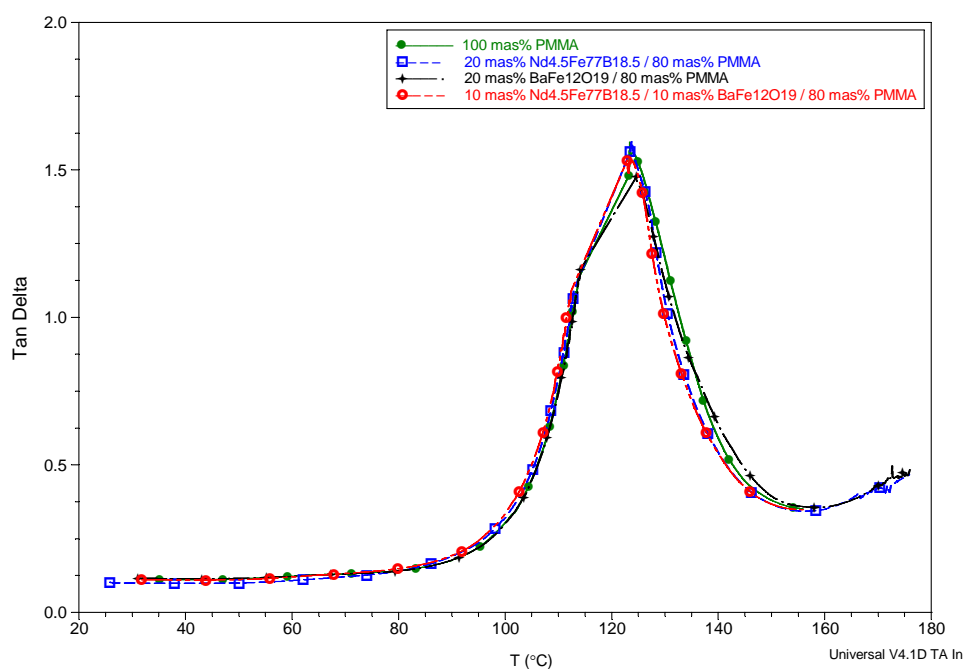
Slika 9.4.17 Dijagram zavisnosti tangensa gubitaka od temperature za uzorke: PMMA100 (100 mas% PMMA), HPM90 (5 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 5 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 90 mas% PMMA), HPM85 (7.5 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 7.5 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 85 mas% PMMA) i HPM80 (10 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 10 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 80 mas% PMMA)



Slika 9.4.18 - Dijagram zavisnosti modula sačuvane energije od temperature za uzorke: PMMA100 (100 mas% PMMA), PM80 (20 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 80 mas% PMMA), FPM80 (20 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 80 mas% PMMA) i HPM80 (10 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 10 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 80 mas% PMMA)



Slika 9.4.19 - Dijagram zavisnosti modula gubitaka od temperature za uzorke: PMMA100 (100 mas% PMMA), PM80 (20 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 80 mas% PMMA), FPM80 (20 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 80 mas% PMMA) i HPM80 (10 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 10 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 80 mas% PMMA)

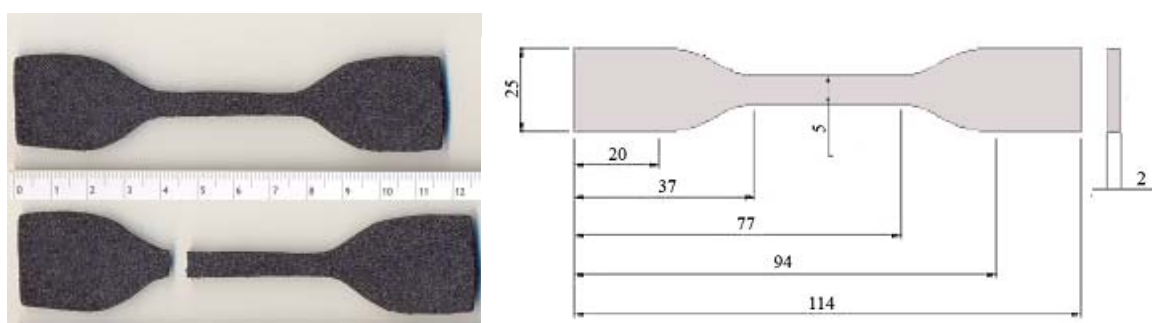


Slika 9.4.20 - Dijagram zavisnosti tangensa gubitaka od temperature za uzorke: PMMA100 (100 mas% PMMA), PM80 (20 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 80 mas% PMMA), FPM80 (20 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 80 mas% PMMA) i HPM80 (10 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 10 mas% BaFe₁₂O₁₉ / 80 mas% PMMA)

9.5 Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

9.5.1 Rezultati ispitivanja na zatezanje

Ispitivanja na zatezanje magnetnih kompozitnih materijala Nd-Fe-B/epoksi vezivo, izvedena su prema standardu ASTM D 3039-00 [204] na epruvetama čija je geometrija data na slici 9.5.1. Kao magnetni punilac korišćen je Nd-Fe-B prah sa redukovanim sadržajem neodijuma, hemijske formule $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$. Ispitivanja na zatezanje pod istim uslovima izvršena su i na hibridnim kompozitima tipa $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /epoksi vezivo.



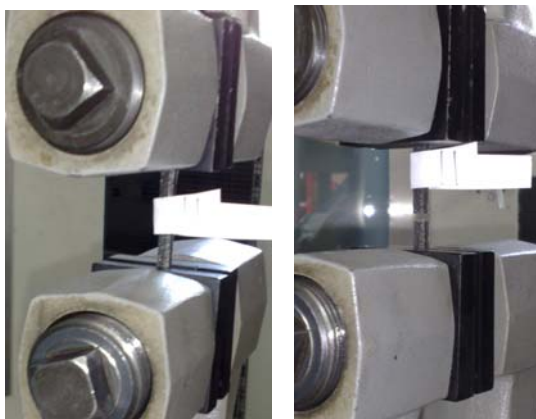
Slika 9.5.1 - Epruveta za ispitivanje na zatezanje prema standardu ASTM D 3039-00

Ispitivanje na zatezanje je izvedeno na elektro-mehaničkoj kidalici tipa SCHENCK TREBEL RM 100 (slika 9.5.2), uz korišćenje hidrauličkih čeljusti. Na slici 9.5.3 prikazana je ispitivana epruveta magnetnog kompozitnog materijala pričvršćena u uređaju za ispitivanja na zatezanje, pre i posle kidanja. Pre ispitivanja su merene dimenzije epruveta, a zatim su na njih lepljene merne trake. U toku postupka ispitivanja kontinualno su registrovane deformacije ϵ mernim trakama u funkciji uvedenog opterećenja.



Slika 9.5.2- Elektromehanička kidalica tipa SCHENCK TREBEL RM 100

Za merenja zatezne čvrstoće korišćene su merne trake HOTTINGER 6/120 LY 11, koje su lepljene u uzdužnom pravcu. Za prikupljanje i obradu podataka sa mernih traka kao i rezultata merenja korišćeni su: višekanalni merni uređaj UPM 60, softver za akviziciju podataka i digitalni ploter HP 7475 A.



Slika 9.5.3 – Epruveta hibridnog kompozitnog materijala Nd-Fe-B epoksi pre i posle kidanja prilikom ispitivanja na zatezanje

Za programiranje uređaja UPM 60, prikupljanje podataka sa mernih traka i njihovu obradu korišćeni su programi UPM-LOT. Uvedeno opterećenje je registrovano pomoću merne ćelije kapaciteta 100 kN. Jedinično izduženje je mereno pomoću dvostrukog ekstenzomera HOTTINGER DD1. U pitanju su dva ekstenzomera vezana paralelno, koja mere jedinično izduženje sa obe strane epruvete, a paralelna veza ekstenzomera omogućava usrednjavanje izmerenih vrednosti. Opseg merenja ovih ekstenzomera je ± 2.50 mm; rade na principu mernih traka, a klase tačnosti su 0.05.

Zatezna čvrstoća σ_m istraživanih magnetnih kompozitnih materijala je izračunata prema jednačini [204]:

$$\sigma_m = \frac{F_{\max}}{b \cdot d} \quad (9.1)$$

gde je:

- σ_m - Čvrstoća pri zatezanju, MPa;
- F_{\max} - maksimalna sila kidanja, N;
- b - širina epruvete, mm;
- d - debljina epruvete, mm.

Modul elastičnosti E istraživanih magnetnih kompozitnih materijala je određivan pomoću izraza [204]:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta F}{\Delta\varepsilon} \cdot \frac{1}{b \cdot d} \quad (9.2)$$

pri čemu je odnos $\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ određivan metodom linearne regresije iz pravolinijskih delova krivih napon-deformacija, odnosno u regionu koji se povrgava Hukovom zakonu.

Na osnovu podataka dobijenih sa mernih traka i krivih: sila - izduženje registrovanih na pisaču, konstruisani su dijagrami napon - deformacija. U Prilogu 2, na slikama P1a i P1b, prikazani su karakteristični dijagrami napon-deformacija dobijeni sa uređaja za ispitivane kompozitne materijale. U tabeli 9.5.1a prikazane su sumarne vrednosti maksimalne sile kidanja, zatezne čvrstoće, modula elastičnosti i deformacije epruveta koje su dobijene, odnosno preračunate sa dijagrama dobijenih sa uređaja za kompozitne materijale tipa Nd-Fe-B/epoksi. U tabeli 9.5.1.b prikazane su odgovarajuće vrednosti za hibridne magnetne kompozite tipa Nd-Fe-B/barijum ferit/epoksi.

Zatezna čvrstoća je izračunata kao maksimalna sila po jedinici površine uzorka, odnosno to je napon pri kojem dolazi do kidanja ispitivane epruvete, a rezultati su prikazani u tabeli 9.5.1 a i b.

Promena napona (pri maksimalnoj sili zatezanja) sa naznačenim udelom Nd-Fe-B magnetnog praha u ispitivanim kompozitnim materijalima tipa Nd-Fe-B/epoksi prikazana je na slici 9.5.4.

Tabela 9.5.1a - Rezultati ispitivanja zatezne čvrstoće magnetnih kompozitnih materijala tipa $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ /epoksi

Oznaka	Sastav kompozita [mas %]	b [mm]	d [mm]	A [mm ²]	F_{max} [N]	σ_m [MPa]	ε [%]	Δl [mm]	E [GPa]
EB100	100 % epoksi	6.0	3.6	21.6	109	50.5	6.7	2.68	1.8
EB90	10 % $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ 90 % epoksi	5.3	3.3	17.5	88	50.3	4.2	1.68	1.9
EB85	15 % $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ 85 % epoksi	4.3	3.3	14.2	70	49.3	3.8	1.52	1.8
EB80	20 % $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ 80 % epoksi	5.0	3.3	16.5	74	44.8	3.8	1.52	1.8
EB75	25 % $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ 75 % epoksi	4.4	3.5	15.4	58	37.7	3.2	1.28	2.2
EB50	50 % $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ 50 % epoksi	7.8	3.2	25.0	87	34.9	2.7	1.08	2.4
EB25	75 % $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ 25 % epoksi	4.7	3.8	17.9	62	34.7	2.3	0.92	4.8
EB15	85 % $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ 15 % epoksi	4.6	3.6	16.6	57	34.4	2.0	0.80	6.1
EB5	95 % $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ 5 % epoksi	5.0	3.2	16.0	59	36.9	1.0	0.40	7.1

Gde su:

b – širina epruvete;

d – debljina epruvete;

A – površina epruvete;

F_{max} – maksimalna sila;

σ_m – zatezna čvrstoća

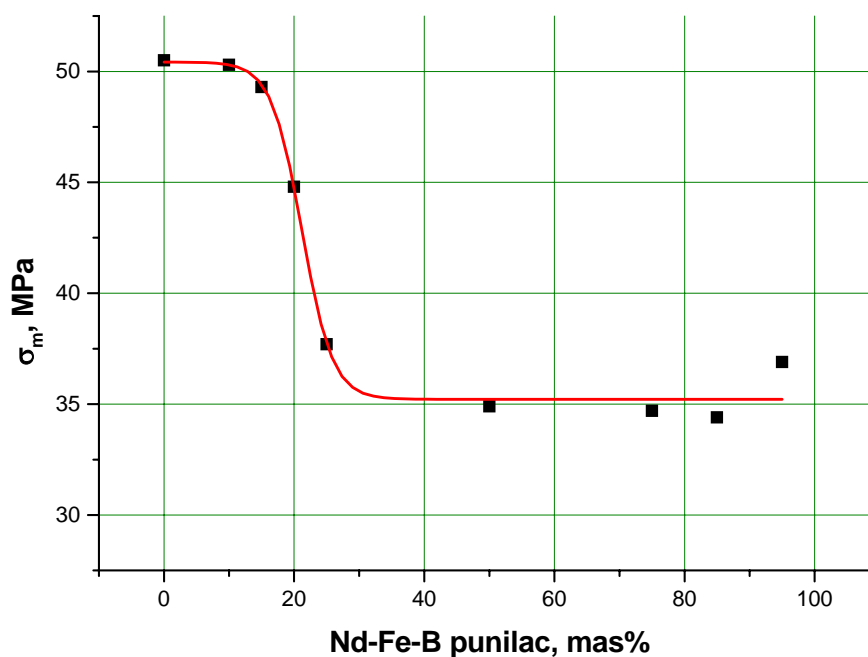
ε – deformacija

Δl – relativno izduženje

E – modul elastičnosti

Tabela 9.5.1b - Rezultati ispitivanja zatezne čvrstoće hibridnih magnetnih kompozitnih materijala tipa $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ /barijum ferit/epoksi

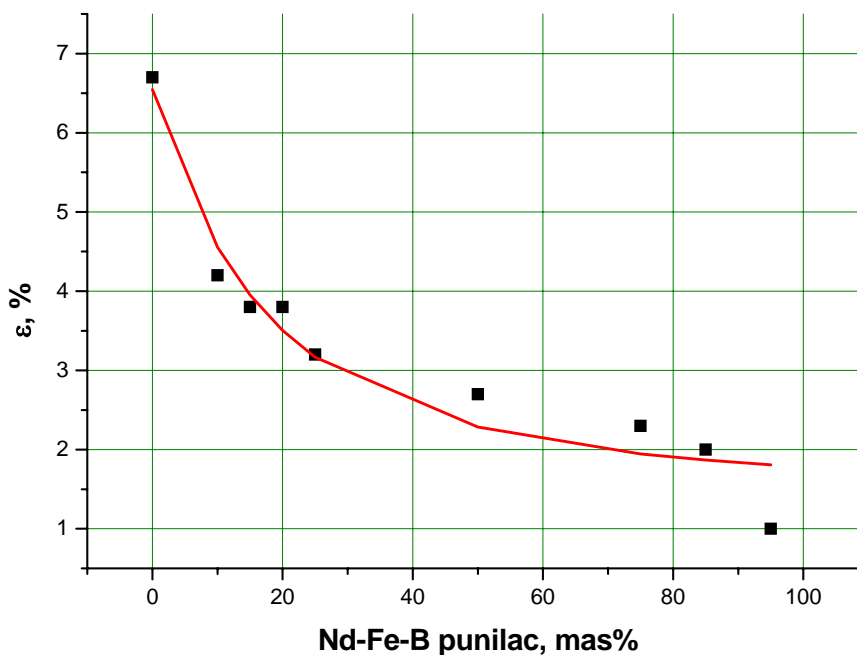
Oznaka	Sastav kompozita [mas %]	b [mm]	d [mm]	A [mm ²]	F_{max} [N]	σ_m [MPa]	ε [%]	Δl [mm]	E [GPa]
EB10B	80 % BaFe ₁₂ O ₁₉ 20 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 10 % epoksi	11.2	3.8	42.6	100	23.5	1.7	0.68	3.7
EB10D	60 % BaFe ₁₂ O ₁₉ 40 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 10 % epoksi	8.0	3.5	28.0	79	28.2	1.5	0.60	4.8
EB10E	50 % BaFe ₁₂ O ₁₉ 50 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 10 % epoksi	10.6	3.3	35.0	103	29.4	1.7	0.68	4.2
EB10F	40 % BaFe ₁₂ O ₁₉ 60 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 10 % epoksi	8.9	3.5	31.2	93	29.9	2.0	0.80	4.8
EB10H	20 % BaFe ₁₂ O ₁₉ 80 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 10 % epoksi	10.0	3.4	34.0	99	29.1	2.0	0.81	4.8



Slika 9.5.4 – Dijagram zavisnosti napona pri maksimalnoj sili kidanja od masenog udela $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

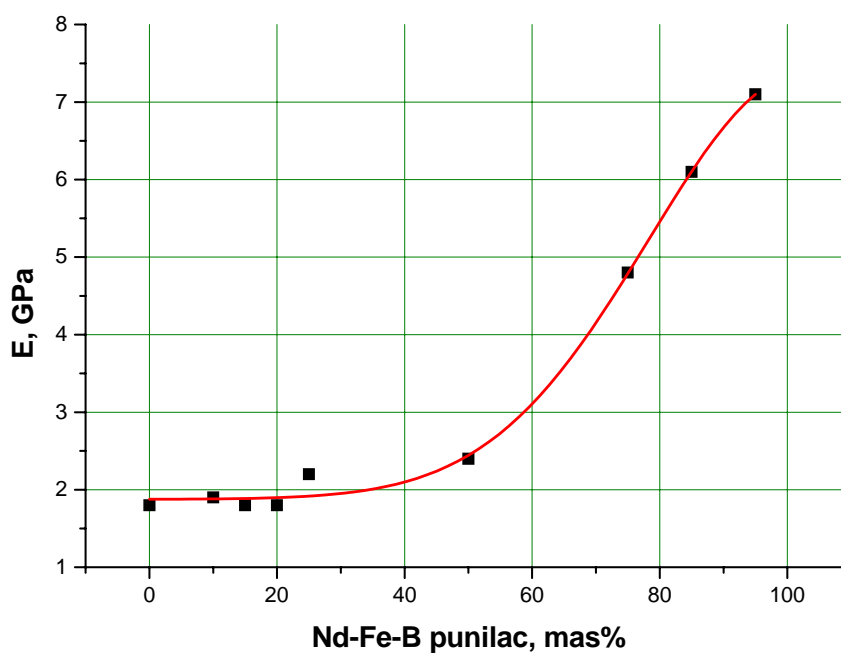
Deformacija, odnosno izduženje (elongacija) pri kojem dolazi do kidanja uzorka može se predstaviti u zavisnosti od udela Nd-Fe-B magnetnog punioca, za svaki ispitivani sastav.

Promena elongacije (pri maksimalnoj sili zatezanja) sa udelom $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ magnetnog praha u ispitivanom kompozitnom materijalu prikazan je slici 9.5.5.



Slika 9.5.5 – Dijagram zavisnosti deformacija pri maksimalnoj sili kidanja od masenog udela $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

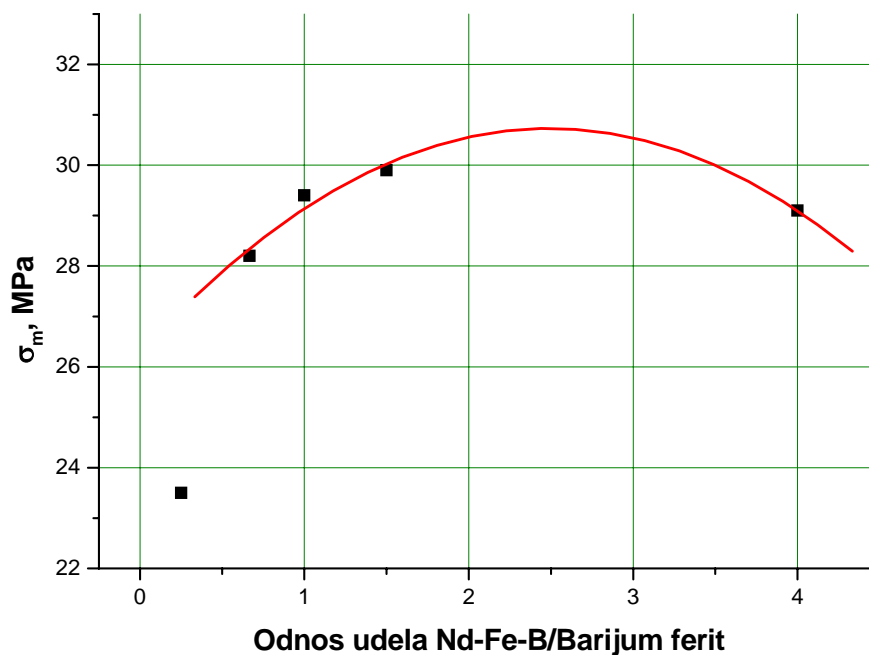
Modul elastičnosti je izračunat sa krivih prikazanih u Prilogu 2, na slici P1 a i b, kao tangenta na početni nagib krive, i za svaki uzorak prikazan je u tabeli 9.5.1. Promena modula elastičnosti sa udelom $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ magnetnog praha u ispitivanom kompozitnom materijalu prikazan je slici 9.5.6.



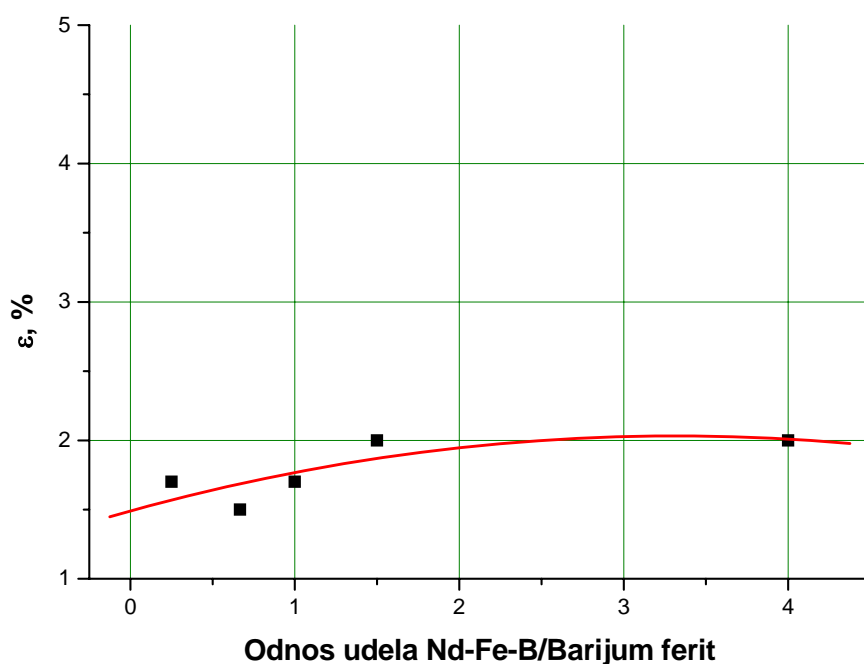
Slika 9.5.6 – Dijagram zavisnosti modula elastičnosti od masenog udela $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ punijalu u ispitivanom kompozitnom materijalu

Ispitivanja na zatezanje vršena su i za hibridne kompozitne materijale u funkciji odnosa udela magnetnih prahova $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$: barijum ferit u 10 mas% epoksi matrici. Rezultati promene maksimalnih vrednosti napreznja u funkciji odnosa udela Nd-Fe-B/barijum ferit prikazani su na slici 9.5.7.

Deformacija (izduženje) pri kojem dolazi do kidanja uzorka za isti set ispitivanih hibridnih kompozita u epoksi matrici prikazani su na slici 9.5.8.



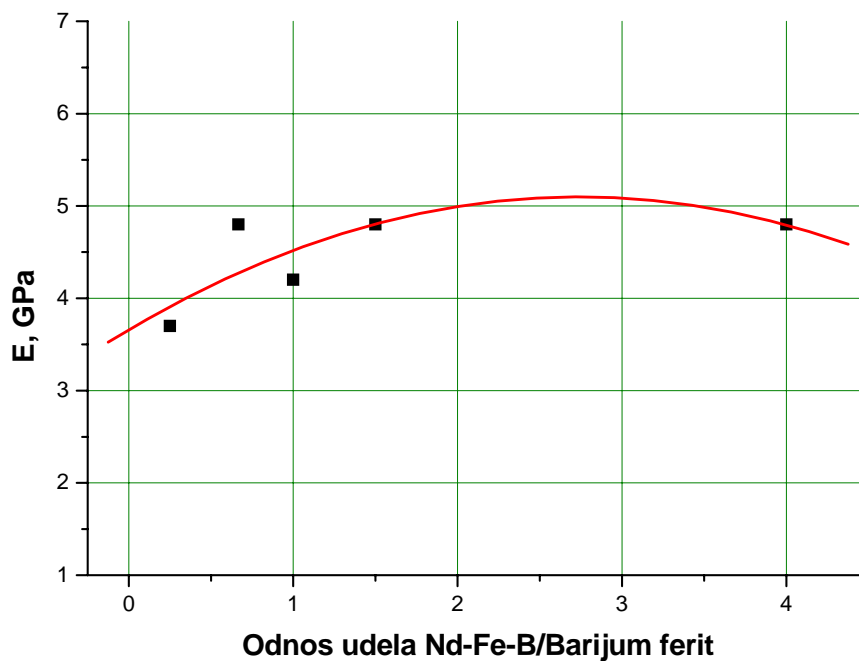
Slika 9.5.7 – Dijagram zavisnosti napona pri maksimalnoj sili kidanja od odnosa masenih udela $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / barijum ferit punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu



Slika 9.5.8 – Dijagram zavisnosti deformacija pri maksimalnoj sili kidanja od odnosa masenih udela $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ / barijum ferit punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Modul elastičnosti je izračunat sa krivih prikazanih u Prilogu 2, na slici P1b, kao tangenta na početni nagib krive, i za svaki hibridni kompozit prikazan je u tabeli 9.5.1b.

Promena modula elastičnosti u funkciji odnosa udela magnetnih prahova Nd-Fe-B i barijum ferita u ispitivanim hibridnim kompozitima prikazan je na slici 9.5.9.



Slika 9.5.9 – Dijagram zavisnosti modula elastičnosti od odnosa masenih udela $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ /barijum ferit punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

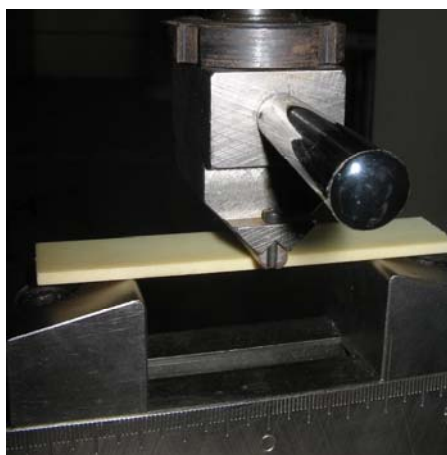
9.5.2 Rezultati ispitivanja na savijanje

Ispitivanja na savijanje magnetnih kompozitnih materijala Nd-Fe-B / epoksi vezivo izvedene su prema standardu ASTM D 790-03 [205] na epruvetama čija geometrija je data na slici 9.5.10. Kao magnetni punilac korišćen je Nd-Fe-B prah sa redukovanim sadržajem neodijuma, hemijske formule $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$. Ispitivanja na savijanje pod istim uslovima izvršena su i na hibridnim kompozitnim materijalima tipa $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{epoksi}$.



Slika 9.5.10 - Epruvete magnetnog kompozita Nd-Fe-B / epoksi za ispitivanje na savijanje

Ispitivanje na savijanje je izvedeno na elektro-mehaničkoj kidalici tipa SCHENCK TREBEL RM 100, uz korišćenje uređaja za ispitivanje na savijanje u tri tačke (slika 9.5.11). Pre ispitivanja su merene dimenzije epruveta, a zatim su na epruvete lepljene merne trake. U toku postupka ispitivanja kontinualno su registrovane deformacije D mernim trakama u funkciji uvedenog opterećenja.



Slika 9.5.11 - Slika uređaja za ispitivanje materijala na savijanje

Metoda prema standardu ASTM D 790-03 [155] podrazumeva određivanje savojnih svojstava neojačanih i ojačanih plastičnih materijala, uključujući i visoko-modulne kompozitne materijale i materijale za električnu izolaciju u obliku pravougaonih šipki dobijanih direktno iz kalupa ili sečenih od ploča, drugih oblika i delova. Metoda je generalno primenljiva na krute i polukrute materijale, a ispitivanja se vrše primenom sistema savijanja u tri tačke.

Kada homogeni elastični materijal, kao što je ispitivani kompozit Nd-Fe-B/epoksi, testiramo na savijanje jednostavnim eksperimentom, gde je oslonac u dve tačke, L rastojanje među njima, a primenjena sila u srednjoj tački, onda se maksimalan napon može izračunati u bilo kojoj tački na krivoj sila – ugib, korišćenjem sledeće jednačine [155]:

$$\sigma_s = \frac{3F \cdot L}{2b \cdot d^2} \quad (9.3)$$

gde je:

- σ_s - napon na spoljašnjem delu u središnjoj tački, MPa;
- F - sila u datoj tački na dijagramu sila - ugib, N;
- b - širina epruvete, mm; i
- d - debljina epruvete, mm.

Deformacija pri svijanju ε_s je nominalna funkcija promene u dužini elementa spoljašnje površine uzorka na sredini između oslonaca, gde je napon maksimalan. Može se izračunati iz sledeće jednačine:

$$\varepsilon_s = \frac{6D \cdot d}{L^2} \quad (9.4)$$

gde je:

- ε_s - Deformacija na spoljašnjoj površini, mm/mm;
- D - maksimalni ugib na centru uzorka između dva oslonca, mm
- L - rastojanje između oslonaca, mm; i
- d - debljina epruvete, mm

Tangenta modula elastičnosti, obično se naziva skraćeno modul elastičnosti i predstavlja odnos, unutar elastičnog limita, između napona i odgovarajuće deformacije. Može se izračunati iz tangente najstrmijeg početnog dela krive sila – ugib i korišćenjem sledeće jednačine za jako anizotropne kompozite [155]:

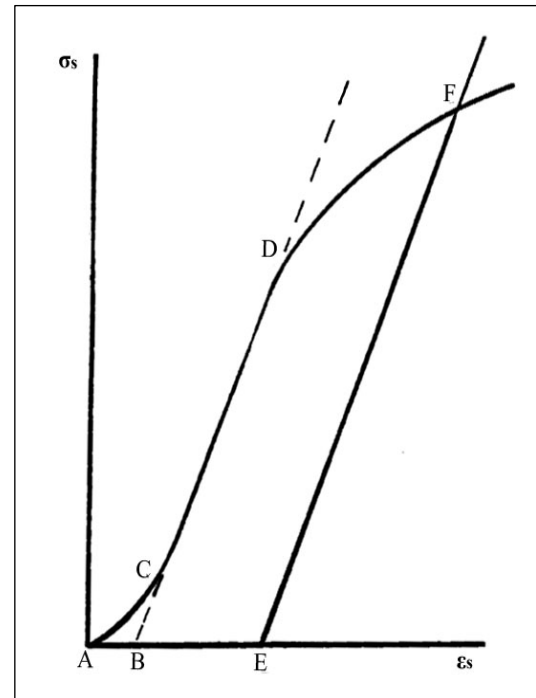
$$E_s = \frac{L^3 \cdot m}{4b \cdot d^3} \quad (9.5)$$

gde je:

- E_s - Modul elastičnosti savijanja, MPa;
- L - rastojanje između oslonaca, mm;
- b - širina uzorka, mm;
- d - debljina epruvete, mm
- m - nagib tangente najstrmijeg početnog dela krive sila – ugib, N/mm

Modul elastičnosti kod ispitivanih uzoraka tipa Nd-Fe-B/epoksi izračunat je direktno iz krivih napon savijanja – deformacija, kao nagib tangente. Na slici 9.5.12 prikazana je karakteristična kriva napon – deformacija kod savijanja. Region AC ne predstavlja svojstvo materijala, već predstavlja odziv prouzrokovan zatezanjem uređaja za merenje i poravnavanjem ili postavljanjem uzorka u položaj za merenje.

Da bi se dobile korektne vrednosti modula elastičnosti, ova pojava mora se kompenzovati tako što će se odrediti nova nulta tačka na dijagramu zavisnosti napon–deformacija. Ova korekcija daje tačku B kao početnu tačku tangente u oblasti gde važi Hukov zakon. Modul elastičnosti može se odrediti kao količnik napona savijanja u bilo kojoj tački duž linije CD i deformacije u istoj tački (ili njenog produžetka) do tačke B.



Slika 9.5.12 - Dijagram zavisnosti napon - deformacija pri savijanju

U tabeli 9.5.2 prikazani su rezultati ispitivanja na savijanje magnetnih kompozitnih materijala sa epoksi matricom. Sva merenja vršena su tri puta; rezultati predstavljaju srednju vrednost merenja.

Svi mereni uzorci su pukli pri maksimalnom naponu savijanja, a u slučaju da nije došlo do loma, morala bi se primeniti metoda savijanja u četiri tačke.

U Prilogu 2, na slici P2a i P2b prikazani su dijagrami zavisnosti napon – deformacija kao rezultati ispitivanja na savijanje magnetnih kompozitnih materijala sa epoksi matricom. U tabeli 9.5.2 prikazane su vrednosti maksimalne sile, čvrstoće na savijanje, modula elastičnosti kod savijanja, defleksije i deformacije epruveta koje su dobijene, odnosno preračunate sa dijagrama direktno dobijenih sa uređaja.

Modul elastičnosti na savijanje je izračunat sa krivih prikazanih u Prilogu 2, na slici P2 a i b kao tangenta na početni nagib krive i za svaki uzorak prikazan je u tabeli 9.5.2.

Dijagram zavisnosti čvrstoće na savijanje od masenog udela Nd-Fe-B punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu prikazan je na slici 9.5.13.

Dijagram zavisnosti deformacije na spoljašnjoj površini od masenog udela Nd-Fe-B punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu prikazan je na slici 9.5.14.

Promena modula elastičnosti sa udelom epoksi veziva u ispitivanom kompozitnom materijalu prikazan je slici 9.5.15.

Tabela 9.5.2a - Rezultati ispitivanja na savijanje magnetnih kompozitnih materijala tipa

Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / epoksi

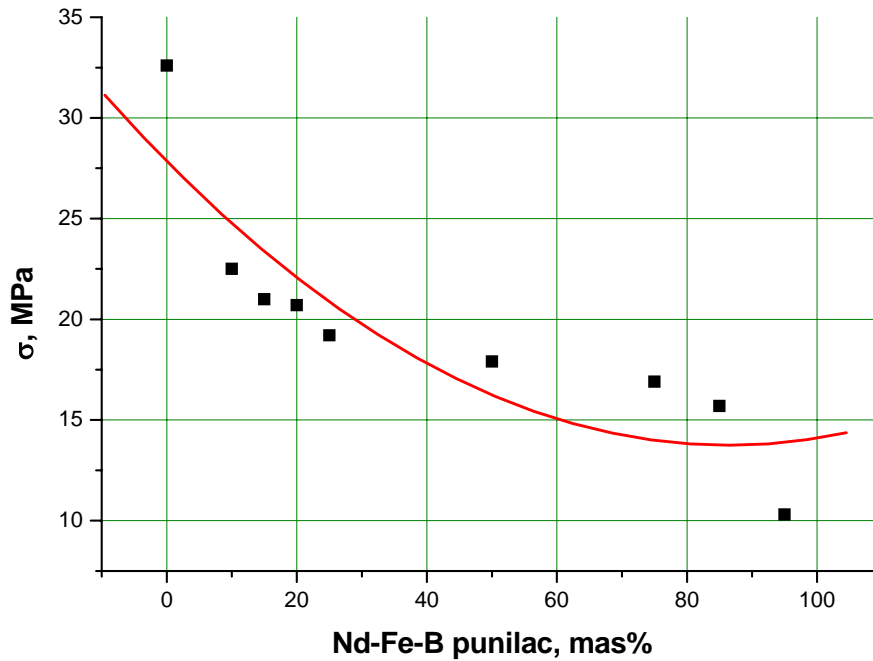
Oznaka	Sastav kompozita mas %	<i>b</i> mm	<i>d</i> mm	<i>A</i> mm ²	<i>F_{max}</i> N	σ_s MPa	<i>D</i> mm	ε mm / mm	<i>E</i> GPa
EB100	100 % epoksi	15.2	2	30.4	22	32.6	30	$1.00 \cdot 10^{-1}$	1.2
EB90	10 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 90 % epoksi	15.1	2.3	34.7	20	22.5	14	$5.37 \cdot 10^{-2}$	1.1
EB 85	15 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 85 % epoksi	15.1	2.5	37.8	22	21.0	15	$6.25 \cdot 10^{-2}$	1.0
EB80	20 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 80 % epoksi	15.1	2.4	36.2	20	20.7	10	$4.00 \cdot 10^{-2}$	1.1
EB 75	25 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 75 % epoksi	15.1	2.3	34.7	17	19.2	6.1	$2.34 \cdot 10^{-2}$	1.4
EB 50	50 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 50 % epoksi	15.3	2.5	38.3	19	17.9	5.1	$2.13 \cdot 10^{-2}$	1.4
EB 25	75 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 25 % epoksi	15.1	2.3	34.7	15	16.9	3.7	$1.42 \cdot 10^{-2}$	3.8
EB 15	85 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 15 % epoksi	15.3	2.6	39.8	18	15.7	2.5	$1.04 \cdot 10^{-2}$	4.3
EB 5	95 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 5 % epoksi	15.1	2.4	36.2	10	10.3	0.5	$2.00 \cdot 10^{-3}$	5.2

Tabela 9.5.2b - Rezultati ispitivanja na savijanje hibridnih magnetnih kompozitnih materijala tipa Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / barijum ferit / epoksi

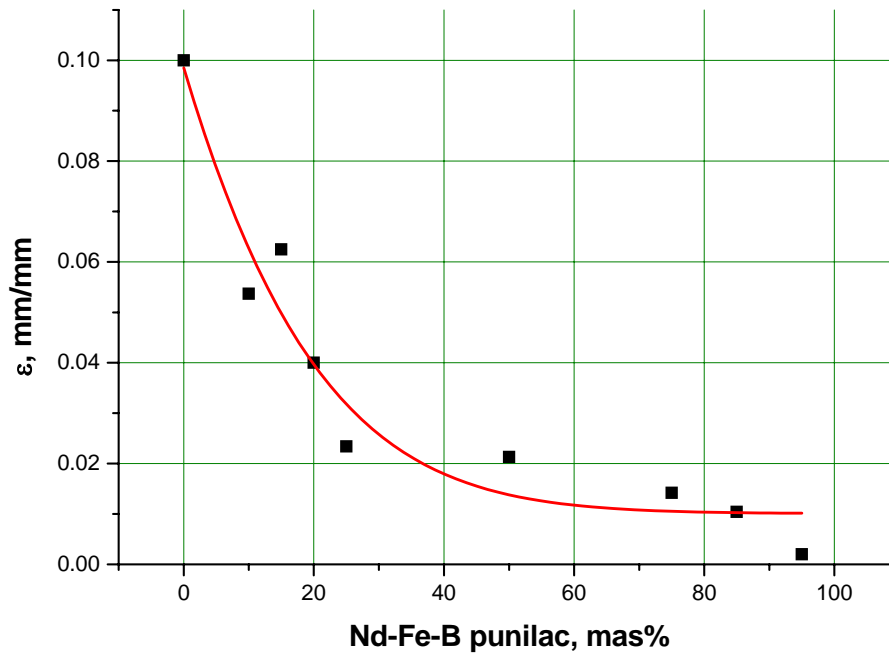
Oznaka	Sastav kompozita mas %	<i>b</i> mm	<i>d</i> mm	<i>A</i> mm ²	<i>F_{max}</i> N	σ_s MPa	<i>D</i> mm	ε mm / mm	<i>E</i> GPa
EB10B	80 % BaFe ₁₂ O ₁₉ 20 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 10 % epoksi	15.3	2.2	33.7	12	14.6	1.6	$5.87 \cdot 10^{-3}$	3.9
EB10D	60 % BaFe ₁₂ O ₁₉ 40 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 10 % epoksi	15.1	2.2	33.2	11	13.5	1.6	$5.87 \cdot 10^{-3}$	4.7
EB10E	50 % BaFe ₁₂ O ₁₉ 50 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 10 % epoksi	15.2	2.4	36.5	13	13.4	1.5	$6.00 \cdot 10^{-3}$	4.6
EB10F	40 % BaFe ₁₂ O ₁₉ 60 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 10 % epoksi	15.3	2.3	35.2	12	13.3	1.6	$6.13 \cdot 10^{-3}$	4.3
EB10H	20 % BaFe ₁₂ O ₁₉ 80 % Nd _{4.5} Fe ₇₇ B _{18.5} 10 % epoksi	15.5	2.2	34.1	12	14.4	1.8	$6.60 \cdot 10^{-3}$	4.6

Gde su:

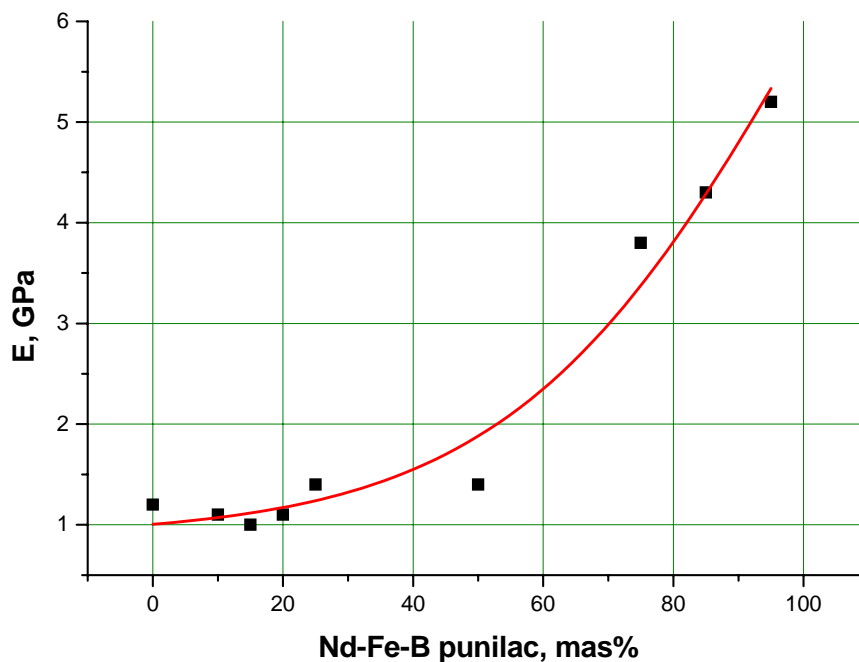
b – širina epruvete; σ_s – čvrstoća na savijanje
 d – debljina epruvete; D – defleksija (ugib)
 A – površina epruvete; ε – deformacija
 F_{max} – maksimalna sila; E – modul elastičnosti



Slika 9.5.13 – Dijagram zavisnosti čvrstoće na savijanje od masenog udela $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu



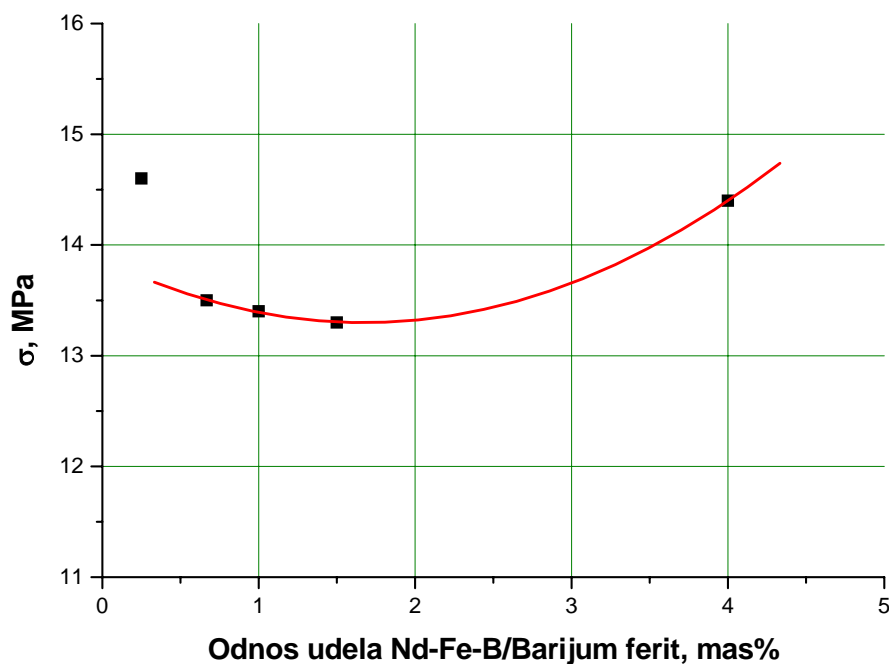
Slika 9.5.14 – Dijagram zavisnosti deformacije na spoljašnjoj površini od masenog udela $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu



Slika 9.5.15 – Dijagram zavisnosti modula elastičnosti od masenog udela $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

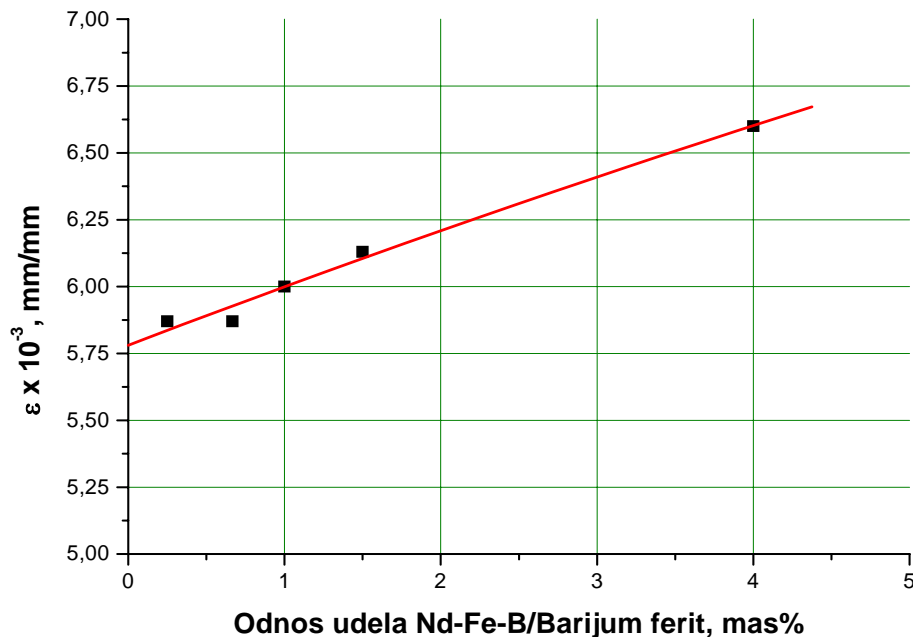
Ispitivanja na savijanje vršena su i za hibridne kompozitne matrijale u funkciji odnosa udela magnetnih prahova $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$: barijum ferit u 10 mas% epoksi matrici.

Rezultati promene maksimalnih vrednosti napreznja pri savijanju u funkciji odnosa udela $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ /barijum ferit prikazani su na slici 9.5.16.



Slika 9.5.16 – Dijagram zavisnosti čvrstoće na savijanje od odnosa masenih udela $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ /barijum ferit punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

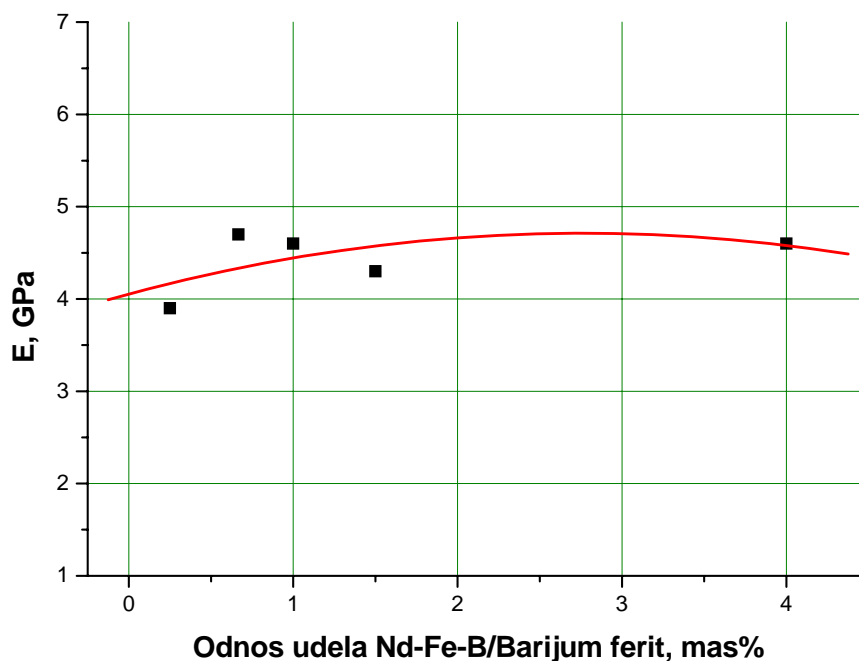
Promena deformacije, odnosno ugiba (defleksije) sa odnosom udela magnetnih prahova $\text{Nd}_{4,5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18,5}$ i barijum ferita u epoksi matrici, pri kojoj dolazi do loma uzorka, za isti set ispitivanih hibridnih kompozita, prikazani su na slici 9.5.17.



Slika 9.5.17 – Dijagram zavisnosti deformacije na spoljašnjoj površini od odnosa masenih udela $\text{Nd}_{4,5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18,5}$ /barijum ferit punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

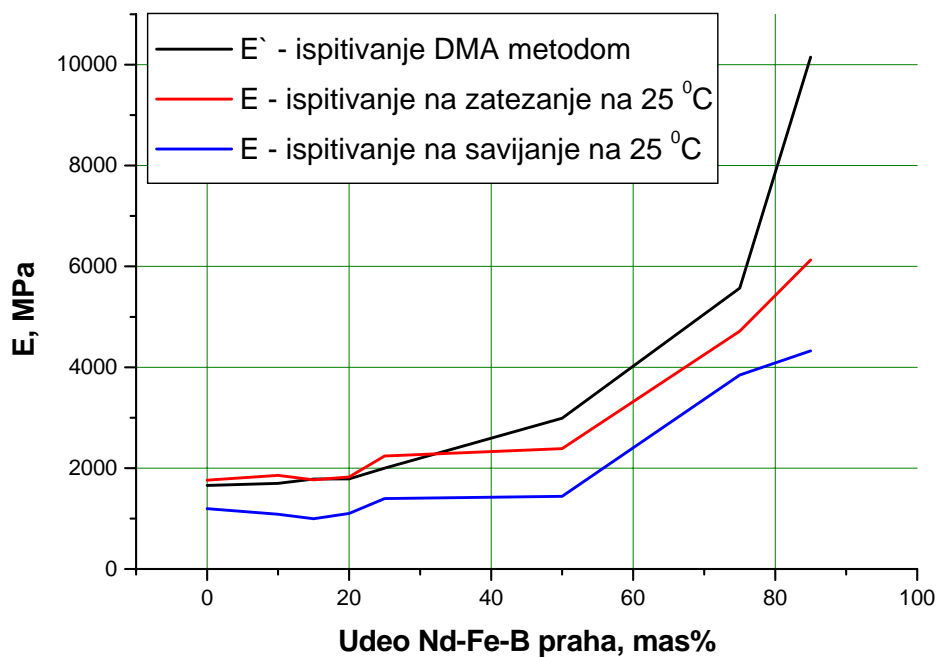
Modul elastičnosti je izračunat sa krivih prikazanih u Prilogu 2, na slici P2b, kao tangenta na početni nagib krive, i za svaki hibridni kompozit prikazan je u tabeli 9.5.2b.

Promena modula elastičnosti u funkciji odnosa udela magnetnih prahova Nd-Fe-B i barijum ferita u ispitivanim hibridnim kompozitima prikazan je na slici 9.5.18.



Slika 9.5.18 – Dijagram zavisnosti modula elastičnosti od odnosa masenih udela $\text{Nd}_{4,5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18,5}$ /barijum ferit punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Radi boljeg uvida u mehanička svojstva kompozitnih materijala tipa Nd-Fe-B/epoksi formiran je sumarni dijagram promene modula elastičnosti na sobnoj temperaturi, dobijen različitim metodama ispitivanja. Na slici 9.5.20 prikazane su uporedno tri krive za modul elastičnosti dobijene mehaničkim ispitivanjem na savijanje i ispitivanjem na zatezanje na sobnoj temperaturi, kao i DMA tehnikom.

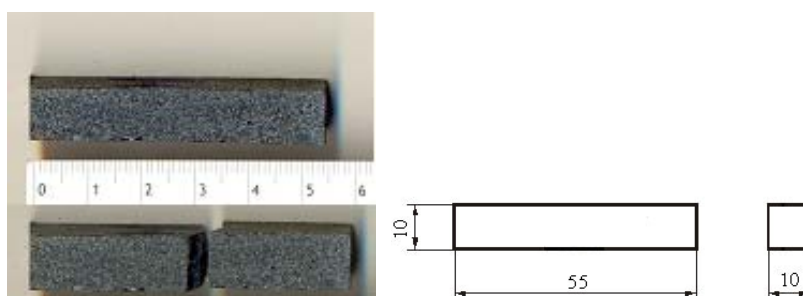


Slika 9.5.19 – Dijagram zavisnosti modula elastičnosti od udela $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ praha u epoksi matrici dobijene ispitivanjem na zatezanje, ispitivanjem na savijanje i DMA metodom

9.5.3 Rezultati udarnih ispitivanja metodom Šarpija

Udarne ispitivanja merenjem žilavosti metodom Šarpija magnetnih kompozitnih materijala Nd-Fe-B / epoksi vezivo, izvedena su prema standardu ASTM D E23-01 [206] na epruvetama čija je geometrija data na slici 9.5.20.

Određivanje količine energije (rada) potrebnog za lom pod utvrđenim uslovima ispitivanja najčešće služi za tekuću kontrolu kvaliteta i homogenosti materijala, kao i kontrolu njegove obrade. Ovim postupkom ispitivanja može se utvrditi sklonost ka krtom lomu, odnosno sklonost ka povećanju krtosti u toku eksploatacije (starenje).



Slika 9.5.20 - Epruvete za ispitivanje metodom po Šarpiju

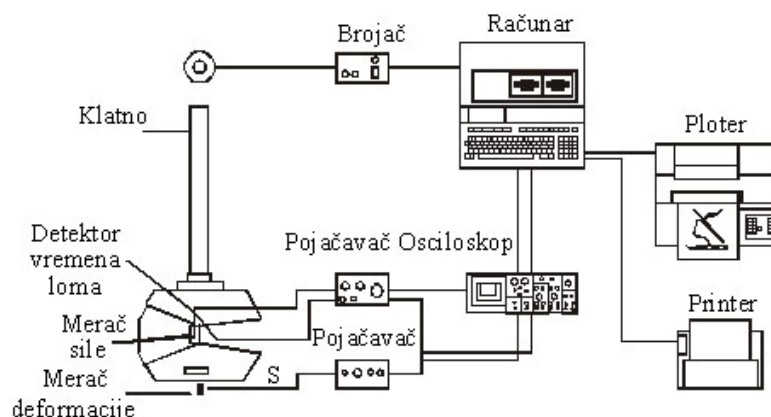
Ispitivanja su izvedena na sobnoj temperaturi, na instrumentiranom klatnu SCHENCK TREBEL 150 J tipa Šarpi (slika 9.5.21).



Slika 9.5.21 - Instrumentirano klatno SCHENCK TREBEL tipa Šarpi

Pri ispitivanju savojnim udarnim opterećenjem energija loma određuje se kao integralna veličina. Tako određena energija loma ne daje mogućnost razdvajanja otpornosti materijala prema stvaranju, odnosno širenju prskotine. Da bi se to postiglo udarna sila i vreme

treba da budu kontinualno zapisivani tokom ispitivanja, što je moguće izvesti instrumentiranjem klatna. Šema savremenog instrumentiranog klatna je data na slici 9.5.22.

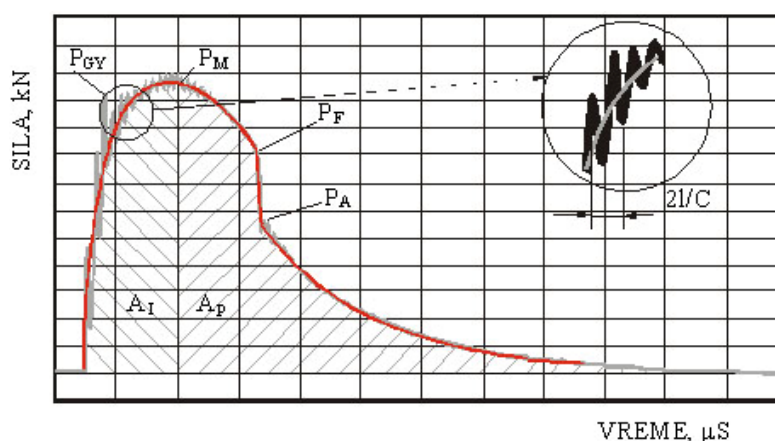


Slika 9.5.22 - Šematski prikaz savremenog instrumentiranja klatna

Iz priložene šeme je vidljivo da instrumentiranje klatna obuhvata povezivanje merača sile, koji je instaliran u čekić klatna, detektora vremena loma i merača deformacije preko pojačavača sa osciloskopom. Kako je lom epruvete izazvan udarom kratkotrajna pojava (0.5 - 8 ms), to je uloga osciloskopa da registrovane signale učini vidljivim. Osciloskop se zatim povezuje sa računaru radi obrade dobijenih signala pri merenju.

Praćenje promene sile sa vremenom omogućava da se sazna više o tome da li je utrošeni rad za lom uzorka posledica delovanja niske vrednosti sile na duže vreme, ili kratkotrajnog delovanja visoke vrednosti sile, što je bitno za ocenu ponašanja materijala.

Ispitivanjem epruvete na instrumentiranom klatnu omogućeno je praćenje promene sile sa vremenom, odnosno dobijanje dijagrama sila-vreme (slika 9.5.23).



Slika 9.5.23 - Tipičan dijagram sila-vreme za izraženo plastično ponašanje materijala, dobijen na instrumentiranom klatnu

Tako dobijen dijagram sila-vreme, kao što je prikazano na slici 9.5.23, omogućava određivanje sledećih podataka:

P_{GY} - dinamička sila napona tečenja; određuje se na mestu zakrivljenja dijagrama, tj. na prelaznoj tački od linearne ka nelinearnoj zavisnosti sila-vreme. Ona služi u prvoj aproksimaciji kao mera plastičnog popuštanja ligamenta uzorka.

P_M - maksimalna sila na krivoj sila - vreme.

P_F - sila početka nestabilnog rasta prskotine; određuje se kao sila na preseku glatke krive i strmo padajućeg dela krive sila-vreme.

P_A - sila pri kojoj se zaustavlja brzi rast prskotine.

Kada se strmi pad sile podudara sa maksimalnom silom, onda je $P_M = P_F$. Sila P_A se određuje kao presek strmog pada krive sila - vreme i glatke krive koja osciluje. Definisane sile na slici 9.5.23 odgovaraju ugibima, odnosno deformacijama epruveta koja nose iste indekse kao ove sile. Dodatno se definiše ugib S_T na kraju krive sila - ugib.

S_{GY} - ugib na početku plastičnog loma ligamenta.

S_M - ugib pri maksimalnoj sili.

S_F - ugib pri inicijaciji nestabilnog rasta prskotine.

S_A - ugib na kraju nestabilnog rasta prskotine.

S_T - d ugib na kraju krive sila-deformacija. Kraj ove sile definisan je kao $0.02 P_M$.

Iz dijagrama sila - vreme, slika 9.5.23, moguće je izračunati energiju A , potrebnu za lom uzorka:

$$A = \int_0^{t_1} P(t) \cdot v(t) \cdot dt \quad (9.6)$$

gde je: $P(t)$ - sila koja se menja sa vremenom;
 $v(t)$ - promena brzine klatna za vreme loma;
 t - vreme trajanja loma.

Da bi se povećala sposobnost prikaza energije udara, ova se mora rastaviti na sastavne komponente, silu i ugib epruvete. Ugib se određuje iz zavisnosti sila-vreme. Veza između sile i vremena je proporcionalna karakteristikama ubrzanja. Koristi se kruti teg mase m , početne brzine udara v_0 , a deformacije počinju u trenutku vremena t_0 . Ugib se proračunava dvostrukom integracijom.

$$S(t) = \int_{t_0}^t v(t) dt \quad (9.7)$$

$$v(t) = v_0 + \frac{1}{m} \int_{t_0}^t P(t) dt \quad (9.8)$$

Za celovitiju ocenu ponašanja materijala pri udarnom opterećenju potrebno je znati koji se deo energije troši za stvaranje prskotine, a koji deo za širenje prskotine. Postoji više metoda kojima se može razdvojiti ukupna energija udara, A_{uk} , na energiju za stvaranje prskotine, A_I , i energiju za širenje prskotine, A_P . Većina njih se zasniva na tome da energija za

stvaranje prskotine ne zavisi od radijusa zareza (ukoliko on postoji na epruveti), već da radijus utiče na energiju za širenje prskotine.

U tabeli 9.5.3 a i b dat je sumarni prikaz izmerenih vrednosti energije udara i vrednosti udarne žilavosti, koja se izračunava kao odnos ukupne energije udara i poprečnog preseka ispitivane epruvete, za magnetne kompozitne materijale Nd-Fe-B/epoksi i hibridne kompozite tipa Nd-Fe-B/barijum ferit/epoksi.

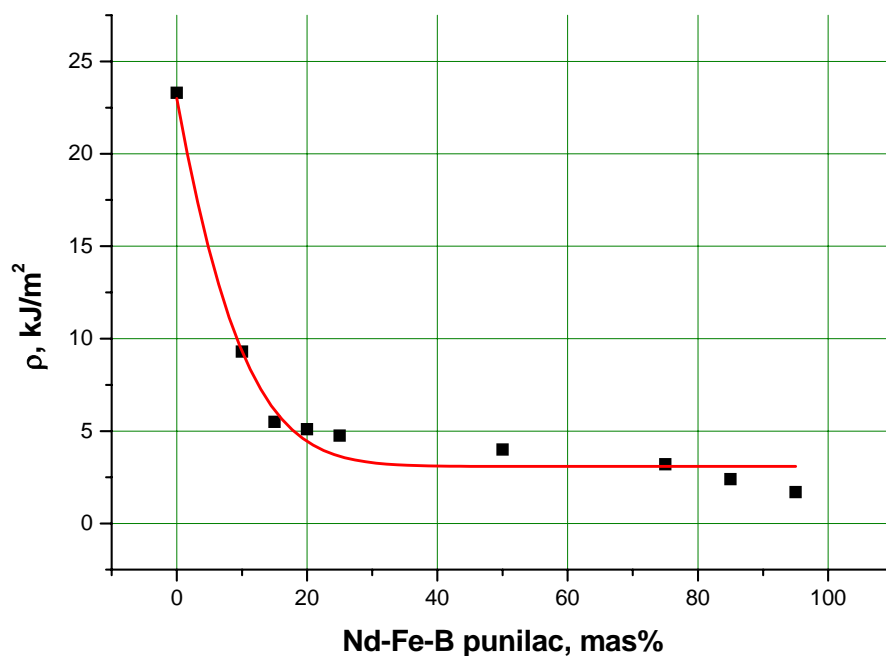
Tabela 9.5.3a - Rezultati udarnih ispitivanja za magnetne kompozite $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ / epoksi

Uzorak	Sastav kompozita <i>mas %</i>	Ukupna energija <i>A, J</i>	Ugib <i>s, mm</i>	Udarne žilavost $\rho, kJ/m^2$
EB100	100 % epoksi	1,86	10,47	23,30
EB90	10 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 90 % epoksi	0,74	5,25	9,30
EB85	15 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 85 % epoksi	0,44	5,25	5,50
EB80	20 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 80 % epoksi	0,41	5,25	5,10
EB75	25 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 75 % epoksi	0,38	5,25	4,75
EB50	50 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 50 % epoksi	0,20	5,25	4,00
EB25	75 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 25 % epoksi	0,26	5,25	3,20
EB15	85 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 15 % epoksi	0,20	5,25	2,40
EB5	95 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 5 % epoksi	0,13	5,25	1,70

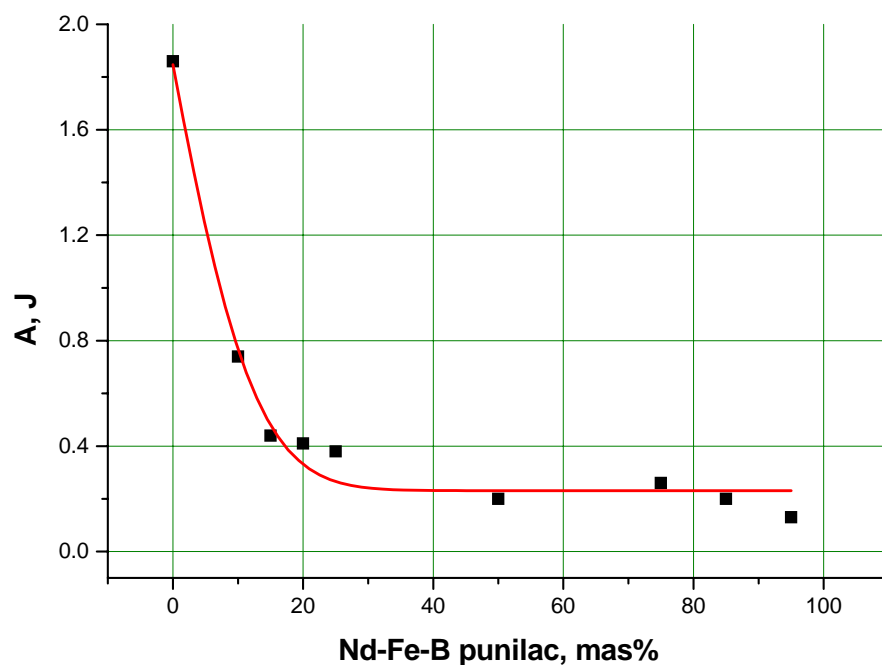
Tabela 9.5.3b - Rezultati udarnih ispitivanja za hibridne magnetne kompozite tipa $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ / barijum ferit / epoksi

Uzorak	Sastav kompozita <i>mas %</i>	Ukupna energija <i>A, J</i>	Ugib <i>s, mm</i>	Udarne žilavost $\rho, kJ/m^2$
EB10B	80 % $BaFe_{12}O_{19}$ 20 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 10 % epoksi	0,17	5,25	2,20
EB10D	60 % $BaFe_{12}O_{19}$ 40 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 10 % epoksi	0,19	5,25	2,30
EB10E	50 % $BaFe_{12}O_{19}$ 50 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 10 % epoksi	0,20	5,25	2,40
EB10F	40 % $BaFe_{12}O_{19}$ 60 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 10 % epoksi	0,19	5,25	2,30
EB10H	20 % $BaFe_{12}O_{19}$ 80 % $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ 10 % epoksi	0,14	5,25	1,65

Ispitivanjem na instrumentiranom klatnu sa osciloskopom dobijeni su dijagrami sila – vreme, energija – vreme i sila – ugib, koji su omogućili analizu rezultata ispitivanja, a prikazani su u Prilogu 2, na slikama P3-P16.



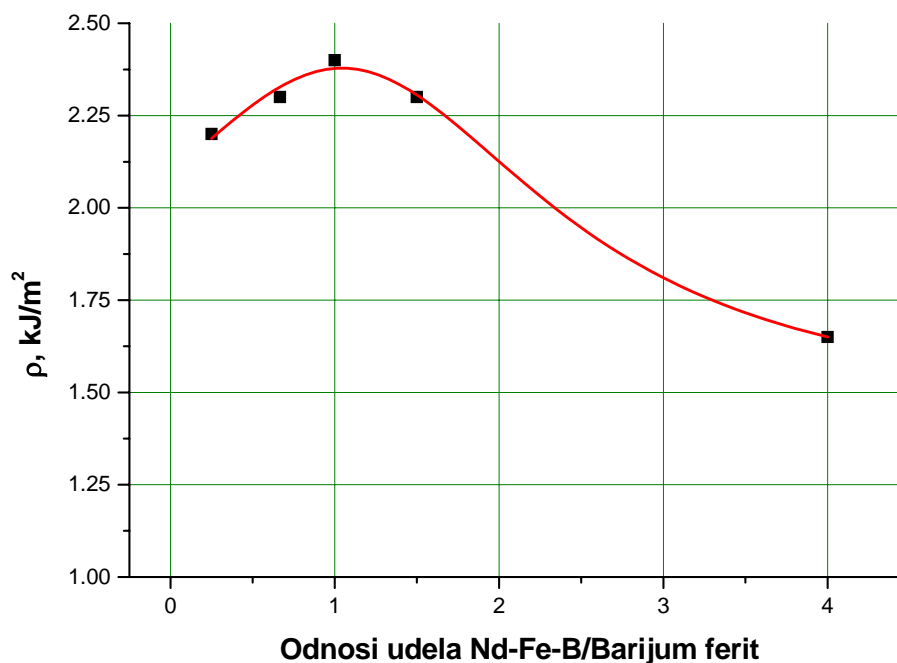
Slika 9.5.24 – Dijagram zavisnosti udarne žilavosti od masenog udela $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu



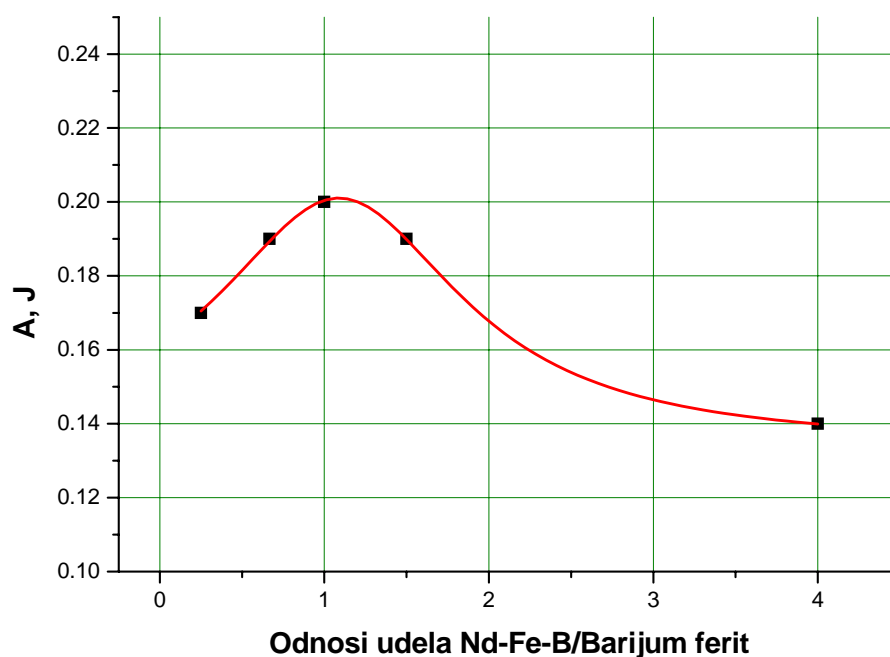
Slika 9.5.25 – Dijagram zavisnosti ukupne energije udara od masenog udela $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Ispitivanja na udar metodom Šarpija vršena su i za hibridne kompozitne materijale u funkciji odnosa udela magnetnih prahova Nd-Fe-B : barijum ferit u 10 mas% epoksi matrici.

Rezultati promene udarne žilavosti i ukupne energije udara za hibridne kompozite u funkciji odnosa udela Nd-Fe-B/barijum ferit prikazani su na slikama 9.5.26 i 9.5.27.



Slika 9.5.26 – Dijagram zavisnosti udarne žilavosti od odnosa masenih udela $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ /barijum ferit punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu



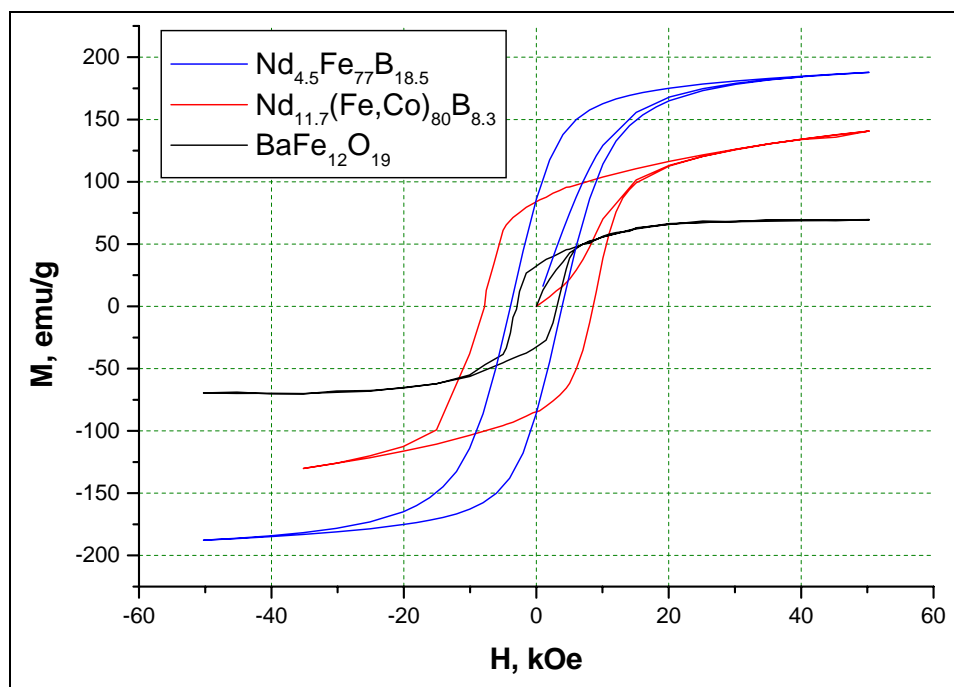
Slika 9.5.27 – Dijagram zavisnosti ukupne energije udara od odnosa masenih udela $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ /barijum ferit punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

9.6 Rezultati magnetnih merenja na SQUID magnetometru

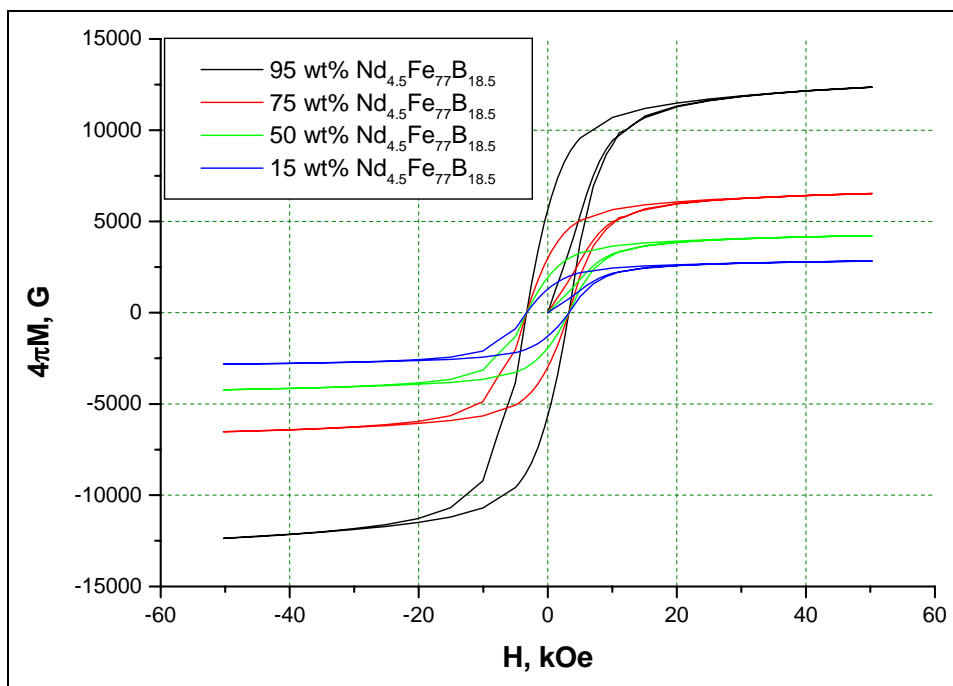
Magnetna svojstva istraživanih i sintetizovanih magnetnih kompozita tipa Nd-Fe-B/epoksi i Nd-Fe-B/BaFe₁₂O₁₉/epoksi, ispitivana su na Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometru i na Vibrating Sample Magnetometer (VSM).

Ispitivanje makroskopskih magnetnih svojstava istraživanih magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom, magnetnih prahova Nd-Fe-B i barijum ferita izvršeno je na SQUID magnetometru Quantum Design MPMS. U toku merenja jačina magnetnog polja $\mu_0 H$ je varirana od -5 do 5 T, a merenja su izvođena na temperaturi ambijenta (300 K). Primenjena metoda pripreme uzoraka i samih merenja usloveli su da se demagnetizacioni faktor može zanemariti. Osetljivost i tačnost merenja SQUID magnetometra su izuzetno velike, uređaj može da meri jačinu magnetnog polja u rasponu od 10-12 do 103 A/m² sa tačnošću merenja od 0.1%. Dobijene SQUID histerziske petlje za korišćene Nd-Fe-B prahove sa stehiometrijskim i redukovanim sadržajem neodijuma, odnosno prah barijum ferita, sumarno su prikazani na slici 9.6.1. Rezultati magnetnih merenja za ispitivane magnetne kompozite tipa Nd-Fe-B/epoksi prikazani su odgovarajućim histerezisnim petljama na slikama 9.6.2 i 9.6.3.

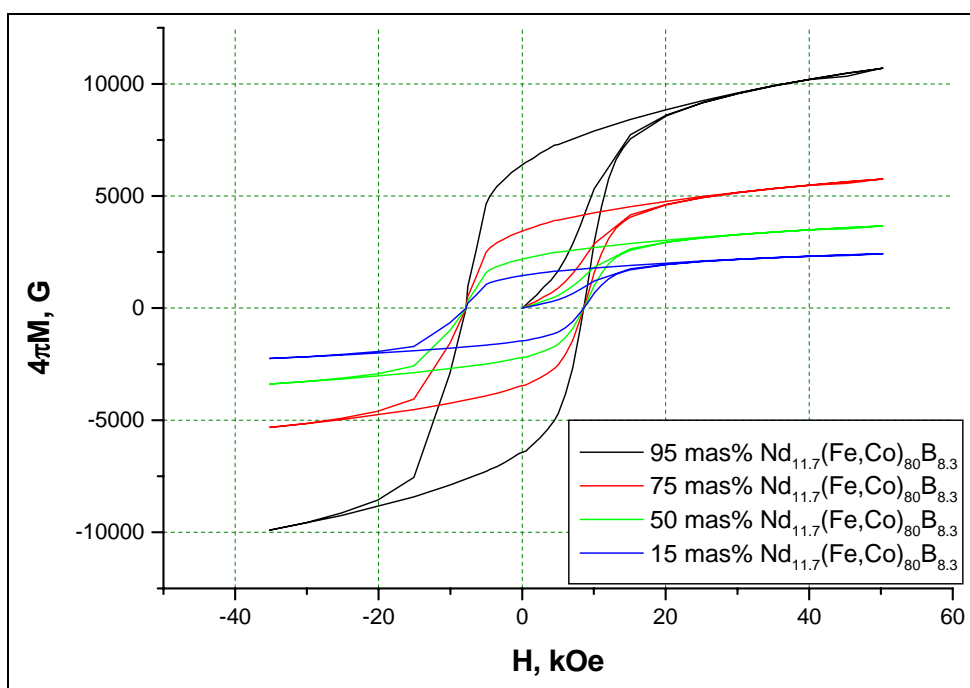
Ispitivanja na vibracionom magnetometru vršena su za različite udele i vrste magnetnog praha u epoksi matrici, pri jačini magnetnog polja od 2 T. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su karakterističnim histerezisnim petljama u Prilogu 3.



Slika 9.6.1 – Histerezisne petlje istraživanih Nd-Fe-B legura sa redukovanim i stehiometrijskim sadržajem neodijuma i praha barijum ferita



Slika 9.6.2 – Histerezisne petlje magnetnih kompozita sa različitim udelom $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ praša sa redukovanim sadržajem Nd u epoksi matrici

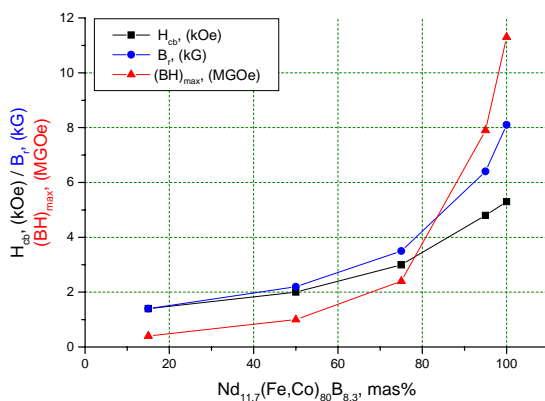


Slika 9.6.3 – Histerezisne petlje magnetnih kompozita sa različitim udelom $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ praša sa stehiometrijskim sadržajem Nd u epoksi matrici

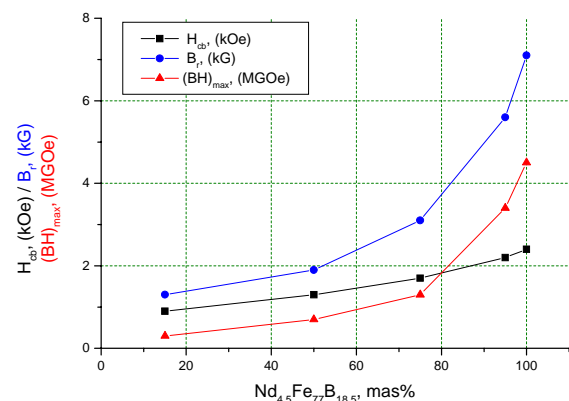
Na osnovu histerezisnih petlji sa slika 9.6.2 i 9.6.3 konstruisani su odgovarajući dijagrami B-H, a vrednosti sa dobijenih krivih prikazane su u tabeli 9.6.1. Promena remanence, koercitivnosti i maksimalnog energetskog proizvoda sa udelom stehiometrijskog $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$, odnosno praša sa redukovanim sadržajem neodijuma $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$, grafički je prikazana na dijagramima 9.6.4a i 9.6.4b

Tabela 9.6.1 – Vrednosti remanence, koercitivnosti i maksimalnog energetskog produkta za kompozite sa različitim udelima Nd-Fe-B praša u epoksi matrici

Tip praša u epoksi matrici	Nd-Fe-B [mas%]	Epoksi [mas%]	H_{cb} [kOe]	B_r [kG]	$(BH)_{max}$ [MGOe]
Nd_{11.7}(Fe,Co)₈₀B_{8.3} (NM-B)	100	0	5.3	8.1	11.3
	95	5	4.8	6.4	7.9
	75	15	3.0	3.5	2.4
	50	50	2.0	2.2	1.0
	15	85	1.4	1.4	0.4
Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} (Nd-L)	100	0	2.4	7.1	4.5
	95	5	2.2	5.6	3.4
	75	15	1.7	3.1	1.3
	50	50	1.3	1.9	0.7
	15	85	0.9	1.3	0.3



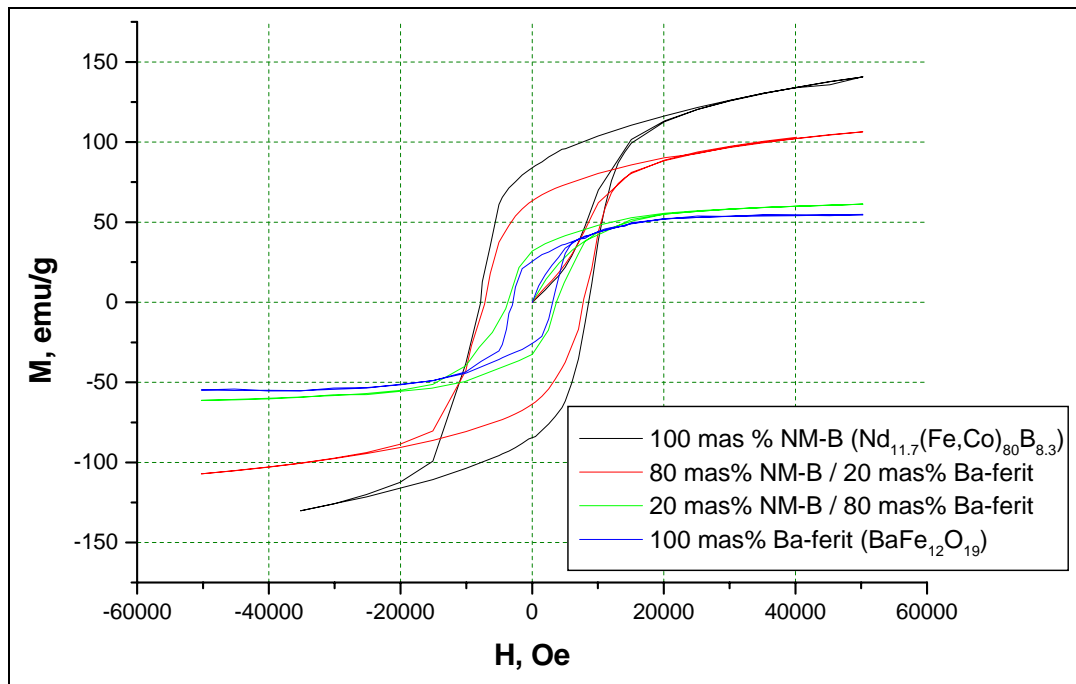
Slika 9.6.4a – Dijagram zavisnosti B_r , H_c i $(BH)_{max}$ od udela Nd_{11.7}(Fe,Co)₈₀B_{8.3} praša u epoksi matrici



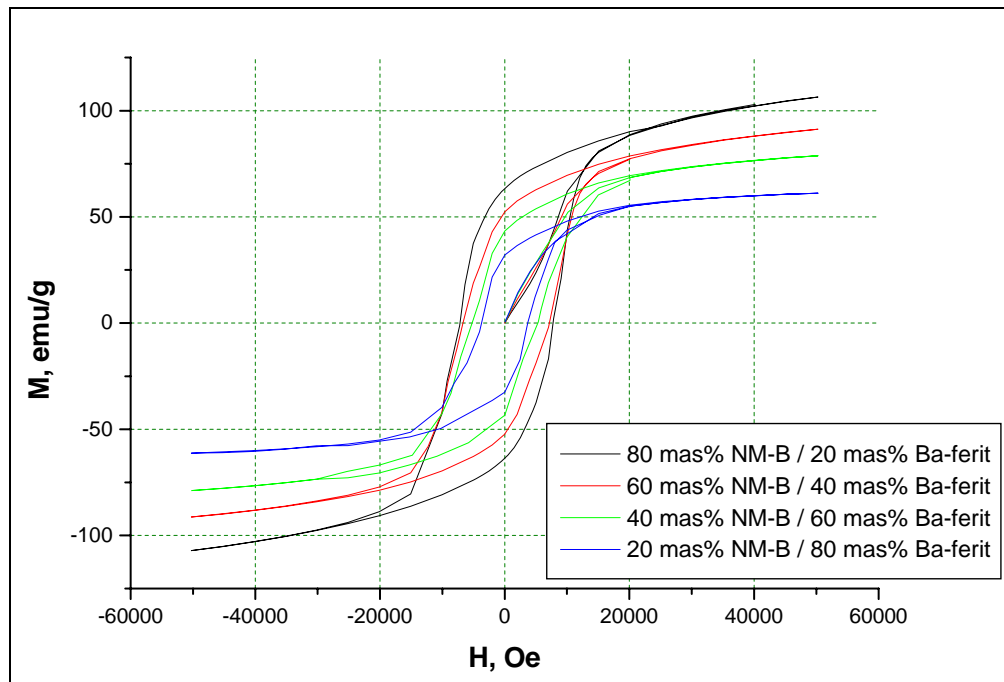
Slika 9.6.4b – Dijagram zavisnosti B_r , H_c i $(BH)_{max}$ od udela Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} praša u epoksi matrici

U magnetnim kompozitima na bazi Nd-Fe-B praša sa redukovanim i stehiometrijskim sadržajem neodijuma, različiti udeli praša su supstituisani prahom barijum ferita u cilju dobijanja hibridnih magnetnih kompozita sa značajnim magnetnim svojstvima.

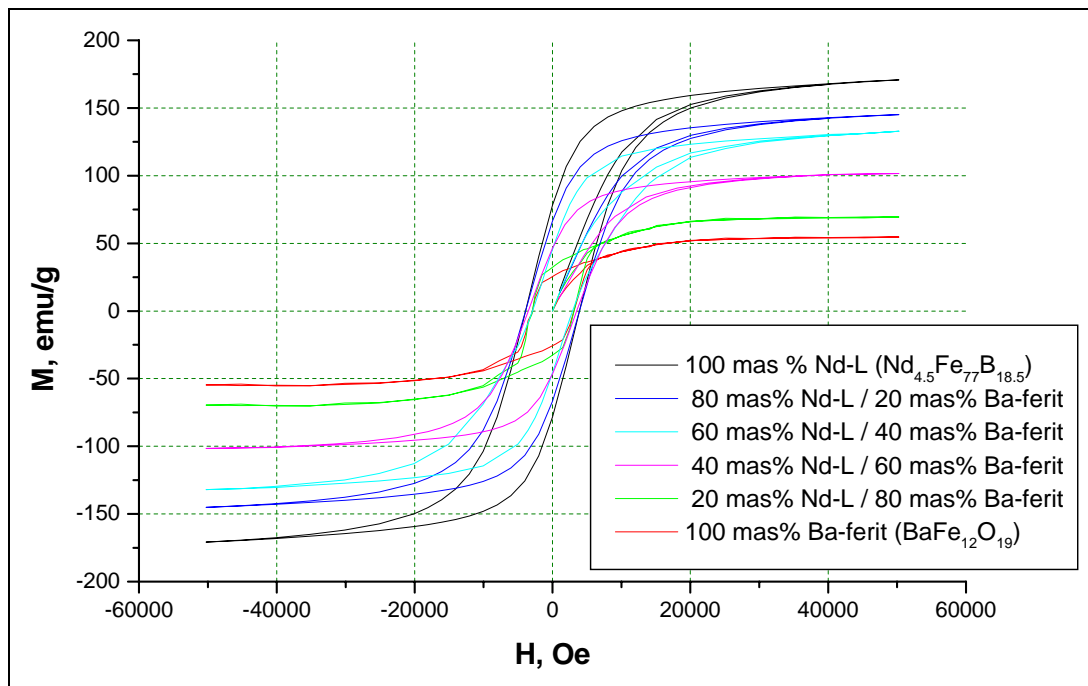
Histerzisne petlje za hibridne kompozite tipa Nd_{11.7}(Fe,Co)₈₀B_{8.3}/barijum ferit prikazane su na slikama 9.6.5 i 9.6.6, a za hibridne kompozite tipa Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5}/barijum ferit na slici 9.6.7.



Slika 9.6.5 – Histerezisne petlje magnetnih kompozitnih materijala sa različitim odnosom $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe,Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ i $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ magnetnih prahova u odnosu na čiste prahove

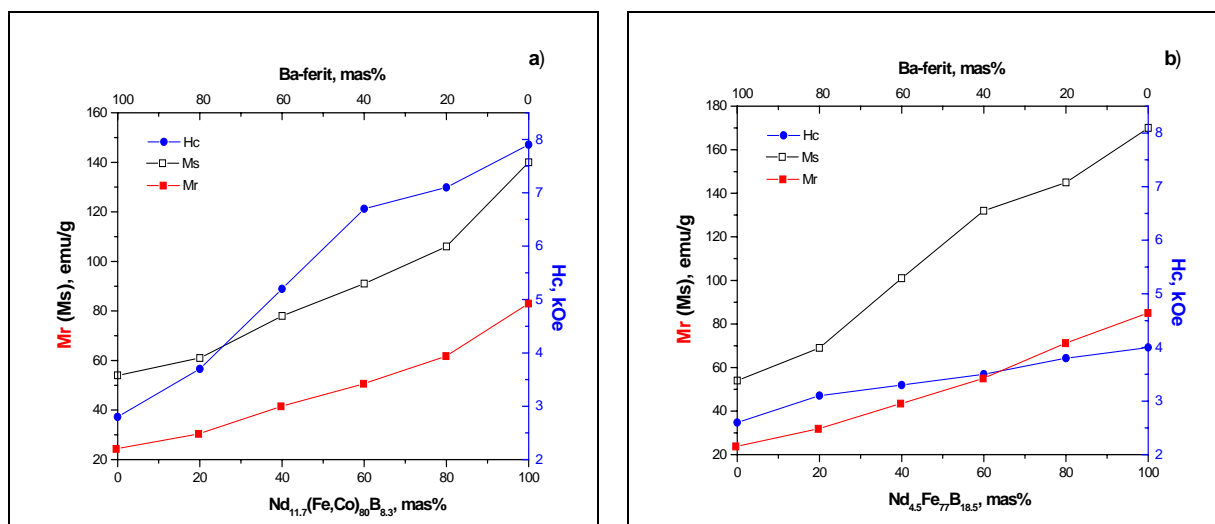


Slika 9.6.6 – Histerezisne petlje hibridnih magnetnih kompozitnih materijala sa različitim odnosom $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe,Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ i $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ magnetnih prahova



Slika 9.6.7 – Histeretizne petlje magnetnih kompozitnih materijala sa različitim odnosom $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ i $BaFe_{12}O_{19}$ magnetnih prahova u odnosu na čiste prahove

Na osnovu podataka o magnetnim svojstvima dobijenih sa histeretiznih petlji za hibridne kompozite tipa $Nd_{11,7}(Fe,Co)_{80}B_{8,3}$ /barijum ferit (slika 9.6.5 i 9.6.6) i hibridne kompozite tipa $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ /barijum ferit (slika 9.6.7) formirani su dijagrami zavisnosti promene koercitivnosti, remanentne magnetizacije i saturacione magnetizacije sa udelom magnetnih prahova i prikazani na slici 9.6.8 a i b.



Slika 9.6.8 – Promena koercitivnosti, remanentne magnetizacije i saturacione magnetizacije sa odnosom udela magnetnih prahova u hibridnim kompozitima tipa a) $Nd_{11,7}(Fe,Co)_{80}B_{8,3}$ /barijum ferit i b) $Nd_{4,5}Fe_{77}B_{18,5}$ /barijum ferit

10. DISKUSIJA REZULTATA

Savremena istraživanja u oblasti razvoja magnetnih materijala na bazi Nd-Fe-B su usmerena u tri osnovna pravca: povećanje magnetne energije, odnosno optimizacija magnetnih svojstava, poboljšanje otpornosti na koroziju i redukovanje sadržaja retke zemlje (Nd) u cilju sniženja cene finalnog magnetnog materijala, ali sa zadržavanjem visokih vrednosti maksimalne magnetne energije.

Poznato je da se kompozitni materijali sa polimernom matricom kod kojih se kao punilac koriste magnetni prahovi tipa Nd-Fe-B (Sm-Co, Ba-ferit, Sr-ferit i dr.) nazivaju i bonded magneti. Magnetna svojstva kompozitnih permanentnih magnetnih materijala ovog tipa su u direktnoj zavisnosti od strukture, odnosno tipa magnetnog punioca i vrste polimerne matrice, veličine čestica punioca i njihove raspodele, koje sa druge strane direktno zavise od polaznog hemijskog sastava magnetne legure, pre svega od sadržaja neodijuma u Nd-Fe-B legurama. Dosadašnja istraživanja su pokazala da se maksimalne vrednosti magnetne energije ispitivanih bonded magneta ostvaruju postizanjem uniformne raspodele magnetnog praha u polimernoj matrici. Sva istraživanja ukazuju da pored optimalnog izbora magnetnog punioca i polimerne matrice, ključ za postizanje optimalne dinamičko-mehaničke i magnetne strukture leži u uslovima sinteze bonded magneta.

Kompozitni permanentni magnetni materijali sa polimernom matricom tzv. bonded magneti danas predstavljaju segment tržišta permanentnih magnetnih materijala koji beleži značajan rast, što je veoma dobro objašnjeno u člancima W.T. Beneckog [179,180]. Tehnologija bonded magneta daje mogućnost upotrebe različitih magnetnih prahova u kombinaciji sa različitim polimernim materijalima kao vezivnim sredstvima u proizvodnji kompozitnih magnetnih materijala, primenom različitih procesnih tehnika.

Oblast razvoja bonded tehnologije obuhvata istraživanja uticaja različitih vrsta i udela polimernih veziva i magnetnih prahova, kao i izbor primenjenog tehnološkog procesa u cilju postizanja optimalnih mehaničkih i magnetnih svojstava. Do sada publikovana i obrađena teorijska razmatranja ukazuju na mogućnost postizanja zadovoljavajućih vrednosti magnetnih svojstava, posebno vrednosti koercitivne sile za istraživane bonded magnete što u praksi nije potpuno ostvareno. Takođe, u radovima D Golla [207] i D. Pluse [143], može se videti značaj hibridnih magnetnih kompozita, kao i njihova magnetna svojstva.

Na osnovu analize i obrade literaturnih podataka može se konstatovati da je, u do sada publikovanim radovima, uticaj kritičnih parametara na finalna svojstva magnetnih kompozitnih materijala ovog tipa analiziran ograničeno i pojedinačno. Na osnovu detaljne obrade raspoloživih literaturnih podataka [69,84,85,93,108,139,141] može se zaključiti da još uvek nije postignuto optimalno rešenje odnosa: struktura – dinamičko-mehanička svojstva – magnetna svojstva – cena bonded magneta.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju još jedan izazov da se izborom metode dobijanja i optimizacijom procesnih parametara, kao i optimalnim izborom vrste i udela magnetnog praha, odnosno polimernog veziva, poboljšaju mehanička i magnetna svojstva uz smanjenje sadržaja magnetnih prahova i smanjenje sadržaja skupe retke zemlje neodijuma u osnovnoj magnetnoj leguri Nd-Fe-B. Istraživački trend predstavljaju hibridni magnetni kompozitni materijali koji se dobijaju kombinacijom dva ili više magnetnih prahova

u polimernoj matrici primenom različitih metoda sinteze. Usled obrazovanja drugačije mikrostrukture u odnosu na kompozite sa istorodnim magnetnim prahom, kod hibridnih magnetnih kompozita moguće je poboljšanje dinamičko-mehaničkih svojstava. Dodavanjem pristupačnijih, odnosno jeftinijih magnetnih komponenti, uz zadržavanje zadovoljavajućih vrednosti maksimalnog energetskeg produkta finalnog magnetnog materijala, direktno se utiče na smanjenje cene što je bitan faktor sa gledišta primene.

Predmet ove doktorske disertacije je eksperimentalno i teorijsko izučavanje uticaja, tipa i udela magnetnog praha, vrste i udela polimernog veziva, kao i procesnih parametara sinteze, na strukturna, dinamičko-mehanička svojstva u funkciji temperature, mehanička svojstva na sobnoj temperaturi i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala. Istraživanje mogućnosti poboljšanja fizičkih svojstava bonded magneta je takođe obuhvaćeno istraživačkim ciljem ove disertacije i realizovano je u eksperimentalnom delu, kroz karakterizaciju hibridnih magnetnih kompozitnih materijala dobijenih mešanjem dva ili više raznorodnih magnetnih prahova. Interakcije između različitih magnetnih komponenti, kao i interakcije između magnetnih komponenti i polimerne matrice, razmatrane su u korelaciji sa dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima sintetizovanih magnetnih kompozita.

Teorijska razmatranja u okviru doktorske disertacije obuhvataju 6 poglavlja. U prvom poglavlju teorijskog dela prikazane su ključne tačke u razvoju permanentnih magnetnih materijala sa posebnim osvrtom na razvoj visokoenergetskih permanentnih magnetnih materijala na bazi intermetalnih jedinjenja retke zemlje-prelazni metali (R-T). Razvoj nanokristalnih i nanokompozitnih magnetnih materijala na bazi brzo hlađenih magnetnih legura tipa Nd-Fe-B posebno su obrazloženi i sa gledišta njihove podobnosti za razvoj i proizvodnju magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom. Fizičko-hemijske karakteristike, struktura i mehanička svojstva različitih vrsta polimernih matrica i njihov uticaj na finalne karakteristike kompozitnih magnetnih materijala obrazložen je u drugom poglavlju. U trećem poglavlju detaljno je prikazan razvoj bonded magneta na bazi tvrdih ferita i brzo hlađenih Nd-Fe-B magnetnih legura, kao i razvoj hibridnih bonded magneta, uz razmatranje različitih tehnoloških postupaka dobijanja u zavisnosti od tipa polimerne matrice. Uporedna analiza uticaja tipa magnetnog praha i polimerne matrice na strukturna, dinamičko-mehanička svojstva u funkciji temperature, mehanička svojstva na sobnoj temperaturi i magnetna svojstva kompozitnih magnetnih materijala na bazi magnetnih prahova tipa Nd-Fe-B i smeše različitih magnetnih prahova, data je u poglavlju 4. Primena savremenih metoda i uređaja za karakterizaciju i njihov značaj za optimizaciju procesnih parametara i finalnih svojstava permanentnih magnetnih materijala uopšte, sa posebnim osvrtom na dodatnu grupu metoda karakterizacije kompozitnih magnetnih materijala (bonded magneta), prikazane su i obrazložene u poglavlju 5. Oblasti primene i tržište bonded magnetnih materijala, sa trendom daljeg razvoja razmotreno je u poglavlju 6 teorijskog dela.

U okviru eksperimentalnog dela u poglavlju 7 prikazani su eksperimentalni rezultati vezani za karakterizaciju polaznih materijala. U poglavlju 8 obrazloženi su postupci sinteze istraživanih magnetnih materijala sa polimernom matricom. Rezultati analize i karakterizacije sintetizovanih kompozitnih materijala prikazani su u poglavlju 9 eksperimentalnog dela. Diskusija postignutih eksperimentalnih rezultata data je u poglavlju 10, a najvažniji postignuti rezultati istaknuti su u Zaključku u poglavlju 11. Sastavni deo disertacije su prikaz korišćenih literaturnih podataka i četiri priloga.

Za predložena istraživanja, u postupku sinteze magnetnih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B/polimer i Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer korišćeni su magnetni prahovi tipa Nd-Fe-B dobijeni postupkom brzog hlađenja (melt spinning): Nd-Fe-B prah sa redukovanim sadržajem Nd (12 mas%), komercijalni Nd-Fe-B prah pretežno nanokristalne strukture sa sadržajem Nd bliskim stehiometrijskom (21~25 mas%) i izotropni prah barijum ferita ($\text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$).

Kao polimerna veziva korišćena su dva tipa polimera, termoočvršćavajući epoksi polimer i termoplastični polimetil metakrilat (PMMA).

Za sintezu istraživanih magnetnih kompozita odabrane su dve metode: metoda presovanja i metoda injektovanja.

U okviru realizacije planiranih istraživanja primenjene su različite istraživačke metode. U izboru metoda i tehnika istraživanja vodilo se računa o njihovoj rezolutivnosti, preciznosti i pogodnosti za uporedna ispitivanja ovog tipa magnetnih kompozitnih materijala. Prednost je data savremenim metodama istraživanja, koje sa jedne strane omogućavaju dobijanje pouzdanijih i reproduktivnijih rezultata, a sa druge strane su široko primenjene u ovoj istraživačkoj oblasti, što omogućava poređenje dobijenih eksperimentalnih rezultata, sa publikovanim rezultatima drugih autora.

Mikrostrukturna i morfološka ispitivanja polaznih Nd-Fe-B magnetnih prahova sa redukovanim i stehiometrijskim sadržajem Nd i praha barijum ferita, izvedena su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) sa odgovarajućim softverom za obradu slike. SEM analiza je korišćena i za analizu mikrostrukture sintetizovanih bonded magnetnih materijala na prelomu uzoraka nastalim u toku ispitivanja na zatezanje, kao i na površini ispitivanih uzoraka. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i visoko rezolutivna transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) korišćene su za analizu polaznog Nd-Fe-B praha sa redukovanim sadržajem neodijuma na nano nivou. Fazni sastav polaznih Nd-Fe-B i prahova barijum ferita kontrolisan je pomoću rendgensko difraktometrijske analize (XRD) i ^{57}Fe Mössbauer-ove spektroskopske (MS) fazne analize. Za identifikaciju MS spektara korišćen je CONFIT softverski program. XRD analiza korišćena je i za faznu analizu sintetizovanih kompozitnih magnetnih materijala. Termijsko ponašanje istraživanih magnetnih kompozitnih materijala ispitivano je primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). Promena dinamičko-mehaničkih svojstava u funkciji temperature ispitivana je na Dynamic Mechanical Analysis (DMA) uređaju. Temperaturni opseg DMA ispitivanja definisan je prema tipu polimernog veziva. Ispitivanje mehaničkih svojstava na sobnoj temperaturi konvencionalnim metodama obuhvatilo je ispitivanje zatezne čvrstoće, otpornosti na savijanje i ispitivanje na udar merenjem žilavosti metodom Šarpija. Navedena mehanička ispitivanja su vršena standardizovanim metodama prema odgovarajućim ASTM standardima. Magnetna svojstva polaznih magnetnih prahova i sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala merena su na Vibrating Sample Magnetometru (VSM) sa jačinom magnetnog polja od 2.4 T i na Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometru sa jačinom spoljašnjeg magnetnog polja od 5 T. Magnetna svojstva su posmatrana preko dobijenih histerezisnih petlji, a merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

Eksperimentalna istraživanja su obuhvatila uporednu analizu uticaja vrste i udela magnetnog praha, kao i uticaj tipa i udela polimernog veziva na strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala. Ispitan je i analiziran uticaj procesnih parametara na finalne karakteristike sintetizovanih magnetnih

kompozitnih materijala u okviru dve odabrane metode sinteze. Sprovedena istraživanja u eksperimentalnom delu su obuhvatila i ispitivanje termijskog ponašanja sintetizovanih kompozitnih magnetnih materijala, kao i promenu dinamičko-mehaničkih karakteristika u funkciji temperature. U okviru ispitivanja mehaničkih svojstava na sobnoj temperaturi izvršeno je ispitivanje na zatezanje, ispitivanje na savijanje i ispitivanje na udar u zavisnosti od vrste i udela magnetnog praha u odabranoj polimernoj matrici.

Dobijeni eksperimentalni podaci su analizirani i međusobno korelisani, s obzirom na direktnu međusobnu zavisnost polaznih komponenata i procesnih parametara, kao i njihov uticaj na finalne karakteristike istraživanih magnetnih kompozita. Analiza, obrada eksperimentalnih rezultata i njihova međusobna korelacija treba da obezbede izbor optimalnog odnosa: magnetni prah/polimerno vezivo, u okviru odabranih procesnih parametara, u kojima se mogu postići unapred zahtevana strukturna, fizičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozita. Uporedna analiza eksperimentalnih rezultata treba da ukaže i istakne razlike u strukturnim, dinamičko-mehaničkim i magnetnim karakteristikama istraživanih bonded magnetnih materijala na bazi Nd-Fe-B u odnosu na hibridne bonded magnete tipa Nd-Fe-B/barijum ferit.

10.1 Diskusija rezultata karakterizacije polaznih magnetnih prahova i polimernih veziva

U okviru sprovedenih istraživanja korišćen je Nd-Fe-B magnetni prah sa redukovanim sadržajem neodijuma, dobijen metodom brzog hlađenja, sa veličinom čestica od 70 do 220 μm , koji je strukturno i magnetno optimizovan do nanokompozitne strukture tipa $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Magnetni prah Nd-Fe-B sa stehiometrijskim sadržajem Nd je komercijalni prah pretežno nanokristalne strukture, tipa NM-B proizvođača Xiamen Yuxiang Magnetic Materials Ind. Co. Ltd, China, sa veličinom čestica od 74 do 177 μm . Za sintezu hibridnih magnetnih kompozitnih materijala korišćen je, pored Nd-Fe-B prahova i izotropni magnetni prah - barijum ferit ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) koji odgovara tipu KOEROX 100, ECS, GmbH, Germany.

Morfološke karakteristike sintetizovane $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ magnetne legure sa redukovanim sadržajem neodijuma (12 mas% Nd), kontrolisani su SEM analizom. U postupku sinteze metodom brzog hlađenja legura kristališe u obliku traka, koje su krte i raspadaju se na pločice nepravilnog oblika. Na slici 7.1.1 prikazan je SEM snimak sintetizovane $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ legure. Na osnovu sistematskog merenja na većem broju uzoraka, srednja vrednost veličine čestica iznosila je oko 86 μm , a srednja vrednost debljine traka 30 μm . U optimalno odabranom režimu termičke obrade 660 $^{\circ}\text{C}$, 5 min., Nd-Fe-B magnetni prah je strukturno i magnetno optimizovan do nanokompozitne strukture tipa $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sa delimičnim prisustvom $\alpha\text{-Fe}$, sa srednjom veličinom zrna prisutnih faza ispod 30 nm.

Na slici 7.1.4a prikazana je TEM mikrofotografija, a na slici 7.1.4b HREM nanofotografija legure $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ posle optimalne termičke obrade. Rezultati TEM analize (slici 7.1.4a) ukazuju da posmatrana mikrostruktura predstavlja smešu kristalnih faza i da je srednja veličina zrna formiranih faza ispod 30 nm. Poređenjem HREM nanofotografije (slika 7.1.4b) za ispitivanu magnetnu leguru sa mikrofotografijom dobijenom konvencionalnom TEM analizom, uočava se veliki stepen saglasnosti u pogledu srednje veličine zrna.

Na osnovu XRD fazne analize i dobijenog difraktograma (slika 7.1.5) identifikovano je prisustvo tvrde magnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, meko magnetnih faza visoke magnetne saturacije,

pretežno Fe_3B sa parcijalnim učešćem $\alpha\text{-Fe}$ faze, uz prisustvo meko magnetnih faza tipa FeB (tabela 7.1.3). Rezultati MS fazne analize potvrdili su prisustvo navedenih faza (slika 7.1.8). S obzirom na mogućnost potpunije identifikacije svih faza koje sadrže Fe, u optimalnom magnetnom stanju je identifikovano prisustvo i boridne faze, kao i čitavog seta Fe (B,Nd) i Fe (B) faza. Obradom rezultata MS analize utvrđen je udeo identifikovanih faza (tabela 7.1.4) na nivou od: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - 2%, Fe_3B - 67%, $\alpha\text{-Fe}$ - 2%, boridne faze 4%, i 24% paramagnetnih faza tipa Fe(B,Nd)/Fe (B) .

Rezultati mikrostrukturne TEM i HREM analize magnetne legure $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ zajedno sa rezultatima fazne analize XRD i MS, predstavljaju potvrdu da je u optimalno odabranom i primenjenom režimu termičke obrade postignuta nanokompozitna struktura, pretežno tipa $\text{Fe}_3\text{B/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Rezultati magnetnih merenja na SQUID magnetometru ukazuju na karakterističan histerezis za nanokompozitnu Nd-Fe-B leguru sa redukovanim sadržajem neodijuma u optimalnom magnetnom stanju (slika 7.1.11a). Na osnovu SQUID histerezisa izračunat je odnos remanence i saturacione magnetizacije (remanentni odnos) $J_r/J_s = 0.6$, koji je veći od teorijskog limita (0.5) za konvencionalne Nd-Fe-B legure. Eksperimentalno dobijena vrednost odnosa J_r/J_s za istraživanu leguru sa redukovanim sadržajem Nd (12 mas%) je u saglasnosti sa teorijskim postavkama [33,34], koje upravo za ovaj tip legure predviđaju mogućnost poboljšanja magnetnih svojstava (povećanja remanence, a time i $(BH)_{max}$) postizanjem odgovarajuće nanokompozitne strukture, uprkos značajno smanjenom sadržaju retke zemlje.

Magnetni prah Nd-Fe-B sa stehiometrijskim sadržajem Nd (21 - 25 mas%) je komercijalni prah pretežno nanokristalne strukture, tipa NM-B ($\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe,Co})_{80}\text{B}_{8.3}$). Hemijski sastav stehiometrijske Nd-Fe-B legure je prikazan u tabeli 7.1.1, a magnetna svojstva u tabeli 7.1.2. Oblik čestica stehiometrijskog Nd-Fe-B praha je angularan, a veličina se kreće od 74 do 177 μm što je ilustrovano SEM snimcima na slici 7.1.2. Rezultati XRD fazne analize prema dobijenom difraktogramu (slika 7.1.6 i tabela 7.1.3) pokazali su da ispitivana magnetna legura u optimalnom magnetnom stanju ima pretežno monofazan sastav uz dominantno prisustvo glavne magnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Takođe je identifikovano i prisustvo boridne faze $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Rezultati MS fazne analize (slika 7.1.9) potvrdili su pretežno prisustvo glavne magnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, kao i prisustvo boridne faze $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ i Fe-para faze. Obradom dobijenih MS spektara (slika 7.1.9) izračunat je relativni udeo identifikovanih faza: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - 92 %, $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ - 5 % i Fe-para - 3 % (tabela 7.1.4). Na osnovu sprovedenih magnetnih merenja, eksperimentalno dobijena SQUID histerezisna kriva (slika 7.1.11b) ukazuje na magnetni materijal sa visokim vrednostima koercitivne sile i remanence što odgovara jednorodnoj (monofaznoj) strukturi stehiometrijske Nd-Fe-B legure sa dominantnim sadržajem glavne magnetne $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ faze.

Magnetni prah barijum ferit ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) je komercijalni prah koji je za potrebe sprovedenih istraživanja analiziran u cilju definisanja morfoloških karakteristika, faznog sastava i magnetnih svojstava. Magnetna svojstva, prema podacima proizvođača, prikazana su u tabeli 7.1.2. Na prikazanim SEM snimcima (slika 7.1.3) može se konstatovati da su čestice barijum ferita povezane u aglomerate sfernog oblika veličine od 30 do 200 μm . Rezultati XRD fazne analize prema dobijenom difraktogramu (slika 7.1.7 i tabela 7.1.3) i MS fazne analize (slika 7.1.10 i tabela 7.1.4) pokazali su da prah barijum ferita praktično monofazan sa sadržajem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ do 99 %. Na osnovu sprovedenih magnetnih merenja, eksperimentalno dobijena SQUID histerezisna kriva (slika 7.1.11c) ukazuje na magnetni materijal sa

vrednostima koercitivne sile i remanence koje odgovaraju tvrdim feritnim magnetnim materijalima [208].

Za sintezu istraživanih magnetnih kompozitnih materijala korišćena su dva tipa polimernog veziva: termoočvršćavajući epoksi polimer i termoplastični polimetil metakrilat (PMMA). Osnovne karakteristike upotrebljenih polimera date su na osnovu podataka proizvođača (tačka 7.2), sa akcentom na karakteristike značajne za sintezu i analizu istraživanih magnetnih kompozita.

Prema do sada objavljenim i obrađenim radovima, pored vrste i udela tvrdih magnetnih prahova i polimernih veziva, metoda sinteze je treći kritični faktor koji direktno utiče na strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala [82,209,210]. U poglavljima 2 i 3 teorijskog dela, detaljno je razmotren uticaj tipa polimerne matrice na izbor metode sinteze, sa prikazom odgovarajućih metoda sinteze kompozitnih magnetnih materijala, u zavisnosti od vrste polimerne matrice.

U realizaciji eksperimentalnog dela ove teze, za sintezu magnetnih kompozita sa epoksi vezivom izabran je postupak presovanja, a za sintezu magnetnih kompozita sa PMMA vezivom izabran je postupak injektovanja.

Termoočvršćavajući polimeri (posebno epoksi) se već duže vremena upotrebljavaju kao polimerne matrice za dobijanje kompozitnih materijala. Tokom procesa koji se odvija uz zagrevanje i pod pritiskom, termoočvršćavajuće smole postepeno očvršćavaju zbog završetka procesa polimerizacije i povezivanja molekula polimera. Epoksi je daleko najkorišćeniji polimer u sintezi kompozita sa magnetnim česticama. Epoksi poseduje odličnu kombinaciju mehaničkih svojstava i otpora prema koroziji, dimenzionalno je stabilan, pokazuje dobru adheziju i relativno je jeftin. Osim toga, mala molekulaska težina sirove epoksidne smole u tečnom stanju, rezultuje u veoma visokoj molekulskoj pokretljivosti tokom procesa. Ova mobilnost pomaže smoli da se brzo isteže na površini magnetnih čestica punioca.

Termoplastični polimeri su u poslednje vreme postali veoma značajni u procesu dobijanja kompozita sa polimernom matricom, zbog svoje velike duktilnosti (rastegljivost, plastičnost) i brzine proizvodnje u poređenju sa termoočvršćavajućim polimerima, kao i zbog činjenice da su pristupačni i oni termoplastični polimeri koji odolevaju visokim temperaturama. Veća je brzina procesuiranja termoplastičnih polimera zbog toga što amorfna termoplastika momentalno omekšava na temperaturama iznad temperature prelaza u staklasto stanje, te omekšani materijal može jednostavno da se oblikuje. Nakon hlađenja proces je završen. Nasuprot ovom, proces sa termoreaktivnom smolom je reakcija koja se odvija postepeno [39]. Svojstva nekih termoplastičnih polimera i termoreaktivnog epoksija prikazani su u tabeli 2.2.1.

U poglavlju 8 eksperimentalnog dela detaljno je prikazan proces sinteze magnetnih kompozitnih materijala na bazi magnetnih prahova tipa Nd-Fe-B i hibridnih magnetnih materijala Nd-Fe-B/BaFe₁₂O₁₉ sa epoksi i PMMA polimernom matricom, metodama presovanja (tačka 8.1) i injektovanja (tačka 8.2). Pored prikaza metoda i uslova sinteze naznačeni su i kvantifikovani odabrani procesni parametri, koji utiču na kvalitet istraživanih finalnih magnetnih materijala sa polimernom matricom.

Tip polimernog veziva, vrsta i udeo magnetnog praha, imaju direktan uticaj na dinamičko-mehanička i magnetna svojstva finalnih magnetnih kompozitnih materijala. U hibridnim magnetnim materijalima različite vrste magnetnih prahova i njihovi međusobni udeli u polimernoj matrici, takođe utiču na strukturna svojstva koja su u korespodenciji sa dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima.

U Tabelama 8.3.1-8.3.3 prikazani su sintetizovani i analizirani uzorci magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom na bazi epoksi veziva i PMMA, sa različitim magnetnim puniocem. Za sve sintetizovane uzorke navedeni su tip magnetnog praha, vrsta polimerne matrice i njihovi maseni udeli. Oznake za svaki sintetizovani i istraživani magnetni kompozitni materijal naznačene u tabelama 8.3.1-8.3.3, korišćene su u daljim tačkama i poglavljima, u analizi i diskusiji dobijenih eksperimentalnih rezultata.

Uzorci sa epoksi matricom su sintetizovani u širokom opsegu udela Nd-Fe-B praha sa redukovanim sadržajem neodijuma, od 10 do 95 mas%.

U kompozitima sa PMMA matricom ovaj opseg je bio daleko uži, od 5 do 20 mas% magnetnog praha, zbog činjenice da metoda injektovanja ograničava udeo magnetnog punioca. Uzorci u termoplastičnoj matrici sintetizovani su u cilju poređenja dinamičko-mehaničkih svojstava sa kompozitima u epoksi matrici.

Hibridni kompoziti sintetizovani su u različitim odnosima Nd-Fe-B : barijum ferit u odnosu na konstantan udeo polimerne matrice od 10 mas% (epoksi i PMMA). Supstitucija Nd-Fe-B praha barijum feritom u sintetizovanim hibridnim magnetnim kompozitima vršena je u intervalu od 20, 40, 60 i 80 mas%. Pored dinamičko-mehaničkih svojstava, velika pažnja usmerena je na ispitivanje magnetnih svojstava hibridnih kompozita.

10.2 Diskusija rezultata ispitivanja sintetizovanih magnetnih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B i hibridnih magnetnih kompozita na bazi Nd-Fe-B/barijum ferit u polimernoj matrici

Eksperimentalna istraživanja magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom obuhvatila su uporednu analizu uticaja vrste i udela magnetnog praha, kao i uticaj tipa i udela polimernog veziva na strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva kompozita dobijenih metodom presovanja, odnosno injektovanja. Sprovedena istraživanja u eksperimentalnom delu su obuhvatila i ispitivanje termijskog ponašanja sintetizovanih kompozitnih magnetnih materijala, kao i promenu dinamičko-mehaničkih karakteristika u funkciji temperature. U okviru ispitivanja mehaničkih svojstava na sobnoj temperaturi izvršeno je ispitivanje na zatezanje, ispitivanje na savijanje i ispitivanje na udar, u zavisnosti od vrste i udela magnetnog praha u epoksi matrici. Treba naglasiti da su ispitivanja dinamičko-mehaničkih svojstava i ispitivanja mehaničkih svojstava na sobnoj temperaturi izvršena prema odgovarajućim ASTM standardima [204,205,206].

U poglavlju 9.1 prikazani su rezultati SEM analize za magnetne kompozitne materijale sa polimernom matricom. Na slikama 9.1.1 - 9.1.9 prikazane su SEM mikrografije ispitivanih magnetnih kompozitnih materijala sa epoksi matricom. Na slikama 9.1.10 do 9.1.12 prikazane su SEM mikrografije ispitivanih magnetnih kompozitnih materijala sa PMMA matricom.

Uzorci su snimani i analizirani nakon mehaničkih ispitivanja na zatezanje, na mestima preloma. Na slikama 9.1.1 – 9.1.3 prikazani su SEM snimci preloma magnetnih kompozitnih materijala EB5, EB50 i EB 80 koji su sastava: 95 mas%, 50 mas% i 20 mas% magnetnog praha Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} u epoksi matrici, respektivno. Na SEM snimku na slici 9.1.1, uočava se velika koncentracija čestica magnetnog praha (uzorak sa 95 mas% praha), dok je na snimku sa 20 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} (slika 9.1.3) uočljivija ravnomerna raspodela magnetnih čestica u

masi polimera. Polimer je dobro "obuhvatio" čestice praha. Čestice Nd-Fe-B punioca prikazane su svetlo sivom nijansom, a epoksi matrica tamnom. Najtamniji delovi predstavljaju rupe koje su nastale usled "izvlačenja" čestica pri mehaničkom dejstvu tokom ispitivanja na zatezanje. Na seriji ispitanih uzoraka, SEM analizom uočena su i pojedina mesta na kojima je vidljiva granica između čestica praha i polimera, što ukazuje da adhezija nije idealna. Ovo se može objasniti činjenicom da u sintezi uzoraka nije korišćen nijedan vezivni agens, te se uzimajući ovo u obzir, ostvarena veza između magnetnog praha i matrice, može smatrati zadovoljavajućom.

Na slici 9.1.4 prikazani su SEM snimci praha barijum ferita (95 mas%) u epoksi matrici. Iako je mala koncentracija polimera, s obzirom na sferični oblik i različitu veličinu aglomerata čestica barijum ferita, ostvareno je dobro pakovanje postupkom presovanja i prostor među sferičnim česticama je uglavnom dobro popunjen polimernim vezivom.

Hibridni magnetni kompoziti sintetizovani su sa 10 mas% epoksi veziva, a udeo magnetnih prahova $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ variran je u sledećim odnosima 20:80, 50:50 i 80:20, u uzorcima EB10B, EB10E i EB10I, respektivno. Ovi uzorci prikazani su SEM snimcima na slikama 9.1.5 – 9.1.7. Može se jasno uočiti uniformna raspodela čestica barijum ferita i Nd-Fe-B čestica u epoksi vezivu, čemu je, pre svega, doprinela različita morfologija primenjenih magnetnih prahova što je omogućilo da se još u postupku mešanja magnetnih prahova postigne visok stepen homogenizacije. Na uniformnu distribuciju i dobro pakovanje uticali su različiti oblici, sferični oblik čestica barijum ferita i angularne čestice Nd-Fe-B praha. Na slici 9.1.5 dominiraju sferične čestice $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, dok na slici 9.1.7 može se uočiti veći udeo $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$, što je potvrda za korišćene masene udele magnetnih prahova u epoksi matrici.

U okviru sprovedenih istraživanja magnetni kompoziti na bazi Nd-Fe-B praha sa stehiometrijskim sadržajem neodijuma korišćeni su samo za uporedna ispitivanja morfoloških i magnetnih svojstava, jer je u prethodnim istraživanjima konstatovano da imaju isti trend u ponašanju dinamičko-mehaničkih svojstava, u odnosu na istraživane kompozitne i hibridne magnetne materijale na bazi Nd-Fe-B praha sa redukovanim sadržajem neodijuma.

SEM analiza magnetnih kompozita tipa $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ /epoksi i $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /epoksi hibridnih magnetnih materijala ilistrovana je na slikama 9.1.8 i 9.1.9. Na slici 9.1.8 prikazani su SEM snimci uzorka sa 95 mas% $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ praha u epoksi matrici. Bolje pakovanje i adhezija magnetnog praha i polimernog veziva, posebno kod magnetnih kompozita sa minimalnim udelom epoksi veziva 3 - 8 mas% [47,52,53], ostvarila bi se primenom znatno većih pritisaka po jedinici površine uzorka, pri sintezi presovanjem. Na ovaj način, postigla bi se još bolja popunjenost prostora između čestica, smanjilo prisustvo vazdušnih mehura i poboljšala adhezija između magnetnih prahova i polimernog veziva, što direktno utiče na povećanja gustine magnetnog kompozitnog materijala, a to za posledicu ima bolja dinamičko-mehanička i magnetna svojstva. Veći udeli Nd-Fe-B čestica u termoplastičnoj matrici zahtevaju veći pritisak pri procesu injektovanja čime se dobija finalni bonded magnet veće gustine, odnosno poboljšanih dinamičko-mehaničkih i magnetnih svojstava, što je i objašnjeno u radovima J. Otaigbe [85,86,139]

Hibridni magnetni kompozitni uzorak $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: epoksi vezivo, u masenom odnosu 50:50:10 prikazan je SEM snimcima na slici 9.1.9. Ovo je SEM snimak u masi polimera, odnosno na površini uzorka, (a ne na prelomu) i pokazuje uniformnu distribuciju čestica oba praha u polimeru.

SEM snimci kompozita sa PMMA matricom, prikazani na slikama 9.1.10 - 9.1.12, ilustruju mikrostrukturu sintetizovanih kompozita sa različitim udelima magnetnog praha: PM80 (20 mas% $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ / 80 mas% PMMA), FPM80 (20 mas% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / 80 mas% PMMA) i HPM80 (10 mas% $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ / 10 mas% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / 80 mas% PMMA). Analizom prikazanih SEM snimaka, uočljivo je da je metodom injektovanja, kod svih analiziranih magnetnih kompozita, postignuta uniformna distribucija i veoma dobra adhezija pločastih Nd-Fe-B čestica i sferičnih aglomerata barijum ferita u PMMA matrici. Ovo je potvrđeno SEM snimkom 9.1.10 B gde se jasno vidi da je usled mehaničkog napreznja jedna čestica punioca praktično iščupana iz matrice, te se uočava samo jedan "džep", dok su ostale čestice Nd-Fe-B praha na celoj analiziranoj površini veoma dobro vezane za PMMA matricu. Na slici 9.1.11 C može se videti kako je usled mehaničkog napreznja jedan deo barijum feritnog praha odlomljen dok je drugi čvrsto ostao vezan za matricu što je dokaz odlične adhezije koja se postiže posebno za sferične čestice u polimernoj matrici dobijene metodom injektovanja što je u saglasnosti sa radovima M. G. Garrell i saradnika [93,108]. Na SEM snimku na slici 9.1.12 prikazan je hibridni kompozitni magnetni materijal koji sadrži čestice morfološki različitih prahova $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ i $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ u PMMA matrici, gde se takođe uočava njihova dobra adhezija i uniformna distribucija.

Rezultati sveobuhvatne SEM analize istraživanih magnetnih kompozitnih materijala pokazali su da je u odabranim postupcima sinteze postignuta uniformna distribucija i dobra adhezija čestica magnetnog praha i polimernog veziva. Analizom SEM snimaka uočljivo je da nije došlo do segregacije (taloženja) primenjenih magnetnih prahova u polimernoj matrici i pojave vazdušnih mehura, bez obzira na odabranu metodu sinteze. Na osnovu SEM analize konstatovano je da oblik i veličina čestica magnetnog praha imaju važnu ulogu u postizanju optimalne gustine pakovanja istraživanih kompozita. Kod hibridnih magnetnih kompozita uočeno je dobro pakovanje čestica morfološki raznorodnih magnetnih prahova u polimernoj matrici, što je rezultovalo boljim dinamičko-mehaničkim svojstvima u odnosu na kompozitni materijal na bazi Nd-Fe-B praha sa istim udelom polimernog veziva. SEM analiza je korišćena i za ispitivanja površine preloma izazvanog ispitivanjima na zatezanje u cilju uvida u mehanizam oštećenja istraživanih kompozitnih materijala. Rezultati SEM analize su ukazali da oblik čestica magnetnih prahova utiče na morfologiju površine loma.

Fazna XRD analiza kompozitnih magnetnih materijala rađena je uporedo sa faznom analizom čistog polimernog veziva (epoksi i PMMA). Dobijeni difraktogrami na slici 9.2.1 za uzorke kompozita sa pretežnim sadržajem epoksi veziva (80 mas%) u odnosu na sadržaj magnetnog praha, veoma su bliski obliku difraktograma dobijenog za čisto epoksi vezivo. Sa druge strane na slici 9.2.2, na osnovu dobijenih difraktograma za kompozite sa pretežnim sadržajem magnetnih prahova, uočljiva je bliskost njihovog međusobnog faznog sastava, a istovremeno razumljiva razlika u odnosu na fazni sastav čistog epoksi veziva čiji je difraktogram uporedno prikazan.

Difraktogrami istraživanih kompozita sa pretežnim udelom polimernog veziva tipa PMMA prikazani na slici 9.2.3, su takođe bliski obliku difraktograma koji karakteriše fazni sastav čistog PMMA veziva.

Uzmajući u obzir činjenicu gotovo zanemarljivog broja literaturnih razmatranja fazne analize magnetnih kompozita sa polimernom matricom, u eksperimentalnom delu ove teze nije bilo predviđeno da se rezultati fazne XRD analize razmatraju u odnosu na ispitivana dinamičko-mehanička i magnetna svojstva.

Struktura i svojstva matrica određuju hemijsku i termičku otpornost kompozitnih materijala, a isto tako utiču i na neka mehanička i fizička svojstva. Zavisno od karaktera promena koje se u njima odigravaju u toku prerade, razlikuju se termoplastične i termoumrežavajuće (termoreaktivne) polimerne matrice. Kompoziti sa polimernom matricom su mnogo jednostavniji za proizvodnju od kompozita sa metalnom, ugljeničnom i keramičkom matricom, bez obzira da li je u pitanju termoplastični ili termoočvršćavajući polimer. To je zato što je za pravljenje kompozita sa polimernom matricom potrebna relativno niska radna temperatura.

Ispitivanja termijskog ponašanja, odnosno temperature prelaza u staklasto stanje i kritičnih temperatura faznih transformacija, odabranih polimera i istraživanih magnetnih kompozita vršeno je termijskom analizom, metodom Diferencijalne Skenirajuće Kalorimetrije (DSC). Termogravimetrijskom analizom, koja je takođe vršena, mogu se detektovati fazne promene nastale usled dekompozicije, oksidacije ili dehidratacije. Takođe i različite atmosfere u kojima eksperimenti mogu biti rađeni, daje mogućnost analize materijala u različitim okruženjima. Povećavanjem brzine zagrevanja može doći do porasta istraživanih temperatura transformacije, što je razumljivo usled postojanja temperaturnog kašnjenja između grejača i uzorka. Takođe, pik pri topljenju se povećava povećanjem brzine zagrevanja. Zbog upravo navedenih razloga, DSC i TGA krive dobijene su atmosferi azota pri konstantnoj brzini zagrevanja od 5 °C/min.

Na slikama 9.3.1 i 9.3.2 u cilju boljeg uvida i razmatranja uticaja tipa polimerne matrice na termičko ponašanje i dekompoziciju istraživanih magnetnih kompozita prikazani su eksperimentalno dobijeni DSC dijagrami, a na slikama 9.3.6 i 9.3.7 prikazane su odgovarajuće TGA krive za oba korišćena polimerna veziva.

DSC krive semikristalnih polimera pokazuju oba svojstva: amorfna (temperatura prelaza u staklasto stanje) i kristalna (temperatura topljenja). Na osnovu analize DSC krive za epoksi vezivo utvrđeno je da je temperatura prelaza u staklasto stanje (T_g) oko 48 °C, dok je temperatura termičke dekompozicije čistog epoksi veziva oko 345 °C (slika 9.3.1). Na istoj slici prikazana je i entalpija procesa termičke degradacije i ona iznosi 264.5 J/g.

DSC kriva na slici 9.3.2, za čist PMMA polimer pokazuje blagi prelaz u regionu oko 100 °C, što ukazuje na postojanje regiona prelaza u staklasto stanje, a tačka topljenja je na temperaturi od oko 395 °C. Entalpija topljenja PMMA polimera ima vrednost od 481.5 J/g. U daljem eksperimentalnom radu temperatura prelaza u staklasto stanje PMMA polimera određena je DMA analizom i biće kasnije diskutovana.

Na slikama 9.3.6 i 9.3.7 prikazani su odgovarajući TGA dijagrami za čist epoksi, odnosno PMMA. TGA krivama je određena temperatura degradacije, što direktno ukazuje na maksimalnu operativnu temperaturu polimera. Proces termičke dekompozicije epoksi polimera počinje na oko 300 °C, a dostiže maksimum na 354 °C, dok se degradacija PMMA polimera odvija u regionu od 300 °C do 420 °C, pri čemu masa uzorka pada na 0%.

Na slikama 9.3.3 i 9.3.4 prikazane su dobijene DSC, a na slikama 9.3.8 i 9.3.9 TGA krive za uzorke istraživanih kompozitnih magnetnih materijala sa različitim udelom magnetnog praha Nd-Fe-B sa redukovanim sadržajem neodijuma u epoksi matrici, u odnosu na čisto epoksi vezivo. Sadržaj Nd-Fe-B praha u ispitivanim kompozitima je 15 mas%, 50 mas%, 75 mas% i 85 mas%. (slike 9.3.3 i 9.3.8). Na slikama 9.3.4 i 9.3.9 prikazane su DSC, odnosno TGA krive za isti tip magnetnog kompozita, ali u znatno manjem intervalu masenog udela Nd-Fe-B magnetnog praha (10 mas%, 15 mas% i 20 mas%).

DSC krive pokazuju egzotermni efekat u temperaturnom intervalu između 300 °C i 380 °C i ukazuju na reakciju termičke degradacije, odnosno dekompozicije ispitivanih kompozitnih materijala, što je potvrđeno odgovarajućim TGA krivama. Promena entalpije do koje dolazi tokom procesa degradacije opada sa povećanjem udela magnetnog praha, odnosno sa smanjenjem udela epoksi veziva u istraživanom kompozitu.

Mali endodermni efekti, koji se uočavaju kao stepenasti prelazi u temperaturnom intervalu između 45 °C i 50 °C (slika 9.3.3 i 9.3.4), predstavljaju regione prelaza u staklasto stanje [156]. Sa posmatranih DSC krivih utvrđeno je da svi istraživani kompoziti imaju veoma bliske temperature prelaza u staklasto stanje, oko 48 °C, što je sumarno prikazano u tabeli 9.4.1.

Ispitivanje termijskog ponašanja istraživanih magnetnih kompozita pokazala su da je termijsko ponašanje hibridnih Nd-Fe-B/BaFe₁₂O₁₉/epoksi kompozita blisko termijskom ponašanju i rezultatima dobijenim za kompozit na bazi Nd-Fe-B/epoksi. Veće razlike u termijskom ponašanju uočene su DSC i TGA analizom magnetnih kompozita sa PMMA matricom, što je usko povezano sa prirodom polimera, metodom dobijanja i oblikom čestica magnetnog praha, što je u saglasnosti sa istraživanjima D.N. Brown-a [69]. Na slikama 9.3.5 i 9.3.10 prikazane su DSC, odnosno TGA krive za uzorke PM80 (20 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 80 mas % PMMA), FPM80 (20 mas BaFe₁₂O₁₉ / 80 mas % PMMA), HPM80 (10 mas% Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} / 10 mas % BaFe₁₂O₁₉ / 80 mas % PMMA) u odnosu na čist PMMA vezivo. Poređenjem rezultata DSC i TGA (slike 9.3.5 i 9.3.10) može se konstatovati da se endotermni efekat uočava u temperaturnom intervalu između 300 °C i 420 °C za sve prikazane kompozite i čist PMMA polimer. Takođe je uočljivo da je temperatura topljenja gotovo identična za sve kompozite, dok su vrednosti promene entalpije različite i najveća je za čist PMMA polimer.

Kvalitativni i kvantitativni pokazatelji endotermnih i egzotermnih procesa u materijalima uopšte, tokom transformacija (prelazni regioni) nastalih usled faznih promena, topljenja, oksidacije ili drugih promena izazvanih zagrevanjem, mogu se generalno oceniti DSC analizom. DSC analiza polimera omogućava određivanje temperature prelaza u staklasto stanje T_g , tačku topljenja ili temperaturu termičke dekompozicije, određivanje entalpije i toplotnog kapaciteta i dr. Ovi podaci su neophodni za optimizaciju procesnih parametara u proizvodnji kompozitnih materijala sa polimernom matricom, kao i za određivanje temperaturnog opsega njihove aplikacije.

Dinamičko-mehanička analiza i njen značaj u ispitivanju i interpretaciji dinamičko-mehaničkih svojstava kompozitnih materijala sa polimernom matricom, sa posebnim osvrtom na značaj u karakterizaciji dinamičko-mehaničkih svojstava bonded magnetnih materijala Nd-Fe-B i hibridnih magnetnih materijala ovog tipa, obrađen je u teorijskim delu u tački 4.2.

Tehnika DMA je specifična po tome što može da razdvoji viskoelastična svojstva materijala na dve komponente kompleksnog modula (E^*), na realni deo – elastični modul materijala (E') i na imaginarni deo, viskoznu komponentu (E'') [109]. Ovim razdvajanjem na komponente mogu se opisati dva nezavisna procesa unutar materijala: elastičnost materijala pomoću modula sačuvane energije i viskoznost materijala preko modula izgubljene energije. Ova mogućnost predstavlja fundamentalno svojstvo dinamičko-mehaničke analize i tako je čini jedinstvenom metodom, koja je izdvaja od drugih mehaničkih metoda za ispitivanje materijala. Odnos između gubitka energije i akumulirane energije naziva se tangens gubitaka i predstavlja još jedan važan parametar za karakterizaciju materijala.

Dinamičko-mehanička svojstva čistog polimera i sintetizovanih kompozita tipa Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5}/polimer i Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5}/ BaFe₁₂O₁₉/polimer, za dva primenjena tipa polimernih

veziva (epoksi i PMMA), sa različitim odnosom udela magnetnog praha i polimernog veziva, istraživana su u funkciji temperature. Karakteristične temperature prelaza iz staklastog u gumasto stanje posmatrane su zagrevanjem od temperature ambijenta. Materijali su ispitivani na sinusne oscilacije korišćenjem nosača za savijanje u tri tačke "three point bending" koji se preporučuje za krute materijale, kao što su polimeri koji sadrže veliki udeo punioca (tačka 5.2.4 i 9.4).

Na slici 9.4.1 i 9.4.2, odgovarajućim krivama prikazani su rezultati DMA analize za modul sačuvane energije, modul gubitaka i tangens gubitaka u funkciji temperature, za termoočvršćavajuće epoksi vezivo i termoplastični PMMA polimer. Korišćeni termoplastični polimer ima temperaturu potpunog prelaza u staklasto stanje na oko 120 °C, dok je kod epoksi veziva ova temperatura oko 50 °C. Može se uočiti da korišćeni PMMA polimer ima znatno veće vrednosti modula sačuvane energije i tangensa gubitaka duž celog temperaturnog intervala od epoksija.

Na slici 9.4.3 uporedno su prikazane krive modula sačuvane energije E' od temperature za magnetne kompozite Nd-Fe-B /epoksi vezivo sa udelom Nd-Fe-B magnetnog praha od 15, 50, 75 i 85 mas%. Rezultati pokazuju značajno povećanje modula sačuvane energije (elastične komponente) sa povećanjem udela magnetnog Nd-Fe-B punioca. Na nižim temperaturama, u staklastom stanju, kompoziti sa 15 i 50 mas% Nd-Fe-B praha u epoksi matrici, imaju modul sačuvane energije veći za oko 6 %, odnosno 75 %, u odnosu na čist epoksi polimer. Magnetni kompozitni materijali sa 75 i 85 mas% Nd-Fe-B punioca imaju još veću vrednost modula sačuvane energije od čistog epoksi polimera, za 3.2, odnosno 6 puta.

Vrednosti modula sačuvane energije drastično opadaju za sve prikazane kompozite i epoksi polimer nakon prelaza u gumasto stanje, što je grafički prikazano kao stepenasta promena u temperaturnom intervalu od 45 do 70 °C (slika 9.4.3). U gumastom regionu, iznad 70 °C, dolazi do značajnog povećanja vrednosti modula sačuvane energije Nd-Fe-B/epoksi kompozita, sa povećanjem udela Nd-Fe-B punioca, a u kompozitima koji sadrže više od 75 mas% magnetnog punioca, povećanje je drastično. Na slici 9.4.3.b prikazan je porast modula sačuvane energije u staklastom i gumastom regionu sa porastom udela Nd-Fe-B praha u epoksi matrici. Očigledno je da na temperaturi od 75 °C modul sačuvane energije raste do 35 puta u odnosu na čist epoksi.

Povećanje vrednosti modula sačuvane energije može se objasniti različitom veličinom i oblikom Nd-Fe-B čestica kao punioca, što rezultuje boljom gustinom pakovanja i boljom interakciji čestica-čestica, kao i njihovom vezivanju za epoksi matricu. Suština je da male čestice poseduju visok stepen privlačenja susednih čestica jednih ka drugima. Ove interakcije čestica-čestica rezultuju u povećanju otpora tečenju, prouzrokujući bolja svojstva prigušenja ispitivanog kompozita. S obzirom da je u gumastoj oblasti polimer tečljiviji, ovaj efekat je daleko izraženiji nego u staklastom regionu. Nasuprot ovom, velike čestice ne interaguju tako snažno kao male čestice. Zbog svoje veličine i mogućnosti da se disperguju uređenije nego sitne čestice, one teže da ojačaju epoksi matricu.

DMA krive modula gubitaka u funkciji temperature za čisto epoksi vezivo i magnetne kompozite sa 15, 50, 75 i 85 mas% magnetnog praha u epoksi matrici prikazane su na slici 9.4.4. Krive modula gubitaka imaju maksimum između 47 °C i 48 °C, u središnjem regionu temperaturnog intervala gde se modul sačuvane energije rapidno menja. Kompoziti sa većim udelom Nd-Fe-B praha imaju veće vrednosti modula gubitaka, odnosno bolja svojstva prigušenja (amortizacije) oscilacija u regionima ispod i iznad temperature prelaza u staklasto stanje, u odnosu na čist epoksi materijal.

Na slici 9.4.5 prikazane su krive tangensa gubitaka (odnos modula gubitaka i modula sačuvane energije) u funkciji temperature za sve kompozitne materijale i čisto epoksi vezivo koji su prikazani na slikama 9.4.3 i 9.4.4. Ovi rezultati pokazuju da su na niskim temperaturama, u staklastom stanju, tangensi gubitaka i čistog epoksi veziva i svih ispitivanih kompozita veoma niski i praktično konstantni. Sa povećanjem temperature, krive tangensa gubitaka rastu i prolaze kroz maksimum. Kao što se vidi na slici 9.4.5 najveći tangens gubitaka pokazuje čisto epoksi vezivo zbog najvećeg prisustva polimerne mreže, u odnosu na ispitivane kompozite, koja uključuje i unutrašnje trenje i gubitke u prelaznom regionu. Sa povećanjem udela magnetnog praha, udeo epoksi mreže opada, što rezultuje postepenim opadanjem maksimuma tangensa gubitaka u zoni prelaza u staklasto stanje. U gumastoj oblasti, iznad 75 °C, ispitivani kompoziti sa udelima Nd-Fe-B praha od 50, 75 i 85 mas% pokazuju manje vrednosti tangensa gubitaka u odnosu na čisto epoksi vezivo zbog manjeg udela polimera u kompozitima, pri čemu je izraženije međusobno dejstvo čestica praha, kao što je unutrašnje trenje.

Jedino ispitivani kompozit sa najmanjim udelom (15 mas%) magnetnog praha pokazuje nešto veće vrednosti tangensa gubitaka od čistog epoksi veziva, što se može objasniti potpunijom izolacijom čestica praha polimerom i znatnijim uticajem karakteristika polimernog veziva, odnosno izraženijim interkcijama čestice praha – polimer. Postoji značajan doprinos uticaja čestica praha na dinamički modul sačuvane energije. Modul sačuvane energije kompozita u staklastoj oblasti, zavisi od dinamičkog modula čistog polimera i dinamičkog modula praha, od zapreminskih udela praha i polimera u kompozitu i od adhezionog faktora između čestica i polimerne matrice. U gumastoj oblasti, aproksimativno iznad 70 °C, dinamički modul sačuvane energije zavisi od modula čistog polimera, od hidrodinamičkog efekta koji u velikoj meri zavisi od faktora oblika čestica ili aglomerata, zapreminskog udela punioca i od faktora koji predstavlja interakciju punioca i polimerne matrice. Na osnovu razmatranja nekolicine autora objavljenih od strane G. Kraus-a [211] i njihovog pokušaja da daju matematičku interpretaciju dinamičkih modula u gumastom stanju, uočeno je da pored uticaja udela polimera i punioca, i faktora oblika čestica, treba uzeti u obzir i adhezioni faktor koji se odnosi na interakciju između polimera i čestica.

Ispitivanje dinamičko-mehaničkih svojstava za male udele magnetnog praha, u uskom opsegu od 10, 15 i 20 mas% u epoksi matrici, na modul sačuvane energije, modul gubitaka i tangens gubitaka, izvršeno je i zbog znatno veće osetljivost DMA metode i činjenice da su konvencionalnim ispitivanjima mehaničkih svojstava na sobnoj temperaturi, za iste sadržaje magnetnog praha u epoksi matrici, dobijene veoma bliske vrednosti modula elastičnosti. Na slici 9.4.6, analizom krivih modula sačuvane energije u funkciji temperature uočava se isti trend povećanja modula sačuvane energije sa povećanjem udela magnetnog punioca u celom ispitivanom temperaturnom intervalu. Dijagram zavisnosti modula gubitaka u funkciji temperature za iste udele Nd-Fe-B praha u epoksi matrici prikazan na slici 9.4.7, pokazuje da su vrednosti modula gubitaka praktično isti kao i za čisto epoksi vezivo. Na slici 9.4.8 prikazane su krive tangensa gubitaka, koje pokazuju povećanje vrednosti za kompozite pre i posle temperature prelaza u staklasto stanje u odnosu na čisto epoksi vezivo, što se takođe objašnjava znatnim uticajem faktora adhezije i interakcija polimer - magnetni prah, s obzirom na mali udeo praha u epoksi matrici. U središnjem delu temperaturnog intervala, takođe se uočava maksimum krive, sa najvećim vrednostima tangensa gubitaka za epoksi vezivo.

Na drugoj strani temperaturnog intervala, u tzv. gumastoj oblasti [130,131], svi moduli sačuvane energije opadaju sa temperaturom na znatno niže vrednosti. U ovom regionu,

povećanje udela magnetnog praha takođe značajno povećava vrednosti modula sačuvane energije, ali su njihove vrednosti, generalno, zanemarljivo male, u odnosu na one u staklastom stanju. Upoređivanjem vrednosti modula sačuvane energije kompozitnih materijala sa 15, 50, 75 i 85 mas% magnetnog praha, sa čistim epoksi vezivom u gumastom stanju (iznad 70 °C), može se konstatovati da su one veće za 1.4, 2.5, 7.3 i 13 puta, respektivno.

Temperatura prelaza u staklasto stanje određena je na osnovu dobijenih DMA krivih za ispitivane kompozite Nd-Fe-B/epoksi prikazanih na slikama 9.4.3 – 9.4.8. Temperature prelaza u staklasto stanje su dobijene sa tri karakteristične krive u funkciji temperature: krive modula sačuvane energije, kao tangenta na nagib krive pri prelazu iz staklastog u gumasti region; sa krive modula gubitaka kao tačka maksimuma na vrhu prevoja krivih; i sa krive tangensa gubitaka, takođe kao tačka maksimuma na krivama. Vrednosti temperature prelaza u staklasto stanje izračunate su i na osnovu DSC krivih prikazanih na slici 9.3.3, i sumarno su prikazane u tabeli 9.3.1. Vrednosti temperatura prelaza u staklasto stanje izračunate na osnovu DMA i DSC analize pokazuju razliku u nekoliko stepeni celzijusa, što je razumljivo s obzirom na različitu tehniku ispitivanja. Vrednosti za temperature prelaza u staklasto stanje na početku krive modula sačuvane energije su oko 41 °C i predstavljaju početak blagih pomeranja lanaca u molekulskoj strukturi materijala. Vrednosti temperature prelaza u staklasto stanje izračunate sa DMA krivih pokazuju bliske vrednosti kada se izračunavaju kao središnja tačka prelaza na krivama modula sačuvane energije (slika 9.4.3 i 9.4.6) i kao tačka maksimuma krivih modula gubitaka (9.4.4 i 9.4.7), i iznose oko 47 °C, što je u saglasnosti sa DSC analizom. Pik na krivama modula gubitaka se javlja na sredini temperaturnog intervala ispitivanja i povezan je sa svojstvima fizičkih promena koje se pripisuju prelazu u staklasto stanje kod plastike. On reflektuje molekulske procese koji su u saglasnosti sa teorijom prelaza u staklasto stanje, kao tačkom početka kretanja segmenata molekula. Temperature prelaza u staklasto stanje izračunate sa krivih tangensa gubitaka (slika 9.4.5 i 9.4.8) iznose oko 54 °C i za nekoliko stepeni su više u odnosu ostale rezultate. Pik na krivoj tangensa gubitaka se već dugo koristi u literaturi kao dobra mera "midpointa" (središnje tačke) između staklastog i gumastog stanja, što je ilustrovano i objašnjeno u publikacijama W.D. Callistera i W. Haydena i saradnika [37,170].

U cilju istraživanja mogućnosti poboljšanja fizičkih svojstava magnetnih kompozitnih materijala eksperimentalna istraživanja su obuhvatila sintezu i karakterizaciju hibridnih magnetnih kompozitnih materijala dobijenih delimičnom supstitucijom Nd-Fe-B praha barijum feritom, mešanjem ovih prahova u različitim međusobnim odnosima u primenjenim polimernim matricama. DMA analizom uporedno su ispitivana dinamičko-mehanička svojstva sintetizovanih hibridnih magnetnih kompozita sa epoksi i PMMA polimernom matricom. Dobijeni rezultati prikazani su na odgovarajućim dijagramima, uporedno u odnosu na Nd-Fe-B magnetni kompozit sa istim matricama, kao i u odnosu na čisto polimerno vezivo.

Na slici 9.4.9 prikazane su krive modula sačuvane energije u funkciji temperature za hibridni magnetni materijal tipa Nd-Fe-B/barijum ferit (50:50) u epoksi matrici u odnosu na kompozite tipa Nd-Fe-B/epoksi, barijum ferit/epoksi, kao i u odnosu na čisto epoksi vezivo. Sa DMA se uočava da je vrednost modula sačuvane energije kompozita barijum ferit/epoksi manja od kompozita Nd-Fe-B/epoksi, a da najveću nominalnu vrednost modula sačuvane energije ima hibridni magnetni kompozit u celom temperaturnom intervalu ispitivanja.

Kao što je prethodno diskutovano, uticajni faktori na dinamičko-mehanička svojstva su morfologija, oblik i veličina čestica magnetnog praha, odnosno njihova međusobna interakcija i adhezija sa polimernom. Dobijene veće vrednosti modula sačuvane energije za

hibridne magnetne kompozite mogu se objasniti boljim međusobnim pakovanjem čestica različitog oblika, sferičnih aglomerata barijum ferita i pločastih čestica angularnog oblika Nd-Fe-B praha i boljom adhezijom čestica raznorodnih magnetnih prahova sa polimernom matricom. Ovo potvrđuju i rezultati SEM analize hibridnih magnetnih kompozita ovog tipa, ilustrovanih na SEM snimku na slici 9.1.6. Krive modula gubitaka i tangensa gubitaka u funkciji temperature za ispitivani hibridni magnetni kompozit u epoksi matrici u odnosu na kompozite tipa Nd-Fe-B/epoksi, barijum ferit/epoksi, kao i u odnosu na čisto epoksi vezivo prikazane su na slikama 9.4.10 i 9.4.11. Hibridni magnetni kompozit ima veće vrednosti modula gubitaka od kompozita na bazi Nd-Fe-B/epoksi, kao i od kompozita tipa barijum ferit/epoksi, i kao što je očekivano, od čistog polimernog veziva u celom temperaturnom intervalu ispitivanja. Najveći tangens gubitaka, kao što se vidi sa slike 9.4.11 pokazuje čisto epoksi vezivo, iz napred navedenih razloga. Hibridni magnetni kompozit ima veću vrednost tangensa gubitaka od kompozita tipa Nd-Fe-B/epoksi i barijum ferit/epoksi, što ukazuje na bolja svojstva prigušenja. U gumastoj oblasti, iznad 70 °C, ispitivani hibridni kompozitni materijal pokazuje najmanju vrednosti tangensa gubitaka u odnosu na čisto epoksi vezivo i druga dva kompozita, što se može objasniti još izraženijom međusobnom interakcijom čestica raznorodnih magnetnih prahova.

Primena termoplastičnih polimernih matrica uslovlila je u procesu sinteze upotrebu metode injektovanja. Iako magnetni kompoziti dobijeni metodom injektovanja pokazuju neke prednosti u odnosu na magnetne kompozite dobijene postupkom presovanja, kao što su bolja svojstva otpornosti na koroziju, zbog povećane adhezije polimerne matrice i čestica praha, ova metoda pokazuje i određena ograničenja, koja se ogledaju u činjenici da zapreminski udeo magnetnog punioca u finalnim magnetima može da bude oko 60 %. Ovo je znatno manji udeo magnetnog praha u odnosu na magnetne kompozitne materijale koji se dobijaju metodom presovanja koji sadrže do 88 vol% praha, što direktno utiče na smanjenje magnetnih svojstava magneta sa PMMA matricom.

U eksperimentalnom delu, a u cilju ispitivanja uticaja tipa polimerne matrice na dinamičko-mehanička svojstva istraživanih magnetnih kompozita i uporednog ispitivanja uticaja PMMA matrice u odnosu na kompozite sa epoksi matricom, sintetizovani su magnetni kompoziti sa Nd-Fe-B kao funkcionalnom komponentom i hibridni magnetni kompoziti Nd-Fe-B/barijum ferit/PMMA. Udeo magnetnih prahova izabran je u opsegu od 10 do 20 mas%.

Na slici 9.4.12 uporedno su prikazane DMA krive zavisnosti modula sačuvane energije od temperature za sintetizovane kompozite sa PMMA matricom, sa 10, 15 i 20 mas% Nd-Fe-B praha u odnosu na čist PMMA.

Rezultati pokazuju značajno povećanje modula sačuvane energije (elastične komponente) sa povećanjem udela magnetnog Nd-Fe-B punioca u PMMA matrici. Na nižim temperaturama, u staklastom stanju, kompoziti sa 10, 15 i 20 mas% Nd-Fe-B praha u PMMA matrici, imaju modul sačuvane energije veći za oko 36 %, 47 % i 58 % respektivno, u odnosu na čist PMMA. Može se primetiti da vrednost modula sačuvane energije raste linearno sa porastom udela Nd-Fe-B praha. Poređenjem ovih vrednosti, sa vrednostima kompozita sa istim udelima Nd-Fe-B praha u epoksi matrici (slika 9.4.6), gde udeo od 20 mas% praha povećava vrednost modula sačuvane energije za "samo" 10 %, može se konstatovati da su vrednosti modula sačuvane energije daleko unapređenije (oko 6 puta) u kompozitima sa PMMA matricom. Visoke vrednosti modula sačuvane energije u Nd-Fe-B/PMMA kompozitima u odnosu na kompozite tipa Nd-Fe-B/epoksi, mogu se objasniti, pre svega uticajem postupka injektovanja u postupku dobijanja koje omogućava da čestice Nd-Fe-B

praha sa različitom veličinom i angularnim oblikom, ostvaruju visok stepen homogenosti i adhezije sa PMMA matricom. Pošto su čestice Nd-Fe-B praha krte i lomljive, postoje sitne čestice koje popunjavaju prostor između krupnijih čestica, te povećavaju otpor tečenju, prouzrokujući veću krutost, odnosno bolja svojstva prigušenja ispitivanog kompozita.

Temperatura prelaza u staklasto stanje korišćenog PMMA polimera je daleko veća od ispitivanog epoksi polimera, kao što je prikazano na slikama 9.4.1 i 9.4.2, i iznosi oko 120 °C, iz čega sledi da je veća i za sve kompozite sintetizovane u PMMA matrici. Iznad temperature prelaza u staklasto stanje, dolazi do drastičnog opadanja vrednosti modula sačuvane energije, jer termoplastični PMMA polimer omekšava, trajno se deformiše pod dejstvom sile i praktično gubi svoja mehanička svojstva. Zbog toga i vrednosti modula sačuvane energije znatno opadaju i postaju potpuno ujednačene za sve ispitivane kompozite i čist PMMA što se može veoma jasno uočiti na slici 9.4.12.

Na slici 9.4.13 prikazane su DMA krive modula gubitaka u funkcije temperature za čist PMMA i kompozite sa 10, 15 i 20 mas% Nd-Fe-B praha. Modul gubitaka, kao viskozna komponenta materijala predstavlja mogućnost materijala da izgubi energiju. Kao što se vidi sa slike 9.4.13 vrednosti modula gubitaka za sve ispitivane kompozite su približno jednake i neznatno veće od vrednosti za čist PMMA. Svi prikazani uzorci slede isti trend ponašanja u ispitivanom temperaturnom intervalu. Može se uočiti maksimum na temperaturi od oko 110 °C, što odgovara najvećoj promeni na dijagramu zavisnosti modula sačuvane energije od temperature (slika 9.4.12), i predstavlja temperaturu prelaza u staklasto stanje izračunatu na osnovu dve pomenute krive. Kao što je pomenuto, odnos viskozne i elastične komponente predstavlja tangens gubitaka koji su prikazani na slici 9.4.14 za odgovarajuće kompozite i čist PMMA. Uočavaju se praktično iste vrednosti za ispitivane kompozite duž celog temperaturnog intervala. Poređenjem vrednosti tangensa gubitaka za set ispitivanih kompozita tipa Nd-Fe-B/PMMA, sa kompozitima tipa Nd-Fe-B/epoksi sa istim udelima magnetnog praha, uočljive su mnogo veće vrednosti tangensa gubitaka kod kompozita sa termoplastičnom PMMA matricom, što znači da ovi kompoziti sadrže veći udeo viskozne komponente od elastične. Zbog toga ovi materijali bolje absorbuju vibracije (udar) i dispreguju ih kroz materijal bez većih oštećenja.

Na slikama 9.4.15-9.4.17 prikazane su DMA krive u funkciji temperature za modul sačuvane energije, modul gubitaka i tangens gubitaka hibridnih magnetnih kompozitnih materijala koji sadrže smešu magnetnih prahova Nd-Fe-B i barijum ferita u odnosu 50:50, sa ukupnim udelom od 10, 15 i 20 mas% u PMMA matrici. Poređenjem DMA rezultata hibridnih magnetnih materijala u PMMA, sa kompozitima tipa Nd-Fe-B/PMMA sa istim sadržajem magnetnog praha (slika 9.4.12-9.4.17) uočava se isti trend krivih i ujednačene vrednosti duž celog intervala ispitivanja. Veoma značajan podatak je da hibridni magnetni kompoziti imaju veće vrednosti modula sačuvane energije za oko 10 %, a modula gubitaka za oko 15% u odnosu na kompozite tipa Nd-Fe-B/PMMA, u intervalu do regiona prelaza u staklasto stanje. Takođe su i vrednosti tangensa gubitaka veće, što znači da su generalno hibridni kompozitni materijali, materijali sa unapređenim dinamičko-mehaničkim svojstvima, usled zamene jednog dela Nd-Fe-B magnetnog praha, tvrdim feritnim prahom. Pored poboljšanih dinamičko-mehaničkih svojstava, značajan efekat se postiže i u ekonomskom smislu, jer je skupa legura Nd-Fe-B supstituisana znatno jeftinijim barijum feritom.

U cilju uporedne analize dinamičko-mehaničkih svojstava sintetizovanih istraživanih kompozitnih materijala sa PMMA matricom, na slikama 9.4.18-9.4.20, prikazane su odgovarajuće eksperimentalno dobijene DMA krive za kompozite sa istim udelom magnetnog

praha (20 mas%) i to za kompozite: Nd-Fe-B/PMMA, hibridni kompozit Nd-Fe-B/barijum ferit/PMMA, barijum ferit/PMMA u odnosu na čist PMMA. Na osnovu analize odgovarajućih krivih uočava se isti trend promene elastičnih, odnosno viskoznih svojstava ispitivanih kompozita i čistog PMMA u celom temperaturnom intervalu ispitivanja, a temperatura prelaza u staklasto stanje, praktično je ista. Krive modula sačuvane energije u funkciji temperature (slika 9.4.18) pokazuju da kompozit tipa barijum ferit/PMMA ima bolja svojstva krutosti od čistog PMMA, ali lošija od kompozita tipa Nd-Fe-B/PMMA. Hibridni magnetni materijal tipa Nd-Fe-B/barijum ferit/PMMA, definitivno ima veće vrednosti modula sačuvane energije od jednorodnih kompozitnih materijala. Vrednosti tangensa gubitaka (slika 9.4.20) potvrđuje da hibridni magnetni kompozit poseduje bolja svojstva amortizacije spoljašnjih oscilacija, u intervalu ispitivanja do temperature prelaza u staklasto stanje, u odnosu na druge ispitivane kompozite. Objašnjenje ovakvog efekta može se naći u činjenici da su pločaste Nd-Fe-B čestice, veličine 70-220 μm , krte, a aglomerati barijum ferita su sferičnog oblika i skloni krunjenju, te sitne čestice magnetnih prahova, različite geometrije popunjavaju prostor između krupnih magnetnih čestica u polimernoj matrici, čime direktno utiču na povećanje gustine pakovanja i time na poboljšanje dinamičko-mehaničkih svojstava kompozita. Međutim, treba uzeti u obzir da na dinamičko-mehanička svojstva istraživanih hibridnih kompozita utiču i bolja mehanička svojstva Nd-Fe-B praha u odnosu na čist barijum ferit.

Metoda injektovanja, iako omogućava postizanje boljih mehaničkih svojstava zahvaljujući boljoj adheziji magnetnih prahova sa polimernom matricom, ima i određene nedostatke koji se direktno ogledaju u nižim magnetnim svojstvima kompozita sintetizovanih ovom metodom zbog nemogućnosti da se u polimernu matricu ugradi maksimalan sadržaj magnetne komponente. Niža relativna viskoznost polimera, odnosno korišćenje sferičnih čestica barijum ferita pri procesu injektovanja, smanjuje zahtevani pritisak, a uz to pokazuje odlična svojstva otpora pri dejstvu napona smicanja. Ovo je u saglasnosti sa istraživanjima D.N. Browna i saradnika [69], a ilustrovano je na slikama 9.4.15-9.4.20. Sferično multimodalno pakovanje može da poveća zapreminsko punjenje magnetnog praha u kompozitnim materijalima sa polimernom matricom. Pločaste čestice Nd-Fe-B praha se mogu smatrati da su slične disku, a s obzirom da su angularnog oblika, moguće je prisustvo velikog broja oštih pločastih čestica, pa njihova prenatrpanost povećava relativnu viskoznost, dok kompoziti sa polimernom matricom koji sadrže sferične čestice poseduju veoma malu relativnu viskoznost pri velikom punjenju [55]. Istraživanja u oblasti kompozita Nd-Fe-B u termoplastičnoj matrici od strane M.G. Garrell i saradnika [93] potvrdila su značaj uticaja oblika magnetnog praha na dinamičko-mehanička svojstva. Prema ovim istraživanjima, angularnost čestica praha prouzrokuje pojavu većih napona unutar materijala, u poređenju sa kompozitima sa sferičnim česticama. Veći nivo napona u materijalu sa angularnim česticama pri datoj deformaciji ubrzava lom. Na osnovu sumiranja rezultata DMA analize može se konstatovati da je prisustvo angularnih i sferičnih čestica magnetnih prahova u hibridnim kompozitima sa polimernom matricom uticalo na poboljšanje strukturnih i dinamičko-mehaničkih svojstava.

Poznavanje mehaničkih svojstava materijala, njihova kvantifikacija i značaj za selekciju materijala kao konstrukcionih materijala, u zavisnosti od vrste primene, detaljno je obrazložen u tački 5.4 teorijskog dela.

Rezultati mehaničkih ispitivanja istraživanih magnetnih kompozitnih materijala Nd-Fe-B/epoksi i hibridnih magnetnih kompozita Nd-Fe-B/barijum ferit/epoksi na sobnoj temperaturi, obuhvatili su ispitivanje na zatezanje, ispitivanje na savijanje i ispitivanje na

udar, i prikazani su u tački 9.5 eksperimentalnog dela. Rezultati mehaničkih ispitivanja na zatezanje, savijanje i udar, za svaki ispitanu uzorak, dati su u Prilogu 2. Celokupna mehanička ispitivanja izvršena su prema odgovarajućim ASTM standardima.

U okviru ispitivanja na zatezanje (ASTM D 3039-00) [204] analizirane su mehaničke karakteristike istraživanih kompozita i iskazane kroz ispitivanja zatezne čvrstoće (σ_m), modula elastičnosti (E) i deformacije (ε). Na osnovu eksperimentalno dobijenih dijagrama zavisnosti napon-deformacija (Prilog 2), u tabeli 9.5.1 sumarno su prikazani rezultati mehaničkih ispitivanja na zatezanje za istraživane magnetne kompozite.

Analizirajući rezultate ispitivanja na zatezanje istraživanih Nd-Fe-B/epoksi magnetnih kompozitnih materijala (tabela 9.5.1a), uočeno je da sa opadanjem sadržaja termoočvršćavajućeg epoksi veziva od 90 do 5 mas%, odnosno sa povećanjem udela magnetnog praha u epoksi matrici u istom intervalu, opadaju vrednosti zatezne čvrstoće i izduženja. Povećanjem sadržaja Nd-Fe-B praha u epoksi matrici, povećava se krtoš materijala, kao karakteristika samog magnetnog praha, što direktno utiče na smanjenje duktilnosti magnetnog kompozita. Grafički prikaz zavisnosti zatezne čvrstoće od udela Nd-Fe-B praha u epoksi matrici dat je na slici 9.5.4, a promena izduženja pri maksimalnom naponu zatezanja u odnosu na udeo Nd-Fe-B praha, prikazana je na slici 9.5.5.

Rezultati ispitivanja zatezne čvrstoće magnetnih kompozitnih materijala tipa Nd-Fe-B/epoksi generalno ukazuju da sa povećanjem sadržaja Nd-Fe-B praha u epoksi matrici opadaju vrednosti zatezne čvrstoće, kao i vrednosti deformacije (izduženje), ali ono što je bitno za analizu istraživanih magnetnih kompozitnih materijala, kao funkcionalnog materijala, je da sa povećanjem sadržaja Nd-Fe-B praha u polimernoj matrici, raste vrednost modula elastičnosti (slika 9.5.6). Ovo znači da pri istom nivou opterećenja (napona), materijal sa većim udelom magnetnog praha trpi od 2 do 3.5 puta manju deformaciju. Vrednost Jungovog modula elastičnosti je parametar posebno bitan kada se analizira ponašanje kompozitnog magnetnog materijala u uslovima delovanja promenljivog opterećenja. Za udele Nd-Fe-B praha do 20 mas% u epoksi matrici nisu vidljive promene vrednosti modula elastičnosti, što se može objasniti nedovoljnom osetljivošću metode ispitivanja. Iz ovih razloga uporedo je vršena DMA analiza, kao znatno preciznija metoda ispitivanja, a dobijeni rezultati prikazani su na slici 9.4.6 i diskutovani prethodno. Vrednost modula elastičnosti naglo raste sa povećanjem udela Nd-Fe-B praha iznad 20 mas%, i za udeo od 95 mas% dostiže vrednost od 7.1 GPa, koja je veća oko 3 puta od kompozita koji sadrže do 20 mas% magnetnog praha u epoksi matrici.

Sumarni rezultati ispitivanja na zatezanje za hibridne magnetne kompozite Nd-Fe-B/barijum ferit/epoksi prikazani su u tabeli 9.5.1 b. Analizirajući uticaj delimične supstitucije Nd-Fe-B praha, barijum feritnim prahom u opsegu od 20 do 80 mas% u epoksi matrici (sa konstantnim udelom epoksi veziva od 10 mas% za sve ispitivane uzorke) na zateznu čvrstoću, eksperimentalno dobijeni rezultati su ukazali da su dobijene vrednosti međusobno bliske i kreću se od 24-30 MPa (tabela 9.5.1 b, slika 9.5.7). Vrednost izduženja je u intervalu od 1.5 do 2% (slika 9.5.8), a vrednosti modula elastičnosti se kreću od 3.7 do 4.8 GPa (slika 9.5.9). Dobijeni eksperimentalni rezultati pokazuju da se supstitucijom Nd-Fe-B praha barijum feritom dobijaju ujednačene vrednosti modula elastičnosti. Ovo se može objasniti činjenicom da ispitivani hibridni magnetni kompoziti imaju isti udeo polimera, a variran je samo međusobni odnos magnetnih prahova.

U odnosu na Nd-Fe-B/epoksi kompozit sa istim udelom epoksi veziva kao i kod hibridnih kompozita, može se uočiti da je izduženje isto, ali za manje vrednosti napona

zatezanja. Iz ovih razloga hibridni kompoziti imaju nešto niže vrednosti modula elastičnosti od očekivanog.

U poređenju sa rezultatima DMA analize za hibridne kompozitne materijale tipa Nd-Fe-B/barijum ferit/epoksi, koji su pokazali veće vrednosti mehaničkih svojstava na sobnoj temperaturi, može se konstatovati da se supstitucijom dela Nd-Fe-B magnetnog praha, barijum feritnim prahom mogu poboljšati mehanička svojstva. Ovo je znatno uočljivije na prikazanim rezultatima DMA analize, s obzirom na znatno veću osetljivost metode.

Kod mnogih krtih materijala ispitivanje na zatezanje ne može biti lako izvedeno, zbog prisutnosti površinskih grešaka. Često, samo postavljanje krtih materijala u hvataljke kidalice može prouzrokovati lom, što u sprovedenim ispitivanjima nije bio slučaj.

Svi sintetizovani magnetni kompoziti su podvrgnuti ispitivanjima na savijanje, koje je obuhvatilo ispitivanje čvrstoće na savijanje i sposobnosti deformacije materijala niske rastegljivosti.

Ispitivanje na savijanje je, u suštini, vrsta ispitivanja na zatezanje donjih slojeva kompozita u zoni trna, dok je kod gornjih slojeva prisutna kompresija. Ispitivanja na savijanje sintetizovanih magnetnih kompozita Nd-Fe-B/epoksi i hibridnih magnetnih kompozita Nd-Fe-B/barijum ferit/epoksi izvršeno je prema standardu ASTM D790 [205].

Eksperimentalni rezultati ispitivanja na savijanje sumarno su prikazani u tabeli 9.5.2. Dobijeni rezultati pokazuju da sa povećanjem sadržaja Nd-Fe-B praha u epoksi matrici opada vrednost čvrstoće na savijanje (σ_s), što je grafički prikazano na slici 9.5.13. Vrednosti ugiba (defleksije) kao duktilne karakteristike materijala drastično opadaju sa porastom udela Nd-Fe-B praha u epoksi matrici, praktično raste krta komponenta. Dijagram zavisnosti deformacije od udela Nd-Fe-B praha kao punioca prikazan je na slici 9.5.14. Modul elastičnosti dobijen ispitivanjima na savijanje sledi trend modula elastičnosti na zatezanje; sa porastom udela Nd-Fe-B praha u epoksi matrici povećava se vrednost modula elastičnosti (slika 9.5.15). U radnim uslovima kompozitni materijal sa većim modulom elastičnosti, pri jednakim deformacijama može da prihvati veća opterećenja, te je modul elastičnosti bitan parametar sa gledišta ocene ponašanja materijala kao funkcionalnog materijala.

Kod hibridnih magnetnih kompozita, supstitucija Nd-Fe-B praha barijum feritom blago utiče na promene vrednosti čvrstoće na savijanje i odgovarajućeg ugiba u odnosu na odgovarajuće kompozite tipa Nd-Fe-B/epoksi (tabela 9.5.2b). Na primer, čvrstoća na savijanje (σ_s) magnetnog kompozita EB15, sa 85 mas% Nd-Fe-B praha u epoksi matrici iznosi 15.7 MPa. Hibridni magnetni kompozit EB10E u kome je 50% Nd-Fe-B praha supstituisano barijum feritom u epoksi matrici (ukupno 90 mas% magnetnog praha), ima bliske vrednosti čvrstoće na savijanje (σ_s), oko 13.5 MPa. Srednje vrednosti modula elastičnosti (E) oba ispitivana kompozitna materijala EB15 i EB10E (Nd-Fe-B/epoksi i Nd-Fe-B/barijum ferit/epoksi) su, takođe, bliske i iznose 4.3 GPa, odnosno 4.6 GPa, respektivno. Ovi rezultati pokazuju da su unapređena svojstva modula elastičnosti, kod hibridnog magnetnog kompozitnog materijala u odnosu na odgovarajući kompozit tipa Nd-Fe-B/epoksi, znatno veća i sa gledišta manjeg sadržaja polimera kod hibridnog kompozita (10 mas%) u odnosu na Nd-Fe-B/epoksi (15 mas%). Veće vrednosti mehaničkih svojstava hibridnih kompozita, potvrđeni su i rezultatima DMA analize. Povećanje modula elastičnosti, usled supstitucije dela magnetnog Nd-Fe-B praha barijum feritom u epoksi matrici, obezbeđuje ispitivanim hibridnim magnetnim kompozitima bolje funkcionalne karakteristike, jer im visoke vrednosti modula elastičnosti garantuju mogućnost većih opterećenja pri jednakim deformacijama u aplikacionim uslovima. Sa druge strane uvođenje jeftinijeg barijum ferita supstituisanjem

određenog dela Nd-Fe-B magnetnog praha direktno utiče na smanjenje cene finalnog proizvoda.

U tabeli 9.5.2b su sumarno prikazani rezultati ispitivanja na savijanje hibridnih kompozitnih materijala sa 10 mas% epoksi veziva i magnetnim puniocem u kojem je supstitucija Nd-Fe-B praha barijum feritom varirana u intervalu 20 do 80 mas%. Na osnovu tabele 9.5.2b izvedeni su dijagrami zavisnosti napona (slika 9.5.16), deformacije (slika 9.5.17) i modula elastičnosti (9.5.18) od odnosa udela Nd-Fe-B praha i barijum feritnog praha u epoksi matrici. Dobijene vrednosti ispitivanih parametara čvrstoće na savijanje, deformacije i modula elastičnosti se nalaze u ujednačenom intervalu vrednosti, što se može pripisati, pre svega, istom masenom udelu polimerne matrice kod svih ispitivanih hibridnih kompozita.

Praktično ponašanje materijala pri ispitivanju na savijanje na osnovu dobijenih i analiziranih parametara čvrstoće na savijanje i modula elastičnosti je slično kao i kod ispitivanja zatezne čvrstoće. Čvrstoća na savijanje trebalo bi u idealnim uslovima da bude jednaka čvrstoći na zatezanje, ali u slučaju kompozitnih materijala, to je često vrlo teško postići.

Nagib početne krive u dijagramu napon-deformacija dobijen ispitivanjima na zatezanje i savijanje, pokazuje krutost materijala, odnosno njegov modul. Modul elastičnosti zavisi od temperature i primenjenog napona, i pokazuje kvalitet materijala u uslovima eksploatacije (aplikacije). Treba napomenuti da modul meren DMA tehnikom nije identičan Jungovom modulu dobijenom sa krive napon-deformacija. Jungov modul je nagib krive napon-deformacija u početnom linearnom regionu zavisnosti, dok se DMA analizom dobijaju: kompleksni modul, elastični modul i modul gubitaka, kao odgovor materijala na sinusni talas (deformaciju). Ovi različiti moduli dozvoljavaju bolju karakterizaciju materijala, zato što je moguće ispitati sposobnost materijala da vrati ili sačuva energiju (E') i sposobnost da izgubi energiju (E''). Odnos ova dva efekta (tangens gubitaka) naziva se prigušenje ili amortizacija, i predstavlja sposobnost materijala da smanji stepen oscilacija, vibracija ili intenziteta signala.

Ispitivanja dinamičko-mehaničkih svojstava u funkciji temperature, kao što je prikazano na DMA krivama u tački 9.4, pokazuju da ako se kompozit zagreva tako da prolazi kroz region prelaza u staklasto stanje, i to od staklastog ka gumastom regionu, modul sačuvane energije opada na vrednosti niže i za nekoliko desetina puta. Ovo smanjenje krutosti materijala sa povećanjem radne temperature može dovesti do ozbiljnih problema u uslovima primene.

Jedna od prednosti DMA tehnike u odnosu na klasična mehanička ispitivanja je u tome, što se može dobiti modul u svakom trenutku primenjenog sinunog talasa, što omogućava da se brzo pređe kroz temperaturni, odnosno frekvencioni opseg. DMA ispitivanja su vršena pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz (odnosno 1 ciklus/sekunda), tako da je bilo moguće detektovanje vrednosti modula u svakoj sekundi ispitivanja. Temperatura je istovremeno varirana brzinom od 3 °C/min, tako da promena temperature po jednom ciklusu nije toliko drastična (0.05 °C/s).

Uporedni prikaz eksperimentalno dobijenih vrednosti modula elastičnosti na sobnoj temperaturi, ispitivanjem na zatezanje, ispitivanjem na savijanje i ispitivanjem DMA metodom, za istraživane magnetne kompozite sa različitim udelom Nd-Fe-B praha u epoksi matrici dat je na slici 9.5.19. Na osnovu dobijenih krivih može se konstatovati isti trend porasta modula elastičnosti, sa porastom udela Nd-Fe-B praha, korišćenjem sve tri ispitivane metode, što je u saglasnosti sa ispitivanjima S.Deng i saradnika [212], koji su određivali modul sačuvane energije čistog epoksi veziva metodom DMA koristeći različite nosače za

ispitivane uzorke, ali i klasičnim mehaničkim ispitivanjima na različitim temperaturama i poredili dobijene rezultate.

Istovremeno se može konstatovati da je isti trend porasta modula elastičnosti dobijen primenom tri različite metode ispitivanja evidentna potvrda optimalno odabranih i primenjenih procesnih parametara sinteze koji su bez obzira na različitu geometriju ispitivanih uzoraka, obezbedili homogenost, dobru distribuciju i adheziju magnetnog praha u epoksi matrici.

Ispitivanja udarne žilavosti magnetnih kompozita Nd-Fe-B/epoksi i hibridnih magnetnih kompozita Nd-Fe-B/barijum ferit/epoksi je obavljeno prema standardu ASTM E23-01 [206] koji definiše ispitivanje udarnih osobina konstrukcionih materijala i daje mogućnost ocene materijala sa aspekta procene procenta duktilnog loma.

Rezultati ispitivanja na udar metodom Šarpija za svaki ispitani uzorak prikazani su u Prilogu 2, a sumarni rezultati u tabeli 9.5.3. Rezultati ispitivanja žilavosti magnetnih kompozitnih materijala (tabela 9.5.3a) ukazuju da sa povećanjem sadržaja Nd-Fe-B praha u epoksi matrici opadaju vrednosti udarne žilavosti, odnosno smanjuje se otpornost materijala prema krtom lomu, tj. smanjuje se duktilnost. Dobijene vrednosti udarne žilavosti (ρ) se kreću od 9.3 do 1 kJ/m², a ukupna energija (A) potrebna za lom ispitivanih uzoraka je od 0.74 do 0.13 J, u ispitivanom opsegu sadržaja Nd-Fe-B praha (10 do 95 mas%) u epoksi matrici. Grafički prikaz zavisnosti udarne žilavosti i ukupne energije loma od udela Nd-Fe-B praha u epoksi matrici, dat je na slikama 9.5.24 i 9.5.25.

U tabeli 9.5.3b su sumarno prikazani rezultati ispitivanja na udar metodom Šarpija hibridnih magnetnih kompozitnih materijala sa 10 mas% epoksi veziva i magnetnim puniocem u kojem je supstitucija Nd-Fe-B praha barijum feritom varirana u intervalu 20 do 80 mas%. Grafički prikaz zavisnosti udarne žilavosti i ukupne energije loma od odnosa udela Nd-Fe-B i barijum feritnog praha dat je na slikama 9.5.26 i 9.5.27.

Na osnovu analize dobijenih rezultata uočava se da se isti oblik zavisnosti udarne žilavosti zadržava i u hibridnim magnetnim kompozitima. Dobijene vrednosti udarne žilavosti za sve ispitivane odnose udela barijum ferita i Nd-Fe-B praha u epoksi matrici se zadržavaju u skoro istom opsegu vrednosti i kreću se od 2.0 do 2.4.

Dobijeni rezultati ispitivanja na udar su u saglasnosti sa svojstvima istraživanih kompozitnih materijala, koji generalno imaju slabu žilavost, bez obzira što imaju veliku čvrstoću (slabo su duktilni). Energija potrebna da bi se slomio materijal metodom Šarpija je u relaciji sa površinom ispod stvarne krive napon-deformacija dobijenih ispitivanjima na zatezanje, što su eksperimentalna ispitivanja i pokazala.

Magnetna merenja istraživanih magnetnih kompozita vršena su na SQUID magnetometru sa jačinom spoljašnjeg magnetnog polja od 5T i na vibracionom magnetometru VSM sa jačinom spoljašnjeg magnetnog polja od 2.4 T. Rezultati dobijeni merenjima na VSM magnetometru prikazani u Prilogu 3 veoma slikovito pokazuju razlike u magnetnim svojstvima uzoraka sa različitim udelom raznorodnih magnetnih prahova. Rezultati VSM predstavljaju relativne pokazatelje magnetnog ponašanja sintetizovanih kompozitnih materijala u epoksi matrici, sa obzirom na nedovoljnu jačinu eksternog magnetnog polja za potunu saturaciju ispitivanih uzoraka. Uporedna analiza dobijenih histerezisnih petlji može se uzeti kao dobar pokazatelj magnetnih svojstava kompozita u zavisnosti od tipa i udela magnetnog praha.

Rezultati magnetnih merenja na SQUID magnetometru prezentovani su eksperimentalno dobijenim histerezisnim krivama u tački 9.6 i ukazuju na različita magnetna

svojstva ispitivanih magnetnih kompozitnih materijala u zavisnosti od tipa korišćenog magnetnog praha.

Na slici 9.6.1 prikazane su uporedne SQUID histerezijsne krive za sva tri tipa magnetnih prahova korišćenih u sintezi istraživanih magnetnih kompozita: Nd-Fe-B sa redukovanim sadržajem neodijuma ($\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$), Nd-Fe-B sa stehiometrijskim sadržajem neodijuma ($\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$) i magnetni prah barijum ferita (sa sadržajem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ faze oko 99 mas%). Analizom histerezijsnih petlji može se jasno uočiti da je kod praha barijum ferita dostiže potpuna magnetna saturacija (M_s) sa vrednošću oko 70 emu/g. Vrednost koercitivne sile je približno ista kao i kod Nd-Fe-B legure sa redukovanim sadržajem Nd. Međutim, legura sa redukovanim sadržajem Nd, kao visokoremanentni materijal poseduje daleko veću vrednost remanentne magnetizacije (M_r) - oko 84 emu/g u odnosu na 33 emu/g za barijum ferit. Ova legura ima i najveću vrednosti saturacione magnetizacije koja je za oko 1.5 puta veća od M_s za Nd-Fe-B leguru sa stehiometrijskim sadržajem Nd, odnosno oko 2.5 puta veća od M_s za leguru barijum ferita. Ove vrednosti treba uzeti kao približne, jer jačina polja SQUID magnetometra od 5T, nije dovoljna za potpunu saturaciju izuzetno jakih magnetnih prahova na bazi Nd-Fe-B. Kao što se vidi u I kvadrantu, horizontalni završetak histerezijsne petlje za barijum ferit ukazuje da je kod ovog magnetnog praha došlo do potpune saturacije, za razliku od druge dve legure tipa Nd-Fe-B.

Na osnovu analize dobijenih SQUID histerezijsnih petlji (slika 9.6.1) i površine ispod krivih u II kvadrantu može se zaključiti da najveće vrednosti magnetne energije $(BH)_{max}$ ima legura Nd-Fe-B sa stehiometrijskim sadržajem neodijuma.

Ispitivani kompoziti na bazi Nd-Fe-B sa redukovanim sadržajem Nd imaju manju koercitivnu silu, ali veliku vrednost remanence, koja rezultuje značajnim vrednostima maksimalne magnetne energije, što je karakteristika magnetnih legura Nd-Fe-B sa nanokompozitnom strukturom. Magnetna svojstva Nd-Fe-B magnetnih prahova su znatno veća od magnetnih svojstava čistog barijum ferita.

Poznato je da magnetni kompozitni materijali sa polimernom matricom tzv. bonded magneti poseduju slabija magnetna svojstva u odnosu na magnetni materijal istog tipa dobijen konvencionalnim metodama (npr. metodom sinterovanja), jer se bonded tehnologijom ne može postići maksimalna gustina magnetnog praha, koja se postiže kod sinterovanih magnetnih materijala bez polimerne matrice.

SQUID histerezijsne petlje za kompozitne materijale koji kao funkcionalnu komponentu sadrže Nd-Fe-B prah sa redukovanim sadržajem neodijuma (15, 50, 75 i 95 mas%) u epoksi matrici, prikazane su na slici 9.6.2. Uočava se da magnetna energija drastično raste sa povećanjem udela Nd-Fe-B praha. Isti trend porasta magnetnih svojstava sa povećanjem udela magnetnog praha prikazan je histerezijsnim petljama na slici 9.6.3 za magnetne kompozite u epoksi matrici koji kao magnetni punilac imaju Nd-Fe-B leguru sa stehiometrijskim sadržajem neodijuma. Na osnovu histerezijsnih petlji sa slika 9.6.2 i 9.6.3 konstruisani su odgovarajući dijagrami B-H, a vrednosti sa dobijenih krivih prikazane su u tabeli 9.6.1. Porast vrednosti remanence, koercitivnosti i maksimalnog energetskog proizvoda sa povećanjem udela stehiometrijskog $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$, odnosno praha sa redukovanim sadržajem neodijuma $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ u epoksi matrici, grafički je prikazana na dijagramima 9.6.4a i 9.6.4b.

Za sve ispitivane sastave, vrednost maksimalnog energetskog produkta je veća kod kompozita koji kao punilac imaju $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ prah, u odnosu na kompozite sa magnetnim prahom $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$. Za male udele magnetnog praha od 15 mas%, $(BH)_{max}$ za

kompozit sa stehiometrijskim Nd-Fe-B prahom je veće 1.3 puta, dok je kod udela od 95 mas% veće za 2.5 puta od kompozita sa redukovanim sadržajem Nd-Fe-B praha. Krive maksimalnog energetskog proizvoda eksponencijalno rastu sa udelom magnetnog praha. Za vrednost maksimalne magnetne energije od 4 MGOe koje ostvaruje magnetni kompozit sa 98 mas% $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$, potrebno je oko 81 mas% $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ praha.

Poređenjem istraživanih magnetnih kompozita koji kao magnetnu komponentu imaju $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ magnetni prah, odnosno $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ magnetni prah, može se zaključiti da magnetna svojstva kompozita zavise pre svega od tipa i karakteristika magnetnog punioca, te kompoziti na bazi Nd-Fe-B sa stehiometrijskim sadržajem Nd imaju znatno bolja magnetna svojstva i energetski su efikasniji. Razlog je u činjenici da ova magnetna legura sadrži oko tri puta više retke zemlje neodijuma koja direktno utiče na povećanje magnetnih svojstava finalnih magnetnih materijala. Tačnije, manji udeo stehiometrijskog praha ostvariće istu magnetnu energiju finalnog proizvoda kao i kompozitni magnet sa većim udelom Nd-Fe-B sa redukovanim sadržajem Nd. Ali, veoma je široko polje primene u kojima je funkcionalna komponenta magnetni materijal, pa imajući u vidu značaj ekonomskog faktora, kompozitni magnetni materijali, iako poseduju niža magnetna svojstva u odnosu na konvencionalne magnete, nailaze na sve širu primenu. Ovome ide u prilog i činjenica da poseduju veoma dobar odnos: dinamičko-mehanička svojstva-magnetna svojstva-cena finalnog proizvoda. SQUID histerezisne petlje na slikama 9.6.2 i 9.6.3 i odgovarajući rezultati magnetnih svojstava prikazani u tabeli 9.6.1, pokazuju da sa porastom udela magnetnog praha rastu i magnetna svojstva kompozita, koji kao funkcionalnu komponentu sadrže Nd-Fe-B prah sa redukovanim, odnosno stehiometrijskim sadržajem Nd. Pošto udeo magnetnog praha direktno utiče na magnetna svojstva finalnog magneta, sledi logičan zaključak da su najbolja magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozita ostvarena kod materijala sa udelom stehiometrijskog $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ praha od 95 mas% u polimernoj matrici.

Na osnovu prethodnih istraživanja sinteze i karakterizacije magnetnih legura sa različitim sadržajem neodijuma dobijenih metodom brzog hlađenja [8,150,187,194] može se zaključiti da imaju bliske morfološke karakteristike (slika 7.1.1 i 7.1.2), nanokristalnu strukturu, bliske vrednosti gustine i tvrdoće, ali se veoma razlikuju njihova magnetna svojstva, koja su uslovljena, pre svega, različitim sadržajem neodijuma. Eksperimentalno je potvrđeno i prethodno diskutovano da su magnetni kompoziti sa stehiometrijskim Nd-Fe-B prahom energetski efikasniji, te se iz ovih razloga smatralo da će se efekat supstitucije Nd-Fe-B praha, znatno jeftinijim barijum feritnim prahom, na magnetna svojstva ispitivanih kompozita, znatno bolje uočiti uporednim ispitivanjima kompozita na bazi praha $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ sa redukovanim sadržajem Nd i $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ praha sa stehiometrijskim sadržajem Nd u odnosu na $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazu.

Na slikama 9.6.5 i 9.6.6 prikazane su histerezisne petlje hibridnih magnetnih kompozita tipa $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ /barijum ferit u kojima je zamena Nd-Fe-B praha barijum feritom varirana od 20 do 80 mas%. Kao što je ilustrovano, histerezisne petlje se sužavaju povećanjem udela barijum-ferita, što je u saglasnosti sa rezultatima istraživanja D. Pluse i saradnika [143]. Povećanjem udela barijum ferita u hibridnom magnetnom kompozitu opadaju vrednosti remanence, koercitivne sile, a samim tim i maksimalne magnetne energije. Promena magnetnih svojstava, je praktično linearna zavisnost odnosa magnetnih prahova Nd-Fe-B : barijum ferit u hibridnim kompozitima. Kao što je očekivano, eksperimentalno dobijene vrednosti magnetnih svojstava hibridnih magneta su u opsegu između maksimalnih

vrednosti za čistu Nd-Fe-B leguru sa stehiometrijskim sadržajem Nd i magnetnih svojstava barijum ferita.

Na slici 9.6.7 prikazane su histerezisne petlje hibridnih magnetnih kompozita tipa $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ /barijum ferit u kojima je vršena zamena Nd-Fe-B praha barijum feritom, takođe u opsegu od 20 do 80 mas%. Povećanjem udela Nd-Fe-B praha sa redukovanim sadržajem neodijuma rastu remanenca, saturaciona magnetizacija i koercitivnost, što za posledicu ima i porast maksimalnog energetskog proizvoda.

Na slici 9.6.8 prikazana je promena koercitivnosti, remanentne magnetizacije i saturacione magnetizacije hibridnih magnetnih kompozita u funkciji udela Nd-Fe-B praha, odnosno barijum ferita. Sa povećanjem odnosa Nd-Fe-B prah : barijum ferit (za oba ispitivana hibridna materijala, sa redukovanim i stehiometrijskim sadržajem Nd), uočava se linearno povećanje remanence i koercitivnosti. Zavisnost magnetne saturacije od odnosa udela Nd-Fe-B prah/barijum ferit je praktično linearna u opsegu od 20 do 80 mas% Nd-Fe-B praha.

Na osnovu oblika i veličine histerezisne petlje hibridnih magnetnih kompozita, može se reći da se zamenom jednog dela Nd-Fe-B magnetnog praha jeftinijim barijum feritom, dobija materijal sa nižim ali zadovoljavajućim magnetnim svojstvima u odnosu na kompozite tipa Nd-Fe-B/polimer. Činjenica da hibridni magnetni kompoziti ovog tipa, što je eksperimentalno dokazano sprovedenim istraživanjima, imaju unapređena dinamičko-mehanička svojstva, uz prihvatljive vrednosti magnetnih svojstava i nižom proizvodnom cenom, predstavljaju savremene magnetne kompozitne materijale, sa tendencijom zauzimanja sve veće uloge u brojnim aplikacijama.

Ključni rezultati izvedeni na osnovu analize, korelacije i diskusije dobijenih eksperimentalnih rezultata u okviru sprovedenih istraživanja uticaja vrste i karakteristike polaznih magnetnih prahova, tipa polimernih veziva, kao i vrste metode sinteze i procesnih parametara na strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom su sumarno prikazani i istaknuti u zaključnim razmatranjima u poglavlju 11.

Sprovedena istraživanja u okviru ove disertacije, detaljna analiza, obrada i međusobna korelacija obimnih eksperimentalnih rezultata omogućila je kvalitativnu i kvantitativnu ocenu i tumačenje uticaja vrste i udela primenjenih magnetnih prahova i polimernih veziva na strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih magnetnih kompozitnih materijala što predstavlja značajan eksperimentalni i teorijski doprinos razvoju magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom.

Postavljena je eksperimentalna osnova za formiranje baze podataka o dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima u zavisnosti od vrste i udela magnetnih prahova u polimernoj matrici, koja treba da obezbedi vrednosnu informaciju za proizvođače istraživanih magnetnih kompozitnih materijala.

11. ZAKLJUČAK

Na osnovu analize, obrade i korelacije sprovedenih eksperimentalnih ispitivanja uticaja tipa i udela magnetnog praha, vrste i udela polimernog veziva, kao i uticaja procesnih parametara na strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva istraživanih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B/polimer i hibridnih magnetnih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer, kao i diskusije rezultata, istaknuti su najvažniji postignuti rezultati:

- Polazni magnetni prah $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ sa redukovanim sadržajem neodijuma, dobijen metodom brzog hlađenja je tretiran u optimalno odabranom režimu termičke obrade do postizanja nanokompozitnog sastava $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sa delimičnim učešćem α -Fe faze, sa srednjom veličinom zrna faza konstituenata ispod 30 nm. Optimizovani fazni sastav i veličina zrna na nano nivou potvrđeni su XRD, MS, TEM i HREM analizom, a visokoremanentna magnetna struktura potvrđena je SQUID magnetnim merenjima.
- Magnetni prah $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ sa stehiometrijskim sadržajem neodijuma je na osnovu MS i XRD fazne analize definisan kao pretežno monofazni, sa sadržajem glavne magnetne faze $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ od min. 95 mas% i sa delimičnim prisustvom boridne faze i α -Fe faze. SQUID merenjima potvrđena je nanokristalna dekuplovana magnetna struktura sa visokim vrednostima koercitivne sile, remanence i maksimalne magnetne energije.
- Faznom analizom polaznog magnetnog praha barijum ferita utvrđena je jednorodna struktura sa maksimalnim sadržajem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ faze od oko 99 mas%. Magnetnim merenjima na SQUID magnetometru dobijena je karakteristična histerezisna petlja za tvrde ferite ovog tipa.
- Definisani su procesni parametri postupka sinteze istraživanih magnetnih kompozita sa polimernom matricom metodom presovanja i metodom injektovanja. Za sintezu ispitivanih magnetnih kompozitnih materijala metodom presovanja korišćeno je termoočvršćavajuće epoksi vezivo, a za sintezu metodom injektovanja termoplastični polimetil metakrilat (PMMA).
- SEM analiza istraživanih magnetnih kompozitnih materijala je pokazala da oblik i veličina čestica imaju značajan uticaj na gustinu pakovanja, a samim tim i na strukturna i magnetna svojstva. U sintetizovanim kompozitima je postignuta uniformna distribucija i dobra adhezija čestica magnetnog praha i polimernog veziva, nije došlo do segregacije primenjenih magnetnih prahova u polimernoj matrici, niti do pojave vazdušnih mehura. Kod hibridnih magnetnih kompozita, dobro pakovanje raznorodnih čestica magnetnih prahova različite morfologije, rezultovalo je boljim dinamičko-mehaničkim

svojstvima u odnosu na kompozitni materijal na bazi Nd-Fe-B praha sa istim udelom polimernog veziva.

- Na osnovu rezultata termijske analize, DSC, TGA i DMA, utvrđeno je da su kritične temperature transformacija istraživanih magnetnih kompozitnih materijala bliske temperaturama transformacija čistih polimernih veziva.
Kompozit tipa Nd-Fe-B/epoksi: Temperatura prelaza u staklasto stanje je u intervalu od 47 do 50 °C, a termička dekompozicija u intervalu od 300 do 380 °C.
Kompozit tipa Nd-Fe-B/PMMA: Temperatura prelaza u staklasto stanje je oko 120 °C, a temperatura topljenja u intervalu od 300 do 420 °C.
- Rezultati DMA analize za kompozite tipa Nd-Fe-B/epoksi i Nd-Fe-B/PMMA pokazuju značajno povećanje modula sačuvane energije (elastične komponente) sa povećanjem udela Nd-Fe-B praha u polimernoj matrici.
Dobijene vrednosti modula sačuvane energije za kompozitne magnetne materijale sa PMMA matricom su više i do 80% u odnosu na kompozitne magnetne materijale sa epoksi matricom u ispitivanom intervalu udela magnetnog praha.
Najveće vrednosti modula sačuvane energije dobijene su za hibridne magnetne kompozite tipa Nd-Fe-B/barijum ferit za obe ispitivane polimerne matrice (epoksi i PMMA).
- Rezultati DMA pokazali su da vrednosti modula sačuvane energije za sve istraživane magnetne kompozite drastično opadaju sa porastom temperature iznad temperature prelaza u staklasto stanje (u gumastoj oblasti).
- Svi istraživani magnetni kompoziti su pokazali trend povećanja modula gubitaka sa povećanjem udela magnetnog praha do temperature prelaza u staklasto stanje.
Hibridni magnetni kompoziti tipa Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer imaju veće vrednosti modula gubitaka od jednorodnih magnetnih kompozita za oba ispitana polimerna veziva (epoksi i PMMA).
- Poređenjem vrednosti tangensa gubitaka, kao odnosa modula gubitaka i modula sačuvane energije u funkciji temperature, za ispitivane kompozite tipa Nd-Fe-B/epoksi i Nd-Fe-B/PMMA, sa istim udelima magnetnog praha, dobijene su znatno veće vrednosti tangensa gubitaka kod kompozita sa termoplastičnom PMMA matricom, što znači da ovi kompoziti sadrže veći udeo viskozne komponente od elastične.
Veće vrednost tangensa gubitaka dobijene su za hibridne magnetne kompozite što ukazuje da ovi magnetni materijali poseduju bolja svojstva amortizacije (prigušenja) spoljašnjih oscilacija, u odnosu na ispitivane jednorodne magnetne kompozite.
- Analizirajući rezultate ispitivanja na zatezanje na sobnoj temperaturi uočeno je da sa povećanjem udela magnetnog praha od 10 do 95 mas% u epoksi matrici, opada zatezna čvrstoća (σ_m) kao i izduženje (ε) ispitivanih Nd-Fe-B/epoksi magnetnih kompozitnih materijala, dok modul elastičnosti (E) raste.
Supstitucijom Nd-Fe-B praha barijum feritnim prahom dobijene su ujednačenije vrednosti modula elastičnosti, što se može objasniti činjenicom da ispitivani hibridni

magnetni kompoziti imaju isti udeo polimera, a variran je samo međusobni odnos magnetnih prahova i bolju gustinu pakovanja morfološki različitih magnetnih prahova.

- Ponašanje istraživanih magnetnih kompozitnih materijala pri ispitivanju na savijanje, ima isti trend kao i kod ispitivanja zatezne čvrstoće: sa povećanjem sadržaja magnetnog praha u epoksi matrici opadaju vrednosti čvrstoće na savijanje (σ_s), a raste modul elastičnosti (E_s).
- Rezultati ispitivanja žilavosti magnetnih kompozitnih materijala sa udelom Nd-Fe-B praha od 10 do 95 mas% u epoksi matrici, ukazuju da sa povećanjem sadržaja Nd-Fe-B praha opadaju vrednosti ukupne energije (A) i udarne žilavosti (ρ), odnosno smanjuje se otpornost materijala prema krtom lomu.
Dobijene vrednosti udarne žilavosti i ukupne energije loma u hibridnim magnetnim kompozitnim materijalima su u ujednačenom opsegu vrednosti i poboljšane su u odnosu na magnetni kompozit sa odgovarajućim udelom Nd-Fe-B praha.
- Uporedna analiza eksperimentalno dobijenih vrednosti modula elastičnosti na sobnoj temperaturi, ispitivanjem na zatezanje, ispitivanjem na savijanje i ispitivanjem DMA metodom, za istraživane magnetne kompozite sa različitim udelom Nd-Fe-B praha u epoksi matrici pokazala je isti trend porasta modula elastičnosti, sa porastom udela Nd-Fe-B praha. Ovaj rezultat je potvrda optimalno odabranih i primenjenih procesnih parametara sinteze, koji su bez obzira na metodu i različitu geometriju ispitnih uzoraka, obezbedili homogenost, dobru distribuciju i adheziju magnetnog praha u epoksi matrici.
Za analizu i ocenu kvaliteta istraživanog magnetnog kompozitnog materijala kao funkcionalnog materijala je bitno, da sa povećanjem sadržaja magnetnog praha u polimernoj matrici, raste vrednost modula elastičnosti što znači da pri istom nivou opterećenja (napona), materijal sa većim udelom magnetnog praha trpi od 2 do 3.5 puta manju deformaciju.
- Rezultati SQUID magnetnih merenja su pokazali da sa porastom udela magnetnog praha u kompozitnim materijalima sa polimernom matricom, rastu magnetna svojstva materijala, a najbolja svojstva su ostvarena kod magnetnog materijala sa udelom stehiometrijskog Nd-Fe-B praha oko 95 mas% u polimernoj matrici.
Kompoziti na bazi Nd-Fe-B sa redukovanim sadržajem Nd imaju manju koercitivnu silu i maksimalnu magnetnu energiju, a bliske vrednosti remanence u odnosu na kompozite tipa Nd-Fe-B sa stehiometrijskim sadržajem Nd.
- Povećanjem udela barijum ferita u hibridnim magnetnim kompozitima tipa Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer, opadaju vrednosti magnetnih svojstava i uvek se nalaze između vrednosti magnetnih svojstava čistog Nd-Fe-B praha i čistog barijum feritnog praha.

Uporedna analiza rezultata istraživanja jednorodnih i hibridnih magnetnih kompozita pokazala je da hibridni magnetni kompoziti imaju unapređena dinamičko-mehanička svojstva, prihvatljive vrednosti magnetnih svojstava i nižu proizvodnu cenu (redukovana sadržaj skupe retke zemlje, veći udeo barijum ferita), što ih čini savremenim permanentnim magnetnim materijalima, sa tendencijom zauzimanja sve značajnije uloge kao funkcionalne magnetne komponente u brojnim tehničko-tehnološkim oblastima.

DMA analiza, kao jedna od najpreciznijih metoda za karakterizaciju kompozita sa polimernom matricom je, u okviru sprovedenih istraživanja, prvi put primenjena za ispitivanje uticaja zamene dela Nd-Fe-B praha barijum feritnim prahom na dinamičko-mehanička svojstva istraživanih hibridnih magnetnih kompozita, za razliku od većine istraživača koji su ovu supstituciju posmatrali samo u odnosu na magnetna svojstva.

Primena visokorezolutivnih analitičkih metoda, doprinela je kvalitetu i pouzdanosti postignutih eksperimentalnih rezultata čija su teorijska obrada i uporedna analiza omogućile kvalitativnu i kvantitativnu ocenu i tumačenje uticaja vrste i udela magnetnih prahova u polimernoj matrici na strukturna, dinamičko-mehanička i magnetna svojstva magnetnih kompozitnih materijala na bazi Nd-Fe-B/polimer i Nd-Fe-B/barijum ferit/polimer.

Postavljena je eksperimentalna osnova za formiranje baze podataka o dinamičko-mehaničkim i magnetnim svojstvima u temperaturnom opsegu primenljivosti, koja treba da obezbedi vrednosnu informaciju za proizvođače istraživanih magnetnih kompozitnih materijala.

Sa naučne tačke gledišta, u poređenju sa objavljenim radovima stranih autora, postignuti rezultati u okviru ove disertacije predstavljaju eksperimentalni i teorijski doprinos izučavanju i optimizaciji odnosa: struktura - dinamičko-mehanička svojstva - magnetna svojstva, istraživanih magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom.

Treba istaći da su sprovedena istraživanja u ovoj tezi prva na ovim prostorima u oblasti razvoja magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom.

LITERATURA

1. H. Zijlstra, Philips Techn. Rev. 34 (1974) 193.
2. K.H.J. Buschow, "Ferromagnetic Materials" ed. E.P. Wohlfarth, K.H.J. Buschow, North Holland, 5 (1988) p. 1.
3. H. Zijlstra, Ferromagnetic Materials, ed. E.P. Wohlfarth, North Holland, 3 (1982) 44.
4. J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton, J. Appl. Phys., 55 (1984) 2078
5. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togana, H. Yamamoto, Y. Matsuura, J. Appl. Phys. 53 (1984) 2083.
6. S.R. Trout, Understanding permanent magnet materials; an attempt at universal magnetic literacy, Magnequench International, Inc.
7. M. McCaig, A.G. Clegg, Permanent Magnets in Theory and Practice, Pentech Press, London, (1987)
8. D. Goll, H. Kronmüller, Naturwissenschaften 87 (2000) 423.
9. L. Wei, W. Qun, X.K. Sun, Z. Xin-Gou, Z. Tong, Z. Zhi-Dong, Y.C. Chuang, J. Magn. Mater. 131 (1994) 413.
10. Y. Jinling et. al., J. Magn. Mater. 132 (1994) 197.
11. A.H. Morrish, The Physical Principles of Magnetism, Wiley, New York, (1965).
12. A.E. Clark, Appl. Phys. Lett., 23 (1973) 642.
13. G.C. Hadjipanayis, R.C. Hazelton, K.R. Lawless, Appl. Phys. Lett., 43 (1983) 797.
14. G.C. Hadjipanayis, R.C. Hazelton, K.R. Lawless, J. Appl. Phys., 55 (1984) 2073.
15. P.H. Gaskell, Nature 289 (1981) 474.
16. G.C. Hadjipanayis, J.M.D. Coey, Rare Earth Fe Permanent Magnets, Clarendon Press, Oxford, 1996, p. 286.
17. F.E. Pinkerton, D.J. van Wingerden, IEEE Trans. Magn. 25 (1989) 3306.
18. J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, J. Alloys Compds., 191 (1993) 197.
19. C. Kuhrt, K. Schnitzke, L. Schultz, J. Appl. Phys., 73 (1993) 6026.
20. B.G. Shen, L.S. Kong, F.W. Wang, L. Cao, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 2288.
21. B. Nasunjilegal, F.M. Yang, N. Tang, W.D. Qin, J. Alloys Compds., 222(1995) 57.
22. F.J. Cadieu, Physics of Thin Films, Vol. 16, Academic Press. San Diego, 1992.
23. F.J. Cadieu, Int. Mater. Rev. 40 (1995) 137.
24. D.J. Sellmyer, J. Alloys Compds., 181 (1992) 397.
25. E. Fullerton, et. al., Phys. Rev. B, 58 (1998) 12193.
26. K. Narasimhan, C. Willman, E.J. Dulis, US Patent 4,588,439 (1986).
27. P.G. McCormick, et. al., J. Appl. Phys., 83 (1998) 6256.
28. L. Schultz, in: G.C. Hadjipanayis (Eds.), Science and Technology of Nanostructured Materials, NATO ASI Series, 259 (1990) 583.
29. D. Lambeth, in: G.C. Hadjipanayis (Ed), Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials, NATO ASI Series, 338 (1996) 767.
30. D. Lambeth, in: G.C. Hadjipanayis (Ed), Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials, NATO ASI Series, 338 (1996) 419.
31. J.P. Liu, Y. Liu, C.P. Luo, Z.S. Shan, D.J. Sellmyer, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 483.

32. S. Starroyiannis, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 3453.
33. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 240 (1948) 599.
34. E.F. Kneller, R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.*, 27 (1991) 3589.
35. O. Gutfleisch, *J.Phys.D:Appl.Phys.*, 33 (2000) R157
36. J.G. Davis, *Composite Materials: Testing and Design*, American Society for Testing and Materials, 1974, Baltimore, USA
37. W.D. Callister, Jr., *Materials Science and Engineering*, 7th Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2007.
38. C.A. Harper, E.M. Petrie, *Plastics Materials and Processes*, A Concise Encyclopedia, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2003.
39. D.D.L. Chung, *Composite Materials: Science and Applications*, Functional Materials for Modern Technologies, Springer, 2002.
40. M. Hamano, *J. Alloys Compds.*, 222 (1995) 8-12
41. J.F. Herbst, *Reviews of Modern Physics*, 63 (4) (1991)
42. M.G. Garrell, *Mechanical Properties of Injection Molded Nd-Fe-B Type Permanent Magnets*, MSc Thesis, North Carolina State University, USA (2002)
43. V.P. Menushenkov, *J. Magn. Magn. Mater.*, 290–291 (2005) 1274–1277
44. Y. Matsuura, *J. Magn. Magn. Mater.*, 303 (2006) 344–347
45. H. Stäblein, *Ferromagnetic Materials*, 3 (7) (1982).
46. A.B. Höganäs, *Technical Report, Powders for Soft Magnetic Sintered Parts*, 1992, PM-1.
47. X.H. Zhang, W.H. Xiong, Y.F. Li, N. Song, *Materials and Design* 30 (2009) 1386.
48. F. Yamashita, *US Patent 7,381,280* (2008)
49. Y. Honkura, H. Matsuoka, M. Kato, D. Nagaya, *US Patent 7,592,889* (2009)
50. R. Lee, J.J. Croat, *US Patent 4,902,361* (1990)
51. V. Panchanathan, D.F. Davis, *Bonded Magnets*, Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Science and Technology of Bonded Magnets, Newark, USA, edited by G.C. Hadjipanayis, Kluwer Academic Publishers (2003), 45-54.
52. D. Rodrigues, G.V. Concilio, F.J.G. Landgraf, A.C. Zanchetta, in: "Proc. of the 14th International Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications" Eds. F.P. Missell, V. Villas-Boas, H.R. Rechenberg, F.J.G. Landgraf, Sao Paulo, Vol. 1 (1996) 580-589.
53. X. Zhang, W. Xiong, *Rare Metals*, 28 (3) (2009) 248
54. L.A. Dobrzanski, M. Drak, B. Ziebowicz, *Journal of Materials Processing Technology* 191 (2007) 352–355
55. R.M. German, *Powder Injection Molding*, 15-ed Metal Powder Industries Federation Princeton, NJ: MPIF, 1990.
56. G. Dowson, B. Williams, *Metal Injection Molding - A New Manufacturing Process for Precision Engineering Components*; Shrewsbury: EPMA, 1997.
57. R.M. German, *Powder Metallurgy of Iron and Steel*; New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
58. Z. Chen, K. Ikeda, T. Murakami, T. Takeda, *Forming of Metal-Ceramic Composite Pipes by Multi-Billet Extrusion Method*; Proc. 1998 PM World Congr. Granada, Vol. 5; Shrewsbury: EPMA, 1998, p. 79-84.

59. D.E. Alman, J.A. Hawk, Binder-Assisted Extrusion, in: ASM Handbook, Vol. 7: Powder Metal Technologies and Applications; Materials Park, Ohio: ASM International, 1998, p. 365-375.
60. M. Knüwer, M. Weber, Advanced Processing of Metal Profiles via Extrusion; Proc. 1998 PM World Congr. Granada, Vol. 2; Shrewsbury: EPMA, 1998, p. 233-239.
61. B.M. Ma, et. al. J. Magn. Magn. Mater., 239 (2002) 418–423
62. D. Brown, B.M. Ma, Z. Chen, J. Magn. Magn. Mater., 248 (2002) 432–440
63. <http://www.arnoldmagnetics.com>
64. V. Čosović, T. Žák, N. Taliĵan, A.Grujić, J.Stajić-Trošić, J. Alloys Compds., 456 (2008) 251–256
65. A. Grujić, T. Žák, V. Čosović, J. Stajić-Trošić, V. Spasojević, N. Taliĵan, Optoelectronic and advanced materials – RC, 3 (5) (2009) 477 – 480.
66. D. Goll, M. Seeger, H. Kronmuller, J. Magn. Magn. Mater., 185 (1998) 49-60
67. R. Coehoorn, D.B. Mooij, C. De Waard, J. Magn. Magn. Mater. 80 (1989) 101.
68. Y. Sen, S. Xiaoping, D. Youwei, Microelectronic Engineering 66 (2003) 121–127
69. D.N. Brown, Z. Chen, P. Guschl, P. Campbell, J. Magn. Magn. Mater., 303 (2006) e371-e374
70. C. Wang, M. Yan, W.Y. Zhang, Materials Science and Engineering B, 123 (2005) 80.
71. A. Manaf, R.A. Buckley, H.A. Davies, M. Leonowicz, J. Magn. Magn. Mater. 101 (1991) 360.
72. J. Li, Y. Liu, S.J. Gao, M. Li, Y.Q. Wang, M.J. Tu, J. Magn. Magn. Mater., 299 (2006) 195–204
73. P. D. Hinderaker, Machine Design, 94 (1976).
74. G. Samow, Elektroanzeiger, 26 (22) (1973) 453.
75. J.J. Badner, J. Applied Physics, 49 (1978) 1788.
76. L.A. Dobrzanski, M. Drak, J. Trzaska, Journal of Materials Processing Technology 192–193 (2007) 595–601
77. L.A. Dobrzanski, M. Drak, J. Mater. Proc. Techno. 175 (2006) 149–156
78. P. Campbell, Permanent Magnet Materials and Their Applications, p. 51, Cambridge University Press (1994).
79. B.T. Shirk, "High Energy Bonded Ferrite Powders-A New Look at an Old Friend," in Polymer Bonded Magnets 96, Atlanta, USA (1996).
80. R.A. McCurrie, Ferromagnetic Materials: Structure and Properties, p. 245, Academic Press (1994). 279–283.
81. F. Yamashita, M. Nakano, H. Fukunaga, J. Magn. Magn. Mater., 303 (2006) e363–e366
82. T. Mukai, H. Sakamoto, T. Inaguma, N. Okumura, Nippon Steel Technical Report, 59 (1993) 59-64
83. P.C. Guschl, H.S. Kim, J.U. Otaigbe, Journal of Applied Polymer Science, 83 (2002) 1091–1102
84. J.U. Otaigbe, H.S. Kim, J. Xiao, Polymer Composites 20 (5) (1999) 697
85. J.U. Otaigbe, J. Xiao, S. Constantinides, Journal of Materials Science Letters, 18 (4) (1999) 329
86. J. Xiao, J.U. Otaigbe, Journal of Alloys and Compounds, 309 (2000) 100-106
87. A.Romo-Urbe, T.J. Lemmon, A.H. Windle, Journal of Rheol. 41(5) (1997) 1117

88. C.W. Macosko, *Rheology Principles, Measurements, and Applications*, Wiley-VCH, New York, (1994)
89. I.M. Krieger, T.J. Dougherty, *J. Rheol.*, 3 (1959) 137
90. R.J. Farris, *J. Rheol.*, 12 (2) (1968) 281
91. J.A. Mangels, R.M. Williams, *Cer. Bulletin*, 62 (5) (1983) 601
92. A.B. Metzner, *J. Rheol.*, 29 (6) (1985) 739
93. M.G. Garrell, A.J. Shih, B.M. Ma, E. Lara-Curzio, R.O. Scattergood, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 257 (2003) 32–43
94. F. Yamashita, M. Ogushi, M. Nakano, H. Fukunaga, *J. Magn. Magn. Mater.*, 310 (2007) 2578–2580
95. N. Talijan, V. Čosović, J. Stajć-Trošić, T. Žák, *J. Magn. Magn. Mater* 272–276 (2004) e1911–e1912
96. N.C. Koon, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 4091
97. Y.L. Tang, M.J. Kramer, K.W. Dennis, R.W. McCallum, L.H. Lewis, *J. Magn. Magn. Mater.*, 267 (2003) 307–315
98. Z. Chen, Y. Zhang, G.C. Hadjipanayis, Q. Chen, B. Ma, *J. Magn. Magn. Mater.*, 206 (1999) 8-16
99. Y.D. Yagodkin, A.S. Lileev, J.V. Lyubina, E.N. Shingarev, V.A. Glebov, V.S. Nefedov, *J. Magn. Magn. Mater.*, 258–259 (2003) 586–589
100. W. Gong, B.M. Ma, and Bounds C.O., *J. Appl. Phys.*, 81 (1997) 5640-5642
101. W. Liu, P.G McCormick, *J. Mag, Mag. Mater.*, 195 (1999) 283-297
102. D.C.H. Cheng, *Pouxi. Tech.*, 37 (1984) 255
103. H. Goto, H. Kuno, *J. Rheol.*, 28 (3) (1984) 197
104. A.P. Shapiro, R.F. Probst, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1422
105. T.H. Newton, T. Shimoda, US Patent No. 4,919,858 (1990).
106. X. Cheng, X. Yu, , “Effect of Binder and Additives on Properties of NdFeB Bonded Magnets by Injection Molding,” *Proc. Of the 19th Int'l. Workshop on REPM*, 282, 2006.
107. Q. Zheng, M. Peng, X. Yi, *Materials Letters* 40 (1999) 91–95
108. M.G. Garrell, B.M. Ma, A.J. Shih, E.L. Curzio, R.O. Scattergood, *Mater Sci Eng A* 359 (2003) 375–83.
109. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd edition; John Wiley & Sons: New York, 1980.
110. A. Sircar et. al., in *Assignment of the Glass Transition*, R. Seyler, Ed., ASTM, Philadelphia, 1994, 293.
111. R. Armstrong, *Short Course in Polymeric Fluids Rheology*, MIT, Cambridge, 1990. R. De le Garza, *Measurement of Viscoelastic Properties by Dynamic Mechanical Analysis*, Masters thesis, University of Texas at Austin, 1994. R. Hagan, *Polymer Testing*, 13, 113, 1994.
112. S. Goodkowski, B. Twombly, *Thermal Application Notes*, Perkin-Elmer, Norwalk, 56, 1994.
113. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
114. R. Bird, C. Curtis, R. Armstrong, O. Hassenger, *Dynamics of Polymer Fluids*, vol. 1 & 2, 2nd ed., Wiley, New York, 1987.

115. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., Wiley, New York, 1980. J. J. Aklonis and W. J. McKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 2nd ed., Wiley, New York, 1983.
116. L.C.E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, New York, 1978. L.C.E. Struik, in *Failure of Plastics*, W. Brostow and R. D. Corneliusen, Eds., Hanser, New York, 1986, Ch. 11. S. Matsuoka, in *Failure of Plastics*, W. Brostow and R.D. Corneliusen, Eds., Hanser, New York, 1986, Ch. 3. S. Matsuoka, *Relaxation Phenomena in Polymers*, Hanser, New York, 1992.
117. J. D. Vrentas, J. L. Duda, and J. W. Huang, *Macromolecules*, 19, 1718, 1986.
118. W. Brostow, M. A. Macip, *Macromolecules*, 22(6), 2761, 1989.
119. N. McCrum, G. Williams, B. Read, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover, New York, 1967.
120. M. Doi, S. Edwards, *The Dynamics of Polymer Chains*, Oxford University Press, New York, 1986.
121. J.J. Aklonis, W.J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, In: Wiley, J. & Sons (Ed), New York, 1983
122. J. Heijboer, *Int., J. Polym. Mater.*, 6 (1977) 11.
123. N. McCrum, G. Williams, B. Read, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover, New York, 1967.
124. R.F. Boyer, *Polymer Eng. Sci.*, 8(3) (1968) 161
125. C.L. Rohn, *Analytical Polymer Rheology*, Hanser-Gardener: New York, 1995,
126. J. Schultz, *Polymer Material Science*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1974.
127. J. Denault, T. Vu-khanh, *Polym. Comp.* 13 (1992) 372.
128. K. Mitsuishi, S. Ueno, S. Kodama, H. Kawasaki, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 2043.
129. A.R. Payne in: "Reinforcement of Elastomers", G. Kraus, Ed.; Interscience Publisher: New York, 1965, Ch. 3.
130. M.J. Wang, *Rubber Chem. Techno.*, 72 (1999) 430-447
131. M.J. Wang, *Kautsch.Gummi Kunstst.*, 61 (2008) 33-42.
132. N.M. Alves, J.L. Gomez Ribelles, J.A. Gomes Tejedor, J.F. Mano, *Macromolecules*, 37 (2004) 3735-3744
133. E. Guth, O. Gold, *Phys. Rev.* 53 (1938) 322
134. N.L. Lazić, „Uticaj strukture i površinski aktivnih svojstava punila na bazi silicijum-dioksida na svojstva gume”, *Magistarska teza*, TMF, Beograd, (2004.)
135. J. Li, Y. Liu, S.J. Gao, M.J. Tu, *Electron Compon. Mater* 2 (2004) 38–40.
136. C.F. Wu, W.J. Xu, *Polymer* 47 (2006) 6004.
137. F.D. Jestin, D. Drouin, P. Chenval, *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (2006) 1247.
138. V. Čosović, „Uticaj režima termičke obrade na magnetna svojstva Nd-Fe-B legura sa redukovanim sadržajem neodijuma”, *Magistarska teza*, TMF Beograd, 2004.
139. J. Xiao, J.U. Otaigbe, D.C. Jiles, *J. Magn. Magn. Mater.*, 218 (2000) 60-66
140. J.A. Jacobs, T.F. Kilduff, *Engineering Materials and Technology; Structures, Processing, Properties and Selection*, 5th edition, Pearson Prentice Hall, USA (2005)
141. J. Xiao, J.U. Otaigbe, *Polym. Comps.* 21 (2) (2000) 332-342
142. M. Kokabi, F. Arabgol, M. Manteghian, *Iranian Polymer Journal*, 14 (1) (2005) 71.
143. D. Plusa, M. Dospial, B. Slusarek, U. Kotlarczyk, *J. Magn. Magn. Mater.*, 306 (2006) 302–308

144. X.F. Wang, D. Lee, Z.L. Jiang, *J. of Appl. Phys.* 99 (8) (2006) B513
145. L.A. Dobrzanski, M. Drak, *J. Alloys Compds.*, 449 (2008) 88–92
146. F. Yamashita, A. Watanabea, S. Tsutsumi, H. Fukunaga, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272–276 (2004) e1865–e1866
147. J. Schneider, R. Knehans-Schmidt, *J. Magn. Magn. Mater.*, 157/158 (1996) 27-28
148. S. Mentus, U. Mioč, „Odabrane metode fizičko-hemijske analize”, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (1993).
149. L.C. Sawyer, D.T. Grubb, G.F. Meyers, *Polymer Microscopy*, 3rd Edition, Springer Science + Business Media, LLC, USA (2008)
150. A. Grujić, „Karakterizacija magnetnih materijala tipa Nd-Fe-B dobijenih metodom brzog hlađenja”, Magistarska teza, TMF Beograd, (2005)
151. M. Troyon, H. N. Lei, Z. Wang, G. Shang, *Scanning Microscopy* 12(1) (1998) 139.
152. M. Radmacher, R. W. Tillmann, H. E. Gaub, *Biophysical J.*, 64 (1993) 735-742.
153. F. Creuzet, G. Ryschenkow, H. Arribart, *J. Adhesion*, 40 (1992) 15-21.
154. Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, 50 (1987) 1455-1457.
155. G. Withaeger, „Techniques Utilized in the Characterization of Existing Materials for Improved Material Development”, MSc Thesis, University of North Texas, (2001)
156. T. Maity, B.C. Samanta, S. Dalai, A.K. Banthia, *Materials Science and Engineering A*, 464 (2007) 38–46
157. S. Watson, M. J. O’Neil, J. Justin, N. Brenner, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1238.
158. P. Gray, *Analyt. Calometry*, Eds. R. S. Porter, Plenum Press, 1965, p. 209
159. J. H. Flynn, *Status of Thermal Analysis*, Ed. O. Menis, NBS Special Publication 338, U. S. Government Printing Office, D. C. 1970, p. 119
160. J. M. Maycock, *Thermochim. Acta* 1 (1970) 389
161. K.P. Menard, „Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction”, CRC Press LLC, Florida, USA, (1999)
162. ASTM Standard D-4065-01, “Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures”, ASTM International (2000).
163. <http://www.tainstruments.com/pdf/DMA.pdf>
164. A. Guglielmotti, F. Quadrini, E.A. Squeo, *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/pen (2008) 1279-1288
165. A.S. Grujić, N.L. Lazić, N.M. Talić, V. Spasojević, J.T. Stajić-Trošić, V.R. Čosović, R. Aleksić, *Research on Polymer – Bonded Magnetic Materials with Various Nd-Fe-B Filler Content*, YUCOMAT 2009, Montenegro, Book of Abstracts, P.S.D. 10 (2009) 177
166. S. Lee, *Encyclopedia of Chemical Processing*, vol 1-5, Taylor & Francis Group, LLC, USA (2006)
167. G. Zschornack, *Handbook of X-Ray Data*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007)
168. S.Đ. Đorđević, V.J. Dražić, *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (1994).
169. P. Terzić, „Ispitivanje metala, deo I: mehanička ispitivanja”, Institut za ispitivanje materijala SRS, Beograd, (1972)
170. W. Hayden, W.G. Moffat, J. Wulff, *Mehaničke osobine III*, TMF Beograd (1982)
171. W. Hayden, W.G. Moffat, J. Wulff, *Mehaničke osobine I*, TMF Beograd (1982)
172. M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Engineering Materials 1, An Introduction to Properties, Applications and Design*, 3rd edition, Published by Elsevier Ltd., USA, 2006.

173. D. Jiles, Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman & Hall, London, 1991
174. D. Sellmyer, R. Skomski, "Advanced Magnetic Nanostructures", Springer, New York, USA, (2006)
175. B. Singh, Sadhana, 22 (6) (1997) 837-853
176. V. Panchanathan, Proc. 16th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, Japan, 2000, 431.
177. V. Radojević, D. Nedeljković, A. Grujić, N. Talijan, V. Ćosović, R. Aleksić, JOAM, 9 (9) (2007) 2873 - 2878
178. Y. Luo, Proc. of the 1st Workshop "Magnetism and Metallurgy", Freiberg, Germany, (2006) 137 – 153
179. W.T. Benecki, A Producer's and Buyer's Perspective: The Permanent Magnet Outlook, Magnetics 2008 Conference, Denver, USA, (2008)
180. W.T. Benecki, Magnetics: Industry Overview, "Sintered & Bonded NdFeB Magnets – 2003", Detroit, USA, (2003)
181. C. Yamahata, Magnetically Actuated Micropumps, Doctoral thesis, at the Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (EPFL), (2005)
182. H. Jiang, J. Magn. Magn. Mat., 33 (2001) 224
183. H. Kube, et. al., Electromagnetic Miniactuators and Microactuators Using Thin Magnetic Layers, Smart Materials and Structures, Proc. of the 4th European and 2nd MIMR Conference, Harrogate, UK, (1998)
184. S.R. Trout, Rare Earth Magnet Industry in the USA: Current Status and Future Trends, XVII Rare-Earth Magnet Workshop, Newark, USA (2002)
185. P. Campbell, <http://www.magnetweb.com>
186. J. Stajić-Trošić, „Ispitivanje uticaja procesnih parametara na svojstva Nd-Fe-B legura dobijenih metodom brzog hlađenja”, Magistarska teza, TMF Beograd, (2001).
187. J. Stajić-Trošić, „Sinteza i karakterizacija mikro i nanostrukturnih magnetnih materijala tipa Nd-Fe-B dobijenih metodom brzog hlađenja”, Doktorska disertacija, TMF Beograd, (2005).
188. N. Talijan, T. Žák, J. Stajić-Trošić, V. Menushenkov, J. Magn. Magn. Mater. 258–259 (2003) 577–579
189. A. Grujić, V. Ćosović, J. Stajić-Trošić, A. Maričić, N. Talijan, Science of Sintering, 39 (2007) 193-198
190. N. Talijan, V. Ćosović, A. Grujić, J. Stajić-Trošić, T. Žák, Acta Physica Polonica A 113 (1) (2008) 525-528
191. V. Ćosović, A. Grujić, J. Stajić-Trošić, V. Spasojević, N. Talijan, Materials Science Forum, 555 (2007) 527-532
192. N. Talijan, J. Stajić-Trošić, A. Grujić, V. Ćosović, D. Nedeljković, R. Aleksić, Rom. Journ. Phys., 50 (2005) 1033–1039
193. N. Talijan, V. Ćosović, J. Stajić-Trošić, A. Grujić, T. Žák, Z. Lee, V. Radmilović, Materials Transactions, 50 (9) (2009) 2302-2307
194. V. Ćosović, „Uticaj režima termičke obrade na strukturu i magnetna svojstva nanokristalnih Nd-Fe-B legura sa nestehiometrijskim sadržajem neodijuma”, Doktorska disertacija, TMF Beograd, (2008).
195. J. Mayer, L.A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael, MRS BULLETIN, 32 (2007) 400.

196. T. Žák, N. Talijan, V. Čosović, A. Grujić, *Acta Physica Polonica A*, 113 (1) (2008) 279-282
197. T. Žák: CONFIT for Windows® 95, in *Mössbauer Spectroscopy in Material Science*, M. Miglierini and D. Petridis (eds.), Bratislava 1999 385.
198. T. Hinomura, S. Nasu, H. Kanekiyo, S. Hirose, *J. Japan. Inst. Metals*, 61 (1997) 184.
199. T. Žák, N. Talijan, V. Čosović, A. Grujić, *Czechoslovak Journal of Physics, Suppl. E*, 56 (2006) E45-E50
200. A. Grujić, N. Talijan, A. Maričić, J. Stajić-Trošić, V. Čosović, V. Radojević, *Science of Sintering*, 37 (2005) 139-145
201. J. W. Martin, "Materials for engineering", 3th edition, Woodhead Publishing Ltd., USA, (2006)
202. M. Mitrić, „Strukturni parametri i fizičke osobine prostih i mešovutih oksida retkih zemalja”, Doktorska disertacija, PMF Beograd, (1999).
203. <http://www.tainstruments.com/pdf/SDTQ600.pdf>
204. ASTM standard D 3039/D 3039M – 00, Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials, American Society for Testing and Materials, 2000.
205. ASTM standard D 790-03, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, American Society for Testing and Materials, 2003.
206. ASTM standard E 23 – 01, Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, American Society for Testing and Materials, 2001.
207. D Goll, H. Kronmuller, Bonded Magnets, Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Science and Technology of Bonded Magnets, Newark, USA, edited by G.C. Hadjipanayis, Kluwer Academic Publishers (2003), 115-127
208. P. Rena, J.G. Guan, X.D. Cheng, *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 90–94
209. B.S. Zlatkov, M.V. Nikolić, O. Aleksić, H. Danninger, E. Halwax, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321 (2009) 330–335
210. V.E. Yudin, J.U. Otaigbe, Tho X. Bui, V.M. Svetlichnyi, *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2003) 3151–3158
211. Gerard Kraus (editor), *Reinforcement of Elastomers*, a Division John Wiley & Sons Inc., New York, USA (1965)
212. S. Deng, M. Hou, L. Ye, *Polymer Testing*, 26 (2007) 803–813

PRILOG

PRILOG 1
Literaturni podaci korišćeni pri analizi Mössbauer-ovih spektara

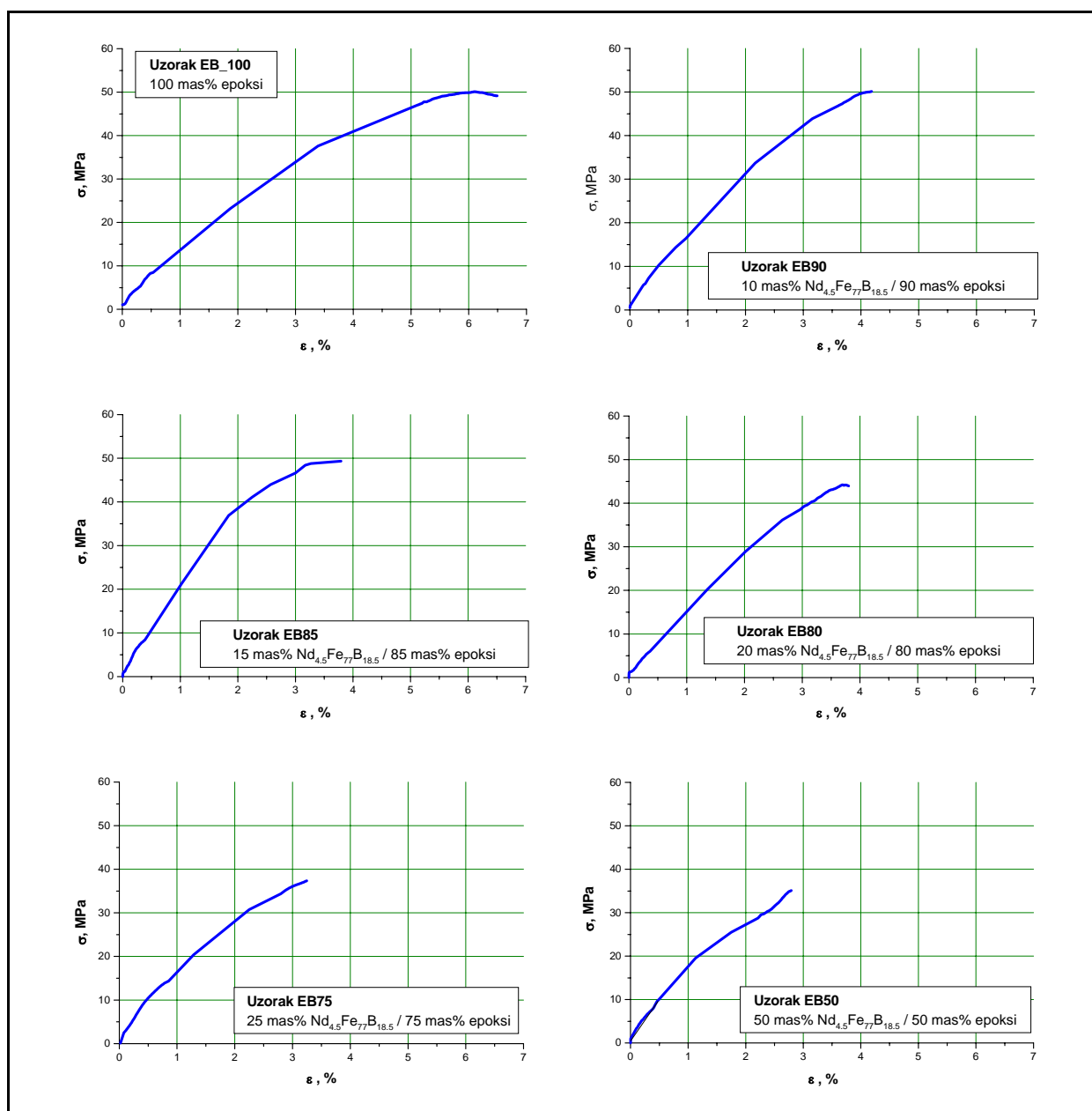
Vrednosti I.S. date su relativno u odnosu na α -Fe na 300 K. t-Fe₃B faza je dobijena kristalizacijom amorfne Fe-B trake i ima tetragonalnu strukturu.

Tabela P1. – Mössbauerovi parametri Nd₂Fe₁₄B, Nd₂Fe₂₃B₃, t-Fe₃B, Fe₂B i FeB na sobnoj temperaturi

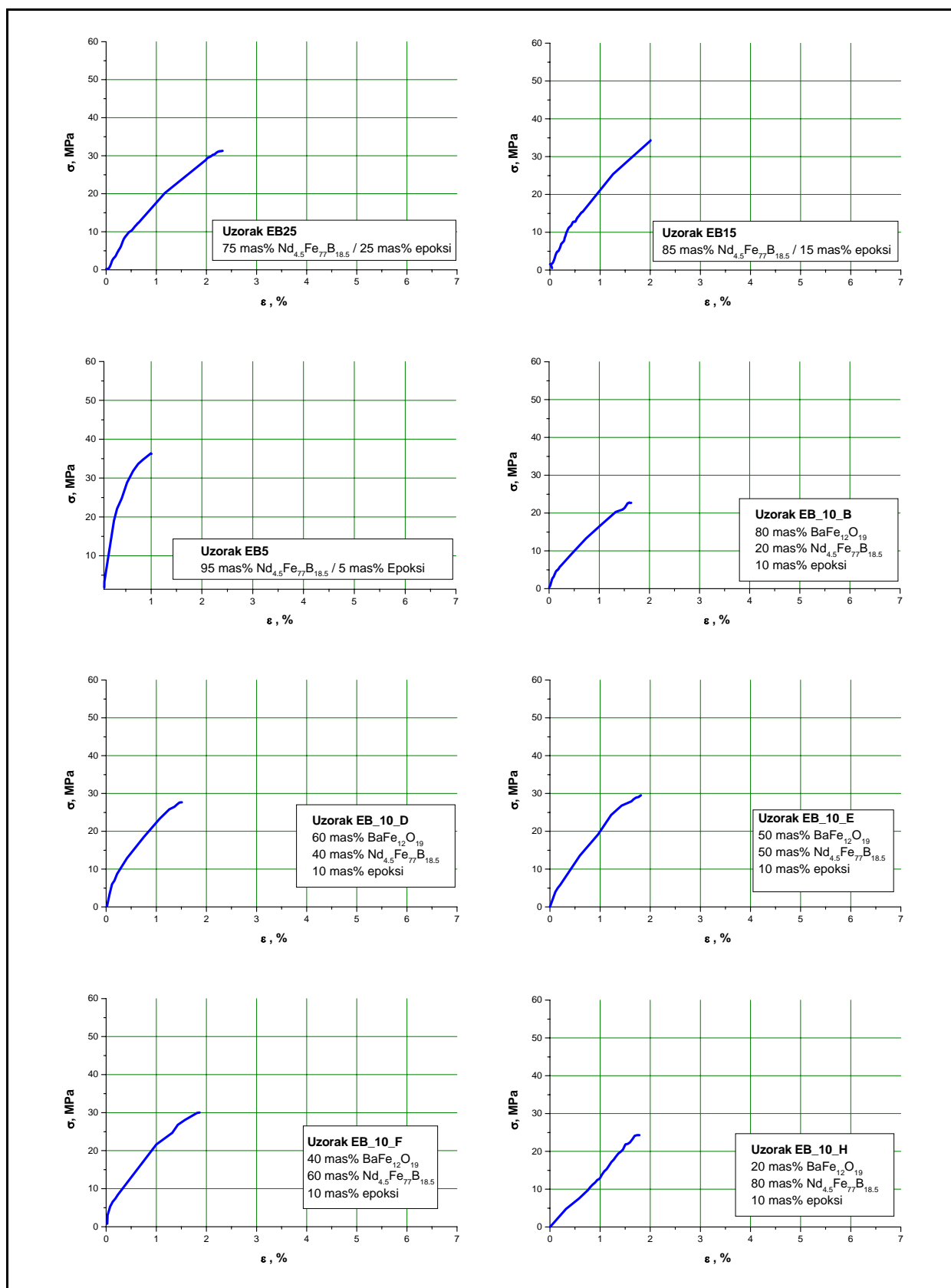
Faza	H.F. $H_{int.}/T$	I.S. $\delta/\text{mm s}^{-1}$	Q.S. $\Delta/\text{mm s}^{-1}$	FWHM $\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	Odnos površine (%)	H.F. $H_{int.}/\text{mm s}^{-1}$
Nd ₂ Fe ₁₄ B	30.4	-0.12	0.10	0.30	28.6	3.60
	28.4	-0.03	0.26	0.30	28.6	3.36
	34.4	0.08	0.64	0.30	14.3	4.08
	27.5	-0.19	0.09	0.30	14.3	3.26
	30.9	-0.15	0.23	0.30	7.1	3.66
	25.3	-0.06	-0.04	0.30	7.1	3.00
Nd ₂ Fe ₂₃ B ₃	27.8	0.01	0.40		8.7	3.29
	34.1	-0.05	0.14		13.0	4.04
	35.9	-0.10	0.00		26.1	4.25
	30.2	0.05	-0.24		26.1	3.58
	29.0	-0.05	0.06		26.1	3.44
Fe ₃ B	28.8	0.10	-0.03	0.35	25.6	3.42
	26.7	0.02	0.14	0.40	35.6	3.17
	22.7	0.11	-0.10	0.48	38.7	2.61
Fe ₂ B	23.5	0.11	-0.06	0.26	50	2.78
	23.9	0.11	0.16	0.26	50	2.83
FeB	11.9	0.26	0.14	0.33	100	1.41

- * H.F. ~ hyperfine field
 I.S. ~ isomer shift
 Q.S. ~ quadropole splitting
 FWHM ~ full width in half magnitude

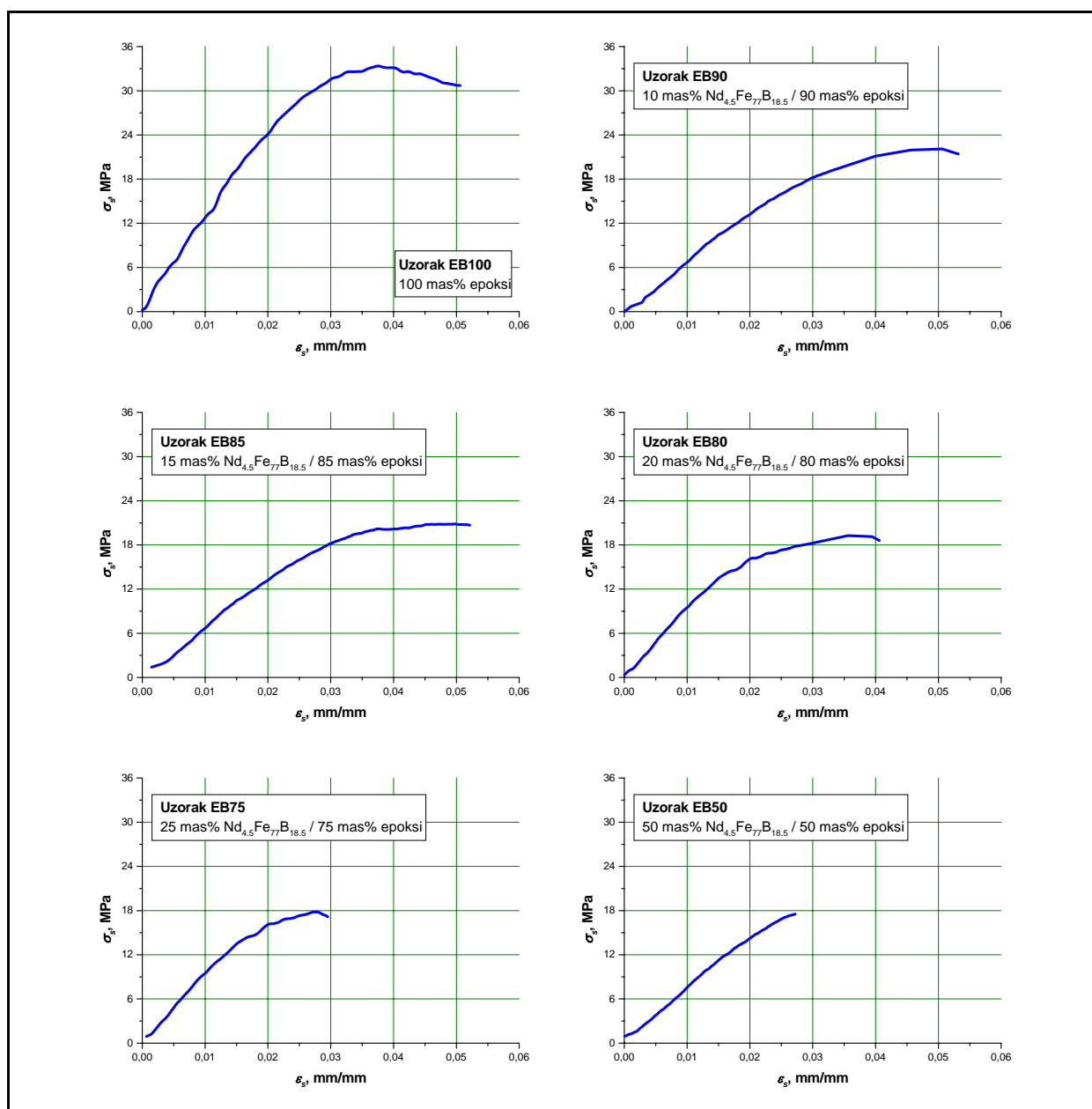
PRILOG 2
Pojedinačni dijagrami napon – deformacija dobijeni mehaničkim ispitivanjima



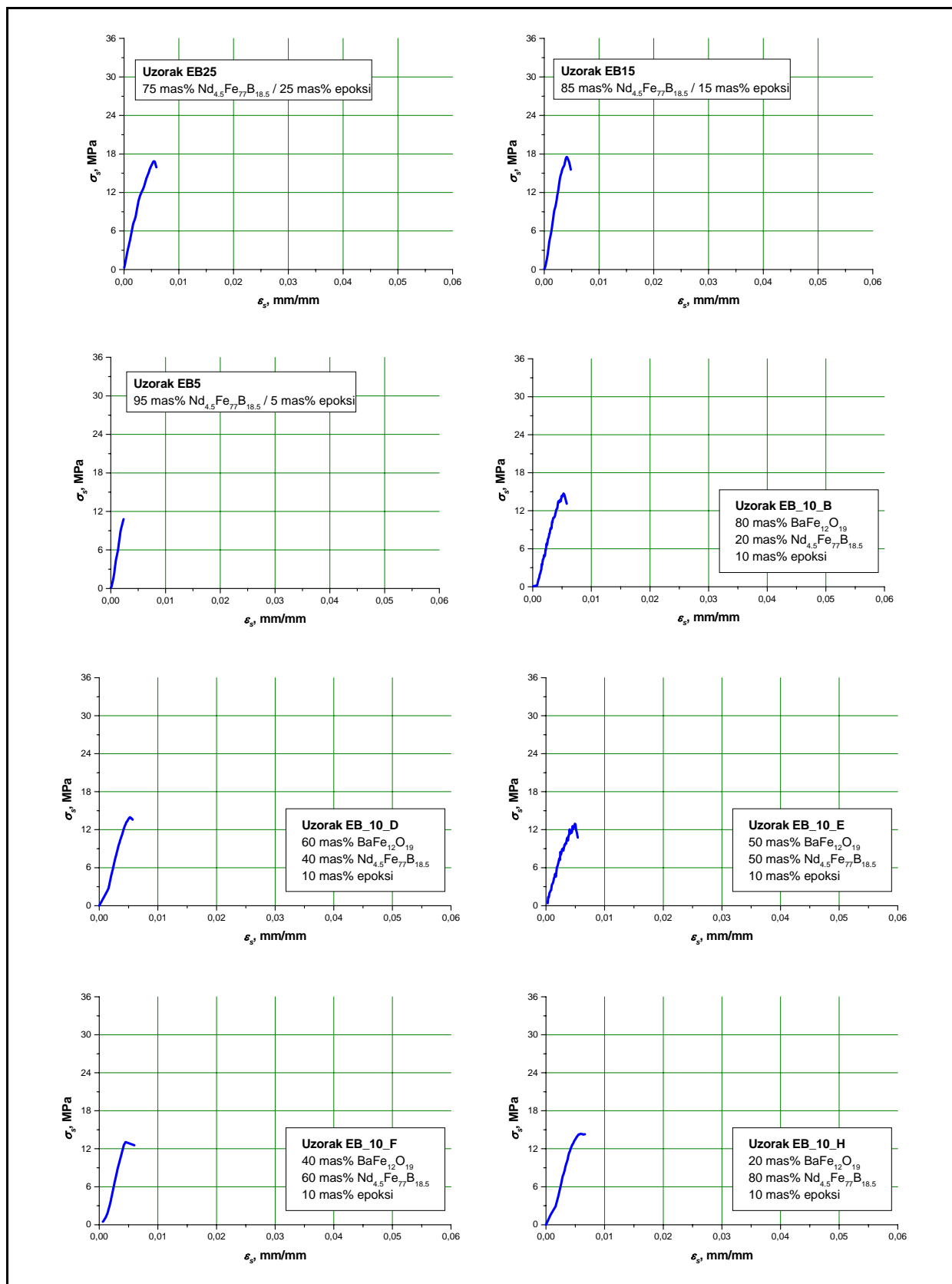
Slika P1 a – Dijagrami zavisnosti napon-deformacija kompozitnih materijala navedenih u tabeli 9.5.1 dobijeni ispitivanjem na zatezanje



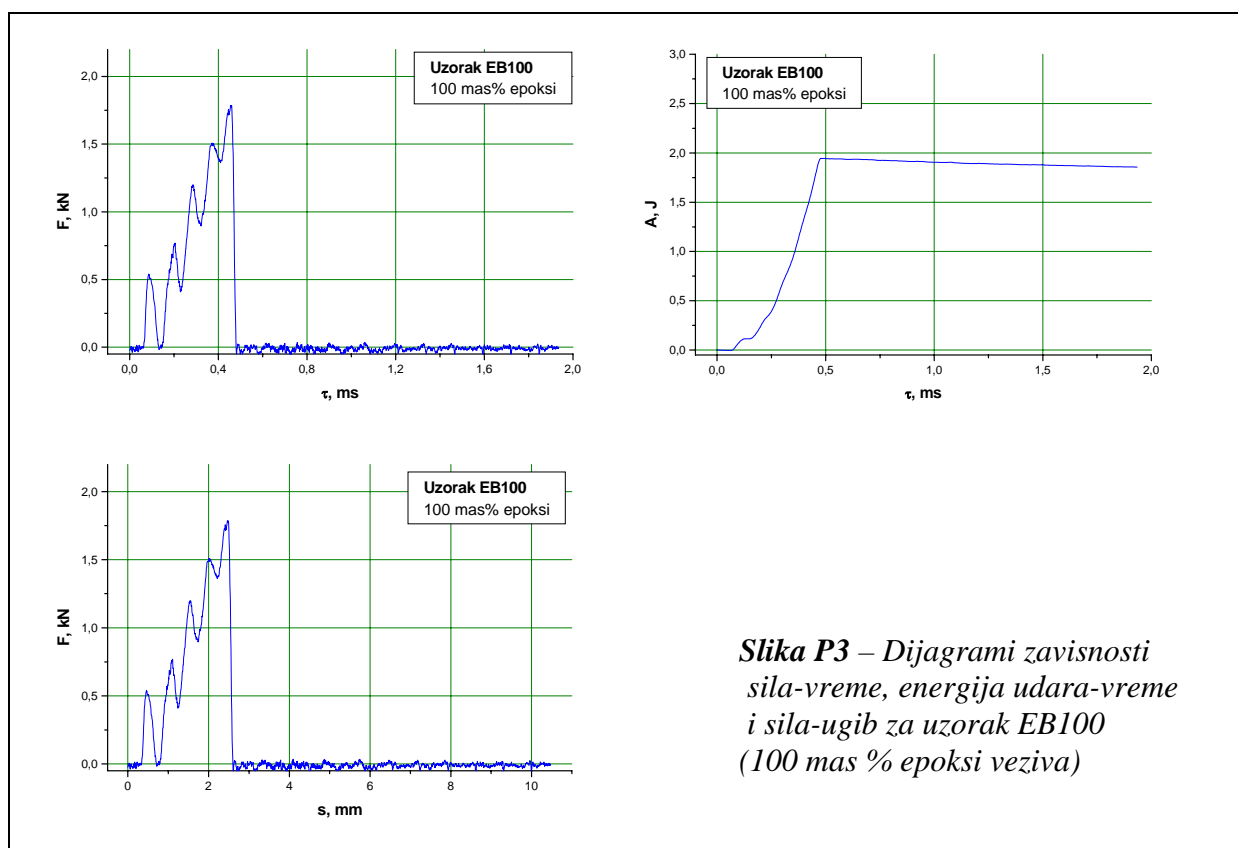
Slika P1 b – Dijagrami zavisnosti napon-deformacija kompozitnih materijala navedenih u tabeli 9.5.1 dobijeni ispitivanjem na zatezanje



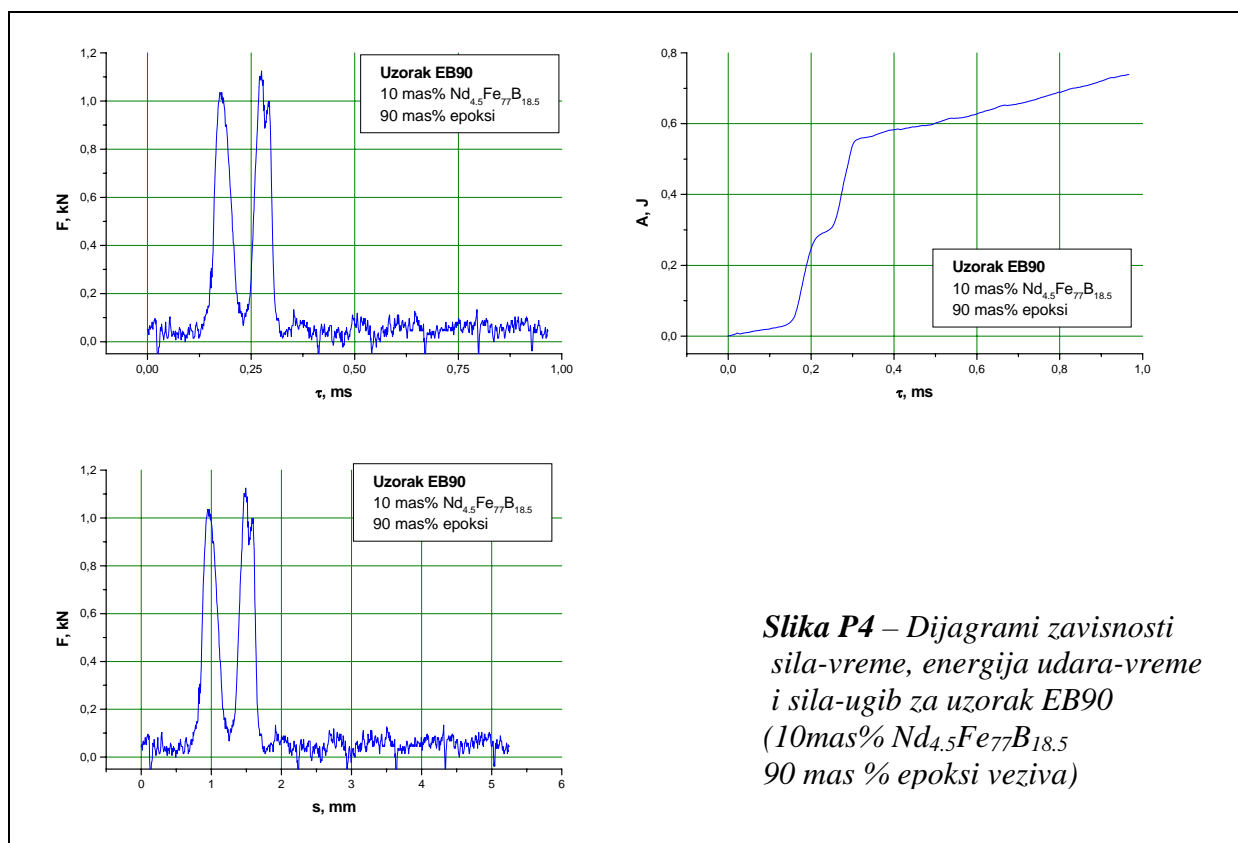
Slika P2 a – Dijagrami zavisnosti napon-deformacija kompozitnih materijala prikazanih u tabeli 9.5.2 dobijeni ispitivanjem na savijanje



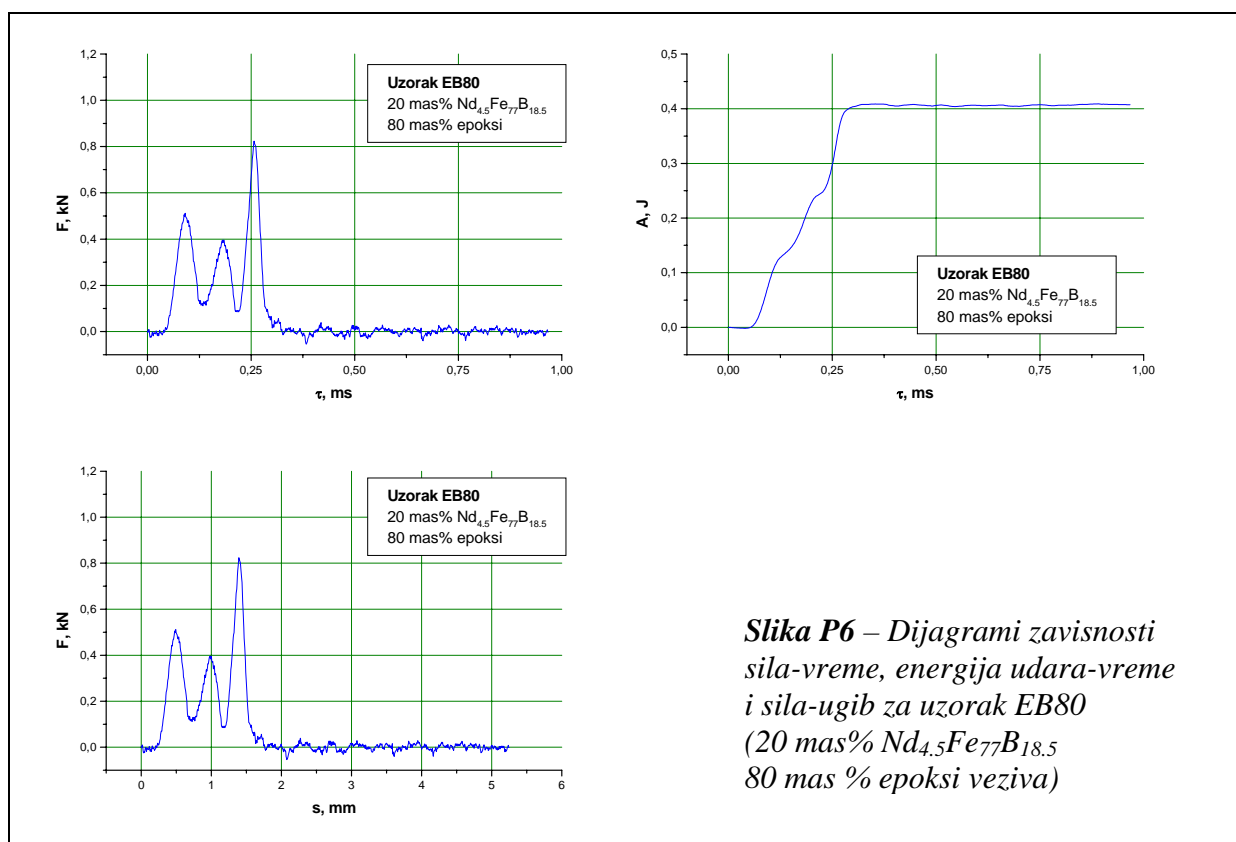
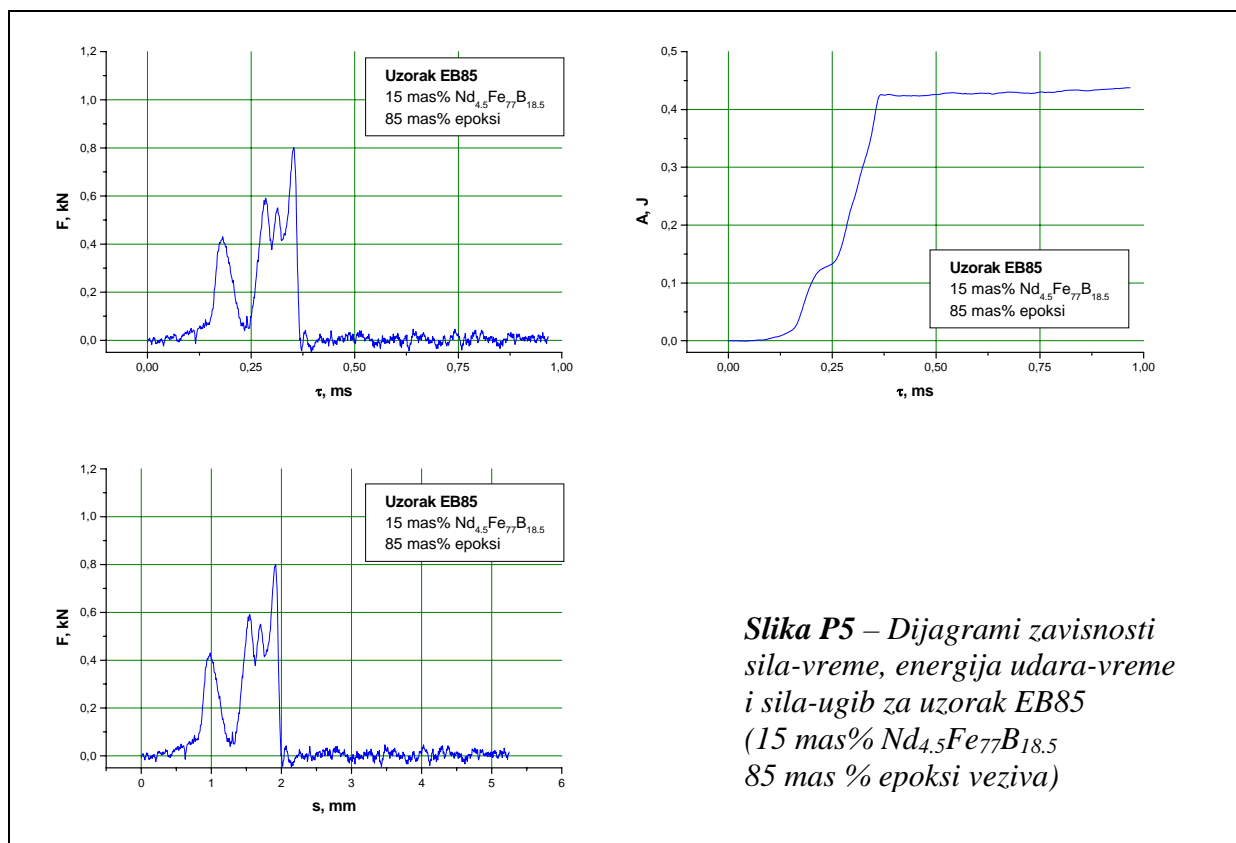
Slika P2 b – Dijagrami zavisnosti napon-deformacija kompozitnih materijala prikazanih u tabeli 9.5.2 dobijeni ispitivanjem na savijanje

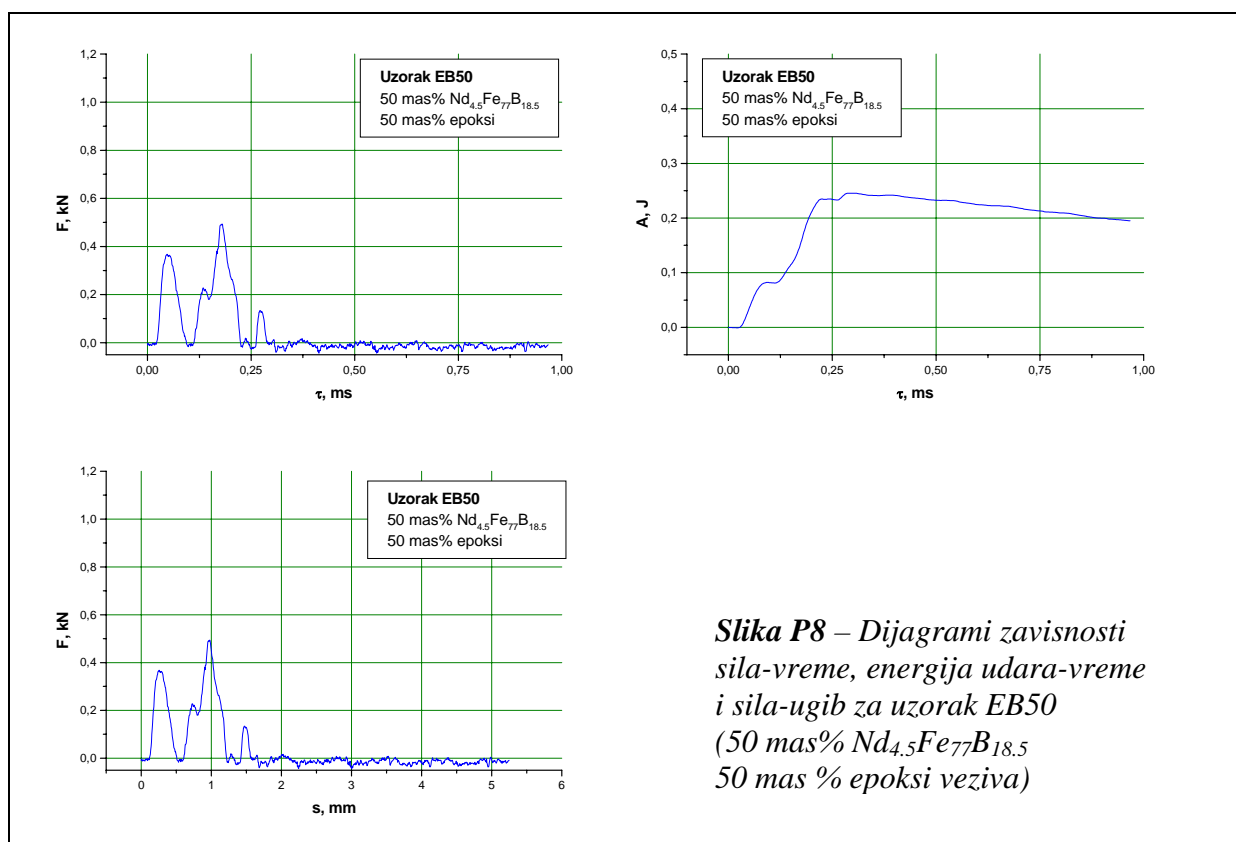
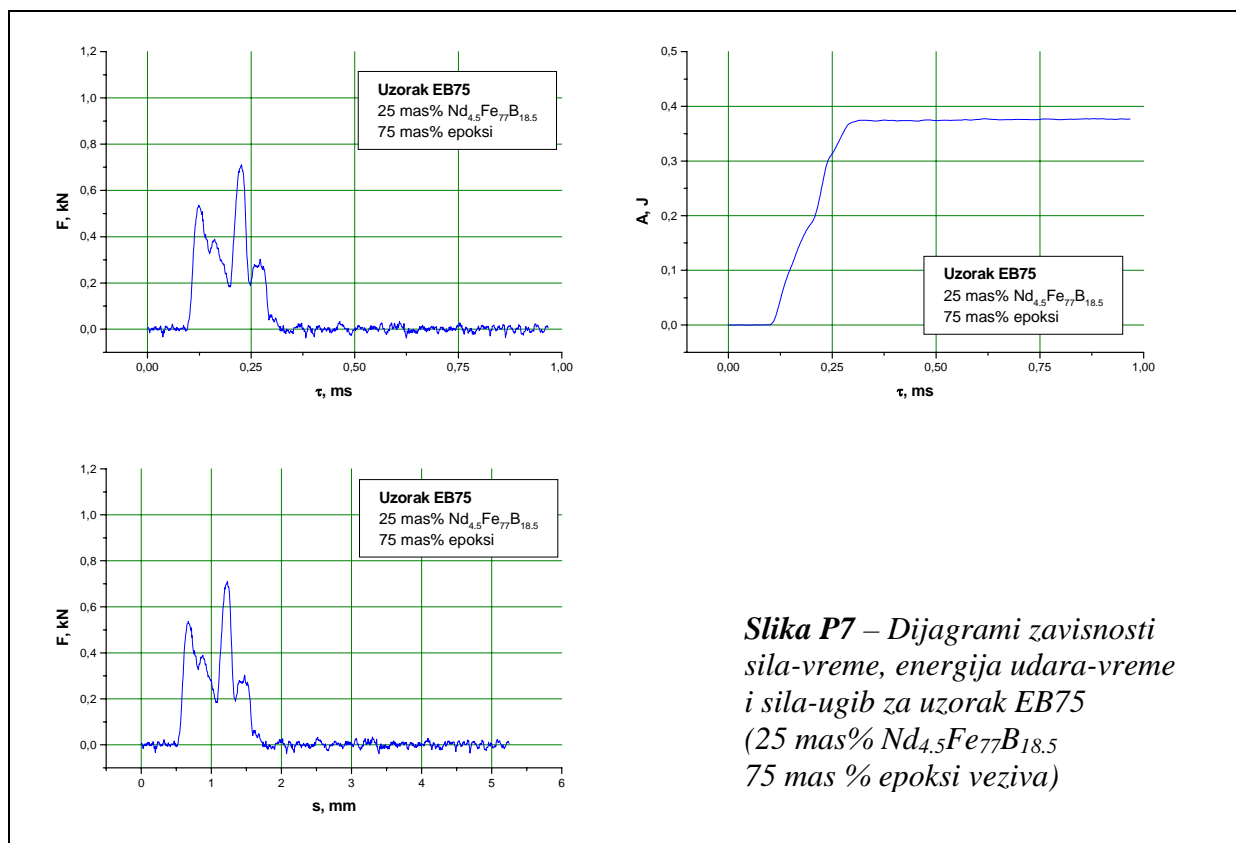


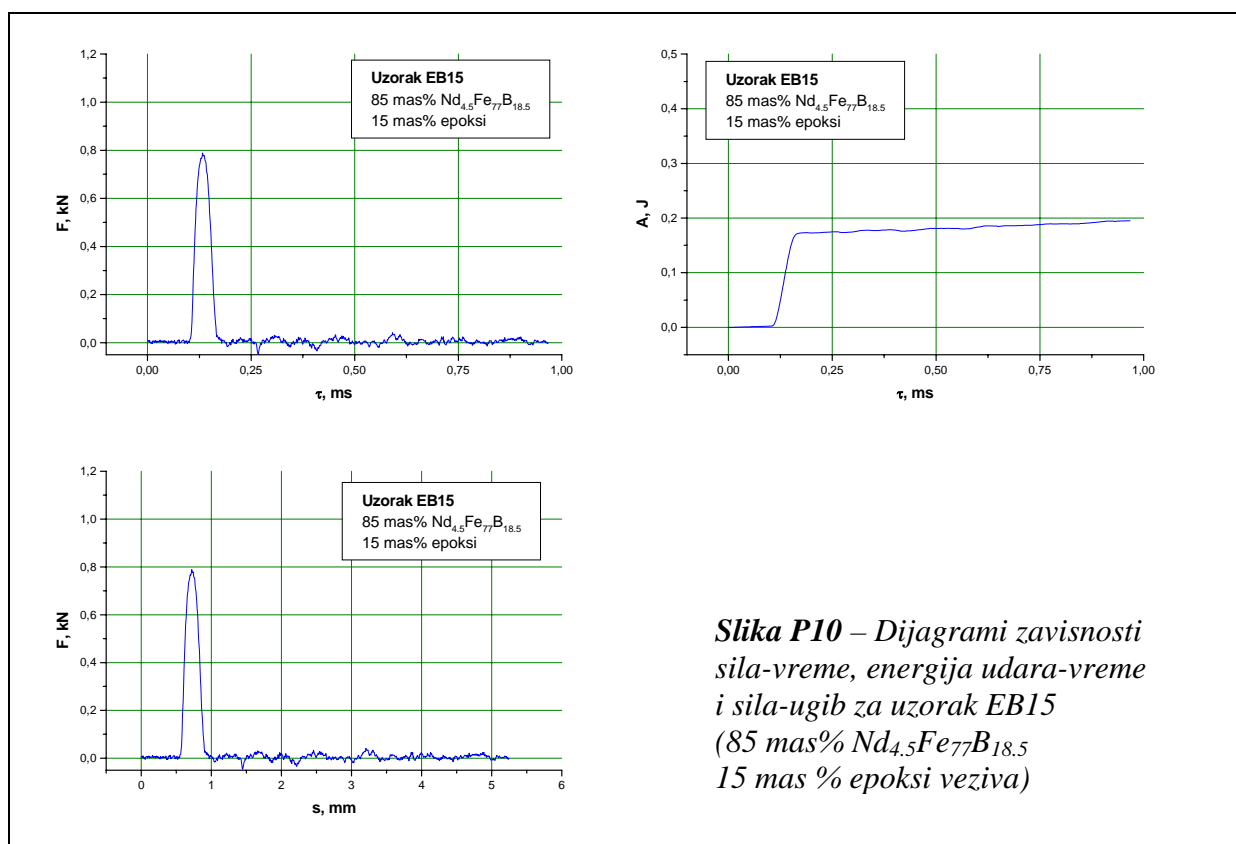
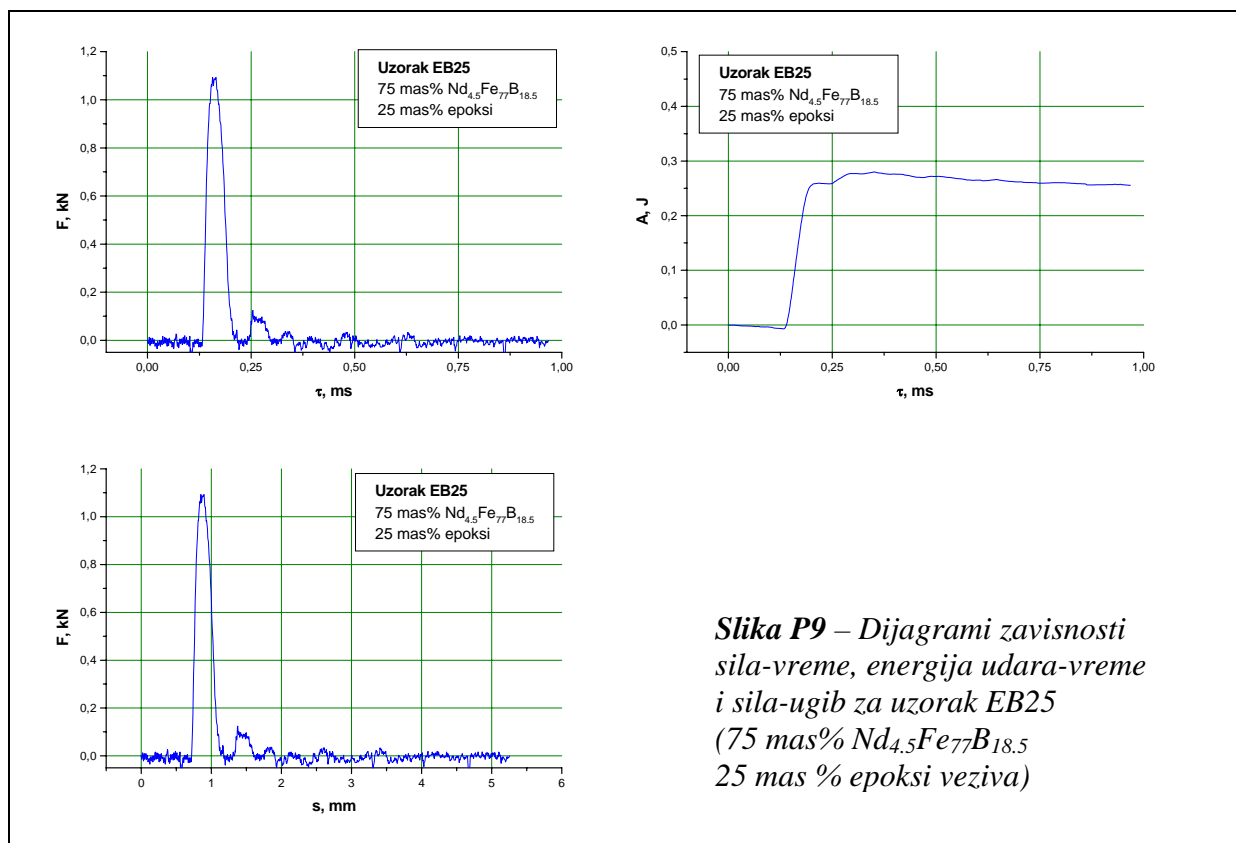
Slika P3 – Dijagrami zavisnosti sila-vreme, energija udara-vreme i sila-ugib za uzorak EB100 (100 mas % epoksi veziva)

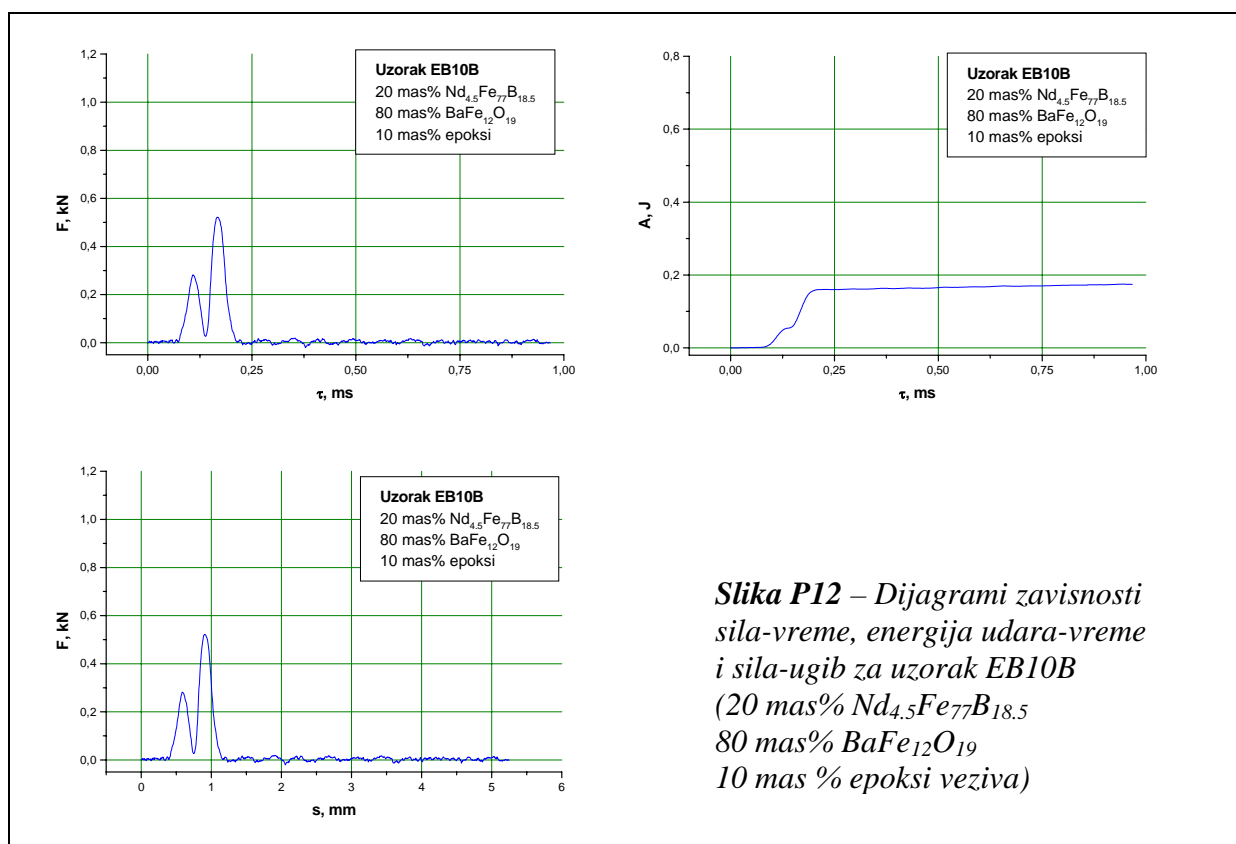
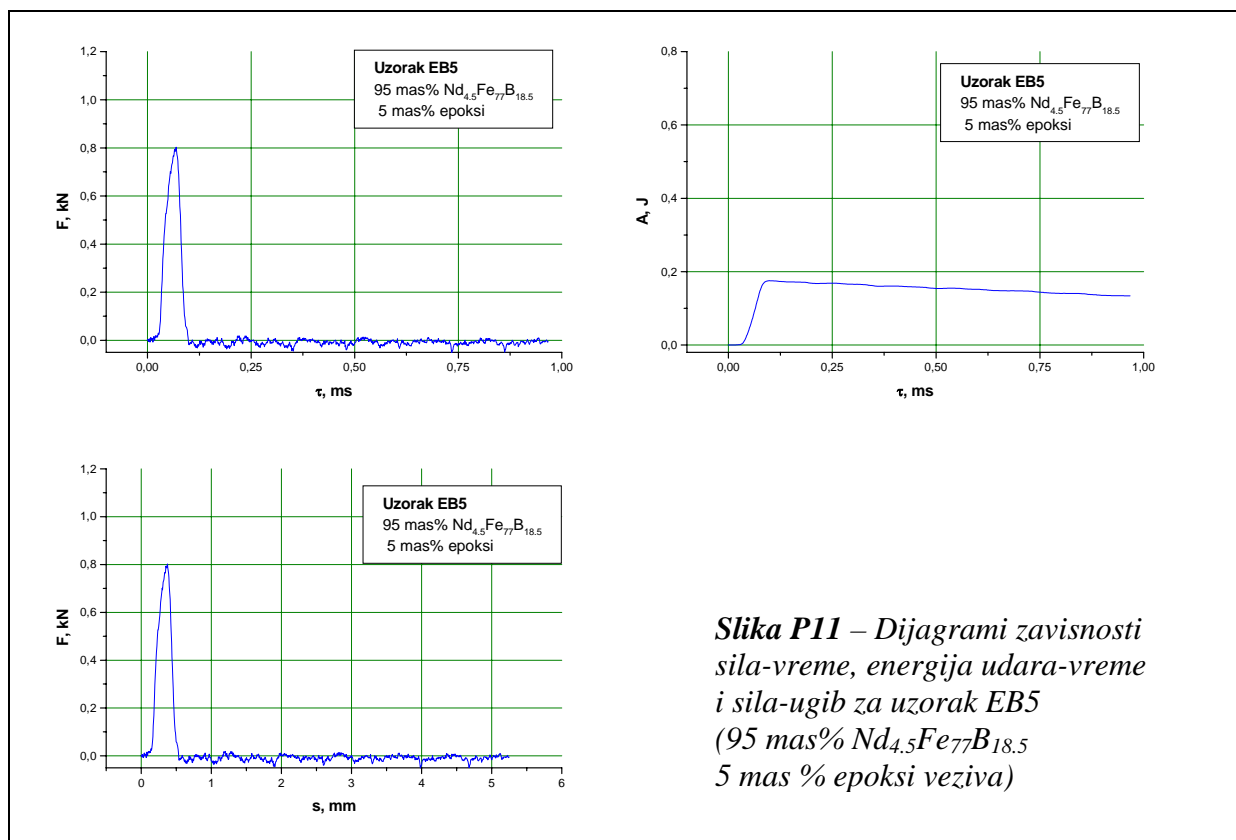


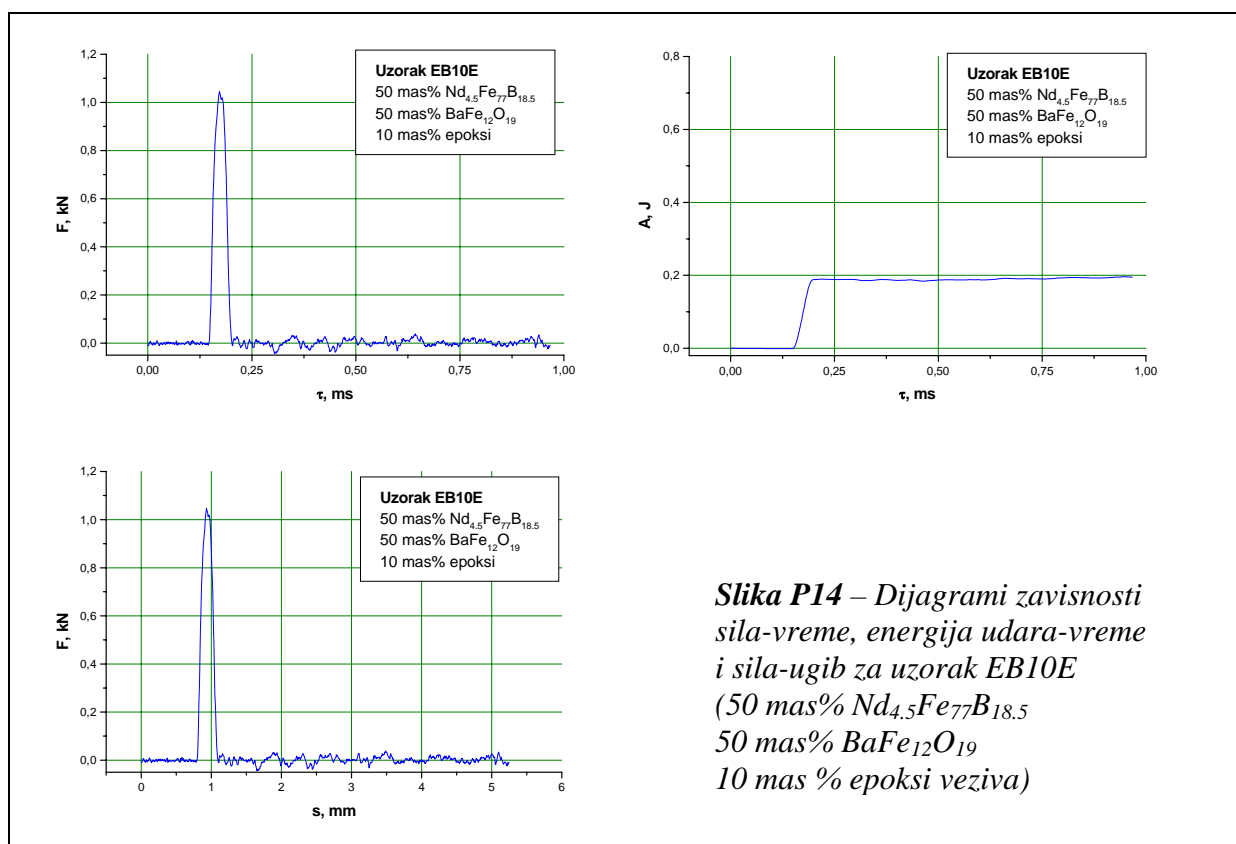
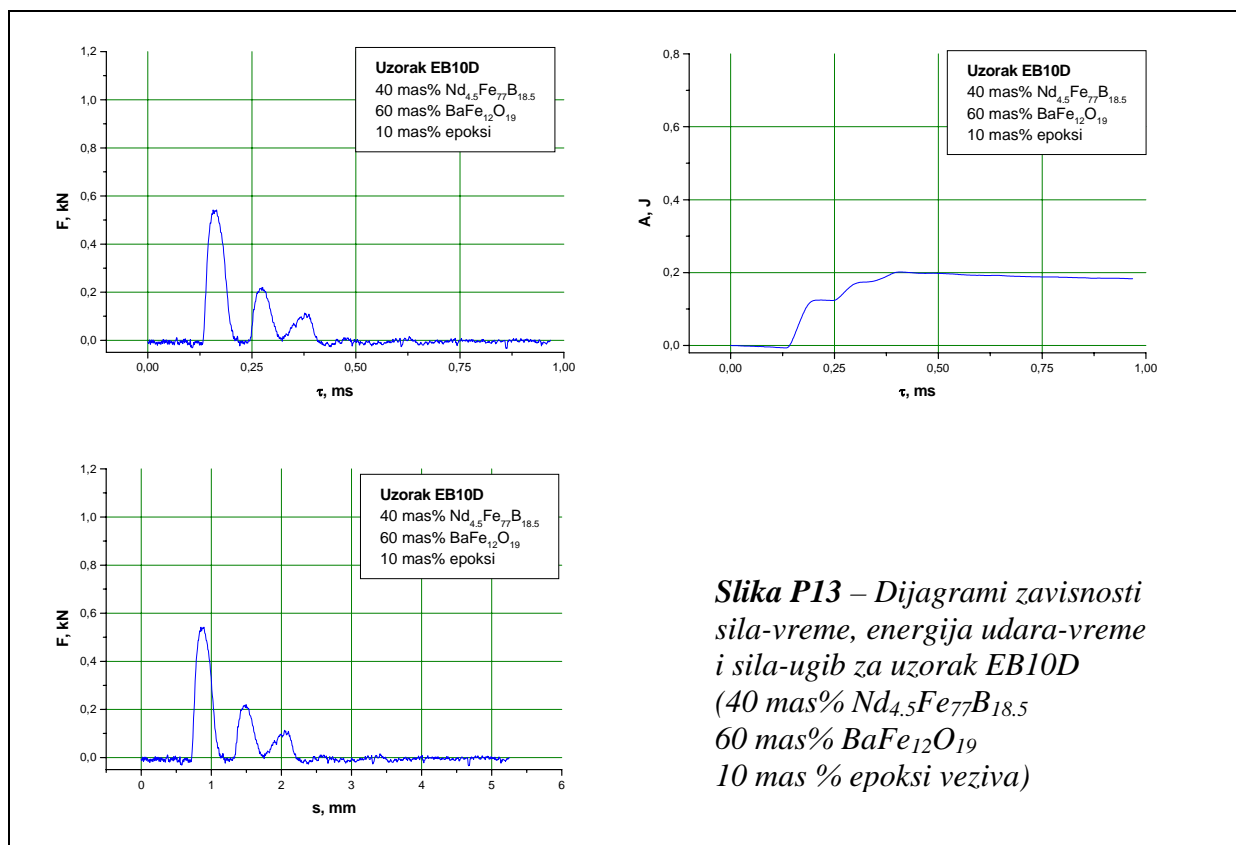
Slika P4 – Dijagrami zavisnosti sila-vreme, energija udara-vreme i sila-ugib za uzorak EB90 (10mas% $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ 90 mas % epoksi veziva)

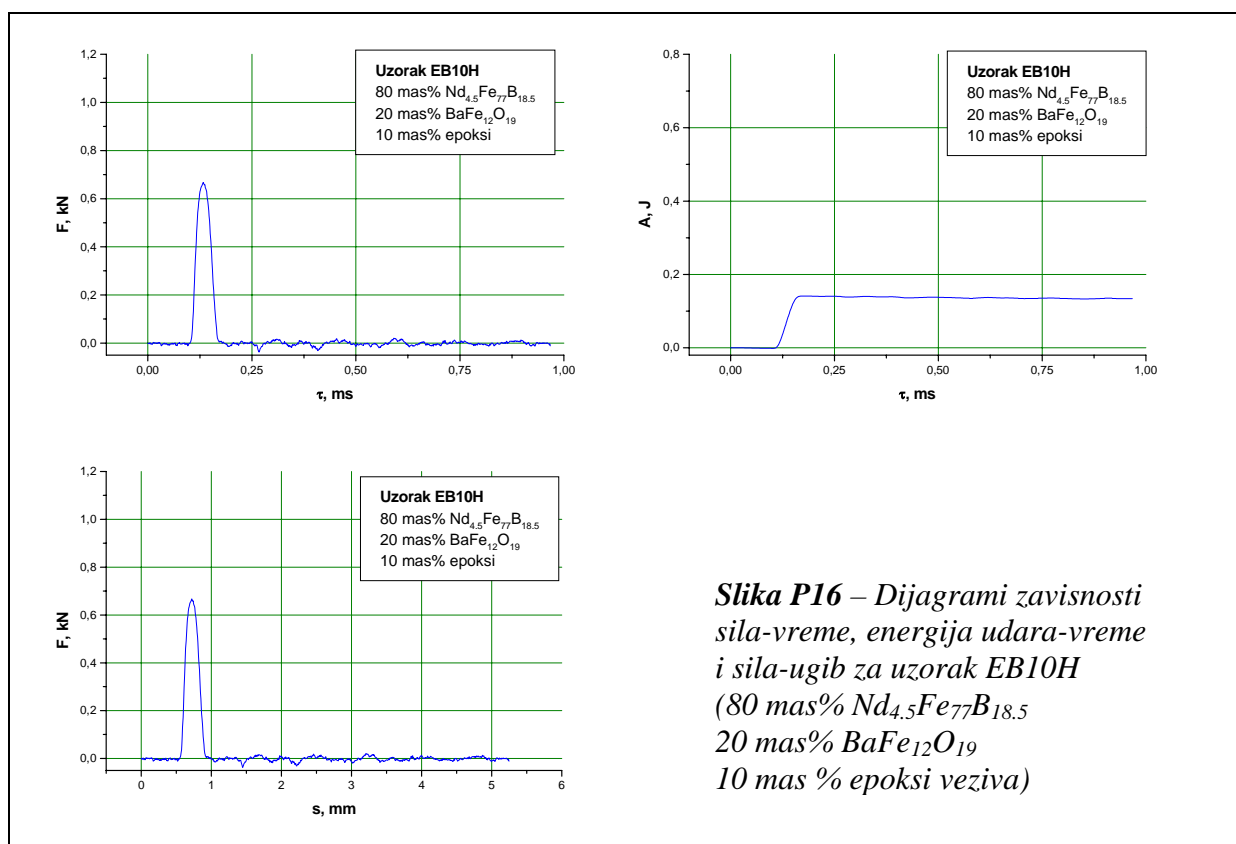
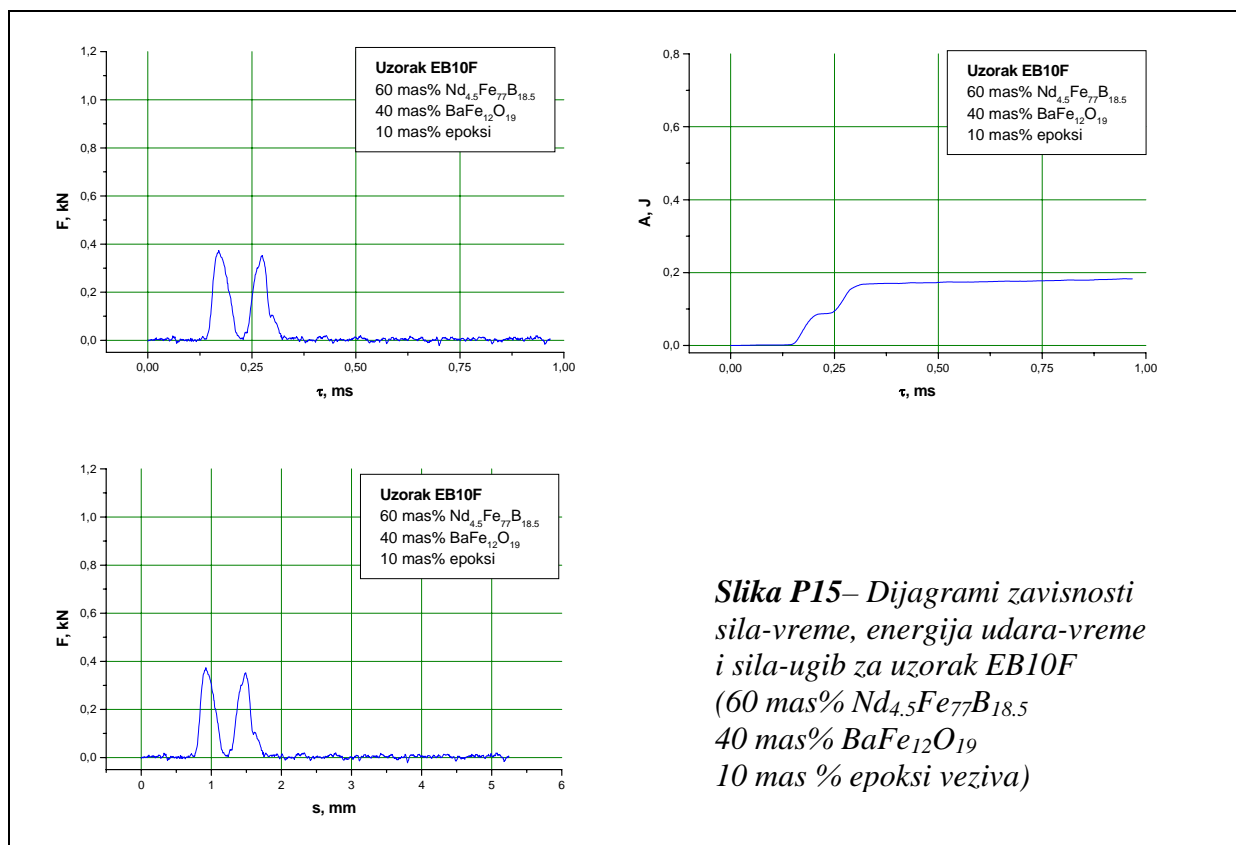












PRILOG 3
Prikaz histerezisnih petlji dobijenih magnetnim merenjima na VSM

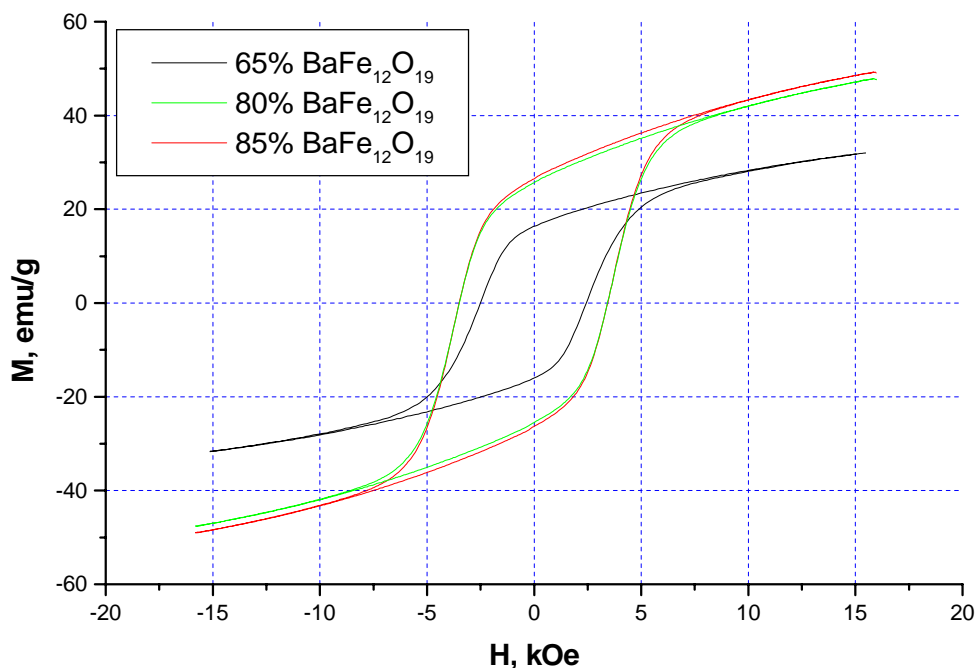
Magnetna merenja na VSM magnetometru

Preliminarna magnetna merenja vršena su na vibracionom magnetometru VSM. Rezultati dobijeni ovom metodom veoma slikovito pokazuju razlike u magnetnim svojstvima uzoraka sa različitim udelom raznovrsnog praha, ali takođe imaju i ograničavajući faktor koji se mora uzeti u obzir, a to je jačina magnetnog polja, koja nije dovoljna za magnetno zasićenje materijala tipa Nd-Fe-B.

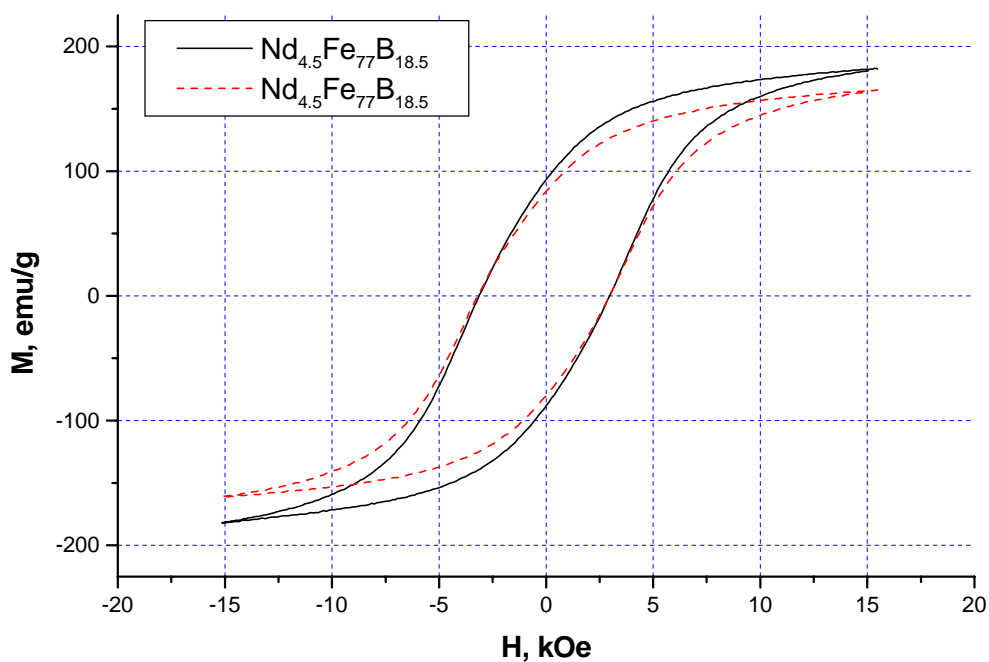
Magnetna merenja su vršena na vibracionom magnetometru VSM tipa EG&G Princeton Applied Research VSM, na sobnoj temperaturi. Uzorci oblika diska radijusa 5 mm i debljine 3 mm postavljeni su paralelno sa vektorom magnetnog polja tako da je prečnik u pravcu vektora polja. Maksimalna jačina polja je 2.4 T, a uzorak je ukupno bio izložen magnetnom polju oko 10 s.

Na slikama od P17 do P27 prikazani su rezultati magnetnih merenja na VSM za istraživane kompozitne materijale sa polimernom matricom. Takođe su prikazane i histerezisne petlje za Nd-FeB leguru sa obogaćenim sadržajem neodijuma [65,209].

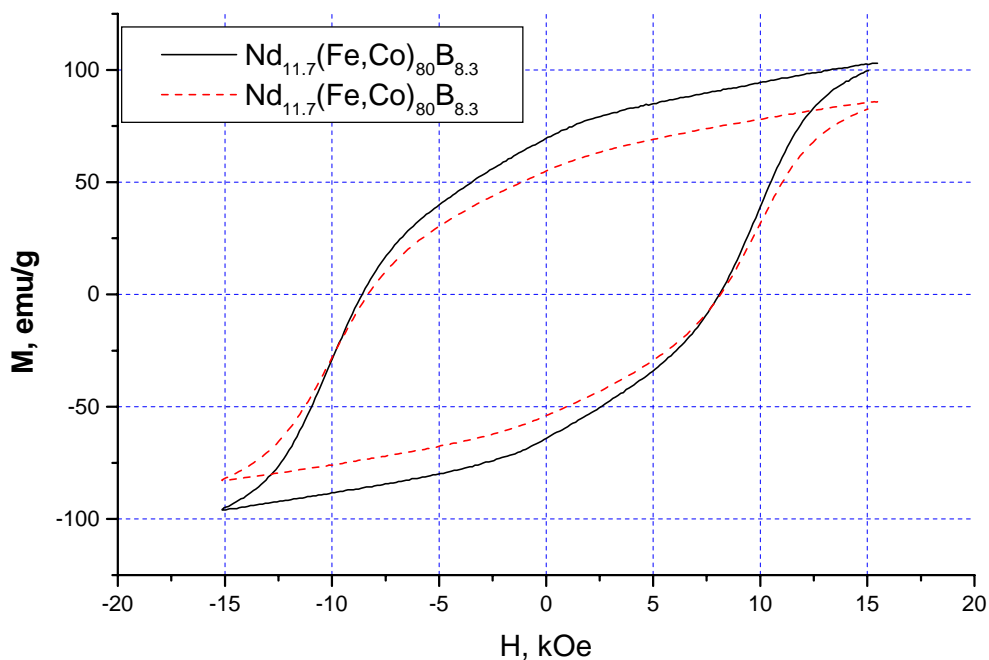
Kao polimerna matrica kod svih ispitivanih uzoraka je korišćeno epoksi vezivo, a kao magnetni medijum korišćene su magnetne legure na bazi neodijuma: $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ sa redukovanim sadržajem Nd, $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe},\text{Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ sa stehiometrijskim sadržajem Nd i $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$ sa bogatim sadržajem Nd, u odnosu na $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazu, kao i magnetni prah barijum ferita $\text{BaF}_{12}\text{O}_{19}$. Procentualni udeo magnetnog praha u epoksi matrici kompozita čija je histerezisna petlja prikazana, dat je na odgovarajućoj slici.



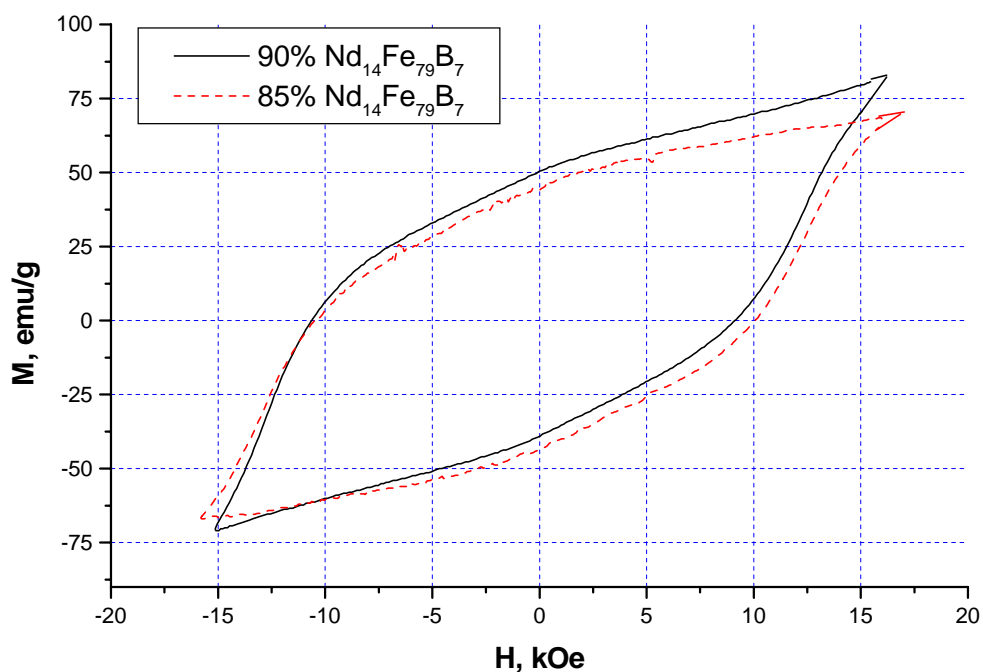
Slika P17 – Histerezisne petlje magnetnog kompozitnog materijala sa različitim udelima $\text{BaF}_{12}\text{O}_{19}$ magnetnog praha



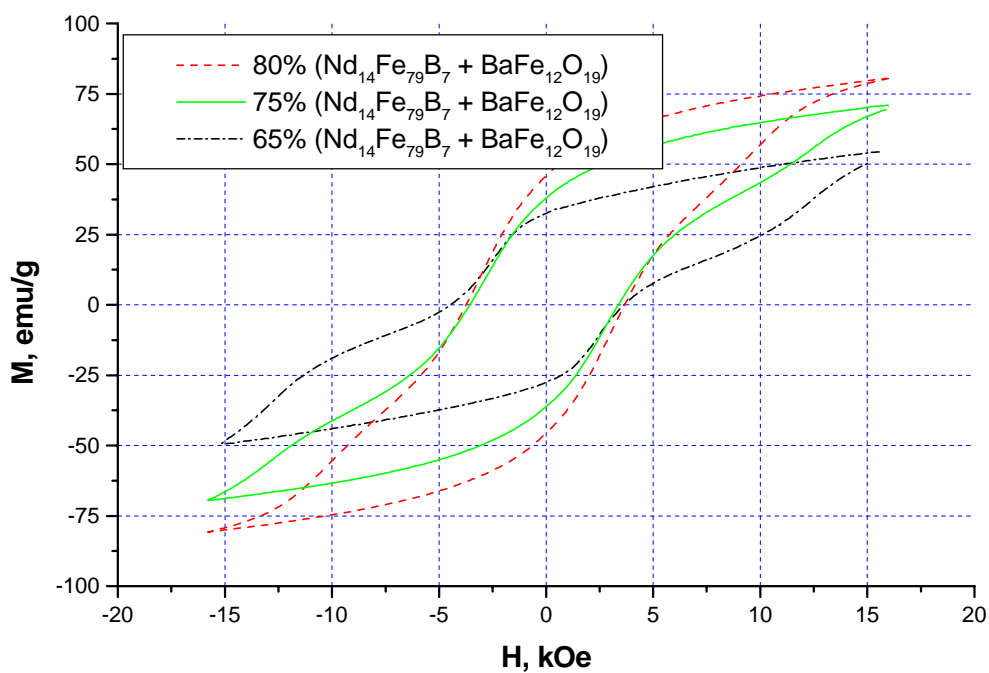
Slika P18 – Histerezisne petlje magnetnog kompozitnog materijala sa različitim udelima $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ magnetnog praha



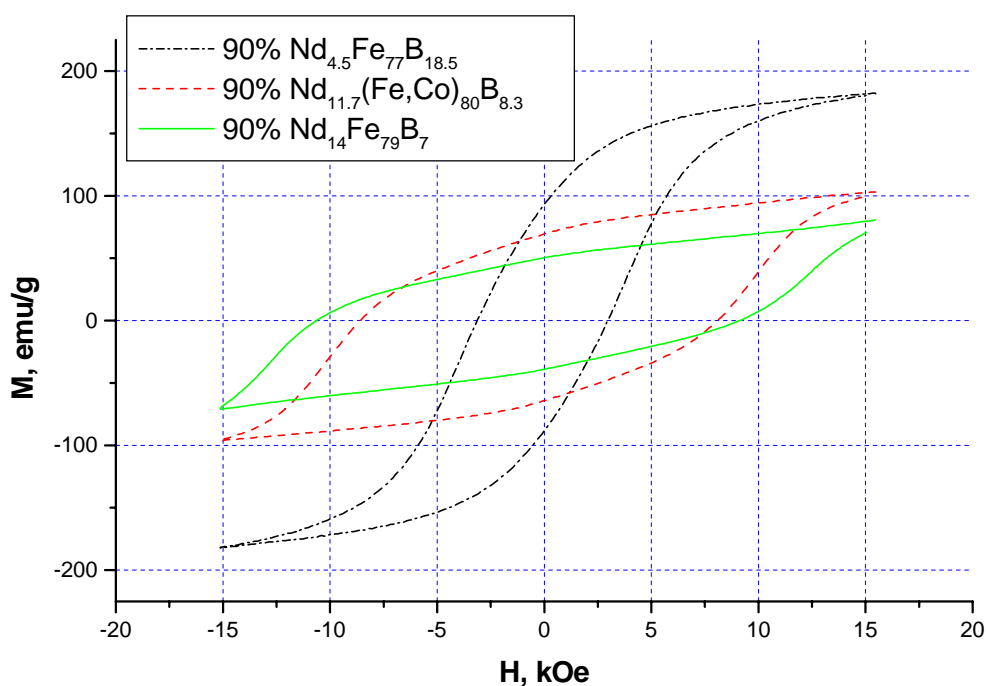
Slika P19 – Histerezisne petlje magnetnog kompozitnog materijala sa različitim udelima $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe,Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ magnetnog praha



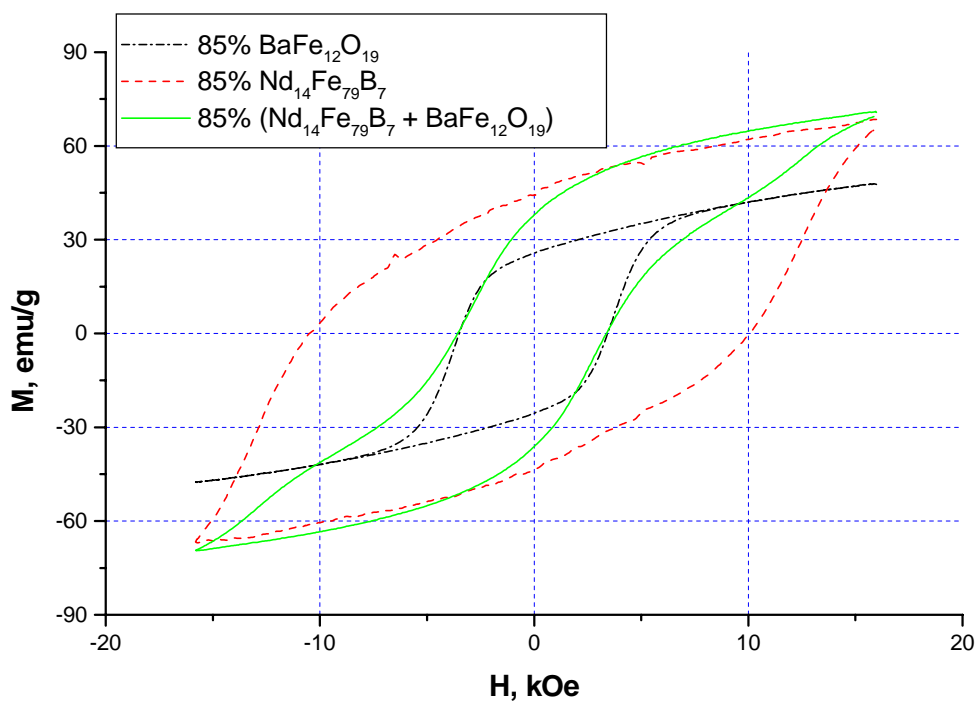
Slika P20 – Histerezisne petlje magnetnog kompozitnog materijala sa različitim udelima $Nd_{14}Fe_{79}B_7$ magnetnog praha



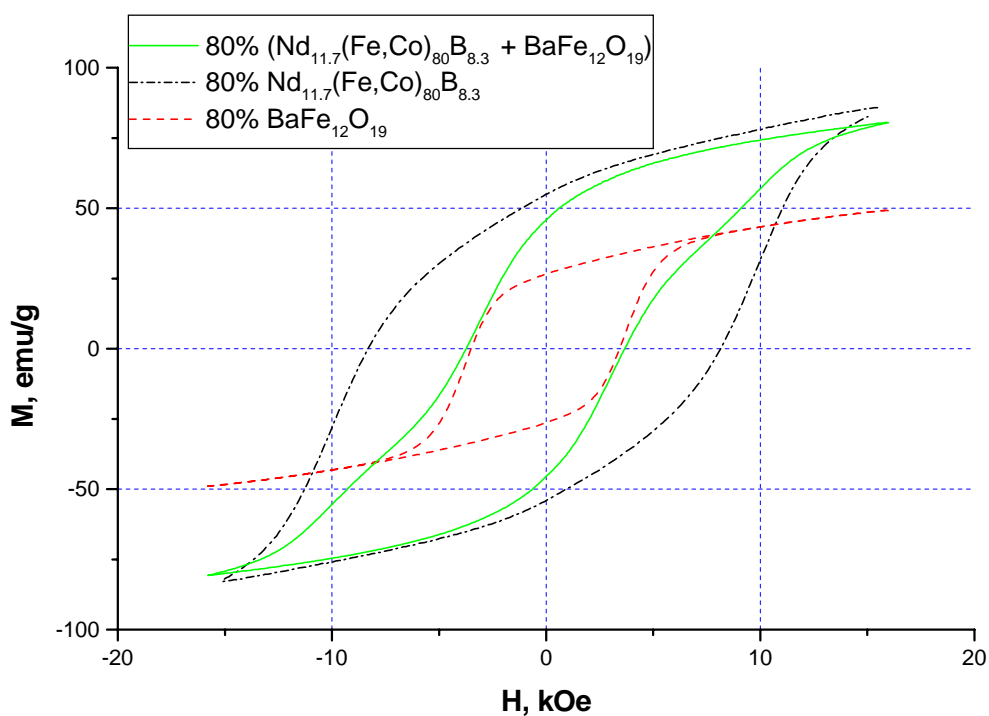
Slika P21 – Histerezisne petlje hibridnih magnetnih kompozitnih materijala sa različitim udelima $Nd_{14}Fe_{79}B_7$ i $BaFe_{12}O_{19}$ magnetnih prahova



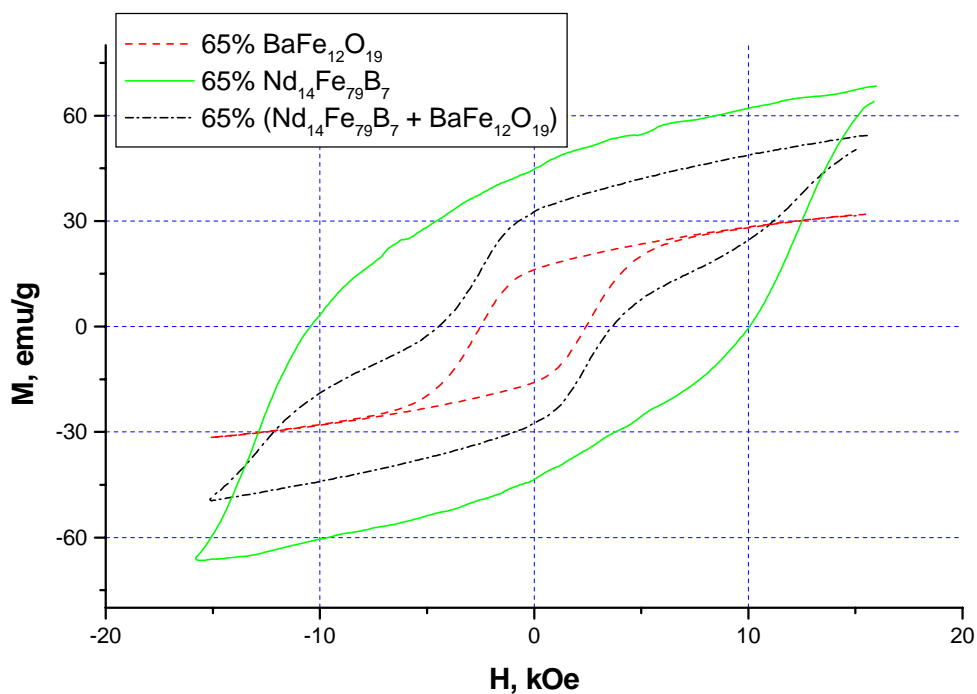
Slika P22– Histerezisne petlje magnetnih kompozitnih materijala sa 90 mas% $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe,Co})_{80}\text{B}_{8.3}$, $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$ i $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ magnetnih prahova



Slika P23 – Histerezisne petlje magnetnih kompozitnih materijala sa 85 mas% $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$ i $\text{BaF}_{12}\text{O}_{19}$ magnetnog praha i hibridnog magnetnog kompozita



Slika P24– Histerezisne petlje magnetnih kompozitnih materijala sa 80 mas% $\text{Nd}_{11.7}(\text{Fe,Co})_{80}\text{B}_{8.3}$ i $\text{BaF}_{12}\text{O}_{19}$ magnetnog praha i hibridnog magnetnog kompozita



Slika P25 – Histerezisne petlje magnetnih kompozitnih materijala sa 65 mas% $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$ i $\text{BaF}_{12}\text{O}_{19}$ magnetnog praha i hibridnog magnetnog kompozita

PRILOG 4
Najznačajniji objavljeni i saopšteni rezultati proistekli iz rada
na realizaciji disertacije

M₂₁ Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. V. Čosović, T. Žák, N. Talijan, **A. Grujić**, J. Stajić-Trošić, *Phase composition, structure and magnetic behaviour of low neodymium rapid-quenched Nd-Fe-B alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 456 (2008) 251-256.
2. N. Talijan, V. Čosović, J. Stajić-Trošić, **A. Grujić**, T. Žák, Z. Lee, V. Radmilović, *Thermomagnetic Analysis of Nanocrystalline Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} Alloy*, Materials Transactions, 50 (9) (2009) 2302-2307

M₂₂ Rad u vodećem međunarodnom časopisu

1. **Grujić A.**, Čosović V., Stajić-Trošić J., Maričić A., Talijan N., *Methods of characterization of multiphase Nd-Fe-B melt-spun alloys*, Science of Sintering, 39 (2) (2007) 193-198.
2. V. Radojević, D. Nedeljković, **A. Grujić**, N. Talijan, V. Čosović, R. Aleksić, *Influence of composition of the magnetic composite coating on the performance of the optical fiber magnetic field sensing element*, JOAM, 9 (9) (2007) 2873-2878.
3. V. Čosović, N. Talijan, **A. Grujić**, J. Stajić-Trošić, T. Žák, Z. Lee, V. Radmilović, *Study of Nd-Fe-B alloys with nonstoichiometric Nd content in optimal magnetic state*, Science of Sintering 41 (2) (2009) 209-218

M₂₃ Rad u međunarodnom časopisu

1. **A. Grujić**, N. Talijan, A. Maričić, J. Stajić-Trošić, V. Čosović, V. Radojević, *Magnetic Properties of Nd Rich Melt-Spun Nd-Fe-B Alloy*, Science of Sintering, 37 (2005) 139-145.
2. T. Žák, N. Talijan, V. Čosović, **A. Grujić**, *Structure and phases of low-neodymium NdFeB premanent magnets*, Czechoslovak Journal of Physics, 56 (2006) E45-E50
3. V. Čosović, **A. Grujić**, J. Stajić-Trošić, V. Spasojević, N. Talijan, *Phase Composition and Magnetic Properties of Multiphase Melt-spun Nd_{4.3}Fe_{76.2}B_{19.5} Alloy*, Mat. Sci. Forum, 555 (2007) 527-532..
4. T. Žák, N. Talijan, V. Čosović and **A. Grujić**, *NdFeB Permanent Magnets with Various Nd Content*, Acta Physica Polonica A, 113 (1) (2008) 279.
5. N. Talijan, V. Čosović, **A. Grujić**, J. Stajić-Trošić, T. Žák, *Thermomagnetic Behaviour and Microstructure of Rapid Quenched Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} Alloy*, Acta Physica Polonica A, 113 (4) (2008) 514.
6. **Grujić Aleksandar**, Žak Tomas, Čosović Vladan, Stajić-Trošić Jasna, Spasojević Vojislav, Talijan Nadežda, *The comparative study of Nd-Fe-B magnetic materials with different Nd content*, Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 3 (5) (2009) 477-480

Rad u časopisu međunarodnog značaja (M₂₄)

1. **Aleksandar Grujić**, Jasna Stajić-Trošić, Nadežda Talijan, Jasmina Stevanović, Radoslav Aleksić, *Morphology and Hardness of Nd-Fe-B Magnetic Material in Polymer Matrix*, Archives of Materials Science, 29(1-2) (2008) 29-32

M₃₃ Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u celini

1. J. Stajić-Trošić, **A. Grujić**, V. Ćosović, N. Talijan, T. Žák, *Phase Composition and Magnetic Properties of Melt Spun Nd-Fe-B Alloy*, Proc. of 2nd International Conference, Deformation Processing and Structure of Materials, Belgrade, Serbia, (2005) p. 265-268.
2. Nadežda Talijan, Jasna Stajić-Trošić, Vladan Ćosović, **Aleksandar Grujić**, Radoslav Aleksić, *The Microstructure and Magnetic Properties of Heat Treated Melt Spun Nd-Fe-B Alloys*, 9th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2005, Antalya, Turkey, (2005).
3. T. Žak, N. Talijan, V. Ćosović, **A. Grujić**, *Phase composition, structure and magnetic behaviour of low neodymium Nd-Fe-B permanent magnets*, Proc. of 4th Balkan Conference on Metallurgy, Scientific achievements and perspectives of metals industry in South –East Europe, sept 27-29, 2006, Zlatibor, p. 439-444.
4. V. Ćosović, J. Stajić-Trošić, **A. Grujić**, T. Žak, N. Talijan, *Effect of heat treatment on phase composition and magnetic properties of melt-spun Nd_{4.3}Fe_{76.2}B_{19.5}*, Proc. Нанотехнологии и информационни технологии 21 век: материјали међународни научнопрактическоји конф. М.:МГОУ-2006, ИФБН 5-7045-0678-X, стр.180-185.
5. V. Ćosović, **A. Grujić**, J. Stajić-Trošić, N. Talijan, *Phase Composition and magnetic properties of annealed melt-spun Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} alloy*, 10th International Research/Expert Conference Trends in the Development of Machinery and Associated Technology, 11-15 Sept. 2006, Barcelona, Proc., p. 1339-1342.
6. **A. Grujić**, J. Stajić-Trošić, N. Talijan, V. Ćosović, T. Žak, *Study of Thermomagnetic Behaviour, Phase Composition and Structure Parameters of Nanocrystalline Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} alloy*, Proc. of 11th International Research / Expert Conference , TMT, Hammamet, Tunisia, (2007) 227-230.
7. **A. Grujić**, J. Stajić-Trošić, V. Ćosović, N. Talijan, Lidong Teng, *Structure, Phase Composition and Thermomagnetic Behaviour of Nd₁₄Fe₇₉B₇ Alloy*, Proc. of 3rd Int. Conf, DPSM Beograd, (2007) 117-124.

M₃₄ Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u izvodu

1. N. Talijan, J. Stajić-Trošić, **A. Grujić**, V. Ćosović, *Magnetna svojstva ternarnih i kvaternarnih Nd-Fe-B legura dobijenih metodom brzog hlađenja*, III simpozijum o termodinamici i faznim dijagramima, Bor 2005., str. 10.
2. **A. S. Grujić**, N. L. Lazić, N. M. Talijan, V. Spasojević, J. T. Stajić-Trošić, V. R. Ćosović, R. Aleksić, *Research on Polymer – Bonded Magnetic Materials with Various Nd-Fe-B Filler Content*, Proc. of Abstr. 11th Annual Conference YUCOMAT2009, Herceg Novi, Montenegro (2009) P.S.D. 10

Прилог 1.

Изјава о ауторству

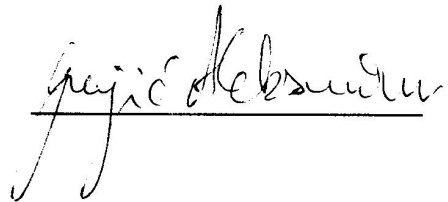
Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

DINAMIČKO – MEHANIČKA SVOJSTVA HIBRIDNIH MAGNETNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA SA POLIMERNOM MATRICOM

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 23. 09. 2014.


Dr. Zvezdana

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

DINAMIČKO – MEHANIČKA SVOJSTVA HIBRIDNIH MAGNETNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA SA POLIMERNOM MATRICOM

која је моје ауторско дело.

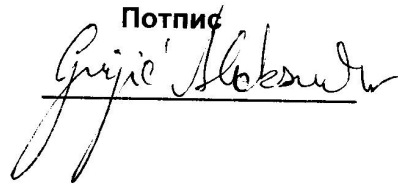
Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

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 следећој страници.)

Потпис



У Београду, 23.09.2014.