

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Милица М. Васић

**КИНЕТИКА КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ И  
ПРОМЕНЕ МИКРОСТРУКТУРЕ  
ТЕРМИЧКИ ТРЕТИРАНИХ АМОРФНИХ  
ЛЕГУРА НА БАЗИ ГВОЖЂА**

Докторска дисертација

Београд, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Milica M. Vasić

**CRYSTALLIZATION KINETICS AND  
MICROSTRUCTURAL CHANGES OF  
THERMALLY TREATED IRON-BASED  
AMORPHOUS ALLOYS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Ментор:

**Др Драгица Минић**, редовни професор  
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Чланови комисије:

**Др Драгица Минић**, редовни професор  
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

**Др Боровој Аднађевић**, редовни професор  
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

**Др Никола Цвјетићанин**, редовни професор  
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

**Др Владимир Павловић**, редовни професор  
Универзитет у Београду – Пољопривредни факултет

Датум одбране:

---

## Захвалница

Ова докторска дисертација је урађена на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, под менторством *проф. др Драгице Минић*, којој се искрено захваљујем на великој и несебичној помоћи, и стрпљењу, током израде дисертације.

Један део DSC мерења урађен је на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, на чему се захваљујем *проф. др Љиљани Дамјановић*, док је највећи део ових мерења изведен на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, за шта дугујем захвалност *проф. др Дејану Полетију*.

Термомагнетне криве, рендгенски дифрактограми, ТЕМ слике (са EDX-ом) и Мезбауерови спектри снимани су у Институту за физику материјала Академије наука Републике Чешке, у Брну. На томе се захваљујем *др Томашу Жаку*, као и његовим сарадницима *др Надежди Пизуровој*, *др Бохумилу Давиду* и *др Павли Рупцовой*.

SEM и одговарајућа EDX мерења извршена су на Пољопривредном факултету Универзитета у Београду, за шта дугујем захвалност *проф. др Владимиру Павловићу*.

За AFM снимања, изведена на Институту за хемију, технологију и металургију, захваљујем се *научном сараднику др Сањи Стевановић*.

Члановима комисије за оцену и одбрану дисертације, *проф. др Николи Цвјетићанину*, *проф. др Владимиру Павловићу* и *проф. др Боривоју Аднађевићу*, захваљујем се на корисним сугестијама у завршној фази израде дисертације.

На корисним саветима током израде ове дисертације такође се захваљујем *научним сарадницима др Владимиру Благојевићу* и *др Небојши Беговићу*.

Велику захвалност дугујем *члановима моје породице* на неизмерној подршци и разумевању. *Њима посвећујем ову докторску дисертацију*.



# Кинетика кристализације и промене микроструктуре термички третираних аморфних легура на бази гвожђа

## Резиме

У овој докторској дисертацији је испитано пет аморфних легура на бази гвожђа, различитог хемијског састава, са циљем да се код ових легура механизам и кинетика кристализације појединачних фаза разјасне и повежу са променама микроструктуре и морфологије, које наступају при загревању. Узорци свих испитиваних аморфних легура су добијени методом брзог хлађења на ротирајућем диску. Њихов хемијски састав у ат.% се може представити формулама  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ ,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ .

Применом инструменталних структурних метода, XRD, Мезбауерове спектроскопије и електронске дифракције, идентификоване су кристалне фазе које настају загревањем и одређене су њихове количине, за сваку од легура. Рендгеноструктурном анализом нађени су микроструктурни параметри различитих фаза и праћене њихове промене услед изотермског загревања. ТЕМ снимци узорака легура који су загревани на највишим температурама показују да су зрна различитих кристалних фаза величина од неколико десетина до неколико стотина нанометара и неправилних облика, при чему долази до срастања суседних зрна, на шта су указали и SEM снимци. Морфологија узорака загреваних неизотермски мења се при промени брзине загревања и максималне температуре до које се врши загревање, односно зависи од термичке историје узорака, што је утврђено методама SEM и AFM.

У циљу испитивања термичке стабилности и процеса термичке стабилизације аморфних легура, примењена је метода диференцијалне скенирајуће калориметрије. Сложени кристалizacionи пикови разложени су до појединачних ступњева одговарајућим математичким поступком, при чему је примена изоконверзионих метода показала да пикови добијени разлагањем одговарају процесима који се одвијају у једном ступњу. Појединачни ступњеви су идентификовани у корелацији са фазним дијаграмима и уоченим

микроструктурним променама које настају при загревању. Даљом анализом одређени су кинетички триплети формирања појединачних фаза, на основу којих се може предвидети време живота материјала на различитим температурама, као и брзина процеса кристализације. Ово се може користити за циљано добијање материјала са хибридном аморфно-нанокристалном структуром, састављеном од нанокристала диспергованих у аморфној матрици. Показано је да све испитиване аморфне легуре, упркос својој термодинамичкој метастабилности, на собној температури показују високе вредности времена живота, које са порастом температуре опада експоненцијално. Теоријске кинетичке криве, које су симулиране помоћу добијених кинетичких триплета различитих ступњева кристализације, показале су добра слагања са експерименталним DSC термограмима, што је потврдило исправност одређених кинетичких триплета.

Утврђено је да постоји значајан утицај хемијског састава аморфних легура на састав и морфологију насталих наноструктурних материјала, а тако и на њихова функционална својства.

**Кључне речи:** аморфне легуре, термичка стабилност, кристализација, механизам, кинетика, деконволуција DSC пикова, ометање раста, морфологија, микроструктура, магнетна својства.

**Научна област:** Физичка хемија

**Ужа научна област:** Физичка хемија материјала

**УДК:** 544.2

# **Crystallization kinetics and microstructural changes of thermally treated iron-based amorphous alloys**

## **Abstract**

In this dissertation, five iron-based amorphous alloys with different chemical compositions were examined to clarify the crystallization mechanism and kinetics corresponding to the formation of individual phases, and to correlate these properties with the changes in microstructure and morphology, which occur during heating. All of the examined alloy samples were prepared by using the melt-spinning method. Their chemical compositions can be represented as follows (at.%): Fe<sub>73,5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7</sub>, Fe<sub>75</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>, Fe<sub>79,8</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>5,2</sub>B<sub>13</sub>C<sub>0,5</sub>, Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub>, and Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>.

Using structural characterization techniques including XRD, Mössbauer spectroscopy and electron diffraction, the crystalline phases formed during heating were identified and their quantities were determined for each of the alloys. XRD analysis yielded values of microstructural parameters of individual phases, and their changes induced by isothermal heating were monitored. TEM images of the alloy samples heated at the highest temperatures showed irregular-shaped grains of different crystalline phases ranging in size from several tens to several hundreds of nanometers, with visible coalescence of neighbouring grains, which was observed in SEM measurements as well. Morphology of non-isothermally treated samples changed with the heating rate and the maximum heating temperature, that is, it depends on the thermal history of the sample, which was observed using SEM and AFM methods.

With a view to examining thermal stability of the amorphous alloys and thermal stabilization processes, differential scanning calorimetry was applied. Complex crystallization peaks were deconvoluted into individual steps by using appropriate mathematical procedure, while the application of isoconversional methods showed that the peaks obtained by deconvolution correspond to single-step processes. Individual crystallization steps were identified by correlating deconvoluted data with the phase composition diagrams and the observed microstructural changes, which occur during heating. Kinetic triplets corresponding to formation of individual crystalline phases were determined by further analysis, which can be used to predict material lifetime at

different temperatures and crystallization rate. This can be employed for the preparation of materials with hybrid amorphous-nanocrystalline structure, composed of nanocrystals dispersed in an amorphous matrix. At room temperature, high lifetime values were obtained for all the alloys examined in spite of their thermodynamic metastability, while the lifetime decreases exponentially with temperature increase. Theoretical kinetic curves, simulated by using the obtained kinetic triplets of individual crystallization steps, showed good agreement with experimental DSC curves confirming the validity of the determined kinetic triplets.

It was observed that the differences in the chemical composition of the amorphous alloys affect morphology and composition of the nanostructured materials formed during thermal treatment, and thus their functional properties.

**Keywords:** amorphous alloys, thermal stability, crystallization, mechanism, kinetics, DSC peak deconvolution, impingement, morphology, microstructure, magnetic properties.

**Scientific field:** Physical Chemistry

**Field of research:** Physical Chemistry of Materials

**UDC:** 544.2

# САДРЖАЈ

<b>1. УВОД</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ОПШТИ ДЕО</b> .....	<b>2</b>
2.1. Опште карактеристике аморфних супстанци .....	2
2.2. Преглед досадашњих истраживања аморфних легура .....	6
2.3. Кинетика процеса у чврстој фази .....	18
2.3.1. Одређивање Аренијусових параметара .....	21
2.3.2. Одређивање кинетичког модела .....	23
2.3.3. Тестирање кинетичког модела .....	25
<b>3. ЦИЉ РАДА</b> .....	<b>27</b>
<b>4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО</b> .....	<b>29</b>
4.1. Методе карактеризације .....	29
4.1.1. Рендгеноструктурна анализа .....	29
4.1.2. Мезбауерова спектроскопија .....	30
4.1.3. Електронска микроскопија .....	31
4.1.4. Микроскопија атомским силама .....	32
4.1.5. Мерење магнетног момента .....	33
4.1.6. Диференцијална скенирајућа калориметрија .....	33
4.2. Припрема узорака и услови мерења .....	34
4.3. Обрада експерименталних резултата .....	35
<b>5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА</b> .....	<b>40</b>
5.1. Аморфна легура $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{15,5}B_7$ .....	40
5.1.1. Термичка стабилност и микроструктурне трансформације индуковане загревањем .....	40
5.1.2. Механизам и кинетика кристализације .....	48
5.2. Аморфна легура $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$ .....	59
5.2.1. Термичка стабилност и микроструктурне трансформације индуковане загревањем .....	59
5.2.2. Механизам и кинетика кристализације .....	66
5.3. Аморфна легура $Fe_{79,8}Ni_{1,5}Si_{5,2}B_{13}C_{0,5}$ .....	75

5.3.1.	Термичка стабилност и микроструктурне трансформације индуковане загревањем .....	75
5.3.2.	Механизам и кинетика кристализације .....	79
5.4.	Аморфна легура $\text{Fe}_{81}\text{V}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ .....	86
5.4.1.	Термичка стабилност и микроструктурне трансформације индуковане загревањем .....	86
5.4.2.	Механизам и кинетика кристализације .....	91
5.5.	Аморфна легура $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ .....	99
5.5.1.	Термичка стабилност и микроструктурне трансформације индуковане загревањем .....	99
5.5.2.	Механизам и кинетика кристализације .....	111
5.6.	Општа дискусија .....	119
<b>6.</b>	<b>ЗАКЉУЧАК .....</b>	<b>128</b>
<b>7.</b>	<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>131</b>
<b>8.</b>	<b>БИОГРАФИЈА АУТОРА .....</b>	<b>140</b>
8.1.	Списак публикација произашлих из дисертације .....	141
8.2.	Копије првих страна објављених научних радова .....	144
<b>9.</b>	<b>ДОДАТАК .....</b>	<b>154</b>
9.1.	Изјава о ауторству .....	154
9.2.	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије дисертације ....	155
9.3.	Изјава о коришћењу .....	156

# 1. УВОД

Током последњих деценија, сведоци смо убрзаног развоја индустрије и све већих потреба за новим функционалним материјалима.

Аморфне легуре, такође познате и под називом *метална стакла*, већ дуго привлаче велику пажњу истраживача захваљујући својим повољним функционалним својствима, али и изотропности физичких својстава. Код ових материјала није присутан транслаторно-периодични атомски поредак који је карактеристичан за кристално чврсто стање, али се јавља уређеност кратког домета [1, 2]. Упркос томе, аморфне легуре показују високе коефицијенте вискозности који одговарају чврстом стању. Да би се добила аморфна структура, неопходно је заобићи процес кристализације, а то се најчешће постиже ултрабрзим хлађењем растопа [2].

Аморфне легуре на бази гвожђа се посебно истичу по својим магнетним, електричним и механичким својствима, а показују и високу отпорност према корозији [3-7], што их чини погодним за примене у савременој електроници, грађевинарству, хемији, биомедицини, хирургији, итд. [8-11]. Због тога се у данашње време испитује велики број система аморфних легура у којима се гвожђе јавља као главни конституент.

Термодинамичка метастабилност аморфних легура ограничава вишеструку примену ових материјала, али и омогућава да буду коришћени као прекурсори за добијање материјала са *хибридном аморфно-нанокристалном структуром*, састављеном од нанокристала диспергованих у аморфној матрици. Оваква структура им обезбеђује повољнија функционална својства него потпуно аморфна или потпуно кристална. Заправо, функционална својства зависе како од хемијског састава, тако и од микроструктуре, на коју механизам и кинетика кристализације могу значајно да утичу. Због тога, за развој нових материјала са жељеним својствима, потребно је детаљно познавати њихову термичку стабилност и механизам и кинетику кристализације.

## 2. ОПШТИ ДЕО

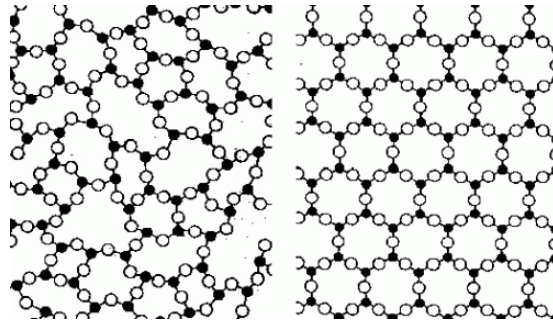
### 2.1. Опште карактеристике аморфних супстанци

Аморфне чврсте супстанце представљају материјале код којих није присутан трансляторно периодични атомски поредак, карактеристичан за кристално чврсто стање. По тој карактеристици су сличне течностима, због чега се често називају и потхлађеним течностима. У аморфном стању, атоми нису потпуно неуређени у простору, као код гаса, већ постоји висок степен локалне корелације, тзв. уређеност кратког домета (микроскопска уређеност), слика 2.1. Сваки атом окружен је истим бројем атома који се налазе на приближно истом растојању. Углови које граде линије које спајају суседне атоме само су приближно једнаки. Као и код кристала, уређеност кратког домета је последица веза које држе атоме заједно у чврстом стању. Варијација у међуатомским растојањима у аморфном стању значи варијацију и у јачини веза, због чега овакав материјал не прелази нагло у течност на температури топљења, већ се овај процес одвија постепено у одређеном температурском интервалу [2]. Иако не постоји макроскопска уређеност, код ових материјала је присутна висока уређеност око атома у области од неколико међуатомских растојања. Неуређеност овде подразумева статистичку дистрибуцију вредности структурних параметара на атомском нивоу (на пр. међуатомских растојања, углова између веза...), која не постоји код кристала. Код кристалних чврстих супстанци, трансляторно периодични атомски поредак доводи до појаве оштрих максимума на дифрактограмима рендгенског зрачења, док су код аморфних чврстих супстанци максимуми развучени, због непостојања уређености дугог домета.

Аморфне супстанце такође карактерише изотропност физичких својстава, што је одлика течности, али и високи коефицијенти вискозности који одговарају чврстом стању. Основно својство по коме се аморфни материјали разликују од течности јесте њихова термодинамичка метастабилност, која доводи до процеса структурне стабилизације, а он обухвата и кристализацију. Ово је нарочито



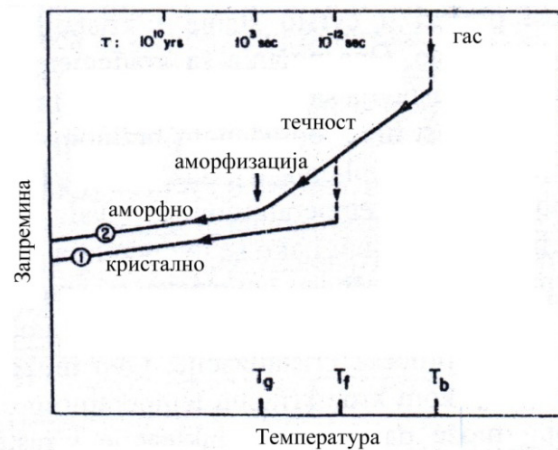
изражено у условима повишене температуре или притиска. *Интервал термичке стабилности* ових материјала се може дефинисати као интервал температура у коме се аморфно стање не мења, док се одговарајући временски интервал назива *време стабилности*.



Слика 2.1. Шематски приказ структуре код аморфних (лево) и кристалних (десно) супстанци.

Експеримент којим се може објаснити формирање чврстог стања обухвата хлађење паре супстанце до кондензовања у течно стање и после тога хлађење течне супстанце до њеног очвршћавања [2]. Током експеримента се прати промена запремине са температуром, слика 2.2. Течност може да пређе у чврсто стање на два начина: дисконтинуално (крива 1) до чврсте кристалне супстанце, или континуално (крива 2) до аморфне чврсте супстанце. Крива 1 показује да се дисконтинуална промена запремине јавља на температури преласка гаса у течно стање,  $T_b$ , и на температури преласка течности у чврсто стање,  $T_f$ , при чему се запремина нагло смањује. Ово је уобичајен начин преласка гаса у чврсто стање при спором хлађењу. Међутим, ако је брзина хлађења велика, прелаз из течног у чврсто стање се дешава уз постепену промену запремине са температуром (крива 2). При томе, после преласка у течно стање, запремина се постепено смањује до температуре аморфизације,  $T_g$ , када настаје аморфно чврсто стање. Прелаз из течног у аморфно стање одвија се у уском интервалу температура у близини  $T_g$ . После тога, постепено се одвија хлађење, карактеристично за чврсто стање. Заправо, када температура достигне тачку топљења,  $T_f$ , дисконтинуална промена запремине (крива 1) одговара процесу кристализације. Кристализација почиње *нуклеацијом* током које долази до формирања ембриона и клице, после чега наступа *раст кристала*. За ове процесе потребно је одређено време. Ако течност може да се хлади одређеном брзином тако да достиже температуру нижу од  $T_f$  без

кристализације (крива 2), у интервалу између  $T_f$  и  $T_g$ , течност је у прехлађеном стању. Ако се при даљем хлађењу не дешава кристализација, прехлађена течност очвршћава у аморфном облику и остаје у том облику. Кључ формирања аморфног стања је у заобилажењу процеса кристализације, што се може постићи довољно брзим проласком кроз критични интервал температура (између  $T_f$  и  $T_g$ ) у коме може доћи до нуклеације и раста кристала, до температуре ниже од  $T_g$ . Чврсте супстанце добијене на оба описана начина (криве 1 и 2) имају све битне карактеристике чврстог стања, али различите микроструктуре на нивоу атома. У кристалима, равнотежни положаји атома граде трансляторнопериодични поредак који се одржава кроз читав кристал, а који не постоји код аморфних чврстих супстанци.



Слика 2.2. Прелаз гасовитог у чврсто стање: (1) Кондензовање до кристалног стања, (2) Кондензовање до аморфног стања (брзо хлађење) [2].

Приликом формирања аморфних материјала хлађењем течности, вискозност прогресивно расте. При томе, термодинамичке моларне величине које представљају први извод Гибсове енергије по температури и/или притиску (запремина, енталпија, ентропија) не показују дисконтинуалне промене са променом температуре, док се дисконтинуитет температурске зависности јавља код термодинамичких величина које представљају други извод Гибсове енергије (специфична топлота, компресибилност, коефицијент термичког ширења). Према томе, аморфизација је *фазни прелаз другог реда*, за разлику од кристализације која представља *фазни прелаз првог реда*.

Дефекти аморфне структуре се не могу описати дефектима који одговарају кристалном стању (дислокације, ваканције, границе зрна, итд.). Да постоје дефекти аморфне структуре, сматра се уколико је нарушен правилан распоред атома на близину.

Захваљујући макроскопској изотропности аморфног материјала, за опис његове атомске структуре се може користити функција једне променљиве, тзв. *функција радијалне расподеле локалне атомске густине  $\rho(r)$* , рачуната по јединици запремине [12]. Помоћу ње се атомска густина представља као функција растојања  $r$  од произвољно изабраног атома. За одређивање функције радијалне расподеле користе се експериментални подаци, добијени дифракцијом рендгенског зрачења или неутрона, и Фуријеове трансформације. Ова функција даје број локализованих атома око изабраног централног атома у сферном слоју дебљине између  $r_1$  и  $r_2$ , и за  $r < r_{\text{атома}}$  једнака је нули.

Код металних кристала, одређивање структуре обухвата одређивање положаја  $(x, y, z)$  свих атома у елементарној ћелији. Међутим, код аморфних материјала, опис структуре може имати једино статистичку основу. Овакви материјали немају елементарну ћелију, а локална окружења хемијски идентичних атома могу бити различита. Одређивање аморфне структуре се састоји из два комплементарна задатка: одређивања функције радијалне расподеле и моделовања структуре [13]. У принципу, функција радијалне расподеле не даје потпун и недвосмислен опис аморфне структуре. Она представља важан тест валидности предложеног структурног модела, који такође мора бити потврђен и испитивањима других својстава (на пример, одређивањем макроскопске густине, резултатима Мезбауерове спектроскопије, нуклеарне магнетене резонантне спектроскопије, итд.).

Аморфне чврсте супстанце које су добијене ултрабрзим хлађењем растопа називају се *стакласте супстанце*. С обзиром на то да се разлика у дефинисању термина *аморфно* и *стакласто* односи само на начин добијања, у литератури се ови термини често користе као синоними.

Сложени материјали који представљају смешу елемената од којих је најмање један метал називају се *легури*. Њихова својства се разликују од својстава

саставних компоненти. Аморфне легуре (метална стакла) чине посебно интересантну класу аморфних материјала, у чијем саставу се поред метала најчешће јавља и неметална компонента (аморфизер).

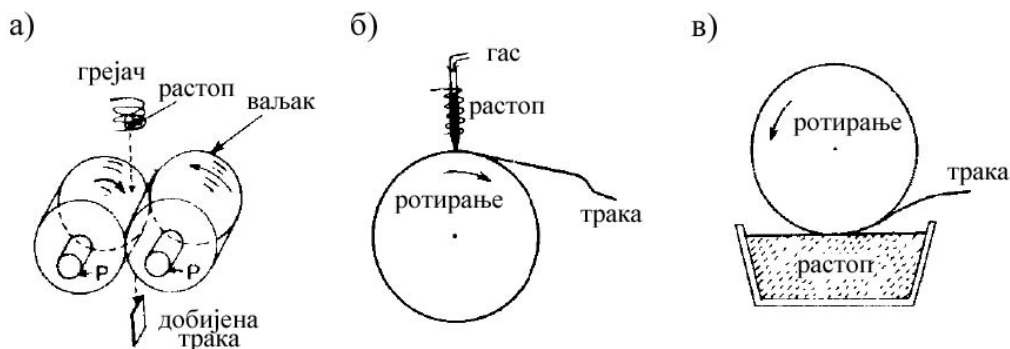
За стакласту структуру је карактеристична појава *релаксације*, до које може доћи ако се стакло загрева до температуре ниже од температуре аморфизације, при чему структура еволуира у правцу стабилнијег стања. Процес релаксације подразумева смањење слободне запремине и промене у најближем окружењу атома. Током релаксације, код металних стакала се густина повећава за око 0,25%, а енталпија се смањује за око 1 kJ/mol [14]. Поред тога, мењају се и физичка својства металних стакла, при чему се модул еластичности, Киријева температура и вискозност повећавају, а термички отпор, коефицијент дифузије и отпорност на ломљење смањују [14, 15].

## 2.2. Преглед досадашњих истраживања аморфних легура

Синтеза аморфних легура први пут је објављена 1960. године [16], када је неколико милиграма легуре састава  $Au_{75}Si_{25}$  (ат. %) добијено брзим хлађењем растопа, применом *методе шиштоља*. Код ове методе, капљице растопа се претварају тренутно у чврсто стање у додиру са хлађеним супстратом који добро проводи топлоту, као што је бакар, при чему се омогућава брзо хлађење [17]. На овај начин могуће је обезбедити задовољавајућу брзину хлађења, али су фолије које настају порозне и добијају се мале количине. *Метода чекић-наковањ* [18] даје хомогене фолије, али такође у малим количинама. Како би се превазишла ова ограничења, развијене су методе за континуалну производњу хомогених фолија, трака и жица, базиране на брзом хлађењу растопа на супстрату који добро проводи топлоту. Оне обухватају *методу два ваљка* [19], *методу ротирајућег диска* [20] и *методу која укључује хватање растопа* [21].

Код методе два ваљка, млаз растопа се убацује између два ваљка који добро воде топлоту и ротирају у супротним смеровима, при чему се добијају листови или траке, слика 2.3.а. Код методе ротирајућег диска, која представља далеко

најчешће коришћену методу, растоп одређеног састава се наноси на површину брзоротирајућег бакарног диска, слика 2.3.б. Траке које при томе настају широке су неколико милиметара и дебеле од 50 до 100  $\mu\text{m}$  [17]. Метода са захватањем растопа се разликује од методе ротирајућег диска по томе што је извор растопа стационаран, а ивица ротирајућег диска или точка захвата растоп тако да се формирају легуре у облику влакна, слика 2.3.в.



Слика 2.3. Принципи неких од метода добијања аморфних легура брзим хлађењем растопа [17]:

а) метода два ваљка; б) метода ротирајућег диска; в) синтеза захватањем растопа.

Поред метода које се базирају на брзом хлађењу растопа, за добијање аморфних легура користе се: хемијска и електрохемијска депозиција [22-24], јонска имплантација [25-27], напаривање [28, 29], спреј-депозиција [30-32], реакције у чврстој фази [33], ласерска обрада [34, 35], механичко легирање [36-38].

До данашњег дана, синтетисано је више хиљада аморфних легура различитог састава. Сматра се да свака супстанца може да се добије у аморфном стању из растопа, ако се хлади довољно брзо [39]. Брзина хлађења, неопходна за добијање аморфне структуре, зависиће од хемијског састава растопа. Тако нпр. систем Fe-B захтева брзину хлађења од  $10^5$ - $10^6$  K/s, док је за формирање аморфне легуре  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  довољна брзина од 1,5 K/s [40]. Познато је да се из чистог метала не може добити метално стакло помоћу максималних брзина хлађења које су достижне у данашње време ( $10^6$ - $10^8$  K/s) [1]. То значи да су сва метална стакла легуре, састављене од два или више елемената.

Према хемијском саставу, аморфне легуре се могу поделити у две категорије: метал-металоид и метал-метал [17]. Категорија метал-металоид се може

представити општом формулом  $A_{75-85}B_{15-25}$  (ат. %), где је А један или више елемената метала, а В један или више елемената металоида и/или неметала. Метали су обично или прелазни метали (Fe, Co, Ni, Ti, Zr...) или племенити метали (Au, Pd, Pt...), док су су металоиди В, Ge и Si, а неметали С и Р. Често се срећу легуре у чијем саставу је 80% метала [17, 41-43], нпр.  $Fe_{80}B_{20}$ ,  $Pd_{80}Si_{20}$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ ,  $Fe_{80}P_{13}C_7$ . Са друге стране, категорија метал-метал садржи само метале. Они могу припадати прелазним металима, металима ретких земаља, алкалним металима, а могу бити и уранијум, нептунијум и плутонијум [17, 44], нпр.  $Cu_{50}Zr_{50}$ ,  $Ni_{60}Nb_{40}$ ,  $Co_{90}Zr_{10}$ ,  $U_{60}Cr_{40}$ . Легуре које припадају овој категорији су комерцијално мање значајне него легуре састава метал-металоид.

Стабилност, а и својства аморфних легура, зависиће од њиховог хемијског састава. Присуство металоида и неметала у легури је веома значајно јер поспешује формирање аморфне структуре [4, 45]. Због тога се ови елементи називају *аморфизери* тј. градитељи аморфне структуре. Да би било могуће произвести метално стакло на одговарајући начин и у потребним количинама, потребно је знати каква је тенденција ка формирању стакласте структуре тј. GFA (енгл. *glass-forming ability*) датог система. Ово својство је један од показатеља термичке стабилности аморфних легура. Постоје разни критеријуми за његову процену, међу којима је и експериментално одређивање температурског интервала између стакластог прелаза и почетка кристализације (област прехлађене течности). Испитивања система  $(Fe_{0,75}Si_{0,1}B_{0,15})_{96}Nb_4$  показала су да GFA опада када се смањи садржај В и дода Cu [46]. Претпоставља се да је то проузроковано позитивном топлотом мешања Cu са Fe, као и смањењем броја атомских парова Nb-B и Fe-B које карактеришу високе негативне вредности топлоте мешања. На сличан начин, утврђено је да при делимичној замени гвожђа кобалтом и повећању садржаја В у  $[(Fe_{1-x}Co_x)_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$  ( $x=0-0,5$ ) расте GFA [47]. Такво понашање приписано је негативнијим вредностима топлота мешања Co са Si и Nb него Fe са Si и Nb, као и високој негативној вредности за пар Nb-B. Поред тога, испитивање утицаја различитих металоида и неметала на GFA у систему састава  $Fe_{64}Cr_{13}M_{21}Y_2$ , (M је C, B, P- један или више елемената) указало је на то да, уколико легура садржи само један елемент аморфизера, аморфна структура је стабилнија ако је тај елемент C, него када је то B или P [45]. Верује се да је овакво понашање

последица односа атомских радијуса гвожђа и угљеника који превазилази однос атомских радијуса гвожђа и бора, односно гвожђа и фосфора. Стабилност аморфне структуре ће бити већа ако легура садржи више различитих елемената аморфизера, мада оптимални садржај појединачних елемената може бити различит, зависно од система [45, 48]. Даље, анализом 66 бинарних система, закључено је да је однос атомских радијуса конституената кључни фактор који одређује минималне концентрације појединачних конституената, неопходне да би систем могао да формира аморфну легуру [49]. Имајући у виду резултате бројних истраживања, формулисана су емпиријска правила према којима на формирање аморфних легура повољно утичу следећи услови: (1) систем се састоји од најмање три компоненте, (2) бар две компоненте су метали различитих атомских димензија, чија је топлота мешања блиска нули (3) разлика атомских пречника између главних конституената је најмање 12%, (4) метална компонента има негативну топлоту мешања са аморфизером, (5) укупан садржај аморфизера је око 20% (ат.) [4, 41, 45, 50].

Скоро све аморфне легуре које показују повољна магнетна својства садрже висок проценат прелазних метала или елемената ретких земаља. Код таквих легура, главни конституенти су најчешће Fe, Co и Ni. Код аморфних легура на бази Fe, замена гвожђа никлом повећава Киријеву температуру само мало или нимало, док однос Fe/Ni не постане 1 или нешто већи [51, 52]. Даља замена гвожђа никлом смањује Киријеву температуру на скоро линеаран начин до нуле (за чист Ni). Уопштено говорећи, аморфне легуре Fe-Co показују максималне вредности Киријеве температуре када је  $Fe/Co \approx 1$  [51, 52]. Додатак Si повећава Киријеву температуру [51-53]. Када се Fe замени другим прелазним металима (на пр. Cr, Mn, Mo, V), Киријева температура значајно опада. Код аморфних легура Co-Ni, замена кобалта никлом доводи до брзог пада Киријеве температуре. Аморфне легуре Co-Ni које садрже више од око 85% Ni не показују магнетна својства. Поред тога, аморфне легуре богате фосфором показују тенденцију ка нижим вредностима Киријеве температуре у односу на легуре богате бором или бором и силицијумом. Код бинарних аморфних легура састава гвожђе-металоид, магнетизација је највећа за легуре  $Fe_xB_{100-x}$  [54], док замена бора различитим металоидима и неметалима смањује магнетизацију по редоследу  $P < C < Si < Ge$ .

Код аморфних легура које садрже два елемента прелазних метала (Fe-Ni, Fe-Co и Co-Ni), магнетизација је релативно неосетљива на садржај металоида [55]. Када се у аморфне легуре на бази Fe додају прелазни метали који се налазе лево од гвожђа у периодном систему (Mn, V, Cr), долази до брзог пада магнетног момента, при чему је пад бржи за Cr и V него за Mn [51]. Претпоставља се да се магнетни momenti ових атома (Mn, V, Cr) усмеравају антиферомагнетно у односу на доминантне моменте гвожђа. Додатак елемената Cu, Nb, V, Mo, Ta и W у одређеним количинама утиче на микроструктуру аморфних легура на бази гвожђа, а тако и на њихова магнетна својства [41, 46, 56]. Поред тога што утиче на магнетна својства, делимична замена гвожђа кобалтом може да побољша и механичка својства аморфних легура [47]. Код аморфних легура састава Fe-Si-B, додатком малих количина Ta, Nb, W, Mo, V и Cr механичка својства се побољшавају, али се нарушавају додатком Mn или Pd [57]. Аморфне легуре састава метал-металоид које садрже само једну металну компоненту, мање су отпорне на корозију него чист метал. Тако на пример, за аморфни систем гвожђе-металоид, без другог металног елемента, брзина корозије је већа него за кристално гвожђе [1]. Брзина корозије се смањује када се дода други метални елемент (Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Co, Ni итд.), при чему је додаток Cr посебно ефикасан [58-60]. Код аморфних легура на бази гвожђа које у саставу имају више металних елемената, отпорност према корозији се побољшава додатком малих количина Cr, Nb, Ta, Ni или Y [61-64]. Поред тога што показују интересантна магнетна својства, аморфне легуре на бази Ni могу имати и повољна механичка својства (нпр. легуре састава Ni-Ti-Zr), која се појачавају додатком погодних количина Nb, Co или Cu [65, 66]. Код легура на бази Co, такође се поред магнетних јављају и повољна механичка својства (нпр. легуре Co-Fe-Ta-B и Co-Ta-B) [67]. Аморфне легуре код којих је Zr главни конституент познате су пре свега по изванредним механичким својствима, али и по високој отпорности према корозији. Додатак одређених количина Ag, Pd, Au, Pt или Nb утиче на микроструктуру ових аморфних легура и може да побољша механичка својства [68], као и додаток Ti [69], док замена малих количина Zr елементима Nb, Cr, Ta или Ti појачава отпорност на корозију [50, 70]. Аморфне легуре код којих је главни конституент Al или Mg показују повољна механичка својства, при чему је густина тј. маса материјала ниска [71, 72]. Ове



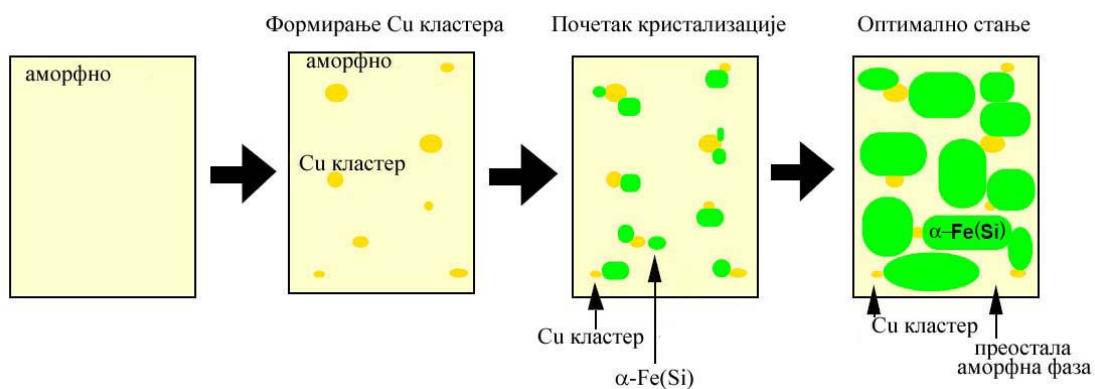
легури показују високу специфичну чврстину, која код аморфних легури на бази Al може бити побољшана додатком Sc [73]. Аморфне легури са високим садржајем Cr карактерише велика тврдоћа, која може бити побољшана додатком Nb, Mo или Ta, као и значајна отпорност према корозији [74, 75]. Повољна механичка својства такође испољавају аморфне легури код којих је главни конституент Ti [76, 77]. Аморфне легури састава Ti-Zr-Cu-Pd-Sn су интересантне за примену у биологији и медицини, с обзиром на то да иако показују погодна механичка својства не садрже токсичне елементе (Ni, Al и Be итд.) [78]. Поред тога, аморфне легури на бази Ti-Nb испољавају суперпроводна својства, мада су она још увек недовољна за практичну примену [79].

Пошто су аморфне легури термодинамички метастабилне, оне теже да се трансформишу у стабилније облике у одређеним условима, као што су излагање високим температурама или високим притисцима, или дуже коришћење при умереним температурама. Процес стабилизације подразумева промене у микроструктури материјала кроз процесе релаксације, кристализације и рекристализације [80, 81]. При томе, структура се постепено мења од аморфне, окарактерисане уређеношћу кратког домета, преко хибридне аморфно-нанокристалне, до потпуно кристалне, окарактерисане периодичном уређеношћу на даљину. Формирана хибридна аморфно-нанокристална структура често обезбеђује повољнија функционална својства него потпуно аморфна или потпуно кристална, па се прецизна контрола процеса кристализације може користити за стварање функционалних материјала са жељеним својствима [82, 83].

Величина, морфологија, састав кристализационих продуката и механизам кристализације зависиће како од хемијског састава аморфне легури, тако и од начина термичког третирања. Могућа су два типа термичког третирања: изотермско и неизотермско, а важну улогу има и време загревања, што заједно представља термичку историју узорка.

Прва аморфна легури на бази гвожђа добијена је случајно 1966. године у систему Fe-C-P [7]. Тада је примећено да настала аморфна фаза показује изванредна магнетна својства, што је омогућило примену у језгрима трансформатора. Поред повољних магнетних својстава, аморфне легури на бази

гвожђа показују интересантна механичка својства, високу термичку стабилност, високу отпорност према корозији [3-6], а једна од предности је и релативно ниска цена у односу на остале аморфне легуре, чији је главни конституент на пр. Zr или Pd [3, 84, 85]. До данас, синтетисан је велики број аморфних легура на бази гвожђа, које припадају различитим системима: (Fe, Co, Ni)-P-B, (Fe, Co, Ni)-Si-B, (Fe, Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb), (Fe, Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb)-B, Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si), Fe-Co-Nb-Si-B, Fe-(Co, Cr, Al)-Zr-Mo-B-Y, Fe-(Co, Cr)-(Mo, Mn)-C-B-(Y, Ln) [30, 86-92] итд. Посебно интересантну групу материјала чине нанокристалне легуре на бази гвожђа, добијене делимичном кристаллизацијом аморфних легура. Тој групи припадају легуре са тврдим магнетним својствима, чији је хемијски састав Fe-R-B (R је елемент ретких земаља) и легуре са меким магнетним својствима, у које се убрајају Fe-Si-B-Nb-Cu (FINEMET<sup>®</sup>), Fe-M-B-Cu где је M=Zr, Nb, Hf (NANOPERM<sup>®</sup>), (Fe, Co)-M-B-Cu где је M=Zr, Nb, Hf (HITPERM<sup>®</sup>) [93, 94]. Својства меких магнетних нанокристалних легура веома зависе од микроструктуре. Да би се задржала повољна магнетна својства, величина зрна  $\alpha$ -Fe(Si) и  $\alpha$ -Fe фазе у легурама FINEMET<sup>®</sup> и NANOPERM<sup>®</sup> не сме да пређе 15 nm [95, 96]. Како би се добила нанокристална структура из аморфне, потребно је да се нуклеација одвија што брже, а раст кристала што спорије. То се постиже избором хемијског састава аморфне легуре и одговарајућим термичким третирањем [94].



Слика 2.4. Формирање нанокристалне структуре из аморфне, за легуре састава Fe-Si-B-Nb-Cu [97].

Прва нанокристална легура, добијена кристаллизацијом металног стакла, која испољава мека магнетна својства, била је легура састава Fe-Si-B-Nb-Cu [95, 98]. Код ове легуре, присуство Cu и Nb у малим количинама је од кључног значаја за формирање нанокристалне структуре [41, 56, 97]. Атоми Cu граде кластере који

служе као центри нуклеације за формирање  $\alpha$ -Fe(Si) фазе, при чему се убрзава процес нуклеације [41, 97], слика 2.4. Сматра се да присуство Nb успорава раст кристала тако што атоми Nb, потиснути ван зрна  $\alpha$ -Fe(Si), веома споро дифундују у аморфну фазу захваљујући великом радијусу, па стварају слој са концентрационим градијентом, који омета дифузију атома Fe и Si [56, 99]. Делимична замена (2 ат. %) ниобијума елементима V, Mo, W и Ta показује да што је већи атомски радијус, то је зрно мањих димензија [41, 100].

Стварање оваквих бакарних кластера уочено је такође код легура састава Fe-Zr-B-Cu [101]. Примећено је да додаток злата у систем Fe-Si-B-Nb изазива исти ефекат, што се приписује веома слабој растворљивости Cu и Au у  $\alpha$ -Fe(Si) фази [102]. Међутим, такви ефекти се не испољавају при додатку злата у систем Fe-Zr-B [103].

Бројна испитивања извршена на аморфним системима који осим Fe садрже и B и Si, показала су да се поред  $\alpha$ -Fe(Si) која се јавља као главни кристализациони продукт, срећу и друге кристалне фазе гвожђа: Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>B, Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> итд. [46, 56, 63, 104-116]. Симулацијама течног и аморфног система Fe-Si-B, применом *ab initio* молекулске динамике, предвиђено је формирање јачих веза између Fe и Si, него између Fe и B, при чему се Si и B не везују међусобно [117]. То указује на лакшу кристализацију фаза које граде Fe и Si него фаза које граде Fe и B у системима Fe-Si-B.

Анализа морфологије аморфних легура Fe<sub>75-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>16</sub> (x=0, 1, 2, 3, 4) загреваних на 450°C показује дендритски раст честица Fe(Si,Ni) код легура код којих је x=0, 1, 2, 3, док се за x=4 кристализација дешава потпуно другим механизмом [106, 107]. Поред тога, утврђено је да додаток Ni у систем (Fe<sub>0,78</sub>Si<sub>0,09</sub>B<sub>0,13</sub>)<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> (x=0, 2, 5) успорава разлагање метастабилних борида током кристализације [63]. Разматрање формираних фаза у аморфним легурама Fe<sub>77,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub> и Fe<sub>74,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub> указује на то да додаток Nb мења фазни састав и морфологију насталих кристала [56]. Код легура састава Fe<sub>100-x</sub>B<sub>x</sub> (14 ≤ x ≤ 25), утврђено је да су услови за кристализацију орторомбичне Fe<sub>3</sub>B фазе повољнији при нижим садржајима B, док више концентрације B погодују формирању запремински центриране тетрагоналне Fe<sub>3</sub>B фазе [118]. Такође, уочено је да се

приликом загревања на високим температурама ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ) јавља орторомбична  $\text{Fe}_3\text{B}$  фаза, без обзира на садржај бора [118]. Промена морфологије  $\alpha\text{-Fe}$  фазе, настале кристализацијом аморфне легуре  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ , од дендритске која настаје при изотермском третирању на  $407^\circ\text{C}$  током 1 min, до сферне која се јавља при загревању на  $307^\circ\text{C}$  током 4 h, осликава значај температуре и дужине трајања термичког третирања [94]. Код аморфних легура  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{35}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$ , зависно од температуре загревања, формираће се  $\gamma$  или  $\alpha+\gamma$  фазе гвожђа [119]. Промена механизма кристализације аморфне легуре  $\text{Fe}_{53,5}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  која наступа при повећању брзине загревања на вредности преко  $20^\circ\text{Cmin}^{-1}$ , представља пример зависности механизма кристализације од начина загревања у неизотермским условима [120]. Такође, са променом температуре и времена термичког третирања, може доћи до промене параметара решетке формираних кристалних фаза [63, 100, 121, 122].

Због значаја који има за развој аморфних и наноструктурних материјала, кинетика кристализације аморфних легура се опсежно испитује [40, 123-128]. То подразумева одређивање кинетичког триплета, тј. Аренијусових параметара и кинетичког модела (конверзионе функције). Енергија активације кристализације зависиће од хемијског састава система. Тако нпр. легура  $\text{Fe}_{88}\text{B}_{12}$  показује привидну енергију активације од  $128\text{ kJ/mol}$  за први кристалizacionи процес, док је код легуре  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,15}\text{W}_{0,05})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$  привидна енергија активације  $572\text{ kJ/mol}$  [40, 129]. Вредности привидних енергија активације за процесе кристализације, код аморфних легура на бази гвожђа различитог састава, приказане су у табели 2.1. Сматра се да сложенији системи показују више енергије активације и поседују већу стабилност аморфне структуре, што се у литератури назива *принципом конфузије* [130, 131]. Одређивањем кинетичког модела добијају се информације о механизму кристализације, која укључује нуклеацију, раст, и ефекте ометања раста кристала. Анализа процеса кристализације легуре  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_9\text{B}_{16}$ , урађена из DSC података, показује дифузионо контролисани тродимензиони раст кристала [132], док је код легуре  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  раст дводимензиони [133]. Додатком 3% (ат.) Nb у систем  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4$  долази до промене механизма кристализације, при чему раст кристала прелази из тродимензионог у дводимензиони [134].

Процеси у чврстој фази који обухватају структурне трансформације су често сложени односно обухватају више истовремених (конкурентских) или узастопних ступњева, што се манифестује појавом сложених, слабо раздвојених или развучених пикова на термограмима. Од недавно, многи аутори врше деконволуцију сложених DSC кривих како би анализирали појединачне ступњеве сложених процеса [135-141]. У објављеним радовима, за деконволуцију су коришћене различите, симетричне и асиметричне функције. Тако је у циљу кинетичке анализе кристализације стакла  $As_{40}Te_{50}In_{10}$  за раздвајање преклопљених DTA пикова примењена Гаусова функција [136]. Перехон је са сарадницима, после тестирања примене различитих математичких функција на фитовање више кинетичких модела, применио функцију Фрејзер-Сузуки ради раздвајања ступњева сложене реакције термалне деградације поливинил-хлорида [138]. Стакласти системи код којих је при кинетичкој анализи процеса кристализације вршена деконволуција сложених DSC или DTA термограма најчешће садрже Se или Te као главне конститuentе [136, 140, 141], док о деконволуцији термограма стакланих система на бази Fe нема много података у литератури. Изузетак је аморфна легура  $Fe_{80}P_{13}C_7$ , код које је приликом испитивања кинетике кристализације деконволуција извршена помоћу Гаусове функције [139].

Табела 2.1. Температуре максимума DSC кривих ( $T_p$ ) и одговарајуће енергије активације ( $E_a$ ), добијене у неизотермским условима ( $\beta$ -брзина загревања), за аморфне легуре различитог састава.

Легура	$T_p$ ( $^{\circ}C$ )	$E_a$ (kJ/mol), метода	$\beta$ ( $^{\circ}C/min$ )	извор
$Fe_{88}B_{12}$	$T_{p1} \approx 377$ , $T_{p2} \approx 485$	$E_{a1} = 128$ , Кисинџер $E_{a2} = 245$ , Кисинџер	4-32	[40]
$Fe_{87}B_{13}$	$T_{p1} \approx 369$ , $T_{p2} \approx 480$	$E_{a1} = 164 \pm 14$ , Кисинџер $E_{a2} = 245 \pm 8$ , Кисинџер	4-32	[40]
$Fe_{85}B_{15}$	$T_{p1} \approx 414$ , $T_{p2} \approx 468$	$E_{a1} = 186 \pm 6$ , Кисинџер $E_{a2} = 294 \pm 20$ , Кисинџер	4-32	[40]
$Fe_{83}B_{17}$	$T_p \approx 449$	$E_a = 288 \pm 11$ , Кисинџер	4-32	[40]
$Fe_{80}B_{20}$	$T_p \approx 435$	$E_a = 206 \pm 8$ , Кисинџер	4-32	[40]
$Fe_{83}Cr_2B_{15}$	$T_{p1} \approx 425$ , $T_{p2} \approx 471$	$E_{a1} = 203 \pm 8$ , Кисинџер $E_{a2} = 350 \pm 20$ , Кисинџер	4-32	[40]
$Fe_{80}Cr_5B_{15}$	$T_{p1} \approx 445$ , $T_{p2} \approx 474$	$E_{a1} = 232 \pm 6$ , Кисинџер $E_{a2} = 360 \pm 20$ , Кисинџер	4-32	[40]
$Fe_{77}Cr_8B_{15}$	$T_p \approx 474$	$E_a = 355 \pm 20$ , Кисинџер	4-32	[40]

$\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$		$T_p \approx 483$	$E_a = 350 \pm 25$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_{12}\text{B}_{15}$		$T_p \approx 483$	$E_a = 336 \pm 20$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$		$T_p \approx 491$	$E_a = 310 \pm 25$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{67}\text{Cr}_{18}\text{B}_{15}$		$T_p \approx 506$	$E_a = 278 \pm 15$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{78}\text{Cr}_{10}\text{B}_{12}$		$T_{p1} \approx 427$ , $T_{p2} \approx 483$	$E_{a1} = 208 \pm 7$ , Кисинџер $E_{a2} = 326 \pm 10$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{10}\text{B}_{14}$		$T_{p1} \approx 457$ , $T_{p2} \approx 483$	$E_{a1} = 260 \pm 25$ , Кисинџер $E_{a2} = 395 \pm 25$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{10}\text{B}_{18}$		$T_p \approx 477$	$E_a = 288 \pm 30$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{75}\text{Cr}_5\text{B}_{20}$		$T_p \approx 453$	$E_a = 232 \pm 20$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{80}\text{Al}_3\text{B}_{17}$		$T_{p1} \approx 459$ , $T_{p2} \approx 486$	$E_{a1} = 254 \pm 8$ , Кисинџер $E_{a2} = 365 \pm 35$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{80}\text{V}_3\text{B}_{17}$		$T_{p1} \approx 462$ , $T_{p2} \approx 489$	$E_{a1} = 265 \pm 12$ , Кисинџер $E_{a2} = 445 \pm 30$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{80}\text{Ti}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 462$ , $T_{p2} \approx 577$	$E_{a1} = 243 \pm 20$ , Кисинџер -	4-32	[40]
$\text{Fe}_{80}\text{V}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 458$ , $T_{p2} \approx 527$	$E_{a1} = 275 \pm 10$ , Кисинџер -	4-32	[40]
$\text{Fe}_{80}\text{Mn}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 439$ , $T_{p2} \approx 495$	$E_{a1} = 226 \pm 12$ , Кисинџер $E_{a2} = 500 \pm 25$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{80}\text{Ni}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 414$ , $T_{p2} \approx 477$	$E_{a1} = 188 \pm 12$ , Кисинџер $E_{a2} = 305 \pm 15$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{75}\text{Mn}_5\text{B}_{20}$		$T_p \approx 479$	$E_a = 290 \pm 10$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{72}\text{V}_{10}\text{B}_{18}$		$T_p \approx 533$	$E_a = 345 \pm 40$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$		$T_{p1} \approx 430$ , $T_{p2} \approx 450$	$E_{a1} = 432 \pm 17$ , Кисинџер -	5-30	[139]
$\text{Fe}_{80-x-y}\text{P}_{13}\text{C}_7\text{Cu}_x\text{Nb}_y$	$x=0$ $y=0$	$T_{p1} \approx 427$ , $T_{p2} \approx 460$	$E_{a1} = 515 \pm 3$ , Кисинџер -	0,083- 0,50	[142]
	$x=0,6$ $y=0$	$T_{p1} \approx 403$ , $T_{p2} \approx 475$	$E_{a1} = 254 \pm 5$ , Кисинџер -		
	$x=0$ $y=0,6$	$T_{p1} \approx 435$ , $T_{p2} \approx 465$	$E_{a1} = 554 \pm 4$ , Кисинџер -		
	$x=0,6$ $y=0,6$	$T_{p1} \approx 403$ , $T_{p2} \approx 485$	$E_{a1} = 310 \pm 5$ , Кисинџер -		
$\text{Fe}_{80}\text{Si}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 507$ , $T_{p2} \approx 524$	$E_{a1} = 405 \pm 30$ , Кисинџер $E_{a2} = 475 \pm 35$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$		$T_{p1} \approx 526$ , $T_{p2} \approx 560$	$E_{a1} = 285$ , Кисинџер $E_{a2} = 260$ , Кисинџер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$		$T_{p1} \approx 510$ , $T_{p2} \approx 560$	$E_{a1} = 326 \pm 5$ , Кисинџер $E_{a2} = 329 \pm 5$ , Кисинџер	2-30	[143]

$\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$		$T_{p1} \approx 527$ , $T_{p2} \approx 552$	$E_{a1} = 376$ , Озава $E_{a2} = 342$ , Озава	5-20	[56]
$\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$		$T_{p1} \approx 547$ , $T_{p2} \approx 561$	$E_{a1} = 390 \pm 30$ , Кисинцер $E_{a2} = 390$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{77}\text{V}_3\text{Si}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 507$ , $T_{p2} \approx 530$	$E_{a1} = 370 \pm 15$ , Кисинцер $E_{a2} = 520 \pm 30$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{77}\text{Cr}_3\text{Si}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 522$ , $T_{p2} \approx 545$	$E_{a1} = 460 \pm 25$ , Кисинцер $E_{a2} = 495 \pm 20$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{75}\text{Cr}_5\text{Si}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 530$ , $T_{p2} \approx 600$	$E_{a1} = 300 \pm 20$ , Кисинцер $E_{a2} = 225$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{Si}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 538$ , $T_{p2} \approx 628$	$E_{a1} = 260 \pm 25$ , Кисинцер $E_{a2} = 220$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{77}\text{Mn}_3\text{Si}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 503$ , $T_{p2} \approx 528$	$E_{a1} = 440 \pm 30$ , Кисинцер $E_{a2} = 445 \pm 25$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{77}\text{Co}_3\text{Si}_5\text{B}_{15}$		$T_{p1} \approx 502$ , $T_{p2} \approx 527$	$E_{a1} = 355 \pm 25$ , Кисинцер $E_{a2} = 425 \pm 35$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{75}\text{Ni}_3\text{Si}_9\text{B}_{13}$		$T_{p1} \approx 518$ , $T_{p2} \approx 614$	$E_{a1} = 203$ , Кисинцер $E_{a2} = 200 \pm 10$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{75}\text{Mo}_3\text{Si}_9\text{B}_{13}$		$T_{p1} \approx 560$ , $T_{p2} \approx 620$	$E_{a1} = 325 \pm 30$ , Кисинцер $E_{a2} = 390 \pm 15$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{74.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3$		$T_p \approx 590$	$E_a = 421$ , Озава	5-20	[56]
$\text{Fe}_{81}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{13.5}\text{C}_2$		$T_{p1} \approx 500$ , $T_{p2} \approx 525$ , $T_{p3} \approx 580$	$E_{a1} = 346 \pm 13$ , Кисинцер $E_{a2} = 356 \pm 11$ , Кисинцер $E_{a3} = 558 \pm 20$ , Кисинцер	2-30	[143]
$\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$		$T_p \approx 500$	$E_a = 352 \pm 2$ , Кисинцер	5-30	[144]
$\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13.5}\text{Cu}_{0.5}\text{B}_9$		$T_{p1} \approx 482$ , $T_{p2} \approx 553$	$E_{a1} = 320 \pm 20$ , Кисинцер $E_{a2} = 410$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{76.5}\text{Si}_{13.5}\text{Cu}_1\text{B}_9$		$T_{p1} \approx 473$ , $T_{p2} \approx 553$	$E_{a1} = 280 \pm 20$ , Кисинцер $E_{a2} = 390$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$	x=0	$T_p \approx 567$	$E_a = 326 \pm 19$ , Кисинцер	5-25	[145]
	x=2,5	$T_p \approx 560$	$E_a = 324 \pm 60$ , Кисинцер		
	x=5	$T_p \approx 553$	$E_a = 298 \pm 30$ , Кисинцер		
$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$		$T_{p1} \approx 500$ , $T_{p2} \approx 630$	$E_{a1} = 280-380$ , изоконв. -	10-40	[105]
$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9$		$T_{p1} \approx 552$ , $T_{p2} \approx 717$	$E_{a1} = 360 \pm 30$ , Кисинцер $E_{a2} = 690$ , Кисинцер	4-32	[40]
$\text{Fe}_{75.5}\text{Si}_{13.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_1\text{B}_9$		$T_{p1} \approx 491$ , $T_{p2} \approx 581$	$E_{a1} = 300 \pm 30$ , изоконв. -	4-32	[40]
$\text{Fe}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_9\text{Nb}_{2.4}\text{Cu}_{0.6}$		$T_{p1} \approx 450$ , $T_{p2} \approx 590$	$E_{a1} = 270-320$ , изоконв. -	10-40	[105]
$\text{Fe}_{55-x}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_x$	x=0	$T_{p1} \approx 580$ ,	$E_{a1} = 375$ , Кисинцер	10-40	[134]

		$T_{p2} \approx 700$	-		
	x=3	$T_{p1} \approx 600,$ $T_{p2} \approx 730$	$E_{a1} = 543$ , Кисинџер -		
$Fe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3Mn_x$	x=1	$T_p \approx 530$	$E_a = 347 \pm 19$ , Кисинџер	5-20	[123]
	x=3	$T_p \approx 535$	$E_a = 413 \pm 60$ , Кисинџер		
	x=5	$T_p \approx 537$	$E_a = 347 \pm 22$ , Кисинџер		
	x=7	$T_p \approx 550$	$E_a = 337 \pm 31$ , Кисинџер		
$Fe_{63.5}Co_{10}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$		$T_{p1} \approx 550,$ $T_{p2} \approx 625$	$E_{a1} = 385$ , Кисинџер $E_{a2} = 396$ , Кисинџер	5-20	[146]
$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{77}Si_{11}B_9Cu_{0.6}Nb_{2.4}$		$T_{p1} \approx 470,$ $T_{p2} \approx 585$	$E_{a1} = 225 \pm 3$ , Кисинџер -	2-80	[125]
$(Fe_{0.8}Ni_{0.15}Nb_{0.05})_{78}Si_8B_{14}$		$T_p \approx 580$	$E_a = 463$ , Кисинџер	15-30	[129]
$(Fe_{0.8}Ni_{0.15}Ta_{0.05})_{78}Si_8B_{14}$		$T_p \approx 597$	$E_a = 414$ , Кисинџер	15-30	[129]
$(Fe_{0.8}Ni_{0.15}W_{0.05})_{78}Si_8B_{14}$		$T_p \approx 582$	$E_a = 572$ , Кисинџер	15-30	[129]

### 2.3. Кинетика процеса у чврстој фази

Кинетичка анализа процеса у чврстој фази има за циљ одређивање кинетичких параметара и механизма процеса. Брзина термички активираниог процеса у чврстој фази може бити описана једначином [147]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.1)$$

где је  $t$  време,  $T$  - температура,  $k(T)$  – константа брзине процеса,  $\alpha$  – степен напредовања процеса, а  $f(\alpha)$  конверзиона функција (кинетички модел). За разлику од гасова и течности, код процеса у чврстој фази концентрација није погодан параметар јер може бити различита у различитим деловима узорка. Због тога се уводи бездимензиона величина - *степен напредовања процеса* (степен конверзије). Ова величина се за одабрани тренутак експериментално одређује као удео у односу на укупну промену физичког својства која прати процес. Са напредовањем испитиваног процеса, вредности степена конверзије се мењају у границама од 0 до 1. За дефинисање температурске зависности брзине процеса најчешће се користи *Аренијусова једначина*:



$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.2)$$

где је  $E$  енергија активације,  $A$  је предекспоненцијални фактор, а  $R$  је универзална гасна константа. Експериментално одређене кинетичке параметре за процесе у чврстом стању је прикладније назвати *привидним*, *ефективним*, *емпиријским* или *глобалним* да би се нагласило да они могу знатно да одступају од параметара за елементарни ступањ. Привидна енергија активације ( $E_a$ ) је заправо сложена величина одређена активационим баријерама појединачних ступњева. У неизотермским условима, при константној брзини загревања важи  $\beta = dT/dt$ , па се комбиновањем једначина 2.1 и 2.2 добија:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.3)$$

Ова једначина представља основу диференцијалних кинетичких метода. Интеграљењем се добија следећи израз:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (2.4)$$

где је  $g(\alpha)$  интегрални облик кинетичког модела (табела 2.2). Интеграл на десној страни једнакости нема аналитичко решење, али постоје бројне апроксимативне методе за његово решавање, а може се применити и нумеричка интеграција.

Да би кинетика процеса била потпуно описана, потребно је одредити кинетички триплет за дати процес, који обухвата Аренијусове параметре ( $A$  и  $E_a$ ) и конверзиону функцију  $f(\alpha)$ . У ту сврху, термичка анализа може да се изврши кроз изотермске или неизотермске експерименте, при чему обе врсте имају своје предности и недостатке.

Кинетичка анализа има и теоријски и практични значај. Теоријски циљ кинетичке анализе је интерпретација експериментално одређених кинетичких триплета. Свакој компоненти кинетичког триплета се може придружити неки фундаментални теоријски концепт [147].  $E_a$  одговара енергетској баријери,  $A$  се може повезати са фреквенцијом вибрација активираниог комплекса, а  $f(\alpha)$  или  $g(\alpha)$  са механизмом процеса. Главни практични циљеви кинетичке анализе су

предвиђање брзине процеса ван температурске области испитане у датом експерименту и предвиђање времена живота материјала [147]. Применом једначине

$$t_{\alpha} = \frac{g(\alpha)}{A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_0}\right)} \quad (2.5)$$

могуће је предвидети време које је потребно да се достигне степен конверзије  $\alpha$  ( $t_{\alpha}$ ) на жељеној температури,  $T_0$ . При томе, кинетички триплет може бити одређен изотермским или неизотермским експериментима [147]. *Процењено време живота материјала* представља време потребно да се на одређеној температури достигне степен конверзије од 5% ( $\alpha = 0,05$ ) [148]. Термичка стабилност материјала изражена преко времена живота на датој температури је веома значајна за технолошку примену материјала.

Табела 2.2. Кинетички модели који се користе за опис кинетике процеса у чврстој фази.

Симбол	Кинетички модел	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
P4	Степена функција	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
P3	Степена функција	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P2	Степена функција	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P2/3	Степена функција	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
R1	Реакција нултог реда (Polany-Wigner)	1	$\alpha$
R2	Реакција контролисана на границы фаза (геометрија цилиндра)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Реакција контролисана на границы фаза (геометрија сфере)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
F1	Реакција нултог реда (Mampel)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F3/2	Реакција реда 3/2	$(1-\alpha)^{3/2}$	$2\left[(1-\alpha)^{-1/2} - 1\right]$
F2	Реакција другог реда	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
F3	Реакција трећег реда	$(1-\alpha)^3$	$\frac{1}{2}\left[(1-\alpha)^{-2} - 1\right]$

A3/2	Avrami-Erofeev ( $n=1,5$ )	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A2	Avrami-Erofeev ( $n=2$ )	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	Avrami-Erofeev ( $n=3$ )	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4	Avrami-Erofeev ( $n=4$ )	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
D1	Једнодимензионална дифузија	$\frac{1}{2\alpha}$	$\alpha^2$
D2	Дводимензионална дифузија	$\frac{1}{[- \ln(1-\alpha)]}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
D3	Тродимензионална дифузија	$\frac{3(1-\alpha)^{1/3}}{2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	Тродимензионална дифузија	$\frac{3}{2}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$1-\frac{2\alpha}{3}-(1-\alpha)^{2/3}$
B1	Prout-Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$
SB	Šestak-Berggren	$\alpha^M(1-\alpha)^N[- \ln(1-\alpha)]^P$	-

### 2.3.1. Одређивање Аренијусових параметара

У данашње време, постоје бројне методе којима се могу одредити кинетички параметри из термичких података. Већина ових метода базирана је на неизотермским мерењима при различитим брзинама загревања узорка.

Због једноставне примене, за налажење укупних кинетичких параметара најчешће се користе *методе Кисинџера* [149] и *Озаве* [150]. Код ових метода, кинетички параметри се одређују на основу пораста температуре максимума пика, који одговара највећој брзини процеса, са повећањем брзине загревања. Код Кисинџерове методе користи се следећа праволинијска зависност (од  $1/T_{max}$ ):

$$\log \frac{\beta}{T_{max}^2} = \log \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{2,303R} \cdot \frac{1}{T_{max}} \quad (2.6)$$

док је код Озавине методе она представљена следећом једначином:

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{R} - 2,315 - \frac{0,4567E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_{max}} \quad (2.7)$$

где је  $T_{max}$  температура максимума пика за дату брзину загревања. Ове методе могу дати поуздан резултат једино ако се вредност степена конверзије који одговара максимуму пика не мења са променом брзине загревања и ако се испитивани процес одвија у једном ступњу.

За испитивање механизма, као и промене механизма са степеном напредовања процеса, потребно је знати ефективне вредности кинетичких параметара, за шта се користи низ *изоконверзионих метода*, базираних на *изоконверзионом принципу*. По овом принципу, брзина реакције на константном степену конверзије зависи једино од температуре. То се може представити следећим изразом, за  $\alpha = \text{const}$ :

$$\left[ \frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[ \frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[ \frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (2.8)$$

Температурска зависност брзине процеса при степену конверзије  $\alpha$  може да се користи за одређивање вредности енергије активације на тој вредности  $\alpha$  ( $E_{a,\alpha}$ ) без претходног познавања кинетичког модела. У том циљу, потребно је извршити бар 3-5 мерења при различитим брзинама загревања. Зависност  $E_{a,\alpha}$  од степена конверзије је веома битна за препознавање и адекватно третирање кинетике сложених процеса. Значајна промена  $E_{a,\alpha}$  са  $\alpha$  указује на то да је процес сложен и да се за његово описивање не могу применити кинетичке једначине изведене за процесе који се дешавају у једном ступњу. Изоконверзионе методе се могу поделити у две категорије: *диференцијалне* и *интегралне*. Диференцијалне методе не користе никакву апроксимацију, па су потенцијално тачније од интегралних. Међутим, код ових метода, значајна грешка може потицати од тешкоћа при одређивању базне линије. Грешка се такође јавља када топлота реакције показује изразиту зависност од брзине загревања. Најчешће примењене диференцијалне методе су Ортегина [151] и Фридманова [152]. Код интегралних метода, температурски интеграл у једначини 2.4 решава се апроксимативно (методе FWO [153, 154] и KAS [149, 155]) или нумеричком интеграцијом (Вијазовкинова метода [156, 157]). При решавању температурског интеграла, претпоставља се да вредност  $E_{a,\alpha}$  остаје непроменљива у целом опсегу интеграције, па се у случају већих промена  $E_{a,\alpha}$  са  $\alpha$  уноси систематска грешка. Оваква грешка се не јавља код

диференцијалних метода, а код интегралних се може елиминисати интеграцијом у уским областима температуре или времена.

*Метода независних кинетичких параметара* [158] се базира на такозваном компензационом ефекту који може да се уочи када се на експерименталне податке, снимљене на једној брзини загревања, примени нека од кинетичких једначина (нпр. 2.3), претпостављајући важење различитих кинетичких модела  $f_i(\alpha)$ . На тај начин, добијају се парови Аренијусових параметара  $\ln A_i$  и  $E_{ai}$  који би важили за различите моделе. Иако се добијени параметри доста мењају са променом  $f_i(\alpha)$ , линеарна зависност  $\ln A_i = aE_{ai} + b$  са високим корелационим коефицијентом позната је као *компензациони ефекат*. Одређују се вредности одсечка ( $b$ ) и нагиба ( $a$ ) и тај поступак се понавља за сваку брзину загревања. Уколико вредности одсечка и нагиба, добијених при различитим брзинама загревања, показују линеарну зависност  $b_j = \ln A_{inv} + E_{ainv} a_j$ , сматра се да постоји *права изокинетичка повезаност*, која омогућава одређивање независних кинетичких параметара,  $\ln A_{inv}$  и  $E_{ainv}$ , [159]. Ова метода омогућава истовремено одређивање  $\ln A$  и  $E_a$ , мада је за њену примену потребно да се процес одвија у једном ступњу.

### 2.3.2. Одређивање кинетичког модела

За одређивање кинетичког модела који најбоље описује испитивани процес користе се различите методе. Да би одређивање кинетичког модела имало смисла, потребно је да се претходно утврди да испитивани процес није сложен, тј. да се одвија у једном ступњу, што је могуће изоконверзионим методама.

У циљу испитивања кинетичког модела  $f(\alpha)$  често се користи *метода фитовања експерименталних података* [160]. Код ове методе, кинетичке једначине се примењују на експерименталне податке под претпоставком важења различитих кинетичких модела, датих у табели 2.2, при чему се у случају тачног облика конверзионе функције добија праволинијска зависност, окарактерисана високим корелационим коефицијентом.

Међутим, често се дешава да више кинетичких модела показује високе корелационе коефицијенте линеарне зависности. Због тога, високи корелациони

коэффициент линеарне зависности није довољан услов који би са сигурношћу индицирао важење одређеног кинетичког модела, па је потребна даља потврда, за шта се може применити *Малекова метода* [161, 162]. При избору подесног кинетичког модела, треба узети у обзир и тип реакције која се испитује.

Приликом испитивања кинетичког модела Малековом методом примењују се функције  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$ , дефинисане следећим једначинама:

$$y(\alpha) = \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha \exp\left( \frac{E_a}{RT_\alpha} \right) = Af(\alpha), \quad z(\alpha) = \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha T_\alpha^2 \quad (2.9)$$

Криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  се генеришу из експерименталних података, па се затим, из практичних разлога, нормирају у опсегу од 0 до 1. Облици кривих и положаји максимума указују на важење одређеног кинетичког модела, табела 2.3.

Табела 2.3. Вредности степена конверзије који одговарају положајима максимума функција  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  за различите кинетичке моделе [163].

Кинетички модел	$\alpha$ максимума, $y(\alpha)$	$\alpha$ максимума, $z(\alpha)$
R2	0	0,750
R3	0	0,704
F1	0	0,632
A2	0,393	0,632
A3	0,283	0,632
SB	$m/(n+m)$	Нема опште аналитичко решење
D2	0	0,834
D3	0	0,704
D4	0	0,776

Кинетички модели који се најчешће користе за опис кристализације аморфних легура јесу *ЈМА* (Џонсон-Мел-Аврами) [161] и *емпиријски модел Шестака и Бергрена* [164]. По моделу *ЈМА*, временска зависност степена конверзије се обично описује једначином:

$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (2.10)$$

где су  $k$  и  $n$  временски независни параметри – константа брзине и Аврамијев експонент. За важење овог модела, потребно је да буде испуњено више услова: изотермски услови, или неизотермски при чему је нуклеација завршена у раној

фази процеса, хомогена нуклеација, или хетерогена на честицама друге фазе које су распршене на случајан начин, ниска анизотропија кристала који расту, брзина раста нове фазе контролисана температуром и независна од времена. У случају да не важи модел ЈМА тј. да нису испуњени сви услови под којима важи овај модел, за опис кинетике се препоручује примена емпиријског модела Шестака и Бергрена [164] који у тропараметарској форми има следећи облик:

$$f(\alpha) = \alpha^M (1 - \alpha)^N [-\ln(1 - \alpha)]^P \quad (2.11)$$

где су  $M$ ,  $N$  и  $P$  параметри. Овај модел може да се поистовети са различитим реакционим моделима, у зависности од комбинације  $M$ ,  $N$  и  $P$ . Он се обично користи у двопараметарском облику ( $P = 0$ ,  $f(\alpha) = \alpha^M(1-\alpha)^N$ ) који се понекад назива и проширени Праут-Томпкинсов модел. Двопараметарски Шестака-Бергренев модел је пример аутокаталитичког модела, а има физичког смисла једино за  $M \leq 1$ . Важење овог облика модела Шестака и Бергрена може се тестирати цртањем зависности  $\ln[(d\alpha/dt)\exp(E_a/RT)] = f(\ln[\alpha^C(1-\alpha)])$ , где је  $C = \alpha_y^{max}/(1 - \alpha_y^{max}) = M/N$ , а  $\alpha_y^{max}$  је положај максимума функције  $y(\alpha)$ , при чему, ако се добију високи корелациони коефицијенти линеарне зависности, то наговештава да овај модел добро описује кинетику испитиваног процеса.

### 2.3.3. Тестирање кинетичког триплета

Када се одреде Аренијусови параметри и кинетички модел, потребно је проверити њихову валидност. Једна од метода за проверу добијеног кинетичког триплета је метода *Мастер плот*, која обухвата упоређивање криве израчунате помоћу одређеног кинетичког триплета и теоријске криве [165]. Код ове методе, користи се следећа једнакост:

$$\frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{\alpha=0,5}} \frac{\exp(E_a/RT)}{\exp(E_a/RT_{0,5})} = \frac{f(\alpha)}{f(0,5)} \quad (2.12)$$

где су  $f(0,5)$  и  $T_{0,5}$  вредности конверзионе функције и температуре на  $\alpha=0,5$ . Лева страна једначине се примењује на експерименталне податке и представља *експерименталну мастер криву*, док десна страна једначине одговара *теоријској*

кривој за одређени кинетички модел. Ако тај кинетички модел одговара испитиваном процесу, ове криве се поклапају.

По *Перез-Македином критеријуму* [166], ако је кинетички триплет исправан, кинетички параметри су независни од брзине загревања. У том случају, примена диференцијалних или интегралних облика кинетичких једначина које служе за фитовање модела, на податке, који одговарају различитим брзинама загревања, даје тачке које показују линеарну зависност са високим корелационим коефицијентом. У те сврхе, често се примењује следећа једначина:

$$\ln\left(\frac{\beta(d\alpha/dT)}{f(\alpha)}\right) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.13)$$

За додатну проверу кинетичког триплета могу се симулирати DSC криве и упоредити са експерименталним подацима. То се може извести убацивањем кинетичког триплета за сваки ступањ кристализације у једначину 2.3, нормирањем и множењем добијених кривих амплитудама, а затим њиховим сабирањем. Ако је добијени кинетички триплет исправан, ове две криве показују добро слагање.



### 3. ЦИЉ РАДА

Преглед литературе указује на то да се аморфне легуре на бази гвожђа и наноструктурни материјали, добијени из аморфних, испитују већ дуги низ година због својих изванредних функционалних својстава [3, 5, 6, 16, 45, 47, 63, 97, 143-145]. Осим тога, кристализација металних стакала представља спори процес који омогућава детаљна експериментална истраживања процеса кристализације, за разлику од конвенционалних метала или легура код којих се очвршћавање дешава готово тренутно [167]. Упркос томе што се ови материјали већ дуго испитују, многе појаве везане за аморфне легуре и даље немају адекватна објашњења. Истраживања приказана у литератури углавном су усредсређена на утицај додатка одређених хемијских елемената на формирање стакласте структуре, стабилност металних стакала, као и на микроструктурне промене које настају при загревању [45-48, 106, 107]. Утицај термички индукованих структурних трансформација на функционална својства аморфних Fe-легура испитиван је анализом узорака легура који су загревани на различитим температурама, и после сваког загревања брзо хлађени [168-170]. Овакав начин термичке обраде, који укључује и хлађење, може довести до појаве додатног стреса у структури и одступања функционалних својстава од реалног понашања које би ови материјали показивали током практичне примене. Кинетика кристализације аморфних легура је такође била предмет истраживања многих аутора [40, 130, 131, 139, 142, 143]. Међутим, ретки су били покушаји да се корелишу промене микроструктуре и морфологије при загревању и кинетика кристализације, код аморфних легура различитог хемијског састава, док су механизам и кинетика кристализације појединачних фаза које настају кристализацијом у великој мери неразјашњени. Циљ ове докторске дисертације је да уз свестранији приступ расветли и повеже механизам и кинетику кристализације појединачних фаза, код легура гвожђа различитог хемијског састава, са променама микроструктуре и морфологије, које настају у процесу термички индуковане кристализације.

У том циљу, у овој дисертацији се испитује пет аморфних легура на бази гвожђа, облика танких трака, различитог хемијског састава. Истраживања су подељена у два дела. Први део истраживања односи се на структуру и њене термички индуковане трансформације, при чему се за сваку од легура прати утицај термичког третирања на микроструктуру, фазни састав и морфологију. Термичко третирање обухвата узастопно загревање узорака на различитим температурама, током одређеног времена. У другом делу, прати се кинетика термички индуковане кристализације анализом термограма добијених диференцијалном скенирајућом калориметријом, при различитим брзинама загревања. При томе, примењује се одговарајући математички поступак како би се сложени пикови разложили на појединачне ступњеве, који одговарају кристализацији различитих фаза. Затим се испитују кинетички параметри и механизам формирања појединачних кристалних фаза, а такође ће бити размотрен и утицај хемијског састава полазне легуре на механизам и кинетику кристализације.

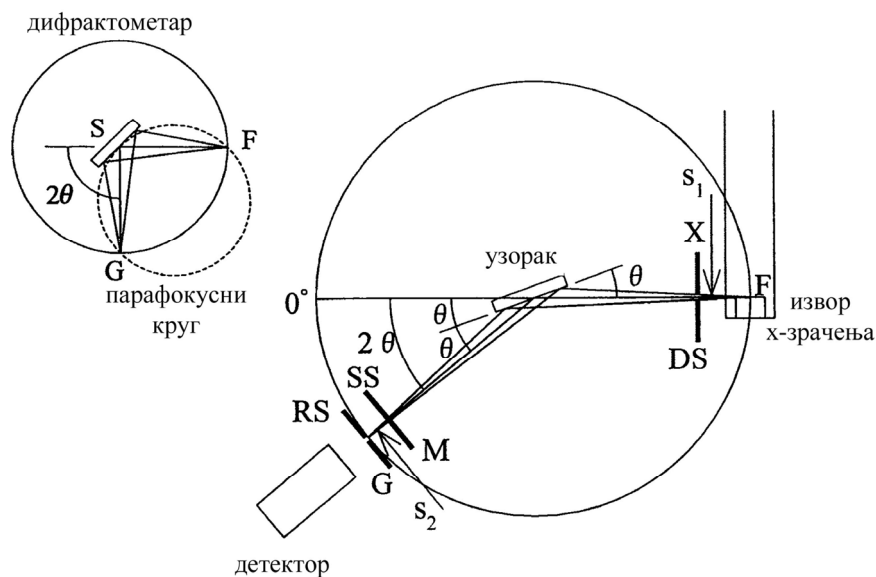
## 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

### 4.1. Методе карактеризације

У овој дисертацији, карактеризација припремљених легура и термички третираних узорака врши се применом метода рендгеноструктурне анализе, Мезбауерове спектроскопије, електронске микроскопије (скенирајуће и трансмисионе), микроскопије на бази атомских сила, термомагнетним мерењима и диференцијалном скенирајућом калориметријом. Због тога ће у делу који следи бити представљене њихове основе.

#### 4.1.1. Рендгеноструктурна анализа

Метода дифракције рендгенског зрачења (XRD) се широко примењује за карактеризацију кристалних материјала и праћење процеса кристализације. То обухвата одређивање координата атома у јединичној ћелији, међуатомских растојања, углова, величине кристалита, микронапрезања, присутности дефеката итд., а уколико се ради о вишефазном систему, ту спада и одређивање фазног састава и заступљености појединих фаза [171, 172].



Слика 4.1. Парафокусна геометрија дифрактометра рендгенског зрачења.

Рендгенско зрачење (X-зрачење) је електромагнетно зрачење чија је таласна дужина у опсегу од 0,01 до 10 nm. Дифракцију X-зрачења на кристалима први је показао Лауе, док је Браг појаву расејавања рендгенског зрачења на кристалној решеци протумачио као рефлексију са равни кристала, које на зрачење делују попут огледала [173]. Брагов услов за конструктивну интерференцију дат је једначином:  $2d\sin\theta=n\lambda$ , где је  $d$  растојање између паралелних равни,  $\theta$  је угао између упадног снопа и равни кристала, а  $n$  је цео број.

Већина комерцијалних дифрактометара користи парафокусну *Браг-Брентано геометрију*, чије су основе приказане на слици 4.1.

Дифрактограм се састоји од низа пикова различитог положаја и интензитета, при чему се положај дефинише углом  $2\theta$  и зависи од таласне дужине употребљеног рендгенског зрачења. Вредности за међураванска растојања,  $d$ , које се могу израчунати помоћу Брагове једначине, остају једнаке без обзира на таласну дужину јер зависе искључиво од структуре испитиваног кристалног материјала. Интензитети пикова зависе од бројних фактора. Да би се елиминисао утицај услова мерења, интензитети се прерачунавају у релативне вредности. Релативни интензитети и  $d$ -вредности су јединствени за сваку кристалну фазу, па се могу користити за идентификацију фаза. Удели појединих фаза у вишефазном узорку могу да се одреде методама рендгенске квантитативне анализе. Услед присуства дефеката, долази до ширења дифракционих линија, а применом одговарајућих метода, може се утврдити природа и број присутних дефеката.

#### **4.1.2. Мезбауерова спектроскопија**

Мезбауерова спектроскопија даје информације о структурним, магнетним и електронским својствима материјала [174]. Код ове методе, карактеризација се изводи резонантном апсорпцијом  $\gamma$ -фотона, који се емитује из побуђеног језгра исте врсте. За резонантну апсорпцију  $\gamma$ -фотона препреку представља узмак језгра који наступа приликом  $\gamma$ -распада као последица закона одржања импулса, при чему се део енергије троши. Приликом апсорпције фотона такође долази до узмака. Због тога су центри емисионе и апсорпционе линије раздвојени двоструком енергијом узмака. Решење овог проблема дао је Мезбауер, открићем

ефекта који носи његово име. То решење подразумева да се, уместо слободних језгара, као емитери и апсорбери узимају језгра чврсто везана у кристалну решетку [173]. Чак и тада, највећи број језгара узмиче. Међутим, под погодним условима, импулс узмака може да се пренесе на кристал као целину, тј. на макроскопску групу атома, уместо на појединачно језгро, па тако маса постаје огромна, а преношење енергије узмаком незнатно.

Појаву резонантне апсорпције такође ометају и помераји нивоа језгара који потичу од различитих кристалних окружења емитера и апсорбера. Да би се постигла резонантна апсорпција, извор зрачења се покреће различитим брзинама, при чему се, захваљујући Доплеровом ефекту, енергија гама зрачења које делује на апсорбер фино подешава. Спектар се добија тако што се интензитет зрачења пропуштеног кроз узорак приказује у функцији брзине извора.

Мезбауеровом спектроскопијом се далеко највише испитују системи који садрже гвожђе. Као извор зрачења користи се  $^{57}\text{Co}$  који захватом електрона прелази у  $^{57}\text{Fe}$ . Настала језгра  $^{57}\text{Fe}$  су у побуђеном стању, па емисијом  $\gamma$ -фотона енергије 14,41 keV прелазе у основно стање. Поред језгра  $^{57}\text{Fe}$ , за примену ове методе интересантна су и  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  итд.

#### **4.1.3. Електронска микроскопија**

Електронска микроскопија даје увећане слике објекта помоћу електрона високих енергија. Захваљујући мањој таласној дужини електрона у односу на таласну дужину светлости, могуће је постићи за неколико редова величине боља увећања него код оптичке микроскопије. Као извор електрона најчешће се користи волфрамска нит, док се фокусирање електронског снопа на објекат врши системом електромагнетних сочива. Ова метода се примењује за испитивања топографије површина чврстих неиспарљивих материјала, испитивања резултата механичке или неке друге методе обраде површина, распореда кристала и интеркристалних пукотина метала, легура и композитних материјала, дефеката кристалне структуре, дисперзности прашкастих материјала, за испитивања биолошких узорака, итд. [175]. Уз адекватне додатке за спектроскопију расутог

рендгенског зрачења или секундарних електрона, електронски микроскоп може да се користи и за истовремену хемијску анализу делова површине објекта.

Код *трансмисионе електронске микроскопије* (ТЕМ) електронски сноп се пропушта кроз узорак, при чему се могу добити електронски дифрактограми и слика узорка која одражава његову унутрашњу структуру. Да би електронски сноп могао бити пропуштен кроз узорак, потребно је да дебљина узорка не прелази 100-500 nm.

*Скенирајућом електронском микроскопијом* (SEM) добија се слика површине узорка. Код ове методе, слика се најчешће формира помоћу секундарних електрона, који долазе из дубине од највише 5 nm, при чему дају праву слику површине узорка. Слика формирана помоћу повратно расејаних електрона репрезентује донекле и дубину узорка, пошто они могу да потичу из дубина 1-2  $\mu\text{m}$ . Пошто је интензитет сигнала повратно расејаних електрона повезан са атомским бројем елемента са којим упадни сноп интерагује, на овај начин се могу добити информације о расподели различитих елемената на површини узорка.

#### **4.1.4. Микроскопија атомским силама**

Микроскоп, чије се функционисање базира на атомским силама (Atomic Force Microscope - AFM), припада породици микроскопа са скенирајућом сондом (Scanning Probe Microscope - SPM) [176]. Код ових микроскопа, мере се међумолекулске силе између атома мерне сонде и атома испитиваног узорка, при малој удаљености врха сензора од површине узорка (0,1 до 10 nm). Сензор се састоји од полуге са врхом ( $\text{SiN}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , C-наноцеви) и опруге. Отклон опруге се мери оптичком детекцијом, помоћу ласера и фотодиоде. На основу измерене вредности интензитета силе, може да се реконструише растојање од узорка, што је основа за формирање слике са приказом морфологије узорка. Овом методом могу да се мере интер- и интрамолекулске силе, капиларне силе, а могу се добити и информације о тврдоћи површине и еластичности узорка. AFM оставља могућност мерења у условима стандардне атмосфере, као и у условима вакуума, атмосфере различитих гасова и течности, па нема потребе ни за каквом захтевном припремом узорка.

#### 4.1.5. Мерење магнетног момента

Методe мерења магнетног момента се могу разврстати у три главне класе: мерење силе која делује на материјал у нехомогеном магнетном пољу, мерење магнетне индукције у околини узорка и индиректно мерење феномена везаних за магнетна својства.

Све методе базиране на мерењу магнетне индукције подразумевају посматрање напона који се индукује у детекционој завојници променом флукса, када се промени примењено магнетно поље, положај завојнице или положај узорка [177]. Магнетометар са механичким вибрирањем узорка (енгл. *vibrating sample magnetometer*) је један од инструмената који функционишу по овом принципу. Када се мерења врше овим уређајем, елиминишу се или минимизирају многи од уобичајних извора грешака, који се срећу код других метода. Ова метода није скупа, једноставна је и прилагодљива, при чему омогућава прецизна мерења у хомогеном магнетном пољу у функцији температуре, магнетног поља или кристалографске оријентације.

#### 4.1.6. Диференцијална скенирајућа калориметрија

Методe термичке анализе подразумевају мерење термички индукованих промена хемијских и физичких својстава материјала, које се приказују у функцији температуре или времена. Диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC) је метода термичке анализе код које се мери разлика топлотних флуксева ка узорку и ка термички инертном еталону, потребна да би се одржала константна разлика температура између узорка и еталона, током њиховог истовременог загревања [175, 178]. Када се ради о температурама на којима почињу и завршавају се процеси праћени променом енталпије, метода DSC је еквивалентна диференцијалној термичкој анализи. Међутим, метода DSC је много погоднија и тачнија за квантитативна одређивања измена енталпије. Овом методом могу да се прате процеси сублимације, топљења, кристализације, разлагања, десолватације, хемијске реакције, итд.

## 4.2. Припрема узорака и услови мерења

У оквиру ове докторске дисертације испитују се аморфне легуре састава  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ ,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ , и  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Садржај појединачних елемената изражен је у атомским процентима. Испитиване легуре имају облик трака, ширине 2 cm и дебљине 35  $\mu\text{m}$ , а добијене су методом брзог хлађења на ротирајућем диску. Синтеза је извршена у Институту за проблеме науке о материјалима украјинске Академије наука (Кијев).

За испитивање термичке стабилности и кинетике кристализације аморфних легура коришћена је метода DSC. Код легура  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$  и  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  мерења су вршена на уређају DSC-50 (Shimadzu, Japan) у атмосфери азота (проток - 20  $\text{mLmin}^{-1}$ ), док је код легура  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  коришћен TG-DSC 111 (Setaram) и атмосфера хелијума (проток - 30  $\text{mLmin}^{-1}$ ). Мерења су изведена у неизотермским условима, при константним брзинама загревања (2-30  $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ), на узорцима масе 2-3 mg.

Термомагнетне криве су снимане помоћу инструмента EG&G (Vibrating Sample Magnetometer) у условима вакуума и слабог магнетног поља од 4  $\text{kA m}^{-1}$ , уз грејање брзином од 4  $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

Информације о микроструктури полазних и загреваних легура, кристалним фазама које настају приликом загревања, и њиховом квантитету, добијене су рендгеноструктурном анализом и Мезбауеровом спектроскопијом. Микроструктурни параметри формираних кристалних фаза (параметри решетке, величина кристалита, минимална густина дислокација, коефицијенти текстуре) одређени су обрадом рендгенских дифрактограма, који су снимани помоћу уређаја X'Pert Pro MPD diffractometer (PANalytical). Као извор зрачења коришћен је  $\text{Co}$  ( $\text{K}_\alpha$  линија) при чему је радни напон био 40 kV, а јачина струје 30 mA. Приликом анализе рендгенских дифрактограма, примењена је Ритвелдова метода. Мезбауерови спектри су снимани у стандардној трансмисионој геометрији, а као извор зрачења коришћен је  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Калибрација је изведена помоћу фолије  $\alpha\text{-Fe}$ . Код свих испитаних легура, осим код  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ , микроструктурна



анализа је извршена на узорку који је узастопно загреван на различитим температурама, по 30 min, док је код  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$  загревање трајало по 60 min уз брзо хлађење у течном азоту, после сваког загревања. Пре загревања, узорци су затапани у кварцне ампуле под вакуумом, како би се избегао контакт са ваздухом. Мерења су вршена на собној температури.

Морфологија површине термички третираних узорака испитивана је методама скенирајуће електронске микроскопије и микроскопије на бази атомских сила. Термин *морфологија* се овде односи на хомогеност, величину и облике честица, а код методе AFM и на храпавост површине. SEM слике су снимане помоћу уређаја JEOL JSM-6390, док је за AFM коришћен инструмент NanoScope III A (Veeco Digital Instruments, USA). AFM мерења су извршена у контактном моду, помоћу конзоле од силицијум-нитрида (константа силе 0,06 N/m). Такође, за додатне информације о микроструктури загреваних узорака, вршена су мерења трансмисионом електронском микроскопијом, при чему су коришћени уређаји Philips CM 12 (катода од волфрама, 120 kV) и HRTEM JEM 2100F (Шоткијева катода, 200 kV). Поред тога, анализирани су електронски дифрактограми добијени TEM мерењима. У циљу посматрања TEM-ом, узорци легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  и  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$  су тањени методом FIB (јони Ga, инструмент LYRA 3 XMU Tescan), док је фолија легуре  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  припремана електрохемијском обрадом, помоћу инструмента TENUPO. TEM мерења су вршена на узорцима који су претходно испитивани Мезбауеровом спектроскопијом и методом XRD, после загревања на највишим температурама. Хемијски састав је анализиран енергетски дисперзивном спектроскопијом X-зрачења (EDX).

### 4.3. Обрада експерименталних резултата

Квалитативна и квантитативна анализа XRD снимака извршена је помоћу база података PDF-2, ICSD и COD (Crystallography Open Database) и софтвера X'Pert High Score Plus и MAUD [179-182]. Кристалним фазама које су идентификоване анализом рендгенских дифрактограма одговарају следеће картице из поменутих база података: JCPDS-PDF 45-1207 ( $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ ), JCPDS-PDF 72-1301 ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ), JCPDS-

PDF 39-1316 (Fe<sub>3</sub>B), ICDD-PDF 00-053-0459 (Fe<sub>16</sub>Nb<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>), ICDD-PDF 00-071-0642 (Fe<sub>2</sub>Si), JCPDS-PDF 06-0696 ( $\alpha$ -(Fe,Ni)), COD 9011506 ( $\gamma$ -(Fe,Ni)), COD 9011822 ((Fe,Ni)<sub>3</sub>(P,B)).

Из XRD дијаграма полазних легура процењене су величине домена у којима влада уређеност кратког домета,  $d$ , за шта је коришћена Шерерова једначина [183]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

где је  $d$  просечна димензија кристалита, у овом случају величина домена,  $K$  је фактор облика,  $\lambda$  је таласна дужина примењеног рендгенског зрачења,  $\beta$  је ширина дифракционе линије, а  $\theta$  је Брагов угао.

За одређивање просечне величине кристалита формираних кристалних фаза коришћена је Вилијамсон-Холова метода [184]. Код ове методе, величина кристалита,  $d$ , добија се из линеарне зависности која је дата следећим изразом:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{d} + 2\eta \sin \theta \quad (4.2)$$

где је  $\beta$  интегрална ширина дифракционе линије, а  $2\eta$  вредност микронапрезања.

Минимална густина дислокација,  $\rho$ , одређена је из величине кристалита применом једначине:

$$\rho = \frac{3}{d^2} \quad (4.3)$$

која важи за материјале код којих су дислокације хаотично распоређене [171].

Коефицијенти текстуре различитих кристалних равни добијени су применом следеће једначине на појединачне рефлексије рендгенских дифрактограма [185]:

$$T_c = \frac{I}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i} \quad (4.4)$$

где је  $T_c$  коефицијент текстуре,  $I$  је интензитет појединачне рефлексије која одговара одређеној кристалној равни, нормиран у односу на интензитет исте

рефлексије у референтној бази података, а  $n$  је укупан број рефлексија које се разматрају за дату кристалну фазу.

За анализу Мезбауерових спектра коришћен је програмски пакет CONFIT, а за симулацију електронских дифрактограма JEMS софтвер.

Испитивање термичке стабилности аморфних легура извршено је анализирањем DSC термограма. При томе, показатељима термичке стабилности сматрају се температуре почетка кристализације, као и кинетички параметри добијени анализом термограма. За испитивање асиметрије кристалizacionих DSC пикова, коришћен је израз  $As = a/b$ , где  $As$  представља параметар асиметричности, а  $a$  и  $b$  су дужине дужи које висина одсеца на полуширини пика.

Да би се дошло до више информација о механизму и испитала кинетика кристализације појединачних фаза, извршено је разлагање сложених DSC пикова до појединачних ступњева. Приликом разлагања, примењени су програмски пакети OriginPro 8.5 и PeakFit 4.12. При томе, коришћен је низ асиметричних и симетричних апроксимативних функција из ових програма, а као најподеснија за испитиване системе, показала се функција која представља комбинацију Гаусове и Лоренцове функције (енгл. Gaussian-Lorentzian cross product):

$$y = \frac{a_0}{1 + a_3 \left( \frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \exp \left[ (1 - a_3) \frac{1}{2} \left( \frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right]} \quad (4.5)$$

где параметар  $a_0$  представља амплитуду,  $a_1$  средиште,  $a_2$  је параметар ширине, а  $a_3$  параметар облика,  $0 \leq a_3 \leq 1$ . За  $a_3 = 0$  ова функција одговара чистој Гаусовој, а за  $a_3 = 1$  чистој Лоренцовој функцији.

Током разлагања сложених пикова, водило се рачуна о природи процеса и задовољавању математичких критеријума. У првом реду, деконволуција мора бити у складу са природом процеса и бројем ступњева кристализације. Поред тога, да би неко разлагање пикова било прихватљиво, потребно је да се постигну високи корелациони коефицијенти за подударност експерименталне и теоријске криве, као и да се вредности  $E_a$  не мењају са напредовањем процеса. Деконволуција на појединачне ступњеве и кинетичка анализа извршене су под

претпоставком да се механизам процеса кристализације не мења са променом брзине загревања, у одабраном распону брзина загревања.

Приликом рачунања привидних енергија активације изоконверзионим методама, примењен је софтвер ThermV чији је аутор др Владимир Благојевић.

За одређивање вредности термодинамичких параметара активирања, коришћена је Ејрингова једначина која произилази из теорије прелазног стања [186, 187]. По овој теорији, ентропија активирања  $\Delta S^\ddagger$  може да се одреди преко израза:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \frac{Ah}{kT} \quad (4.6)$$

где је  $A$  Аренијусов предекспоненцијални фактор,  $R$  је гасна константа,  $h$  је Планкова константа,  $k$  је Болцманова константа. Пошто се испитивани процеси дешавају у чврстом стању, енталпија активирања може да се апроксимира:  $\Delta H^\ddagger \approx E_a$ , па је Гибсова слободна енергија активирања  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ .

Детаљније информације о напредовању процеса кристализације добијене су из локалних вредности Аврамијевог експонента,  $n$ , које се рачунају помоћу једначине [188]:

$$\frac{d(\ln[-\ln(1-\alpha)])}{d(\ln[(T-T_0)/\beta])} = n \left[ 1 + \frac{E_a}{RT} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (4.7)$$

где је  $\alpha$  степен напредовања процеса,  $\beta$  - брзина загревања,  $E_a$  - привидна енергија активације,  $T$  - температура, а  $T_0$  представља температуру почетка кристализације. Локалне вредности Аврамијевог експонента и начин на који се оне мењају са степеном напредовања процеса могу да укажу на одређени механизам процеса.

На почетку процеса кристализације формирају се нуклеуси који у хипотетичком случају расту у бесконачно великој полазној фази, у одсуству других честица [189]. Да бисмо добили више информација о механизму кристализације и елиминисали ефекте ометања раста, одређене су вредности Аврамијевог коефицијента за тај хипотетички случај. За разматрања у овом случају, честице се описују проширеном запремином,  $V_x$ , која је једнака запремини свих честица у тренутку  $t$  (у хипотетичком случају), и проширеним

запреминским уделом,  $x_e$ , који је једнак количнику проширене запремине и запремине узорка. У неизотермским условима,  $x_e$  се описује помоћу израза [189]:

$$x_e = k^{n_h} (T^2)^{n_h} \exp\left(-\frac{n_h E_a}{RT}\right) \quad (4.8)$$

где је  $n_h$  вредност Аврамијевог експонента у хипотетичком случају. Диференцирањем и преуређивањем логаритамског облика једначине 4.8, уз претпоставку да су  $n_h$ ,  $E_a$ , и  $k$  непроменљиви са  $T$ , добија се израз:

$$\frac{d \ln x_e}{dT} = n_h \left( \frac{E_a}{RT^2} + \frac{2}{T} \right) \quad (4.9)$$

из кога се могу одредити вредности  $n_h$  на различитим  $T$ , уз познавање  $x_e$ . Код неизотермских мерења, положај максимума брзине трансформације,  $\alpha_p$ , на кривој  $d\alpha/dt = f(\alpha)$ , може да укаже на тип ефекта ометања раста који преовлађује [190], што затим може послужити за одређивање вредности  $n_h$ . На овај начин, одређене су локалне вредности Аврамијевог експонента за хипотетички случај, што је детаљније описано у делу дисертације у коме су представљени резултати анализе механизма и кинетике кристализације.

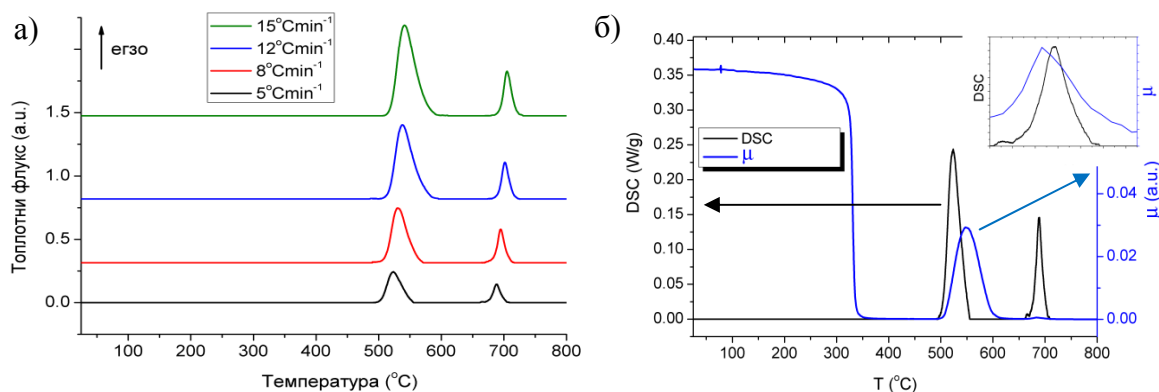
## 5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 5.1. Аморфна легура $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$

#### 5.1.1. Термичка стабилност и микроструктурне трансформације индуковане загревањем

У овом делу, најпре су представљени резултати испитивања термичке стабилности и термички индукованих трансформација добијени динамичким методама мерења, при константним брзинама загревања, после чега следи опис резултата анализе фазног састава, морфологије и микроструктуре узорака загреваних по 30 min на константним температурама.

DSC криве аморфне легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ , снимљене при различитим брзинама загревања (5, 8, 12, 15  $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ), показују да је легура термички стабилна до око 500  $^{\circ}\text{C}$ , када почиње кристализација која обухвата више узастопних процеса, слика 5.1.а. Они се манифестују појавом два одвојена егзотермна пика у областима температура 500-570  $^{\circ}\text{C}$  и 670-710  $^{\circ}\text{C}$ . Вредности енталпија за те процесе, заједно са параметрима асиметричности пикова, дате су у табели 5.1. Са порастом брзине загревања, пикови се померају ка вишим температурама, што указује на то да су уочени процеси термички активирани.



Слика 5.1. а) DSC криве за легуру  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  са коригованом базном линијом, снимљене при различитим брзинама загревања; б) DSC (на 5  $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ) и термомагнетна крива (на 4  $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ) у области температура 25-800  $^{\circ}\text{C}$ ; у горњем десном углу представљене су криве у области 660-720  $^{\circ}\text{C}$  са увећаним приказом термомагнетне криве.

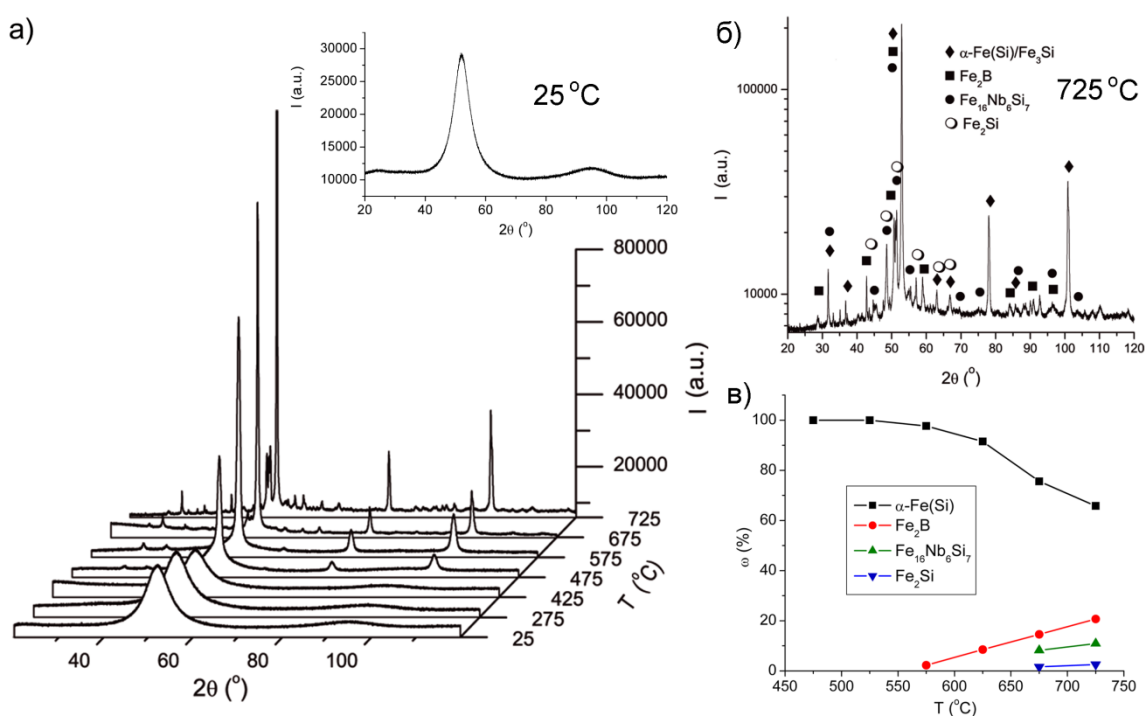
Табела 5.1. Енталпије добијене DSC мерењима и параметри асиметричности DSC пикова на различитим брзинама загревања.

Брзина загревања ( $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ )	Процес 1 (500-570 $^{\circ}\text{C}$ )		Процес 2 (670-710 $^{\circ}\text{C}$ )	
	Енталпија ( $\text{Jg}^{-1}$ )	Асиметричност	Енталпија ( $\text{Jg}^{-1}$ )	Асиметричност
5	-76,2	0,75	-21,6	0,83
8	-85,5	0,71	-31,3	0,84
12	-100,0	0,74	-23,4	0,85
15	-107,2	0,70	-21,6	0,80

Са циљем да се илуструје утицај загревања на функционална својства, снимљена је термомагнетна крива, слика 5.1.б. Киријева температура која одговара аморфној легури уочава се на око 340  $^{\circ}\text{C}$ , после чега легура задржава парамегнетна својства до 500  $^{\circ}\text{C}$ , што одговара температури почетка кристализације. Формирање магнетних кристалних фаза доводи до пораста магнетног момента ( $\mu$ ), који достиже максималну вредност на око 550  $^{\circ}\text{C}$ , а затим почиње да опада због приближавања Киријевој температури насталих кристалних фаза. Даље загревање доводи до пораста магнетног момента у температурској области 670-685  $^{\circ}\text{C}$ , који се уочава тек када се та област вишеструко увећа, слика 5.1.б. Ова област одговара формирању кристалних фаза током другог кристалizacionог процеса и поклапа се добро са другим кристалizacionим пиком на DSC кривој. Достицање Киријеве температуре насталих фаза узрокује пад магнетног момента, који се даље не мења до највише температуре (800  $^{\circ}\text{C}$ ). Много слабији пораст магнетног момента током другог кристалizacionог процеса вероватно је последица веома малих количина насталих кристалних фаза у односу на први кристалizacionи процес, током кога су настали главни кристалizacionи продукти. Из кривих, датих на слици 5.1.б, може се уочити да промене магнетног момента потпуно прате процесе који се манифестују на DSC дијаграму.

На слици 5.2.а приказани су рендгенски дифрактограми за полазну легуру и узорке легуре који су узастопно загревани на различитим температурама, по 30 min. Дифрактограм полазне легуре показује два развучена „хало“ максимума, на дифракционим угловима 52 и 96 $^{\circ}$ , што указује на присуство домена у којима постоји уређеност кратког домета. Применом Шерерове једначине (једначина 4.1), величина домена је процењена на око 1,6 nm. Положаји „хало“ максимума

наговештавају да је атомска конфигурација домена слична конфигурацији  $\alpha$ -Fe фазе гвожђа. Кристализација аморфне легуре се прво опажа после загревања на  $475\text{ }^\circ\text{C}$ , када се појављују оштри максимуми  $\alpha$ -Fe(Si) тј.  $\text{Fe}_3\text{Si}$  фазе. Фаза  $\alpha$ -Fe(Si) представља чврсти раствор Si у Fe са запремински центрираном кубичном решетком (bcc) [41]. На основу параметра решетке и калибрационог дијаграма [191], може да се одреди удео Si у чврстом раствору. Кристална фаза  $\text{Fe}_3\text{Si}$  заправо одговара  $\alpha$ -Fe(Si) фази код које су количине Fe и Si у размери 3:1. После загревања на  $575\text{ }^\circ\text{C}$ , појављује се и фаза  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Са порастом температуре, њена количина расте и достиже 20% масе кристалне фазе на  $725\text{ }^\circ\text{C}$ , што се може видети на фазном дијаграму, слика 5.2.в. Друге кристалне фазе,  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{Si}$ , јављају се после загревања на  $675\text{ }^\circ\text{C}$ , у малим количинама, свега по неколико процената кристалне фазе. Појава ових фаза на високим температурама наговештава да се оне формирају делимичном трансформацијом  $\alpha$ -Fe(Si) фазе, што је последица присуства Nb, који не гради чврсти раствор са Fe, и релативно високог садржаја Si у легури. Упркос томе, фаза  $\alpha$ -Fe(Si) остаје најзаступљенија у целом опсегу температура, слика 5.2.в.



Слика 5.2. а) Рендгенски дифрактограми за узорке легуре  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  загреване на различитим температурама, са издвојеним дифрактограмом полазне легуре ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ); б) Дифрактограм легуре загреване на  $725\text{ }^\circ\text{C}$  са означеним пиковима појединачних фаза; в) Фазни састав (у мас.% кристалне фазе).

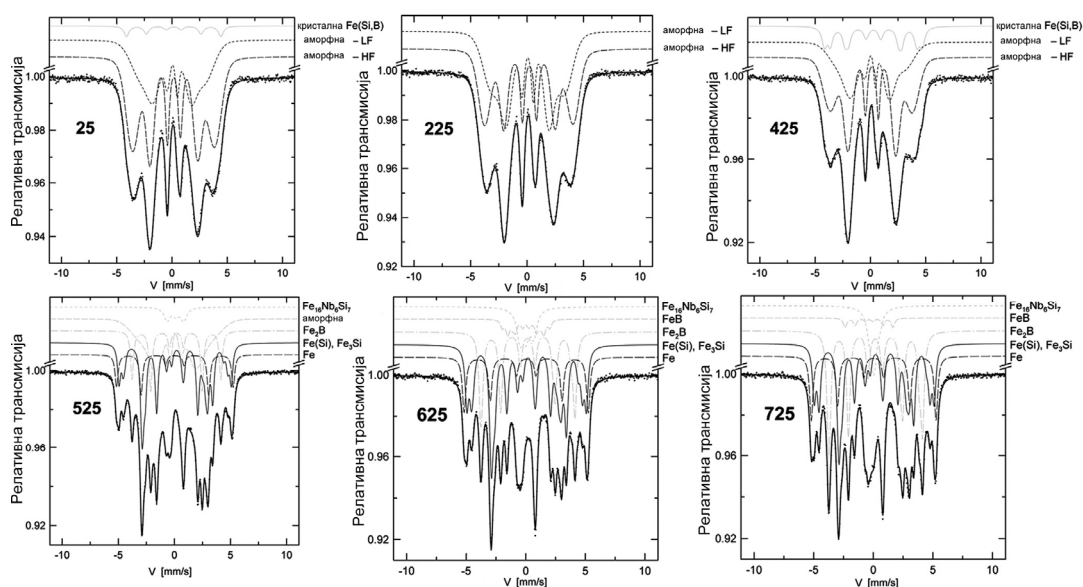


Више информација о кристалним фазама гвожђа које настају загревањем ове аморфне легуре добија се Мезбауеровом спектроскопијом. Ова метода се заснива на другачијем принципу него XRD, о чему је било више речи у општем делу дисертације, па се комбиновањем ових метода добија потпунија слика механизма кристализације. Мезбауерови спектри полазне легуре и загреваних узорака приказани су на слици 5.3. Уопштено говорећи, широке линије одговарају аморфној структури, док су оштре линије карактеристика кристалне структуре, у којој су положаји атома Fe прецизно дефинисани. Анализа Мезбауерових спектра даје компликованији приказ кристализације него подаци добијени рендгенском дифракцијом. Полазна легура, поред аморфне, показује и неколико процената фазе Fe(Si,B), коју чине мали кристални кластери, табела 5.2. Они су сувише мали да би могли бити детектовани методом XRD. Приликом загревања на 275 °C ова компонента нестаје, као последица структурне релаксације легуре. Фаза Fe(Si,B) се поново појављује на 425 °C, али у већим количинама ( $\approx 15\%$  ат. Fe), и на 475 °C заједно са Fe<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>, што одговара чврстом раствору детектованом на рендгенским дифрактограмима. Код ових компоненти, структура садржи доста дефеката у односу на Fe<sub>3</sub>Si, која је издвојена као посебна фаза на температурама 525-725 °C, захваљујући разликама у окружењу атома Fe. Поред ових фаза, Мезбауерова спектроскопија види као посебну фазу и  $\alpha$ -Fe, тј. област чистог Fe са запремински центрираном кубичном решетком, на температурама 525-725 °C, табела 5.2. Пикови ове фазе на XRD дијаграмима поклапају се са пиковима чврстог раствора Si у Fe са истом структуром. Код узорка загреваног на 475 °C, на Мезбауеровом спектру се уочава и метастабилна фаза Fe<sub>3</sub>B, која прелази у стабилну фазу Fe<sub>2</sub>B, као и интермедијерна структура Fe<sub>2</sub>B/Fe<sub>3</sub>B. У веома малим количинама јавља се и фаза FeB, док се присуство фаза Fe<sub>2</sub>B и Fe<sub>16</sub>Nb<sub>6</sub>Si<sub>7</sub> овде уочава раније, тј. од нижих температура него на рендгенским дифрактограмима. Тек при загревању на 575 и 675 °C ове фазе достижу довољну величину кристала да би биле детектоване рендгенском дифракцијом.

Фаза Fe<sub>2</sub>Si која је идентификована на XRD дијаграмима на 675 и 725 °C не уочава се на Мезбауеровим спектрима, вероватно због тога што се јавља у малим количинама, па је њен сигнал преклопљен сигналом других фаза, које се јављају у већим количинама, и не може посебно да се издвоји.

Табела 5.2. Расподела гвожђа по фазама при различитим температурама загревања, одређена Мезбауеровом спектроскопијом.

T (°C)	Аморф. (ar.%)	Fe(Si,B) (ar.%)	Fe <sub>3</sub> B (ar.%)	Fe <sub>2</sub> B/Fe <sub>3</sub> B (ar.%)	Fe <sub>2</sub> B (ar.%)	Fe <sub>3</sub> Si (ar.%)	Fe <sub>16</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> (ar.%)	FeB (ar.%)	α-Fe (ar.%)	Fe <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub> (ar.%)
25	96,5	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-
200	97,9	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-
275	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
390	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
425	85,1	14,9	-	-	-	-	-	-	-	-
475	27,5	17,9	10,1	24,1	-	-	5,2	3,9	-	11,4
525	-	-	-	-	21,7	39,7	3,8	-	8,4	-
575	-	-	-	-	22,6	29,5	7,1	4,4	12,9	-
625	-	-	-	-	24,4	28,9	8,9	1,9	13,2	-
675	-	-	-	-	32,6	26,3	11,5	1,4	13,9	-
725	-	-	-	-	31,8	26,1	8,9	2,2	14,8	-

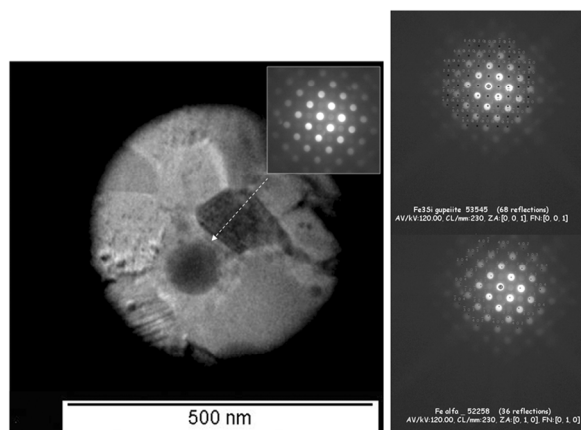


Слика 5.3. Мезбауерови спектри за легуру Fe<sub>73,5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7</sub> загревану на различитим температурама (y °C).

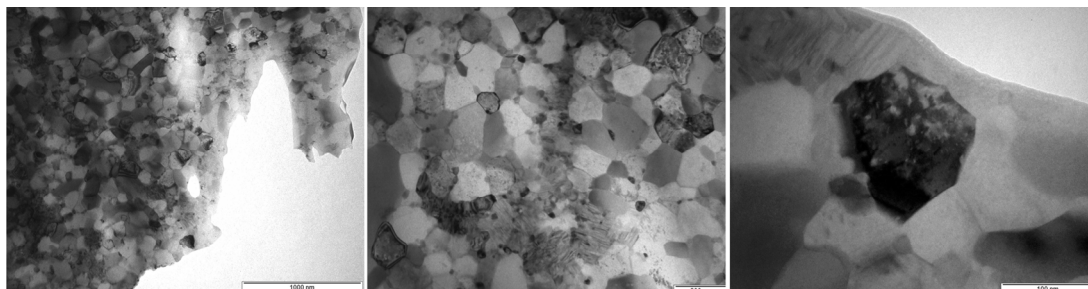
Поред поменутих метода, за анализу кристалних фаза у легури загреваној на највишој температури, 725 °C, примењена је и електронска дифракција, слика 5.4. Овом методом потврђено је присуство фаза α-Fe, α-Fe(Si) (Fe<sub>3</sub>Si), Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>16</sub>Nb<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>, а такође су уочена зрна још једне кристалне фазе која није могла да се идентификује са сигурношћу. Сlike овог узорка добијене методом ТЕМ показују потпуно кристалну, зрнасту структуру, слика 5.5. Појединачна зрна су

неправилног облика и пречника између 10 и 1000 nm. Неправилан облик зрна потиче од срастања суседних зрна исте врсте, као и од ометања раста кристала при сударању са околним зрнима.

Резултати EDX анализе која је извршена на 7 различитих тачака у узорку загреваном на 725 °C, показују да је расподела Si прилично равномерна, 17-21 %, табела 5.3. Детекција бора није била могућа из техничких разлога. За разлику од Si, садржај Nb је неуједначен, при чему већи садржај Nb одговара нижем садржају Fe и обрнуто. То показује да атоми Nb замењују атоме Fe. Садржај Cu је релативно хомоген и не показује било какву повезаност са садржајима других елемената, што се потпуно слаже са резултатима XRD, Мезбауерове спектроскопије и електронске микроскопије, које у загреваним узорцима нису детектовале ниједну кристалну фазу у којој се јавља Cu.



Слика 5.4. Анализа електронском дифракцијом: као пример дата је идентификација фазе  $\alpha$ -Fe(Si), која обухвата поређење структуре зрна са структурама  $\alpha$ -Fe и Fe<sub>3</sub>Si.



Слика 5.5. ТЕМ снимци легуре загреване на 725 °C при различитим увећањима.

Са дифрактограма рендгенског зрачења, снимљених после загревања на различитим температурама, одређен је параметар решетке за фазу  $\alpha$ -Fe(Si), а на

основу тих вредности, одређене су и одговарајуће количине Fe у чврстом раствору, табела 5.4. При томе, коришћен је калибрациони дијаграм преузет из литературе [191]. Са порастом температуре преко 625 °C уочава се смањење удела Si у чврстом раствору  $\alpha$ -Fe(Si), што се поклапа са облашћу формирања фаза Fe<sub>16</sub>Nb<sub>6</sub>Si<sub>7</sub> и Fe<sub>2</sub>Si, које садрже већи проценат Si него  $\alpha$ -Fe(Si). Такође, Мезбаурова спектроскопија је у тој области показала пораст удела чистог гвожђа ( $\alpha$ -Fe), табела 5.2.

Табела 5.3. Резултати EDX анализе узорка загреваног на 725 °C.

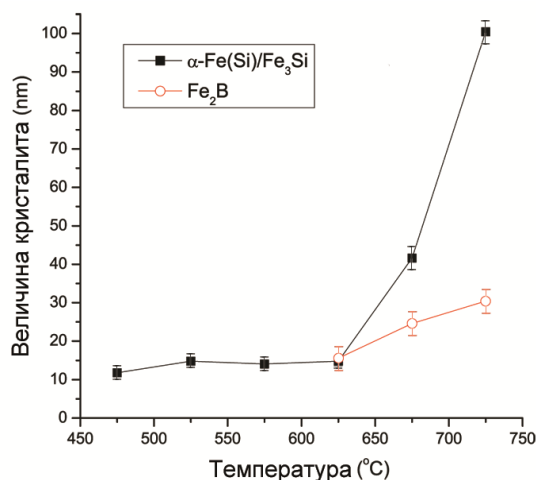
Локација	Si (ат.%)	Fe (ат.%)	Cu (ат.%)	Nb (ат.%)
1	19,7	76,7	1,4	2,2
2	20,8	77,9	0,9	0,4
3	18,3	72,6	1,2	7,9
4	18,2	75,4	1,3	5,2
5	17,0	74,4	1,4	7,2
6	17,5	76,8	1,5	4,1
7	18,5	79,7	1,8	0,0

Табела 5.4. Параметар решетке фазе  $\alpha$ -Fe(Si) и одговарајуће количине Fe, за различите температуре загревања.

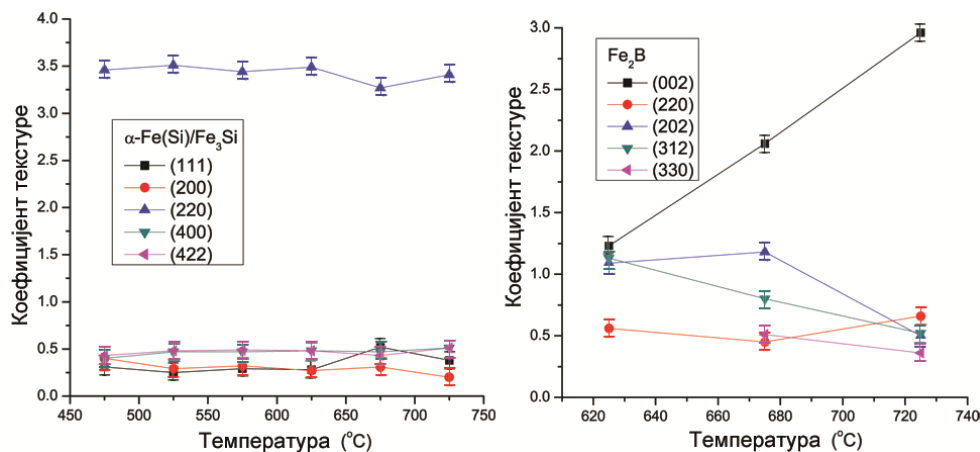
Температура (°C)	a (Å)	Fe (ат.%)
475	5,670 ± 0,001	75,0 ± 0,5
525	5,671 ± 0,001	75,0 ± 0,5
575	5,670 ± 0,001	75,0 ± 0,5
625	5,679 ± 0,001	75,7 ± 0,5
675	5,685 ± 0,001	78,1 ± 0,5
725	5,688 ± 0,001	79,8 ± 0,5

Просечна величина кристалита за фазе  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B одређена је Вилијамсон-Холовом методом (једначина 4.2), на основу XRD дијаграма, слика 5.6. Може се приметити да фаза  $\alpha$ -Fe(Si) задржава величину кристалита од око 15 nm у широкој области температура. Пораст величине кристалита се уочава на температурама вишим од 625 °C, што је последица смањења садржаја Nb у матрици, до кога долази при формирању фазе Fe<sub>16</sub>Nb<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>. Присуство овог елемента у аморфној матрици успорава раст кристала [56, 99], о чему је било више речи у општем делу дисертације. На слици 5.6. се може видети да фаза Fe<sub>2</sub>B

показује континуирани раст кристалита у целом температурском опсегу у коме је детектована.



Слика 5.6. Просечна величина кристалита фаза  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$  после загревања на различитим температурама.



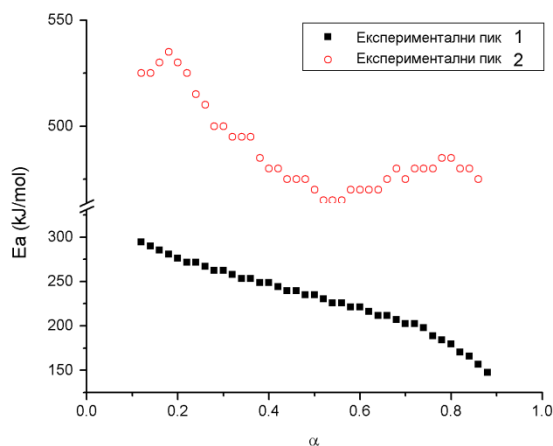
Слика 5.7. Коefицијенти текстуре фаза  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$  на различитим температурама.

Са дифрактограма рендгенског зрачења такође су одређени коefицијенти текстуре, као мера преферентне оријентације формираних кристалних фаза, за шта је коришћена једначина 4.4. Слика 5.7. приказује промене коefицијената текстуре са температуром за фазе  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ , док за фазе  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{Si}$  које се појављују само на високим температурама, коefицијенти текстуре нису одређени због слабог интензитета пикова и преклапања са пиковима других фаза. За чврсти раствор Si у Fe,  $\alpha\text{-Fe(Si)}$ , јасно се уочава доминација равни (2 2 0) у целом опсегу температура. Ова раван носи ознаку (2 2 0) за  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , а (1 1 0) за  $\alpha\text{-Fe}$ , пошто основна решетка фазе  $\text{Fe}_3\text{Si}$  представља двоструку основну решетку фазе  $\alpha\text{-Fe}$ .

Fe. Сматра се да је висока релативна заступљеност ове равни одговорна за добра магнетна својства легуре [192]. Код фазе  $\text{Fe}_2\text{B}$ , у почетку нема преферентне оријентације, док са порастом температуре, раван (0 0 2) постаје доминантна у односу на друге равни. Постојање преферентне оријентације указује на анизотропију облика кристала, која подразумева одступање од сферног облика.

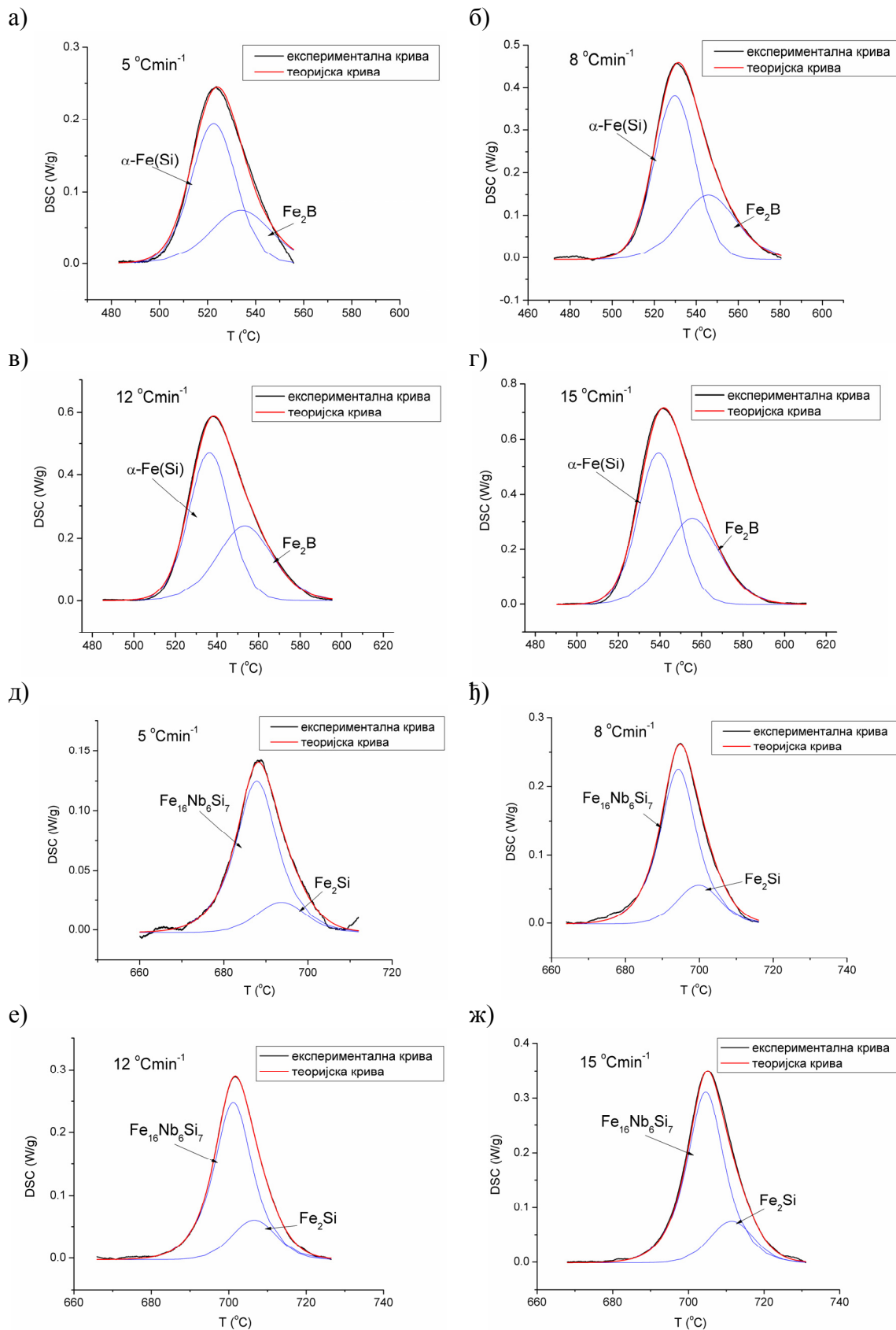
### 5.1.2. Механизам и кинетика кристализације

DSC снимци приказани на слици 5.1. садрже два одвојена егзотермна пика у областима температура 500-570 °C и 670-710 °C, који одговарају кристализацији. Асиметрични облици ових пикова (табела 5.1.) указују на сложеност детектованих процеса, па је у циљу провере сложености процеса примењена Вијазовкинова изоконверзиона метода [156, 157]. Привидне енергије активације, добијене за оба кристалizaciona пика, мењају се значајно са напредовањем процеса, од  $(300 \pm 1)$  до  $(150 \pm 1) \text{ kJmol}^{-1}$  за први процес и од  $(530 \pm 1)$  до  $(470 \pm 1) \text{ kJmol}^{-1}$  за други процес, слика 5.8. То потврђује да посматрани пикови одговарају сложеним процесима, који обухватају више преклопљених ступњева.



Слика 5.8. Привидне енергије активације за експерименталне пикове, добијене применом Вијазовкинове изоконверзионе методе.

У циљу детаљнијег испитивања механизма и кинетике кристализације, сложени пикови са DSC дијаграма су разложени на појединачне ступњеве. При томе, узети су у обзир различити критеријуми, о чему је било више речи у експерименталном делу дисертације, одељак 4.3. Оба DSC пика разложена су на по два пика који одговарају појединачним ступњевима кристализације, слика 5.9.



Слика 5.9. Разлагање сложених DSC пикова на појединачне ступеве, на различитим брзинама загревања: а), б), в), г) експериментални пик 1; д), ђ), е), ж) експериментални пик 2.

Узимајући у обзир резултате анализе кристалних фаза насталих у загреваним узорцима, који су описани у претходном делу, ступњеви првог пика се могу приписати кристализацији фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B, док ступњеви другог максимума одговарају формирању кристалних фаза Fe<sub>16</sub>Nb<sub>6</sub>Si<sub>7</sub> и Fe<sub>2</sub>Si, редом.

Кинетички параметри су најпре одређени методама које се базирају на померању положаја тј. температуре DSC максимума са променом брзине загревања (методе Кисинџера и Озава [149, 150]), као и методом базираном на компензационом ефекту [158, 159], табела 5.5. Релативно високе вредности  $E_a$ , добијене за све ступњеве кристализације, последица су комплексности ових трансформација, које обухватају кооперативно учешће великог броја атома [40]. Фазе Fe<sub>16</sub>Nb<sub>6</sub>Si<sub>7</sub> и Fe<sub>2</sub>Si показују веће вредности  $E_a$  него друге две кристалне фазе, што је последица самог механизма кристализације, која се код ових фаза одвија из претходно формиране фазе  $\alpha$ -Fe(Si).

Табела 5.5. Привидне енергије активације, добијене различитим неизоконверзионим методама, и термодинамички параметри активирања за појединачне ступњеве кристализације.

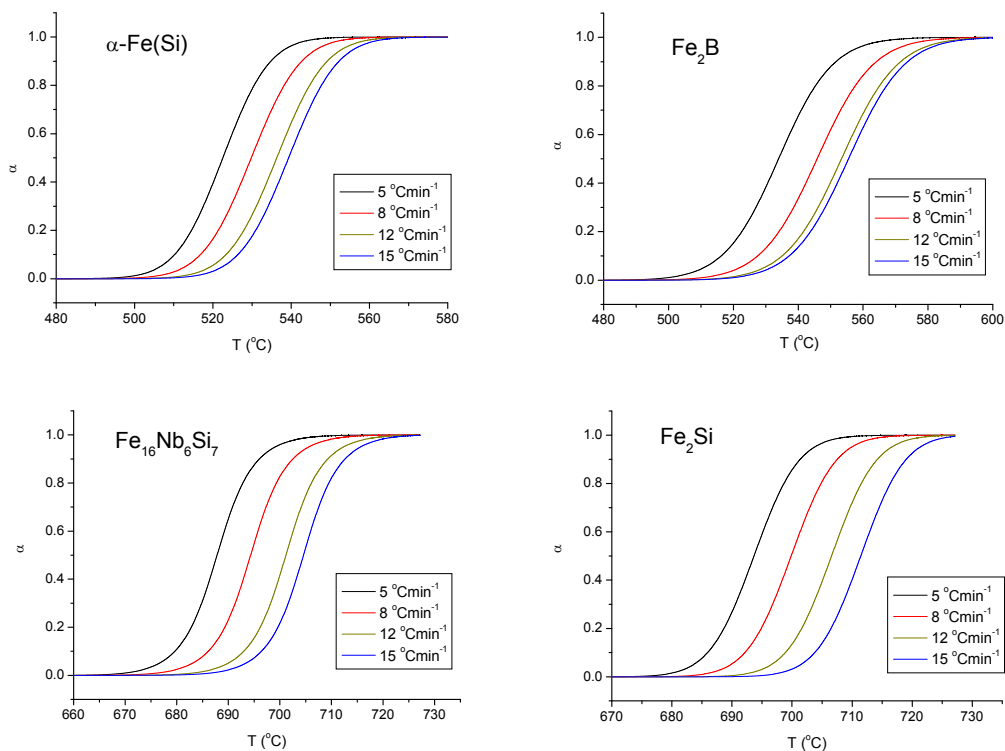
Метода		$\alpha$ -Fe(Si)	Fe <sub>2</sub> B	Fe <sub>16</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>	Fe <sub>2</sub> Si
Кисинџер	$E_a$ (kJ/mol)	335 ± 7	260 ± 20	490 ± 10	470 ± 30
	lnA*	49 ± 1	37 ± 3	60 ± 2	58 ± 5
Озава	$E_a$ (kJ/mol)	331 ± 6	260 ± 20	480 ± 10	470 ± 30
	lnA*	49 ± 1	37 ± 3	59 ± 2	57 ± 2
Независни кин. параметри	$E_a$ (kJ/mol)	330 ± 10	260 ± 20	510 ± 10	490 ± 30
	lnA*	48 ± 1	37 ± 4	62 ± 2	60 ± 4
$\Delta S^\ddagger$ (J/molK)		115 ± 2	113 ± 8	204 ± 6	180 ± 10
$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)		335 ± 7	260 ± 20	490 ± 10	470 ± 30
$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)		242 ± 8	250 ± 20	290 ± 20	300 ± 30

\*Вредности  $A$  су у min<sup>-1</sup>

На основу приказаних вредности кинетичких параметара, применом Ејрингове једначине која произилази из теорије прелазног стања (једначина 4.6), израчунате су вредности термодинамичких параметара активирања, табела 5.5. За све ступњеве кристализације добијене су позитивне вредности ентропија активирања, што показује да приликом формирања активираниог комплекса долази до смањења степена уређености у односу на полазно стање које није потпуно неуређено, већ се карактерише одређеним степеном уређености, односно



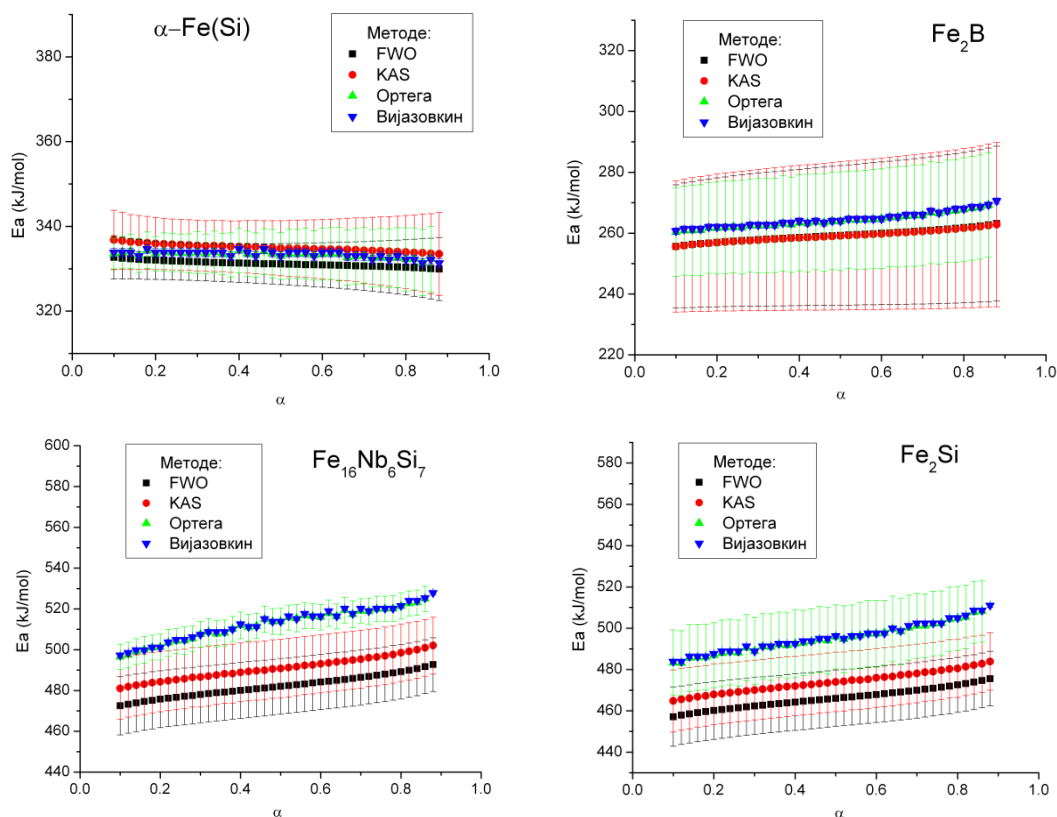
уређеношћу кратког домета. Веће вредности ентропија активирања добијене за фазе  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{Si}$  него за  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$  могу бити проузроковане тиме што при формирању фаза  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{Si}$  активирани комплекси настају из кристалне фазе као почетног стања, а кристална фаза има већи степен уређености него аморфна фаза, која представља почетно стање за формирање активираних комплекса код  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ .



Слика 5.10. Криве зависности степена конверзије од температуре за различите ступњеве кристализације.

Криве зависности степена конверзије од температуре, за све брзине загревања и за све ступњеве кристализације, приказане су на слици 5.10. Добијене криве су сигмоидног облика, што је и очекивано код неизотермских мерења. За различите брзине загревања, криве су истог облика и паралелне, што показује да се са променом брзине загревања не мења механизам процеса. На слици 5.11. приказани су резултати примене различитих изоконверзионих метода [149, 151, 153-157] на појединачне ступњеве кристализације. Промене  $E_a$  са  $\alpha$  су занемарљиве, мање од 3% средње вредности  $E_a$  у области  $\alpha$  од 0,2 до 0,8, што

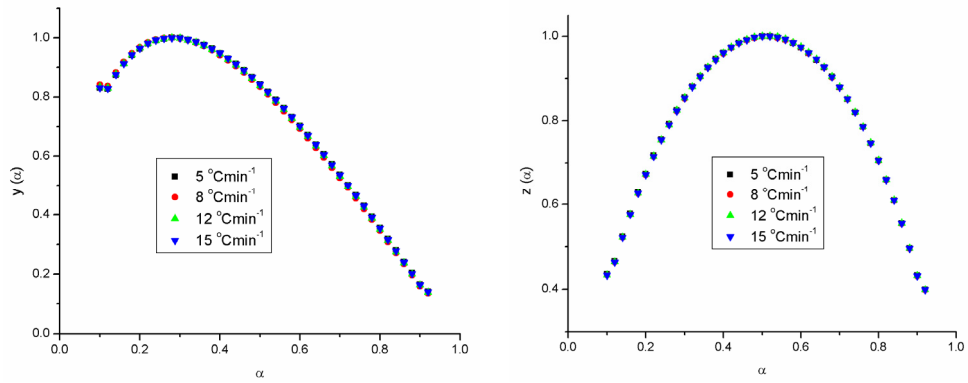
указује на то да пикови добијени деконволуцијом нису сложени тј. одговарају процесима који се одвијају у једном ступњу.



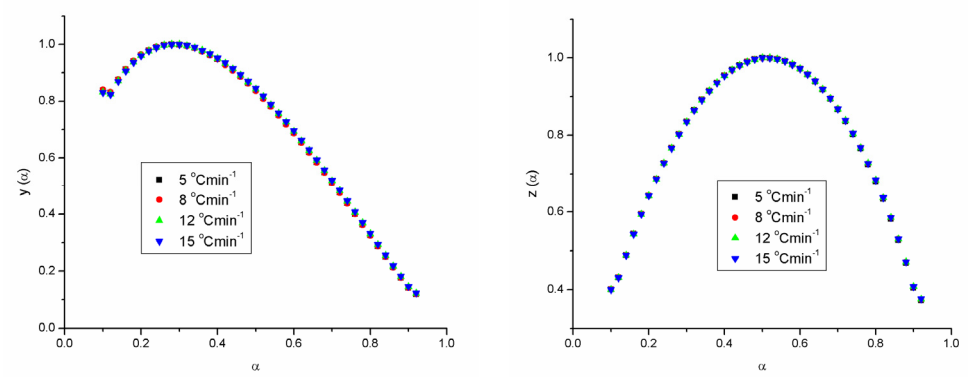
Слика 5.11. Привидне енергије активације, добијене различитим изоконверзионим методама, за појединачне ступњеве кристализације.

За потпунији опис кинетике и више информација о механизму кристализације, потребно је поред Аренијусових параметара одредити и конверзионе функције које одговарају појединачним ступњевима кристализације. Два кинетичка модела који се најчешће примењују за опис кристализације јесу ЈМА (Џонсон-Мел-Аврами) [161] и емпиријски модел Шестака и Бергрена [164]. Применљивост модела ЈМА на процесе кристализације ове легуре испитана је Малековом методом [161, 162]. Према једначинама 2.9, добијају се криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  конкавног облика са јасно дефинисаним максимумима, за све ступњеве кристализације, слика 5.12, што указује на важење кинетичког модела ЈМА. Положај максимума Малекове функције  $z(\alpha)$  на  $\alpha = 0,632$  представља „отисак прста“ ЈМА модела. Резултати приказани на слици 5.12. показују да је добијена Малекова функција  $z(\alpha)$  на свим брзинама загревања померена у област нижих вредности  $\alpha$  ( $\alpha \approx 0,5$ ).

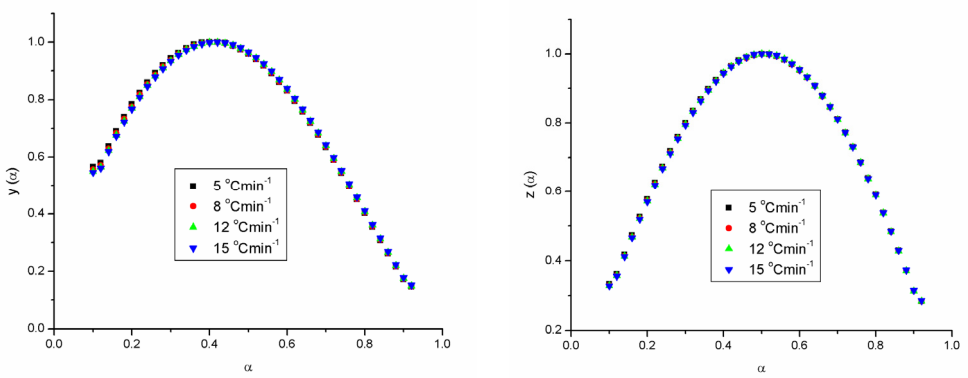
a)



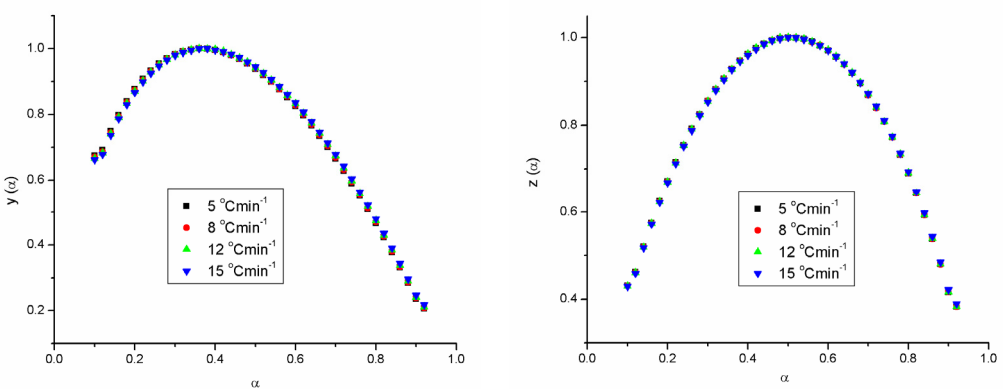
б)



в)



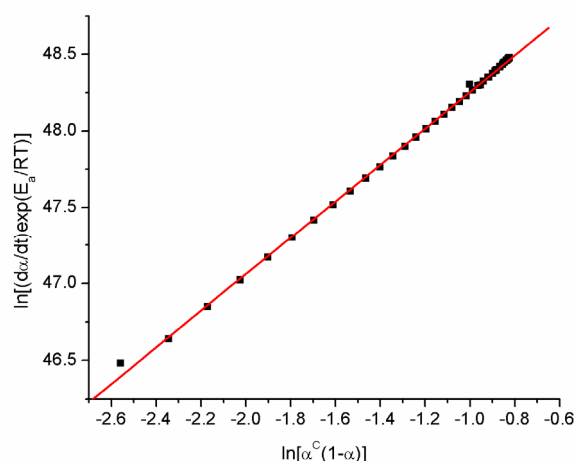
г)



Слика 5.12. Малекове криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  за појединачне ступњеве кристализације:

а)  $\alpha$ -Fe(Si), б)  $\text{Fe}_2\text{B}$ , в)  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$  и г)  $\text{Fe}_2\text{Si}$ .

Важење модела ЈМА захтева да буде испуњено више услова: да се кристализација одвија у изотермским условима, или у неизотермским при чему је нуклеација завршена у раној фази процеса, да је нуклеација хомогена, или хетерогена на честицама друге фазе које су распршене на случајан начин, да је анизотропија кристала који расту ниска и да је брзина раста нове фазе контролисана температуром и независна од времена. Добијени резултат јасно показује да сви ови услови нису задовољени приликом кристализације ове легуре. У таквим случајевима, за опис кинетике се препоручује примена емпиријског модела Шестака и Бергрена [164]. Важење двопараметарског облика модела Шестака и Бергрена ( $f(\alpha) = \alpha^M(1-\alpha)^N$ ) тестирано је цртањем зависности  $\ln[(d\alpha/dt)\exp(E_a/RT)] = f(\ln[\alpha^C(1-\alpha)])$ , слика 5.13. Високи корелациони коефицијенти линеарне зависности, блиски јединици, добијени су за све ступњеве и све брзине загревања, што указује на то да овај модел може да опише кинетику појединачних ступњева кристализације. Конверзионе функције за појединачне ступњеве које одговарају Шестак-Бергреновом моделу дате су у табели 5.6. Облик конверзионих функција такав да је  $M < 1$  и  $N > 1$ , добијен за све ступњеве кристализације, може да се повеже са процесима који су контролисани нуклеацијом, растом нуклеуса и њиховим гранањем и интеракцијом [164].

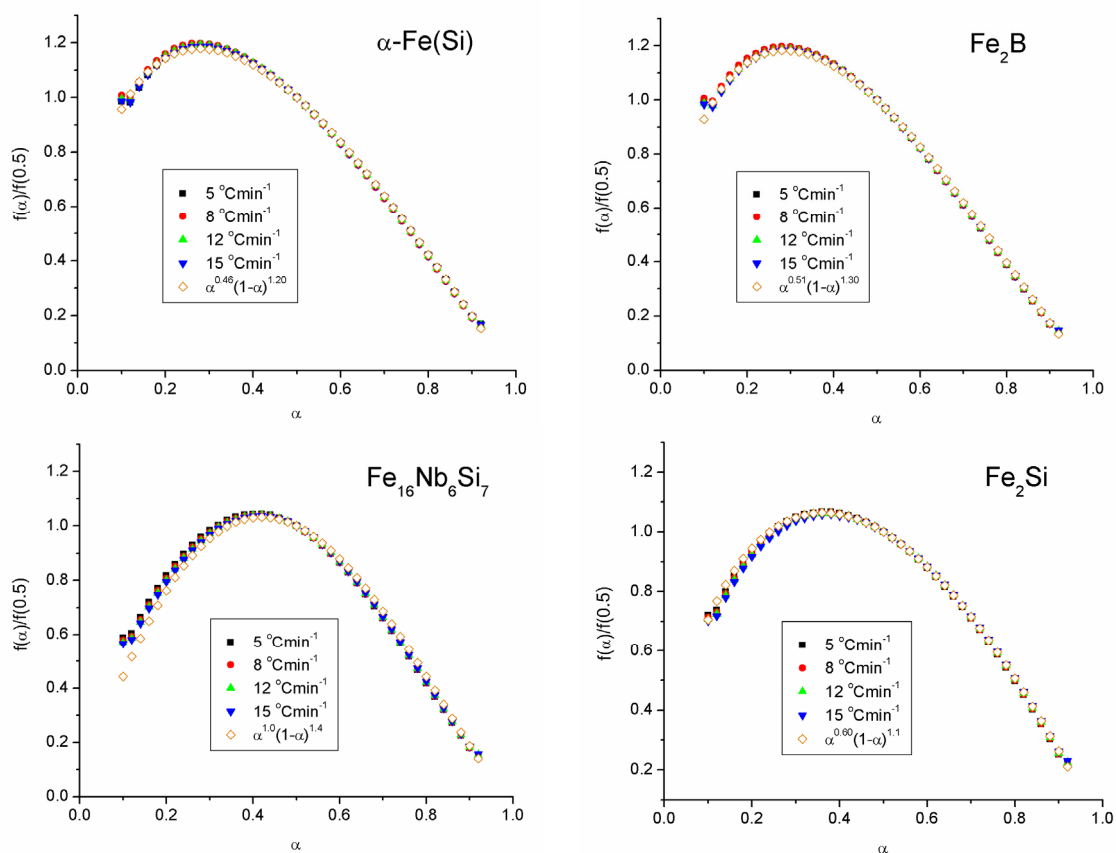


Слика 5.13. Пример линеарне зависности преко које се одређују параметри  $M$  и  $N$  Шестак-Бергреновог модела (први ступањ кристализације,  $8\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ).

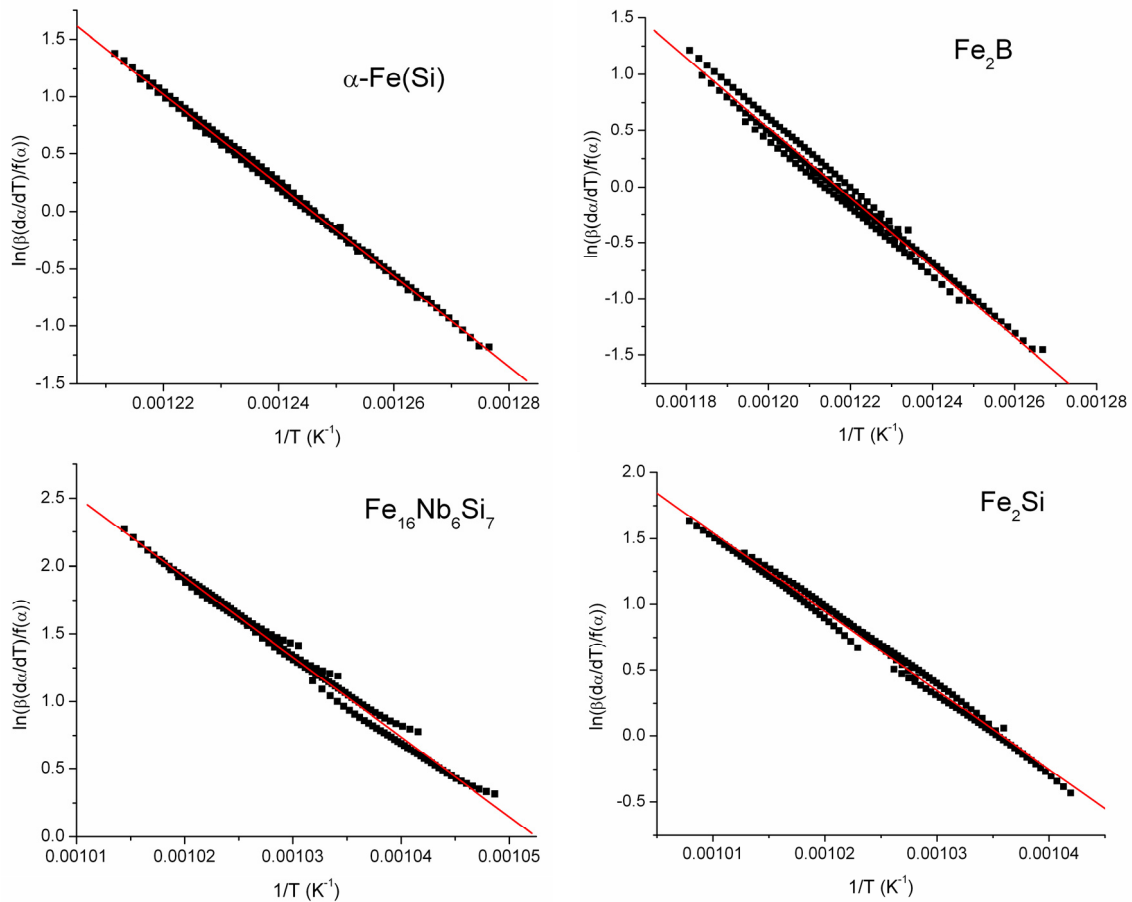
Табела 5.6. Конверзионе функције за појединачне ступњеве кристализације.

$f(\alpha)$	$\alpha\text{-Fe(Si)}$	$\text{Fe}_2\text{B}$	$\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$	$\text{Fe}_2\text{Si}$
$\alpha^M(1-\alpha)^N$	$\alpha^{0,46}(1-\alpha)^{1,0}$	$\alpha^{0,51}(1-\alpha)^{1,3}$	$\alpha^{1,0}(1-\alpha)^{1,4}$	$\alpha^{0,60}(1-\alpha)^{1,1}$

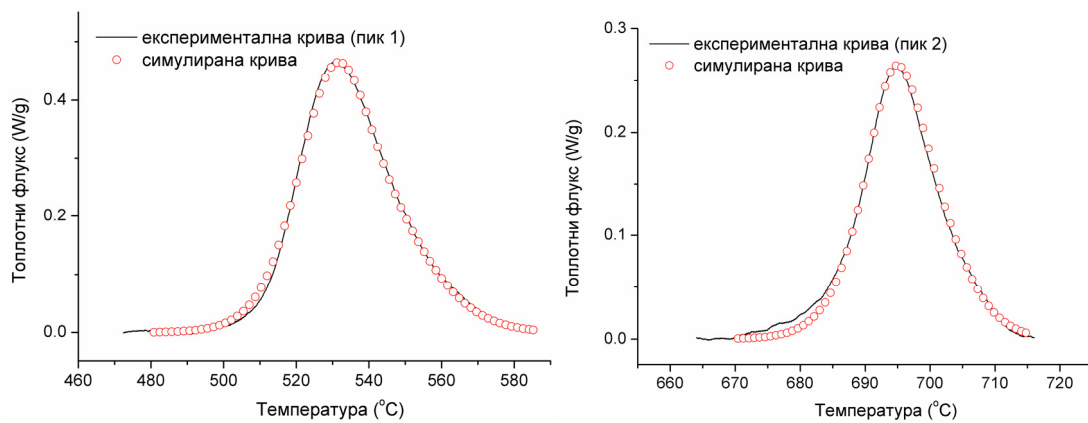
Када се одреде кинетички триплети за појединачне ступњеве кристализације, потребно је да се изврши провера њихове валидности. У том циљу, применили смо три методе. Примена методе „Мастер плот“ [165] према једначини 2.12 показује потпуно слагање експерименталних и теоријских „мастер“ кривих, слика 5.14, док графици  $\ln(\beta(da/dT)/f(\alpha)) = f(1/T)$  (по једначини 2.13) за све брзине загревања одговарају линеарним зависностима, показујући високе корелационе коефицијенте, слика 5.15, што потврђује да су одређени кинетички триплети исправни. Поред тога, експерименталне DSC криве су упоређене са теоријским, које се симулирају помоћу добијених кинетичких триплета. То обухвата убацивање кинетичког триплета у једначину 2.3, за сваки ступањ кристализације, нормирање и множење добијених кривих амплитудама, а затим њихово сабирање. Добијене симулиране криве показују добро слагање са експерименталним DSC пиковима, слика 5.16, што још једном доказује исправност добијених кинетичких триплета.



Слика 5.14. Провера добијених кинетичких триплета применом методе „Мастер плот“, за појединачне ступњеве кристализације.



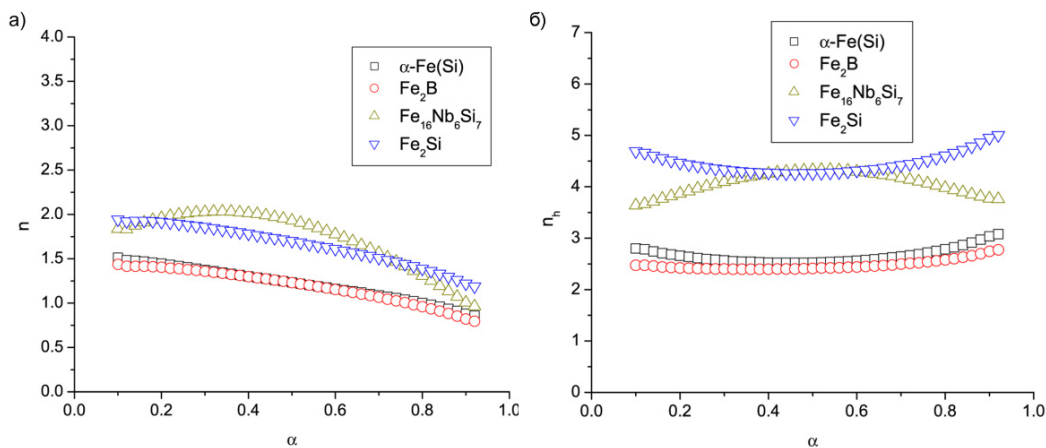
Слика 5.15. Провера добијених кинетичких триплета применом методе Перез-Македе, за појединачне ступњеве кристализације.



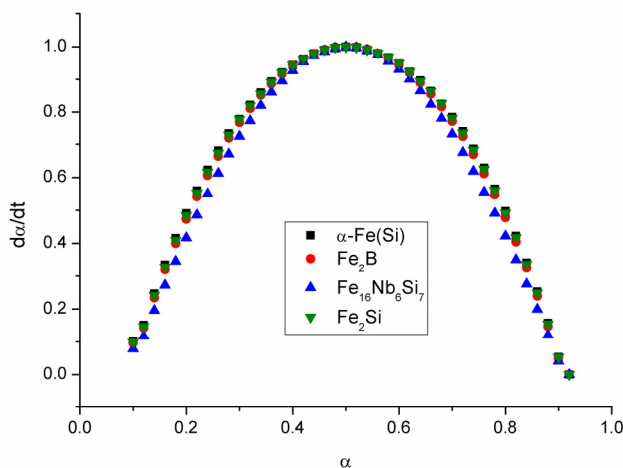
Слика 5.16. Поређење експерименталних и симулираних DSC кривих, на 8 °Cmin<sup>-1</sup>.

С обзиром на то да функционална својства материјала зависе од микроструктуре и могу бити нарушена структурним променама, време живота материјала на радним температурама представља веома битан параметар за њихову практичну примену. Пошто фаза  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  прва настаје кристализацијом,

помоћу кинетичког триплета за ову фазу и једначине 2.5, израчунато је да на собној температури време живота ове легуре, у односу на кристализацију, износи  $2,2 \cdot 10^{30}$  година, што указује на високу стабилност. Са порастом температуре, време живота експоненцијално опада, према једначини  $t_{0,05}/\text{min} = -7,1 \cdot 10^{29} + 1,5 \cdot 10^{57} e^{(-T/6,1)}$ , тако да је на  $500^\circ\text{C}$  ( $\approx$  температура почетка кристализације на DSC дијаграмима) време живота у односу на кристализацију око 3 min.



Слика 5.17. а) Локалне вредности Аврамијевог експонента; б) Локалне вредности Аврамијевог експонента у хипотетичком случају раста нуклеуса из бесконачно велике полазне фазе, при брзини загревања од  $8^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .



Слика 5.18. Зависност брзине трансформације од степена напредовања, за различите ступњеве кристализације, при брзини загревања од  $8^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .

Више информација о механизму кристализације може се добити из локалних вредности Аврамијевог експонента,  $n$ , које се рачунају помоћу једначине 4.7. Вредности локалног Аврамијевог експонента и начин на који се оне мењају са

степеном напредовања процеса могу да укажу на одређени механизам процеса. За све ступњеве кристализације, уочава се опадање  $n$  са напредовањем процеса, слика 5.17.а, што може бити последица ометања раста кристала [193, 194], које наступа због сударања са околним зрнима. На ову појаву су указали и ТЕМ снимци.

Да бисмо добили више информација о механизму кристализације и елиминисали уочене ефекте ометања раста, локалне вредности Аврамијевог коефицијента су одређене за хипотетички случај раста нуклеуса у бесконачно великој полазној фази, у одсуству других честица. Код неизотермских мерења, положај максимума брзине трансформације,  $\alpha_p$ , на кривој  $d\alpha/dt = f(\alpha)$ , може да укаже на тип ефекта ометања раста који преовлађује [190]. Вредност  $\alpha_p = 0,5$ , слика 5.18, која одговара свим ступњевима кристализације наговештава анизотропни раст кристалних фаза. Код овог типа, ефекти блокирања раста наступају раније него код изотропног раста, јаки су и доводе до одступања од класичног ЈМА модела [189]. На анизотропни раст кристала такође указује и постојање преферентне оријентације. За опис анизотропног раста може се користити израз:

$$\frac{d\alpha}{dx_e} = (1-\alpha)^\zeta \quad (5.1)$$

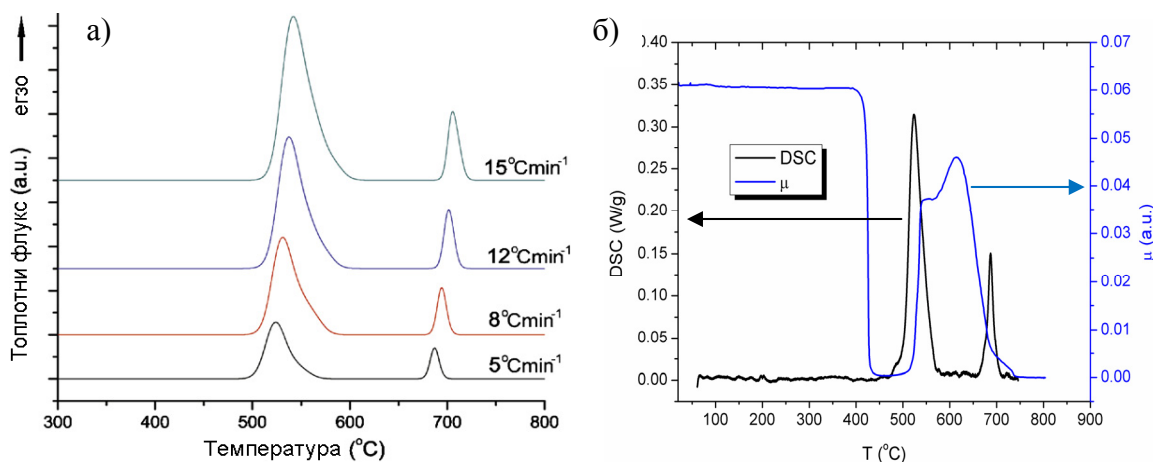
где је  $\zeta$  параметар  $\zeta \geq 1$ , који у неизотермским условима може да се одреди помоћу  $\alpha_p$  и једначине  $\zeta \cdot (1-\alpha_p)^{1-\zeta} = 0$  [190]. За  $\alpha_p = 0,5$ , вредност  $\zeta$  износи 2, што даје релацију  $x_e = \alpha/(1-\alpha)$  и омогућује одређивање  $n_h$  применом једначине 4.9. Просечне вредности  $n_h$  од око 2,5, добијене за кристализацију фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B, наговештавају тродимензиони раст кристала контролисан запреминском дифузијом [189], док вредности око 4,3 добијене за фазе Fe<sub>16</sub>Nb<sub>6</sub>Si<sub>7</sub> и Fe<sub>2</sub>Si указују на тродимензиони раст кристала контролисан процесима у непосредној близини површине, слика 5.17.б.



## 5.2. Аморфна легура Fe<sub>75</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>

### 5.2.1. Термичка стабилност и микроструктурне трансформације индуковане загревањем

Испитивање термичке стабилности аморфне легуре Fe<sub>75</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> методом DSC показује да је ова легура стабилна до око 500 °C, када долази до кристализације, слика 5.19.a. Као и код претходне легуре, и код Fe<sub>75</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> се јављају два егзотермна пика у интервалима температура 500-570 °C и 670-700 °C, који се померају ка вишим температурама са порастом брзине загревања, указујући на термичку активираниост процеса. У табели 5.7. представљене су вредности енталпија за ове процесе, као и параметри асиметричности пикова, на различитим брзинама загревања (5, 8, 12 и 15 °Cmin<sup>-1</sup>).

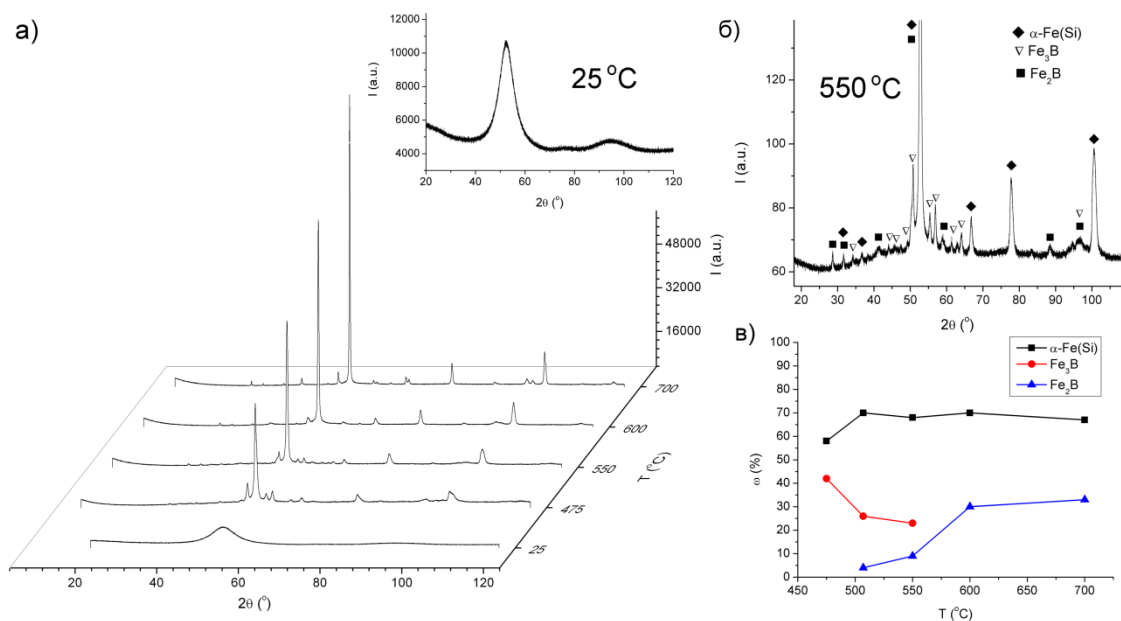


Слика 5.19. а) DSC криве за легуру Fe<sub>75</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> са коригованом базном линијом, снимљене при различитим брзинама загревања; б) DSC (на 5 °Cmin<sup>-1</sup>) и термомагнетна крива (на 4 °Cmin<sup>-1</sup>) у области температура 25-800 °C.

Табела 5.7. Енталпије добијене DSC мерењима и параметри асиметричности DSC пикова на различитим брзинама загревања.

Брзина загревања (°Cmin <sup>-1</sup> )	Процес 1 (500-570°C)		Процес 2 (670-700°C)	
	Енталпија (Jg <sup>-1</sup> )	Асиметричност	Енталпија (Jg <sup>-1</sup> )	Асиметричност
5	-55,0	0,75	-14,1	1,11
8	-76,0	0,73	-21,8	0,98
12	-75,7	0,73	-19,7	0,79
15	-103,5	0,67	-23,1	0,73

Утицај термички индукованих структурних трансформација на магнетни момент легуре ( $\mu$ ) може се пратити помоћу термомагнетне криве, слика 5.19.б. Ту се уочава да легура задржава феромагнетна својства, без промене магнетног момента, све до око 400 °С. Од те температуре почиње нагли пад магнетног момента који постаје једнак нули на 430 °С, што одговара Киријевој температури аморфне легуре. Легура остаје парамагнетна све до почетка кристализације, тј. до око 500 °С. Тада наступа раст магнетног момента услед формирања различитих магнетних кристалних фаза, и траје све до 550 °С. У интервалу 550-570 °С се магнетни момент не мења, да би од 570 °С поново дошло до пораста, што може бити последица бржег раста кристалита у тој области. На температурама преко 620 °С магнетни момент опада, због приближавања Киријевој температури формираних кристалних фаза, и постаје једнак нули на 740 °С.



Слика 5.20. а) Рендгенски дифрактограми за узорке легуре  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$  загреване на различитим температурама, са издвојеним дифрактограмом полазне легуре (25 °С); б) Дифрактограм легуре загреване на 550 °С са означеним пиковима појединачних фаза; в) Фазни састав (у мас. % кристалне фазе).

Рендгенски дифрактограм за полазну легуру, снимљен у циљу испитивања микроструктуре, показује два широка „хало“ максимума на дифракционим уловима 52 и 96°, који одговарају аморфној структури, окарактерисаној уређеношћу кратког домета, слика 5.20. Величина домена уређених на овакав начин процењена је помоћу Шерерове једначине (једначина 4.1) на 1,7 nm.

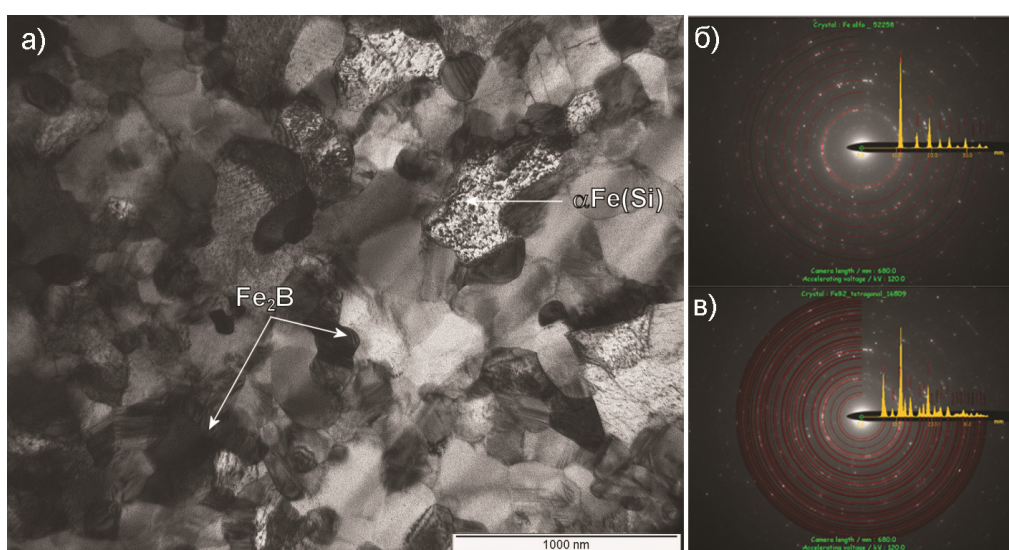
Сукцесивно загревање легуре на различитим температурама, по 30 min, не даје никакве промене у микроструктури легуре све до температуре загревања од 475 °С, на којој се јављају пикови кристалних фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>3</sub>B, слика 5.20. Поред тога, загревање на 507 °С доводи до формирања фазе Fe<sub>2</sub>B (дифрактограм за ову температуру преузет је из литературе [191]). На 475 °С, масени удео фазе Fe<sub>3</sub>B износи око 40% кристалне фазе, али са порастом температуре, количина ове фазе опада, па на температурама вишим од 550 °С њени пикови нестају са дифрактограма. Кристална фаза Fe<sub>3</sub>B је метастабилна и трансформише се у стабилну фазу Fe<sub>2</sub>B, чија количина у поменутом температурском интервалу расте. После завршетка трансформације фазе Fe<sub>3</sub>B у Fe<sub>2</sub>B, маса фазе Fe<sub>2</sub>B чини око 30% кристалне фазе и не показује значајне промене при даљем загревању, слика 5.20в. Фаза  $\alpha$ -Fe(Si) остаје најзаступљенија у целом опсегу температура, са масеним уделом између 60% и 70%.

Табела 5.8. Расподела гвожђа по фазама при различитим температурама загревања, одређена Мезбауеровом спектроскопијом. [110].

T (°C)	Аморфна (ат.%)	$\alpha$ -Fe(Si) (ат.%)	$\alpha$ -Fe (ат.%)	FeB (ат.%)	Fe <sub>3</sub> B (ат.%)	Fe <sub>2</sub> B (ат.%)	Fe пара. (ат.%)
25	100	-	-	-	-	-	-
200	100	-	-	-	-	-	-
400	100	-	-	-	-	-	-
425	92	6	-	2	-	-	-
475	66	8	5	-	21	-	-
550	-	57	7	-	13	22	1
600	-	64	-	-	-	36	-
700	-	64	-	-	-	36	-

Ради детаљније анализе процеса кристализације, разматрани су Мезбауерови спектри за полазну легуру и загреване узорке [110]. Полазна легура показује широке максимуме, који су типични за аморфну структуру. Иако су границе детекције при анализи методама XRD и Мезбауерове спектроскопије упоредиве, оне се могу разликовати код неких фаза, захваљујући другачијим принципима ових метода. Док је за детекцију методом XRD потребно да величина кристала испитане фазе буде довољно велика да да оштре максимуме на дифрактограму, код Мезбауерове спектроскопије је неопходно да удео површине испод спектра испитане фазе, у односу на површину испод збирног Мезбауеровог спектра, буде

најмање неколико процената. За разлику од XRD дијаграма, код Мезбауерове спектроскопије се почетак кристализације уочава мало раније, на 425 °C, када се јавља чврсти раствор  $\alpha$ -Fe(Si) (6 ат.% Fe) и метастабилна структура FeB (2 ат.% Fe), која нестаје при даљем загревању, табела 5.8. Даље загревање доводи до пораста садржаја фазе  $\alpha$ -Fe(Si), али и до појаве области чистог гвожђа,  $\alpha$ -Fe, на температурама 475 и 550 °C, чији се максимуми на дифрактограмима преклапају са максимумима фазе  $\alpha$ -Fe(Si). На истим температурама јавља се и метастабилна фаза Fe<sub>3</sub>B која се трансформише у Fe<sub>2</sub>B са порастом температуре. Ови резултати су у сагласности са резултатима XRD анализе.



Слика 5.21. а) TEM снимак легуре загреване на 700 °C, б) идентификација фазе  $\alpha$ -Fe(Si), в) идентификација фазе Fe<sub>2</sub>B [195].

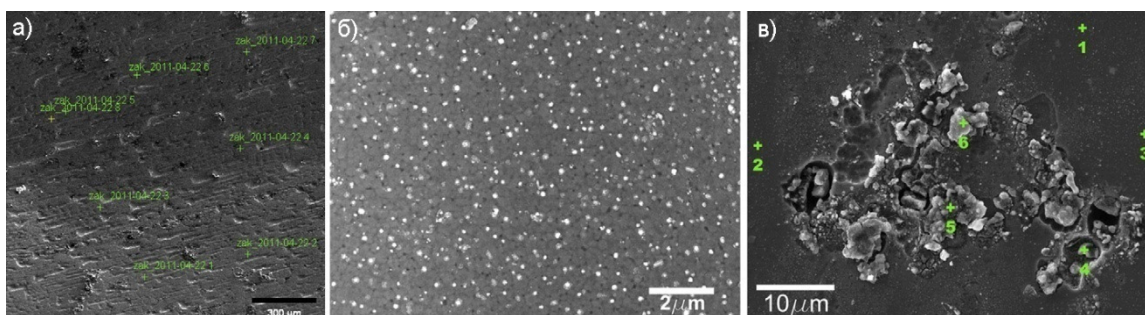
Анализа електронском дифракцијом [195], извршена на узорку који је загреван на 700 °C, показује да се као крајњи продукти кристализације јављају само две кристалне фазе,  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B, слика 5.21.б и в, што додатно потврђује описане резултате XRD анализе и Мезбауерове спектроскопије. Као и код претходне легуре, на TEM снимцима се уочава зрнаста структура са неправилним облицима зрна, величине од неколико десетина до више стотина nm, слика 5.21.а. TEM слике такође наговештавају да се при кристализацији јавља сударање околних зрна и ометање раста, при чему долази и до срастања суседних зрна исте врсте.

Испитивање морфологије површине методом SEM указује на то да је површина полазне легуре хомогена, слика 5.22.а, [112]. Анализа хемијског састава

површине, извршена методом EDX у тачкама које су означене на SEM снимку, показује прилично уједначене расподеле свих елемената, табела 5.9. Уочава се присуство малих количина O, што је последица изложености узорка ваздуху током припреме и руковања узорком. Слика 5.22.б показује површину узорка загреваног на 700 °C, 30 min, која испољава зрнасту структуру. Површина легуре подлеже делимичној оксидацији приликом загревања, али је она ограничена на одређене области, што се уочава на слици 5.22.в. После загревања, површина постаје много нехомогенија у погледу хемијског састава, табела 5.9. Равномерна расподела Ni и Si која постоји на површини полазне легуре, не може се уочити код загреваног узорка. Концентрација Fe на површини загреваног узорка је скоро иста као код полазне легуре, ако се изузму кородирани области, у којима је садржај Fe доста мањи.

Табела 5.9. Резултати EDX анализе површине полазне легуре и легуре загреване на највишој температури (700 °C).

Полазна легура				
	O (%)	Si (%)	Fe (%)	Ni (%)
1	2,5	9,6	86,0	1,9
2	2,3	8,7	87,6	1,4
3	3,9	8,5	85,9	1,7
4	4,3	8,9	85,5	1,3
5	3,2	9,0	86,3	1,5
6	9,3	8,2	81,3	1,2
7	3,6	9,0	85,6	1,8
8	2,7	9,0	86,9	1,5
9	7,2	11,7	79,7	1,3
Загревана легура				
	O (%)	Si (%)	Fe (%)	Ni (%)
1	13,5	16,7	69,2	0,6
2	16,4	13,8	67,9	1,8
3	15,2	14,3	69,4	1,0
4	65,0	6,4	28,0	0,5
5	42,6	17,0	39,9	0,5
6	72,0	14,3	13,7	0,0
7	7,7	9,8	81,0	1,5
8	6,1	10,1	83,1	0,6



Слика 5.22. SEM снимци а) полазне легуре, б) после загревања на највишој температури (700 °C), в) области у којима се јављају продукти корозије [112].

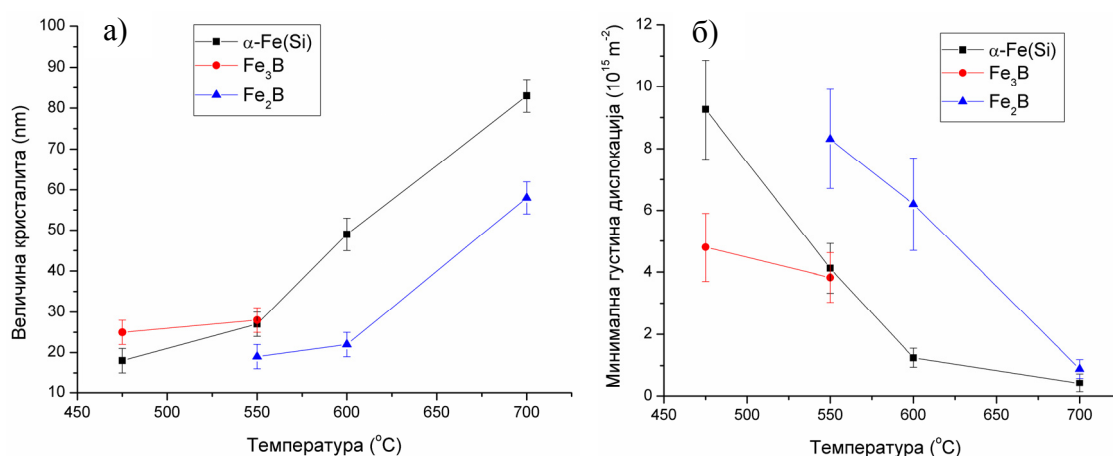
Вредности параметра решетке за фазу  $\alpha$ -Fe(Si) на различитим температурама, одређене из XRD дијаграма, и одговарајуће количине Fe у структури, приказане су у табели 5.10. При одређивању количине Fe у структури коришћен је калибрациони дијаграм из литературе [191]. Уочава се да при порасту температуре загревања нема значајних промена параметра решетке, при чему је удео Si у структури 20% на свим температурама.

Табела 5.10. Параметар решетке фазе  $\alpha$ -Fe(Si) и одговарајуће количине Fe, за различите температуре загревања.

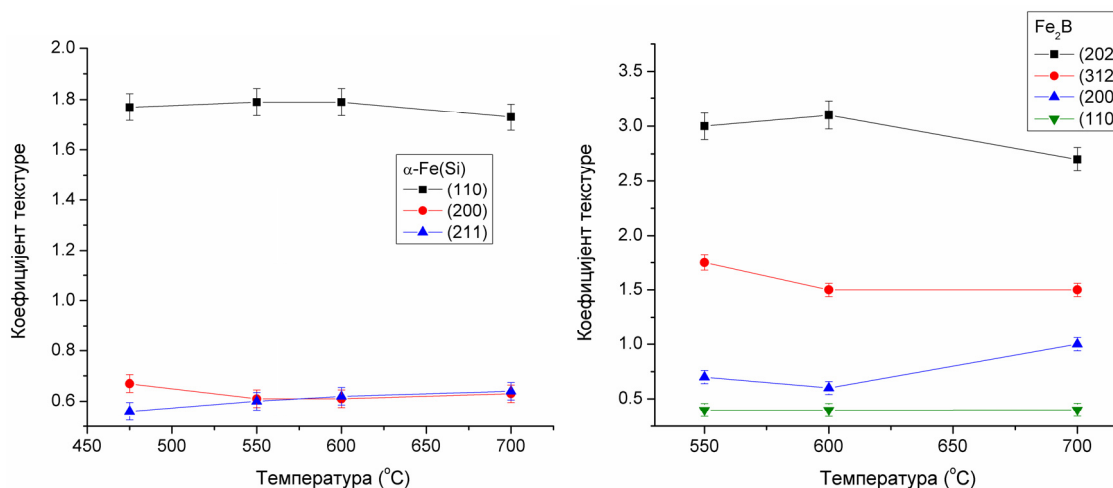
Температура (°C)	a (Å)	Fe (ат.%)
475	5,699 ± 0,003	80 ± 1
550	5,698 ± 0,003	80 ± 1
600	5,697 ± 0,002	80 ± 1
700	5,698 ± 0,002	80 ± 1

Промена просечне величине кристалита са температуром, у области 475-700 °C, приказана је на слици 5.23.а, за појединачне кристалне фазе. Просечна величина кристалита је одређена из рендгенских дифрактограма применом Вилијамсон-Холове методе (једначина 4.2). Све кристалне фазе показују континуирани раст кристалита у целој испитаној области температура. На нижим температурама, кристалити свих фаза расту спорије. Бржи раст кристалита фазе  $\alpha$ -Fe(Si) уочава се на температурама вишим од 550 °C, тако да на највишој температури (700 °C) просечна величина кристалита ове фазе износи 83 nm. Кристалити фазе Fe<sub>2</sub>V расту брже на температурама вишим од 600 °C, па на 700 °C достижу величину од 58 nm, док кристалити метастабилне фазе Fe<sub>3</sub>V показују

величину између 25 и 30 nm на температурама на којима се она јавља. Познавање просечне величине кристалита појединачних кристалних фаза омогућава одређивање њихових минималних густина дислокација [171]. Слика 5.23.б приказује како се минималне густине дислокација различитих кристалних фаза мењају при загревању. Може се уочити да са порастом температуре минималне густине дислокација фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B значајно опадају, док се код фазе Fe<sub>3</sub>B јавља само благи пад, што је последица метастабилности ове фазе.



Слика 5.23. а) Просечна величина кристалита и б) минимална густина дислокација фаза  $\alpha$ -Fe(Si), Fe<sub>3</sub>B и Fe<sub>2</sub>B после загревања на различитим температурама.



Слика 5.24. Коefицијенти текстуре фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B на различитим температурама.

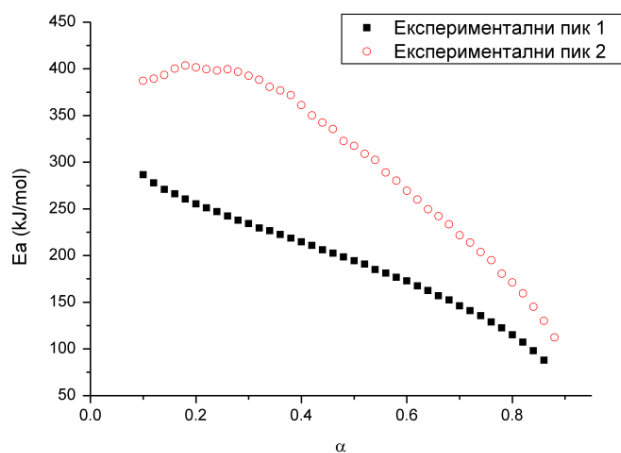
Коefицијенти текстуре за различите равни фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B, на температурама у интервалу 475-700 °C, добијени су анализом XRD дијаграма са слике 5.20. уз примену једначине 4.4. Фаза  $\alpha$ -Fe(Si), као и у претходној легури, показује високу релативну заступљеност кристалне равни (1 1 0) у целом опсегу



температура, која је битна за магнетна својства [192]. Када се погледају коефицијенти текстуре за фазу Fe<sub>2</sub>B, слика 5.24, уочава се да су кристалне равни (2 0 2) и (3 1 2) заступљеније него равни (2 0 0) и (1 1 0), на свим испитаним температурама. Преферентна оријентација уочена код фаза α-Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B указује на то да и код ове легуре постоји анизотропија облика формираних кристала.

### 5.2.2. Механизам и кинетика кристализације

На DSC дијаграмима, приказаним на слици 5.19, може се приметити да се термичка стабилизација легуре одвија кроз два одвојена егзотермна процеса, у температурским областима 500-570 °C и 670-700 °C. Уочени пикови одговарају кристализацији и састављени су од више преклопљених ступњева, на шта указује њихова асиметрија (табела 5.7). Примена Вијазовкинове изоконверзионе методе показала је промену вредности привидне енергије активације са напредовањем процеса, од (300 ± 1) до (80 ± 1) kJmol<sup>-1</sup> за први процес и од (400 ± 1) до (100 ± 1) kJmol<sup>-1</sup> за други процес, слика 5.25, што потврђује да оба DSC пика одговарају сложеним процесима. Код другог процеса, облик криве промене привидне енергије активације са напредовањем реакције наговештава да његов механизам компликује и дифузија [159].



Слика 5.25. Привидне енергије активације за експерименталне пикове, добијене применом Вијазовкинове изоконверзионе методе.

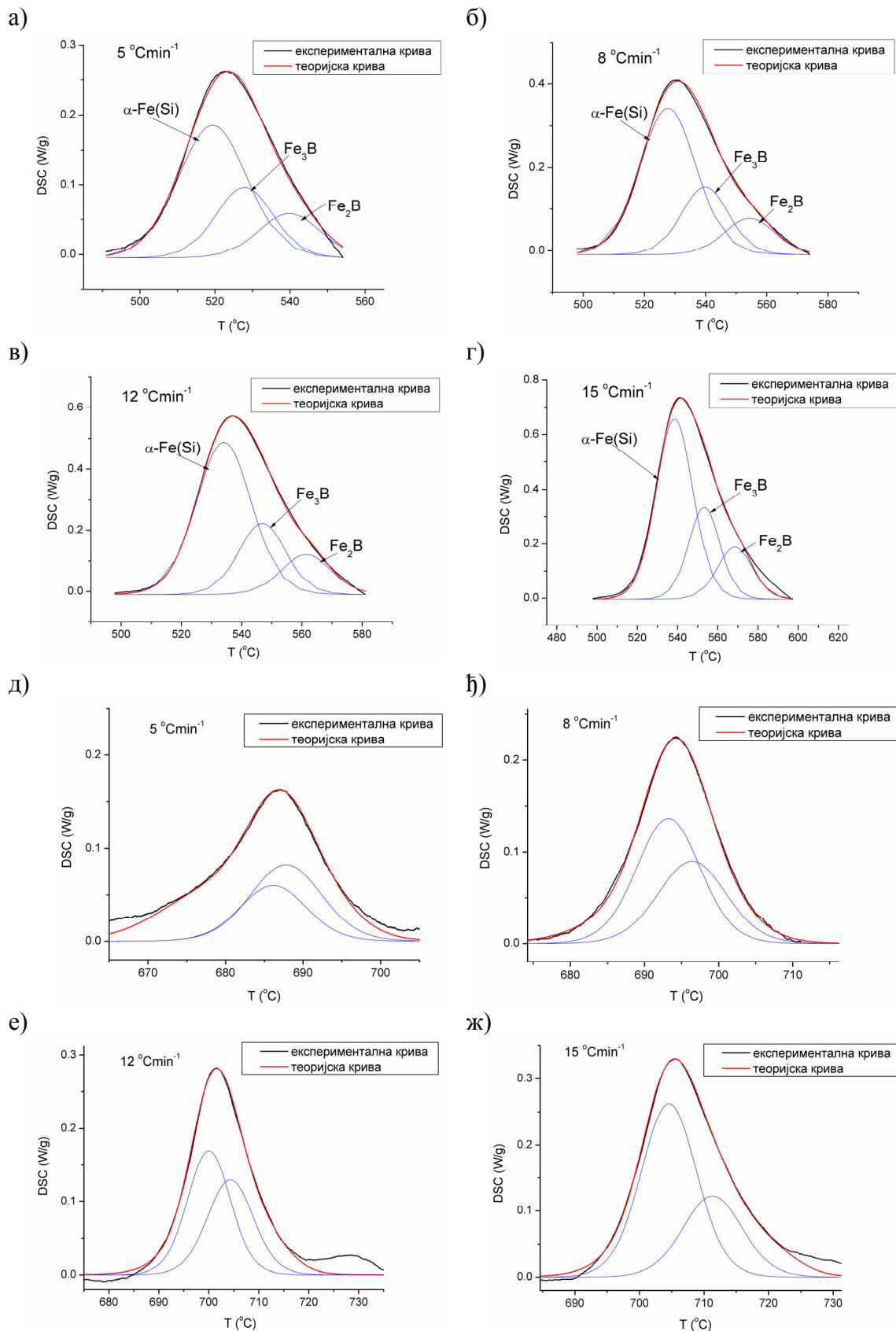
Да бисмо добили информације о механизму и кинетици кристализације појединачних фаза, извршено је разлагање сложених DSC пикова на пикове који одговарају појединачним ступњевима. Критеријуми који су узети у обзир



приликом разлагања поменути су у експерименталном делу, одељак 4.3. За први експериментални пик, деконволуција је извршена на три пика, а за други експериментални пик, на два, слика 5.26. На основу фазног дијаграма и уочених микроструктурних промена, појединачни ступњеви првог пика се приписују кристализацији фаза  $\alpha$ -Fe(Si), Fe<sub>3</sub>B и Fe<sub>2</sub>B, редом. Ступњеви другог експерименталног пика највероватније одговарају трансформацијама унутар фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B, током којих долази до елиминације дефеката, али се не мења фазни састав система. Промене минималних густина дислокација различитих кристалних фаза, са порастом температуре, разматране су у претходном одељку, слика 5.23.б. Пошто се за ступњеве другог експерименталног пика не може са сигурношћу рећи који од њих одговара трансформацијама унутар фазе  $\alpha$ -Fe(Si), а који унутар Fe<sub>2</sub>B, ови ступњеви неће бити даље разматрани.

Вредности кинетичких параметара за појединачне ступњеве кристализације, одређене методама Кисинцера [149] и Озаве [150], приказане су у табели 5.11. Као и код претходне легуре, добијају се релативно високе вредности  $E_a$ , услед кооперативног учешћа великог броја атома у трансформацијама [40]. Вредности термодинамичких параметара активирања су израчунате применом Ејрингове једначине и теорије прелазног стања (једначина 4.6), на начин описан у одељку 4.3, табела 5.11. За прва два ступња добијају се позитивне вредности ентропије активирања, док је ова величина негативна за трећи ступањ. Овакав резултат наговештава да се током кристализације фазе Fe<sub>2</sub>B, при формирању активираниог комплекса, уређеност система повећава. То може бити проузроковано тиме што је овде главни механизам формирања фазе Fe<sub>2</sub>B рекристализација метастабилне фазе Fe<sub>3</sub>B, која се код ове легуре јавља у релативно великим количинама и поседује нижи степен кристалне симетрије него стабилна фаза Fe<sub>2</sub>B.

Када се изоконверзионе методе [149-151, 153-157] примене на појединачне ступњеве кристализације, добијају се вредности  $E_a$  на различитим  $\alpha$ , приказане на слици 5.27. Вредности  $E_a$  не показују значајне промене са напредовањем процеса (< 4% средње вредности  $E_a$  у области  $\alpha$  од 0,2 до 0,8), што потврђује да ступњеви добијени деконволуцијом нису сложени. Поред тога, вредности  $E_a$  добијене различитим методама, како изоконверзионим, тако и неизоконверзионим, показују добра слагања.

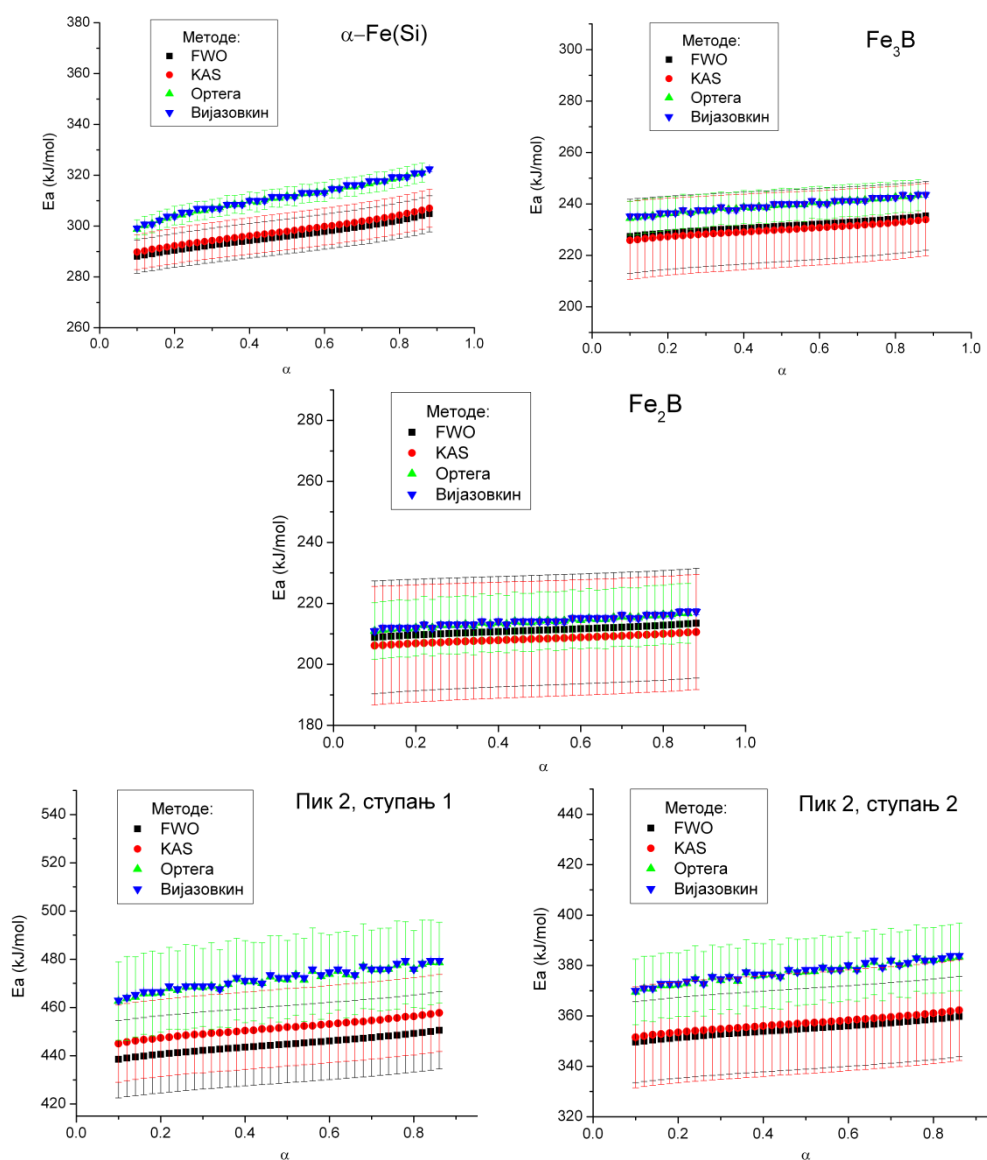


Слика 5.26. Разлагање сложених DSC пикова на појединачне ступјеве, на различитим брзинама загревања: а), б), в), г) експериментални пик 1; д), ё), е), ж) експериментални пик 2.

Табела 5.11. Привидне енергије активације, добијене различитим неизоконверзионим методама, и термодинамички параметри активирања за појединачне ступњеве кристализације.

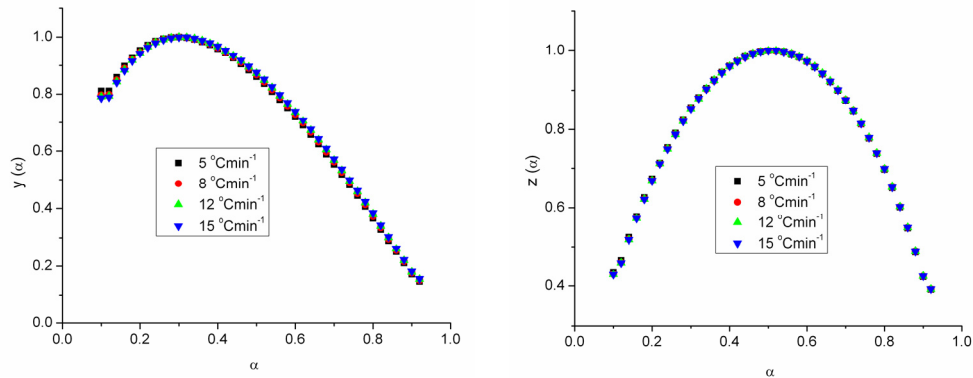
Метода		$\alpha$ -Fe(Si)	Fe <sub>3</sub> B	Fe <sub>2</sub> B
Кисинџер	$E_a$ (kJ/mol)	298 ± 7	230 ± 10	210 ± 20
	$\ln A^*$	44 ± 1	33 ± 3	29 ± 4
Озава	$E_a$ (kJ/mol)	296 ± 7	230 ± 10	210 ± 20
	$\ln A^*$	44 ± 1	33 ± 2	30 ± 3
$\Delta S^\ddagger$ (J/molK)		112 ± 3	21 ± 1	- 11 ± 1
$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)		298 ± 7	230 ± 10	210 ± 20
$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)		220 ± 9	220 ± 10	220 ± 20

\*Вредности  $A$  су у  $\text{min}^{-1}$

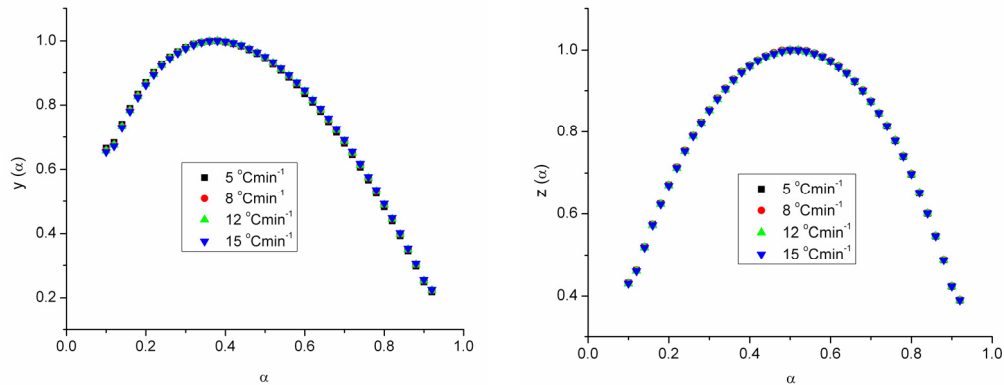


Слика 5.27. Привидне енергије активације, добијене различитим изоконверзионим методама, за појединачне ступњеве кристализације.

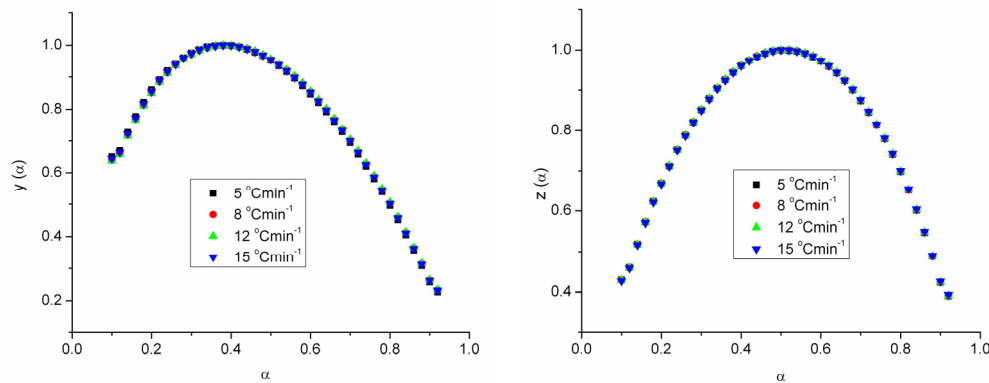
а)



б)



в)



Слика 5.28. Малекове криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  за појединачне ступњеве кристализације:

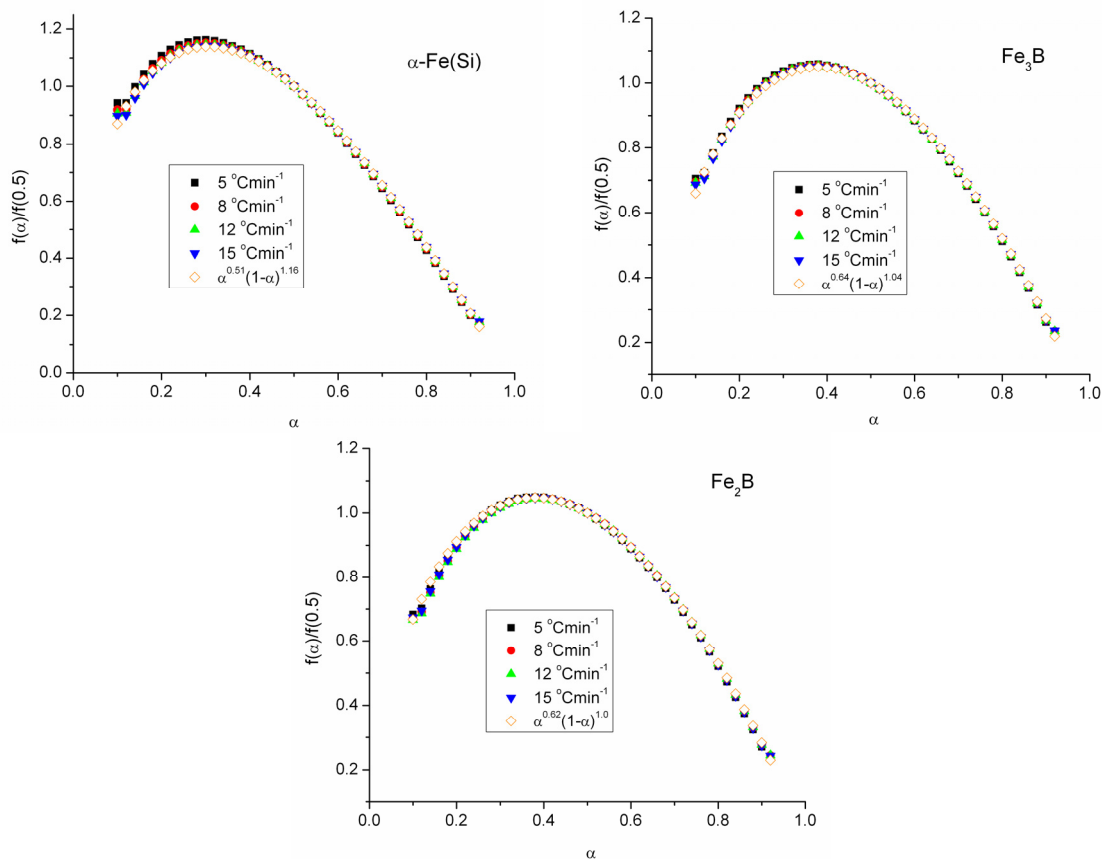
а)  $\alpha$ -Fe(Si), б) Fe<sub>3</sub>B и в) Fe<sub>2</sub>B.

Одређивање конверзионе функције почиње применом Малекове методе [161, 162], према једначинама 2.9. Слично претходно описаној легури, за све ступњеве кристализације, криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  су конкавног облика, са јасно дефинисаним максимумима, слика 5.28, при чему се положај максимума функције  $z(\alpha)$  не поклапа са  $\alpha = 0,632$  ни за један ступањ. То значи да услови важења модела ЈМА нису испуњени, али и наговештава да би испитиваним процесима могао да

одговара Шестак-Бергренев модел. Конверзионе функције које одговарају овом моделу дате су у табели 5.12, а одређене су на начин описан у одељку 2.3.2.

Табела 5.12. Конверзионе функције за појединачне ступњеве кристализације.

$f(\alpha)$	$\alpha$ -Fe(Si)	Fe <sub>3</sub> B	Fe <sub>2</sub> B
$\alpha^M(1-\alpha)^N$	$\alpha^{0,51}(1-\alpha)^{1,16}$	$\alpha^{0,64}(1-\alpha)^{1,00}$	$\alpha^{0,62}(1-\alpha)^{1,00}$

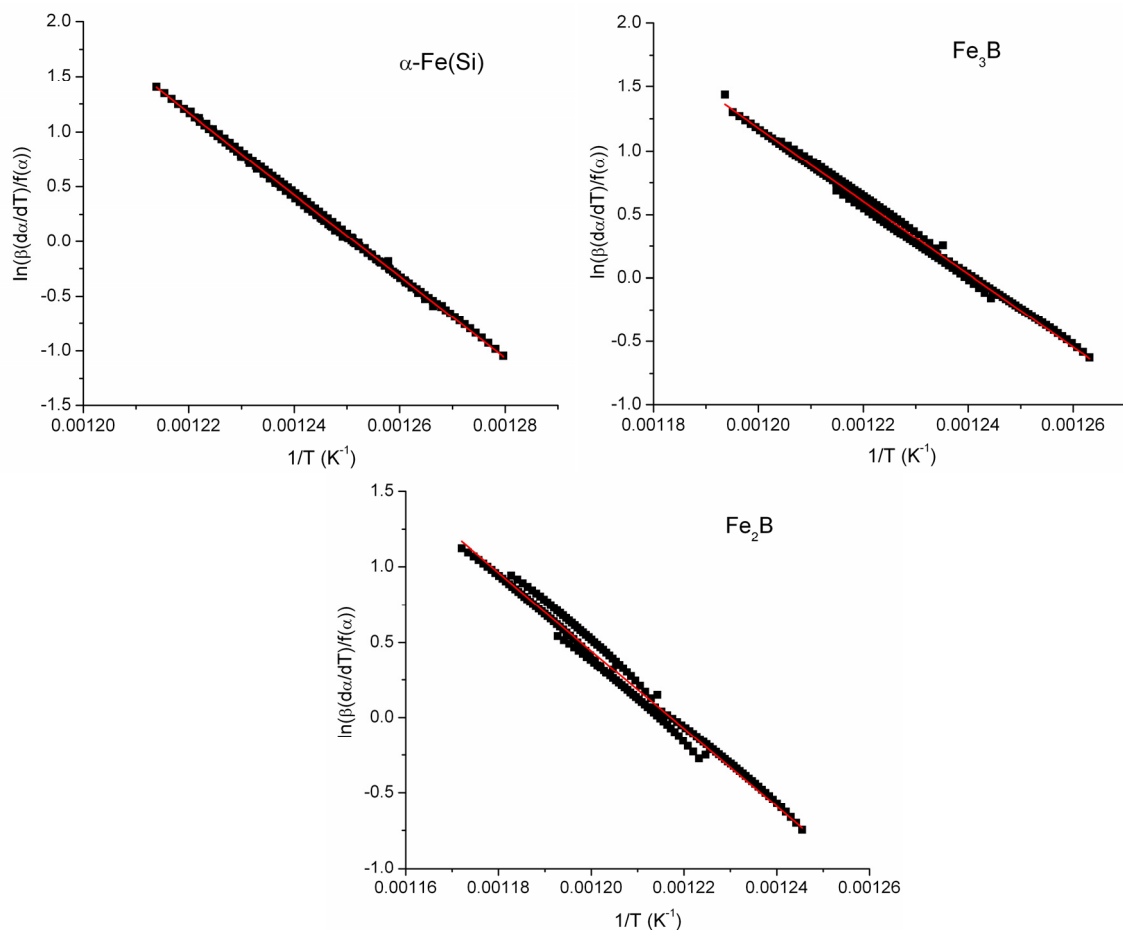


Слика 5.29. Провера добијених кинетичких триплета применом методе „Мастер плот“, за појединачне ступњеве кристализације.

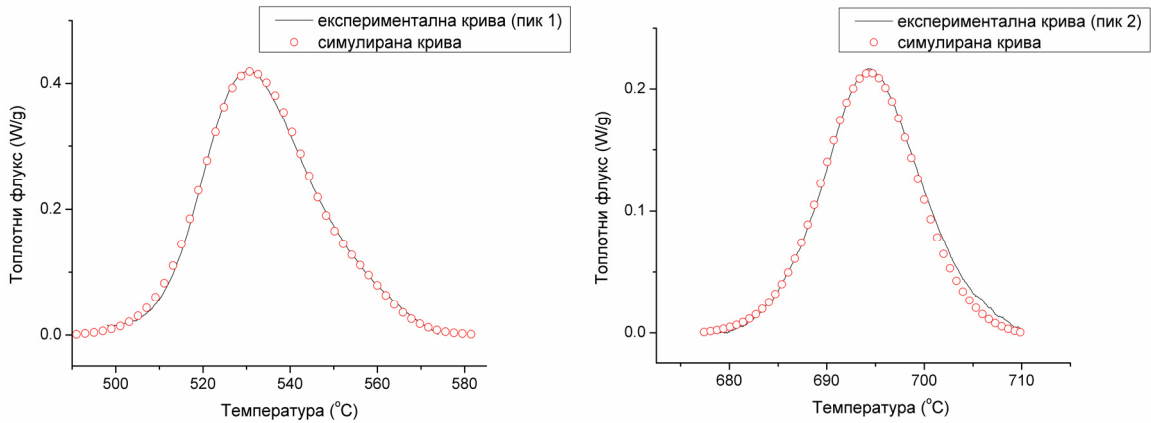
Валидност кинетичких триплета, добијених за појединачне ступњеве кристализације, проверена је различитим методама. Применом једначине 2.12 генерисане су теоријске и експерименталне „мастер“ криве, које се потпуно слажу, слика 5.29, и на тај начин показују да су добијени кинетички триплети исправни. Кинетички триплети за појединачне ступњеве кристализације су затим тестирани Перез-Македином методом [166], тј. применом једначине 2.13 на податке који одговарају различитим брзинама загревања, слика 5.30. Линеарне зависности са високим корелационим коефицијентима потврђују важење

добијених кинетичких триплета. Даља провера обухвата поређење експерименталне DSC криве и симулиране криве, добијене из кинетичких триплета на начин описан у одељку 2.3.3. Ове две криве се добро слажу, што потврђује да поменути кинетички триплети исправно описују ступњеве кристализације ове аморфне легуре, слика 5.31.

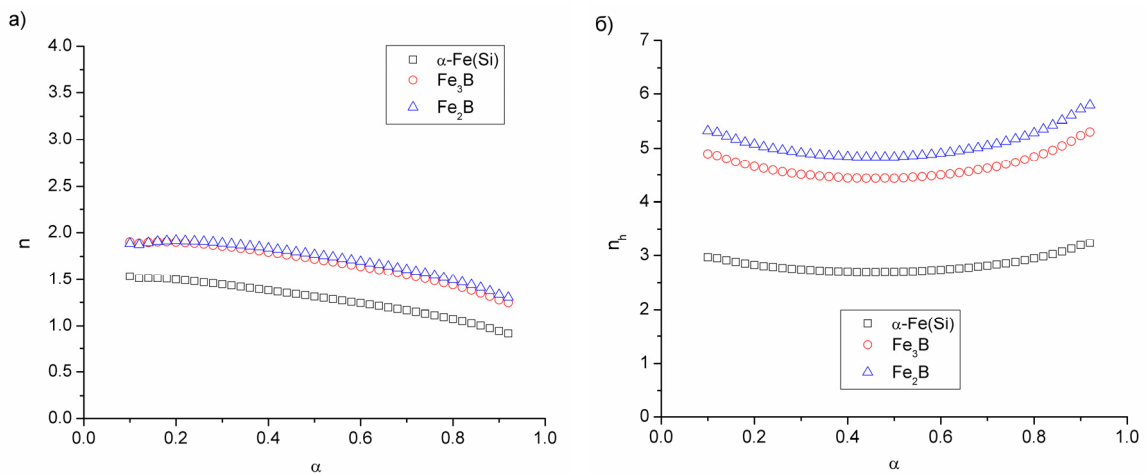
Време живота у односу на процес кристализације израчунато је као код претходно описане легуре, применом једначине 2.5. На собној температури оно износи  $2,5 \cdot 10^{27}$  година, што указује на високу стабилност легуре, у односу на кристализацију. Пораст температуре доводи до експоненцијалног пада времена живота према једначини  $t_{0.05}/\text{min} = -4,5 \cdot 10^{35} + 2,9 \cdot 10^{50} e^{(-T/11,7)}$ . Према томе, на температури од 500 °C, која представља почетак кристализације на DSC дијаграмима, време живота је око 6 min.



Слика 5.30. Провера добијених кинетичких триплета применом методе Перез-Македе, за појединачне ступњеве кристализације.



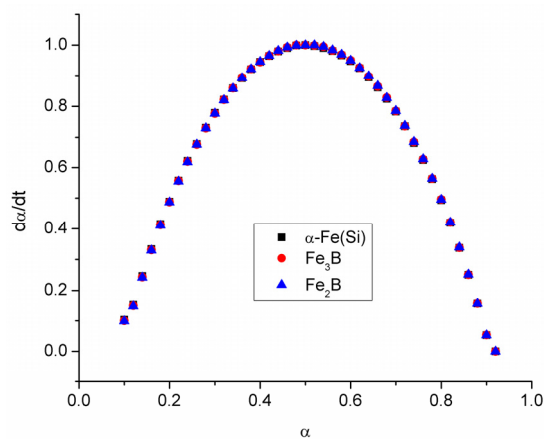
Слика 5.31. Поређење експерименталних и симулираних DSC кривих, на  $8\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .



Слика 5.32. а) Локалне вредности Аврамијевог експонента; б) Локалне вредности Аврамијевог експонента у хипотетичком случају раста нуклеуса из бесконачно велике полазне фазе, при брзини загревања од  $8\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

Локалне вредности Аврамијевог коефицијента, израчунате применом једначине 4.7, представљене су на слици 5.32.а, за различите ступњеве кристализације. Може се уочити да вредности  $n$  са напредовањем процеса опадају, што наговештава да се приликом кристализације јављају ефекти ометања раста кристала [193, 194]. Како би се у оваквим условима дошло до више информација о механизму кристализације, потребно је одредити локалне вредности Аврамијевог коефицијента за хипотетички случај раста кристала у одсуству других честица, у бесконачно великој полазној фази,  $n_h$ . У том циљу, одређене су вредности  $n_h$ , слика 5.32.б, а поступак који је примењен описан је у одељцима 4.3. и 5.1.2. Као и код претходне легуре, максимум брзине трансформације, тј. максимум криве  $da/dt = f(\alpha)$ , лежи на  $a_p = 0,5$ , за све ступњеве кристализације, слика 5.33, што

наговештава да преовлађује ометање раста кристала услед анизотропног раста. Добијене вредности  $n_h$  се не мењају значајно са напредовањем процеса ни за један ступањ кристализације. За кристализацију фазе  $\alpha$ -Fe(Si), вредности  $n_h$  су око 2,7, што указује на тродимензиони раст кристала контролисан запреминском дифузијом [189]. Фазе Fe<sub>3</sub>B и Fe<sub>2</sub>B показују вредности  $n_h$  око 4,5 и 4,8 што наговештава да је тродимензиони раст кристала код ових фаза контролисан процесима у непосредној близини површине [189].



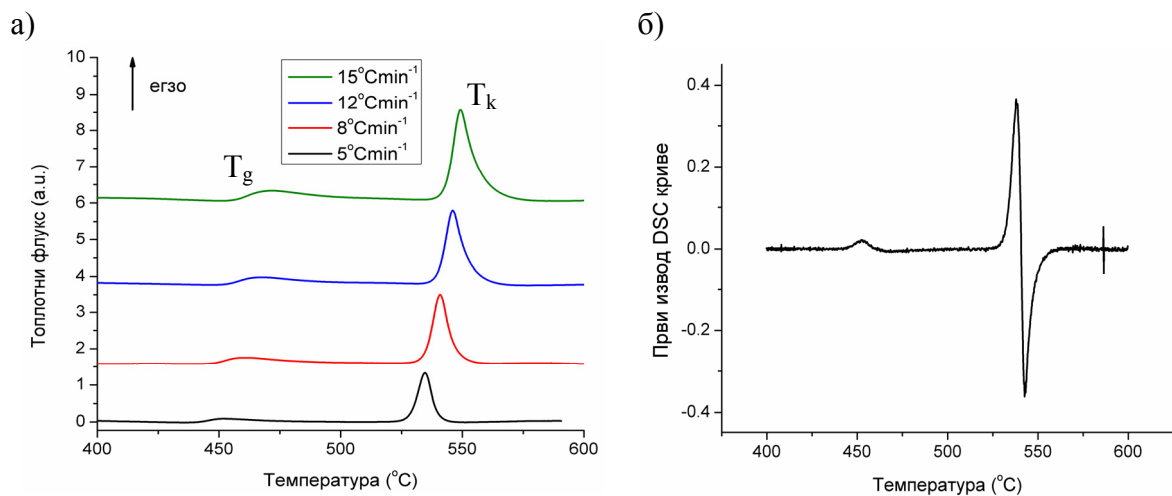
Слика 5.33. Зависност брзине трансформације од степена напредовања, за различите ступњеве кристализације, на 8 °Cmin<sup>-1</sup>.



### 5.3. Аморфна легура $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$

#### 5.3.1. Термичка стабилност и микроструктурне трансформације индуковане загревањем

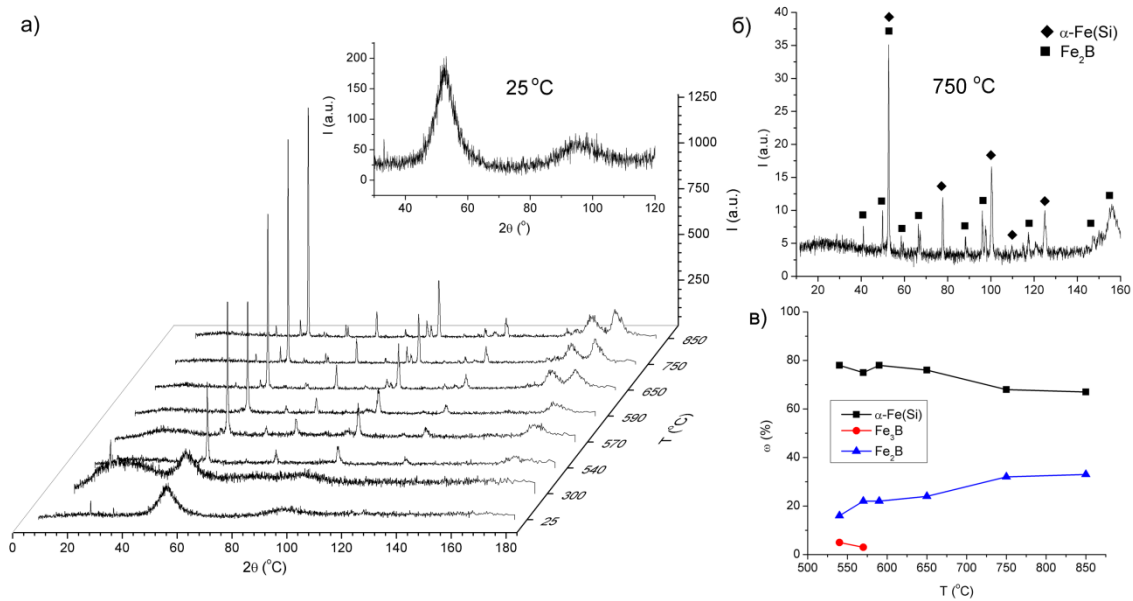
DSC снимци аморфне легуре  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ , на брзинама загревања 5, 8, 12 и 15  $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , показују да је ова легура стабилна до око 440  $^{\circ}\text{C}$ , када наступају структурне трансформације, слика 5.34.а. Оне се манифестују појавом два одвојена процеса, при чему је први ендотермни, у интервалу температура 440-470  $^{\circ}\text{C}$ , а други егзотермни, у области 520-550  $^{\circ}\text{C}$ . Различити облици пикова за дате процесе указују на њихове различите природе. Како бисмо добили више информација о овим процесима, добијене DSC криве су диференциране, слика 5.34.б. Облик деривативне криве указује на то да први процес одговара трансформацији другог реда, па се он може приписати стакластом прелазу, док је други процес трансформација првог реда и одговара кристализацији. Интервал између стакластог прелаза и кристализације представља област прехлађене течности, а у овом случају, тај интервал је доста широк, око 80  $^{\circ}\text{C}$ , што је показатељ релативно велике термичке стабилности ове аморфне легуре. Пораст температуре максимума са повећањем брзине загревања наговештава да су уочени процеси термички активирани. Вредности енталпија на различитим брзинама загревања, за оба процеса, приказане су у табели 5.13.



Слика 5.34. а) DSC криве за легуру  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$  са коригованом базном линијом, снимљене при различитим брзинама загревања; б) Први извод DSC криве снимљене на 8  $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

Табела 5.13. Енталпије добијене DSC мерењима и параметри асиметричности кристализационог пика, на различитим брзинама загревања.

Брзина загревања ( $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ )	Стакласти прелаз (440-470 $^{\circ}\text{C}$ )	Процес кристализације (520-550 $^{\circ}\text{C}$ )	
	Енталпија ( $\text{Jg}^{-1}$ )	Енталпија ( $\text{Jg}^{-1}$ )	Асиметричност
5	38,5	-117,1	1,00
8	39,1	-120,1	0,96
12	37,6	-97,8	0,76
15	37,6	-109,2	0,70



Слика 5.35. а) Рендгенски дифрактограми за узорке легуре  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$  загреване на различитим температурама, са издвојеним дифрактограмом полазне легуре (25  $^{\circ}\text{C}$ ); б) Дифрактограм легуре загреване на 750  $^{\circ}\text{C}$  са означеним пиковима појединачних фаза; в) Фазни састав (у мас. % кристалне фазе).

На XRD дијаграму полазне легуре уочавају се два широка „хало“ максимума, на дифракционим угловима 52 и 96 $^{\circ}$ , слика 5.35.а, што показује да и код ове легуре постоји уређеност кратког домета. Величина домена уређених на овакав начин износи 1,7 nm, што је процењено применом Шерерове једначине (једначина 4.1). Да бисмо добили информације о структурним трансформацијама које наступају при загревању, извршена је анализа XRD дијаграма узорка легуре који су загревани на различитим температурама, по 60 min, а затим брзо хлађени до собне температуре. Почетак кристализације се опажа после загревања на 480  $^{\circ}\text{C}$ , када се јављају пикови фаза  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  и  $\text{Fe}_3\text{B}$  [115]. После загревања на 540  $^{\circ}\text{C}$ , у узорку су и даље присутне кристалне фазе  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  и  $\text{Fe}_3\text{B}$ , али се поред њих јавља

и фаза Fe<sub>2</sub>B, слика 5.35. Метастабилна кристална фаза Fe<sub>3</sub>B уочава се на 540 и 570 °C, у врло малим количинама, док при даљем загревању њени пикови нестају са XRD дијаграма. При томе, ова фаза се трансформише у стабилну фазу Fe<sub>2</sub>B, чији масени удео расте све до 750 °C, када достиже око 30% кристалне фазе, и не мења се са даљим порастом температуре, слика 5.35.в. Фаза α-Fe(Si) је најзаступљенија у целом опсегу температура (70-80% масе крист. фазе). Код ове легуре, аморфна фаза се доста спорије трансформише у кристалну него код осталих легура, тако да неколико % аморфне фазе (у односу на укупну масу) остаје у узорку и после загревања на највишој температури (850 °C). То указује на релативно велику стабилност аморфне фазе у овој легури, на шта је указала и широка област прехлађене течности, као и виша температура почетка кристализације на DSC дијаграмима, него код осталих овде испитаних легура.

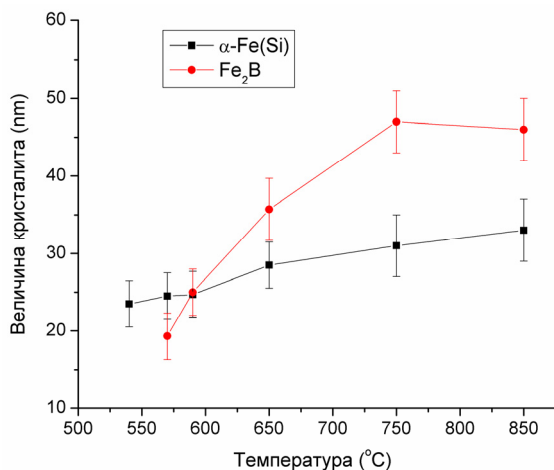
На основу положаја пикова на XRD дијаграмима, одређен је параметар решетке за фазу α-Fe(Si) на различитим температурама, а помоћу тих вредности и калибрационог дијаграма [191] нађени су удели Fe у чврстом раствору α-Fe(Si), табела 5.14. Код ове легуре, Si чини око 20 ат. % фазе α-Fe(Si), без значајних промена са порастом температуре.

Табела 5.14. Параметар решетке фазе α-Fe(Si) и одговарајуће количине Fe, за различите температуре загревања.

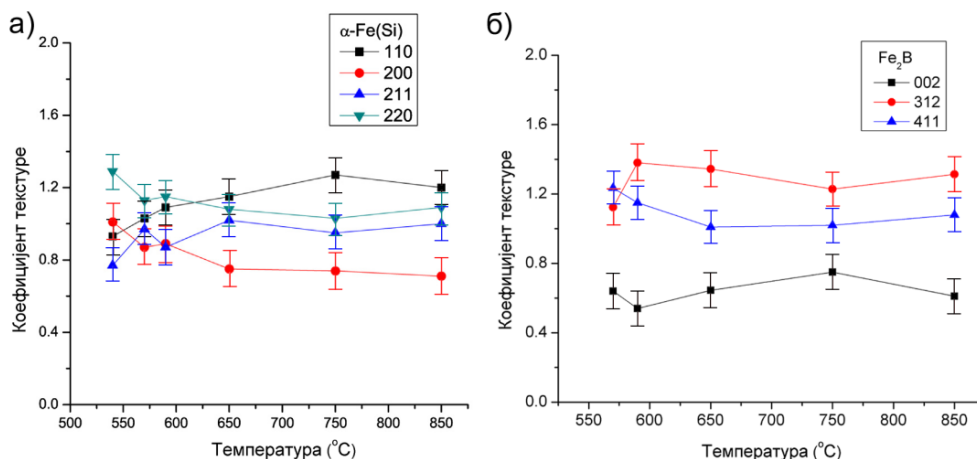
Температура (°C)	a (Å)	Fe (ат.%)
540	5,698 ± 0,003	80 ± 1
570	5,698 ± 0,003	80 ± 1
590	5,697 ± 0,003	80 ± 1
650	5,698 ± 0,002	80 ± 1
750	5,698 ± 0,001	80 ± 1
850	5,697 ± 0,001	80 ± 1

Просечне величине кристалита фазе α-Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B на различитим температурама, одређене Вилијамсон-Холовом методом (једначина 4.2), приказане су на слици 5.36. Може се уочити да се величина кристалита фазе α-Fe(Si) веома слабо мења до температура загревања виших од 590 °C, када почиње бржи раст. То наговештава да је при кристализацији фазе α-Fe(Si) у области нижих температура нуклеација доминантан процес. На највишој температури (850

°C) фаза  $\alpha$ -Fe(Si) достиже величину кристалита од око 35 nm. Према томе, код ове легуре, кристалити фазе  $\alpha$ -Fe(Si) су на највишим температурама доста мањи него код осталих испитаних легура, што може бити последица другачијег механизма трансформације. Кристалити фазе Fe<sub>2</sub>B расту континуално у целој температурској области која је испитана, и достижу величину од око 45 nm на 850 °C.



Слика 5.36. Просечна величина кристалита фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B после загревања на различитим температурама.



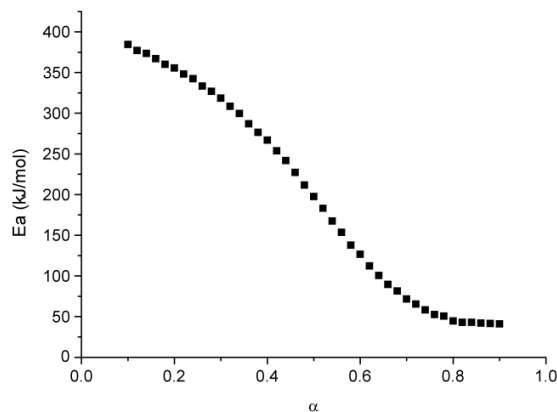
Слика 5.37. Коефицијенти текстуре фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B на различитим температурама.

Вредности коефицијента текстуре на различитим температурама, одређене према једначини 4.4, приказане су на слици 5.37. за фазе  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B. Код ове легуре, фаза  $\alpha$ -Fe(Si) не показује преферентну оријентацију у оној мери као код легура Fe<sub>73,5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7</sub> и Fe<sub>75</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>, мада се може приметити да је на највишим температурама релативна заступљеност равни (1 1 0) нешто већа, а равни (2 0 0) нешто мања него релативне заступљености осталих равни. С друге

стране, фаза Fe<sub>2</sub>B показује нешто већи коефицијент текстуре за равни (3 1 2) и (4 1 1) него за раван (0 0 2). Ово такође указује на постојање анизотропије облика формираних кристала, али у доста мањој мери него код претходно описаних легура.

### 5.3.2. Механизам и кинетика кристализације

Као што се може видети на слици 5.34, DSC криве аморфне легуре Fe<sub>79,8</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>5,2</sub>B<sub>13</sub>C<sub>0,5</sub> показују стакласти прелаз (440-470 °C) и само један кристалizacionи пик (520-550 °C). Асиметрија кристалizacionог пика, на свим брзинама осим на 5 °Cmin<sup>-1</sup>, табела 5.13 указује на сложеност процеса кристалizacionе. Када се на експерименталне DSC податке за овај процес примени Вијазовкинова изоконверзиона метода [156, 157] добијају се вредности  $E_a$  које се значајно мењају са напредовањем трансформације, од (380 ± 1) до (50 ± 1) kJmol<sup>-1</sup>, слика 5.38, што потврђује да испитивани DSC пик одговара сложену процесу. Облик криве промене  $E_a$  са  $\alpha$ , за  $\alpha < 0,6$ , наговештава да у тој области механизам трансформације компликује и дифузија [159].

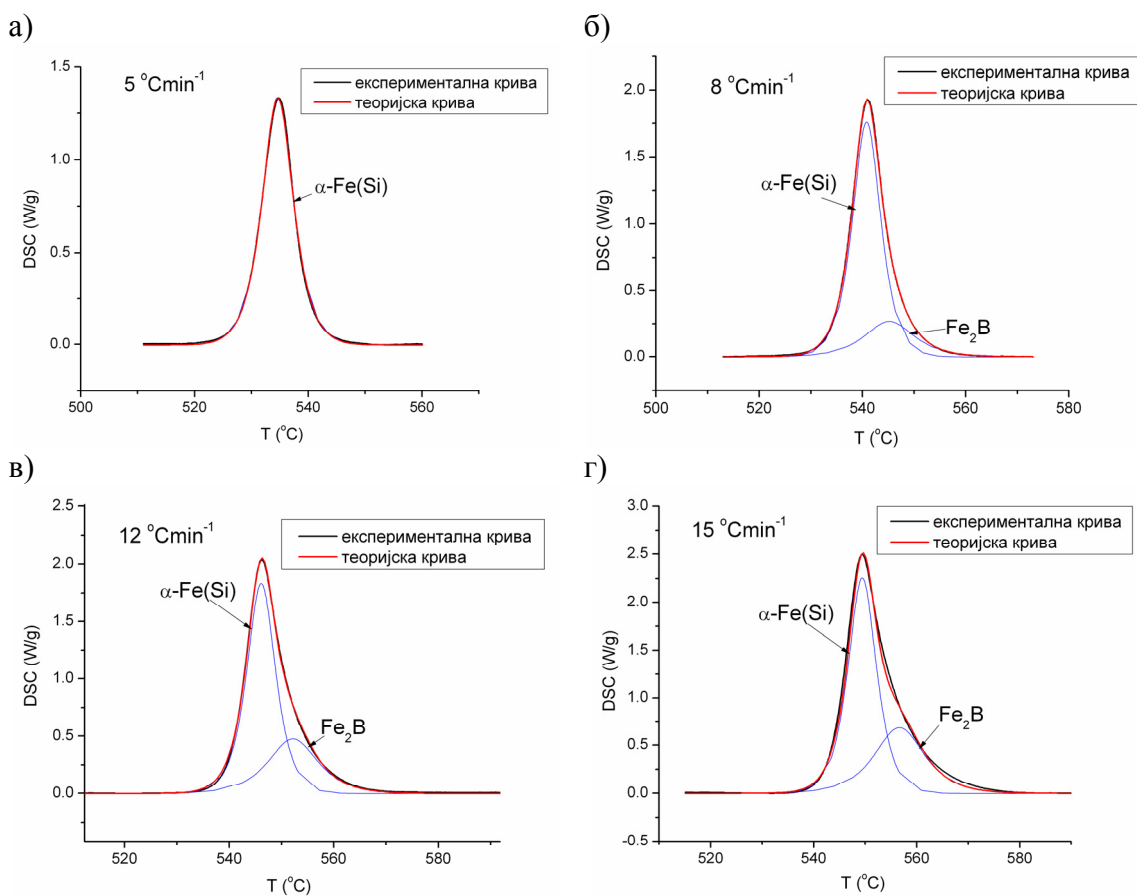


Слика 5.38. Привидне енергије активације на различитим  $\alpha$ , добијене применом Вијазовкинове изоконверзионе методе на кристалizacionи пик.

Затим је сложени DSC пик разложен на појединачне ступњеве, у циљу испитивања механизма и кинетике кристалizacionе појединачних фаза. При томе, узети су у обзир критеријуми описани у одељку 4.3. Разлагање је извршено на два пика, слика 5.39, који су приписани кристалizacionи фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B, редом, с обзиром на фазни дијаграм добијен анализом XRD података. На најнижој брзини загревања (5 °Cmin<sup>-1</sup>) уочава се само први ступањ кристалizacionе и ту је DSC пик

потпуно симетричан, док ефекти другог ступња постају све израженији са порастом брзине загревања, што доводи до веће асиметрије DSC пика на већим брзинама.

Параметризација Аренијусове једначине, за стакласти прелаз и појединачне ступњеве кристализације, најпре је извршена применом метода Кисинцера [149] и Озаве [150], а затим и методом базираном на компензационом ефекту [158, 159]. За прецизније одређивање положаја пика стакластог прелаза, послужио је први извод DSC криве у тој области. Стакласти прелаз и различити ступњеви кристализације показују релативно високе вредности привидне енергије активације, слично претходним легурама, табела 5.15. Позитивне вредности ентропије активирања указују на то да се степен уређености при формирању активiranог комплекса смањује у односу на полазно стање, код оба ступња кристализације, као и код стакластог прелаза.



Слика 5.39. Разлагање сложеног DSC пика на појединачне ступњеве, на брзинама загревања:

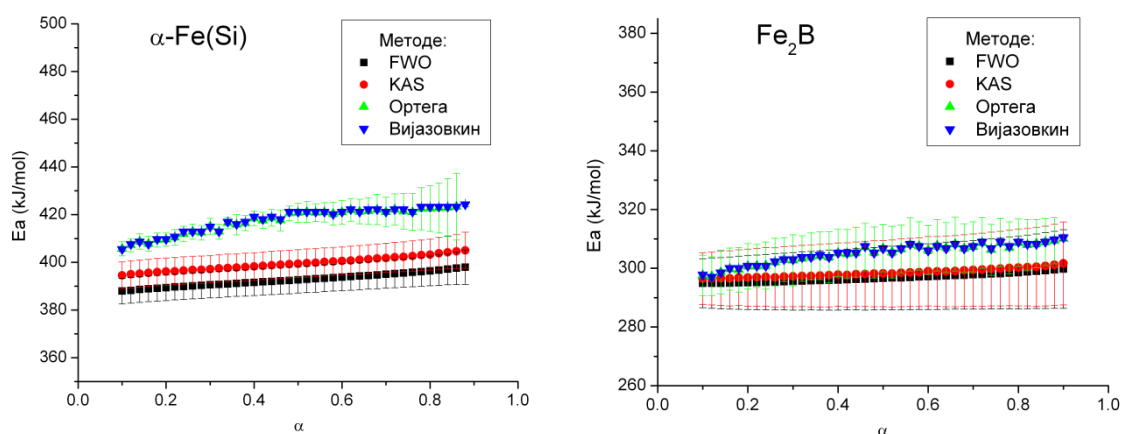
а) 5 °Cmin<sup>-1</sup>, б) 8 °Cmin<sup>-1</sup>, в) 12 °Cmin<sup>-1</sup> и г) 15 °Cmin<sup>-1</sup>.

Када се на појединачне ступњеве кристализације примене различите изоконверзионе методе [149-151,153-157], добијају се вредности  $E_a$  на различитим  $\alpha$ , приказане на слици 5.40. Код оба ступња кристализације, може се уочити да су промене  $E_a$  са  $\alpha$  мање од 4% средње вредности  $E_a$ , у области  $\alpha$  од 0,2 до 0,8, што показује да ступњеве добијени деконволуцијом одговарају процесима који нису сложени. Такође, вредности кинетичких параметара приказаних у табели 5.15 и на слици 5.40, које су добијене различитим методама, показују добра слагања.

Табела 5.15. Привидне енергије активације, добијене различитим неизоконаверзионим методама, и термодинамички параметри активирања за појединачне ступњеве термичке стабилизације.

Метода		Стакласти прелаз	$\alpha$ -Fe(Si)	Fe <sub>2</sub> B
Кисинџер	$E_a$ (kJ/mol)	297 ± 4	399 ± 6	300 ± 10
	lnA*	48 ± 1	58 ± 2	43 ± 2
Озава	$E_a$ (kJ/mol)	294 ± 4	392 ± 2	300 ± 10
	lnA*	48 ± 1	58 ± 1	43 ± 1
Независни кин. параметри	$E_a$ (kJ/mol)	-	420 ± 20	310 ± 20
	lnA*	-	61 ± 2	44 ± 2
$\Delta S^\ddagger$ (J/molK)		107 ± 1	190 ± 3	61 ± 3
$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)		297 ± 3	399 ± 6	300 ± 10
$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)		218 ± 4	244 ± 9	250 ± 20

\*Вредности  $A$  су у  $\text{min}^{-1}$

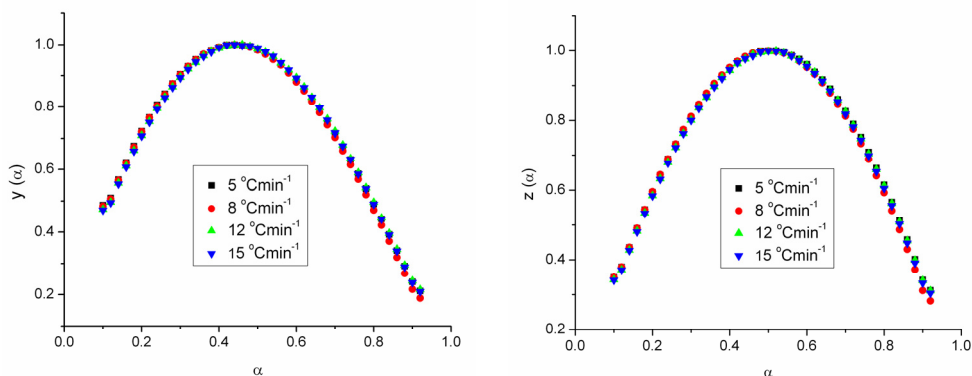


Слика 5.40. Привидне енергије активације, добијене различитим изоконверзионим методама, за појединачне ступњеве кристализације.

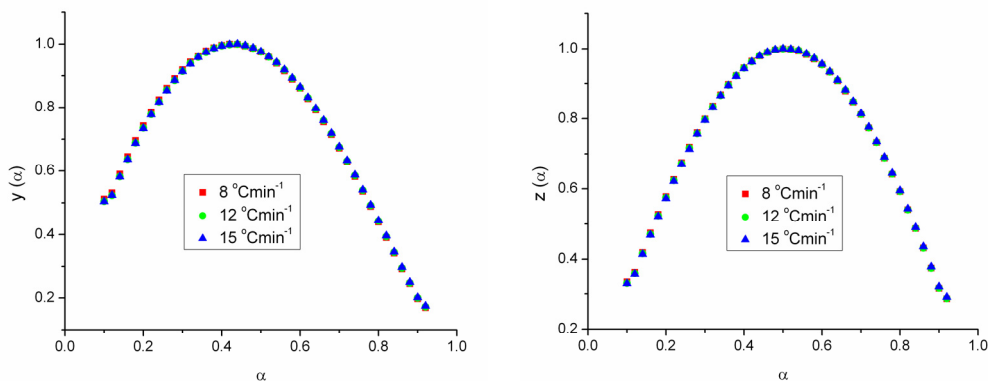
Примена Малекове методе [161, 162], у циљу одређивања конверзионих функција, дала је криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  конкавног облика, са јасно дефинисаним максимумима, код оба ступња кристализације, слика 5.41. При томе, максимуми

функција  $z(\alpha)$  нису лоцирани на  $\alpha = 0,632$ , што наговештава да нису испуњени сви услови под којима важи кинетички модел ЈМА, као ни код претходно описаних легура. У таквом случају, испитује се могућност примене модела Шестака и Бергрена за опис кинетике трансформације. На начин описан у одељку 2.3.2, одређене су конверзионе функције за оба ступња кристализације, према моделу Шестака и Бергрена и приказане су у табели 5.16. Може се уочити да је код приказаних функција вредност параметра  $M$  доста висока у односу на  $N$ , за разлику од претходно описаних аморфних легура, што значи да код ове легуре брзина трансформација расте брже са чланом  $\alpha$ . То показује да је аутокаталитичка природа трансформације код ове легуре израженија него код претходно описаних аморфних легура.

а)



б)



Слика 5.41. Малекове криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  за појединачне ступњеве кристализације:

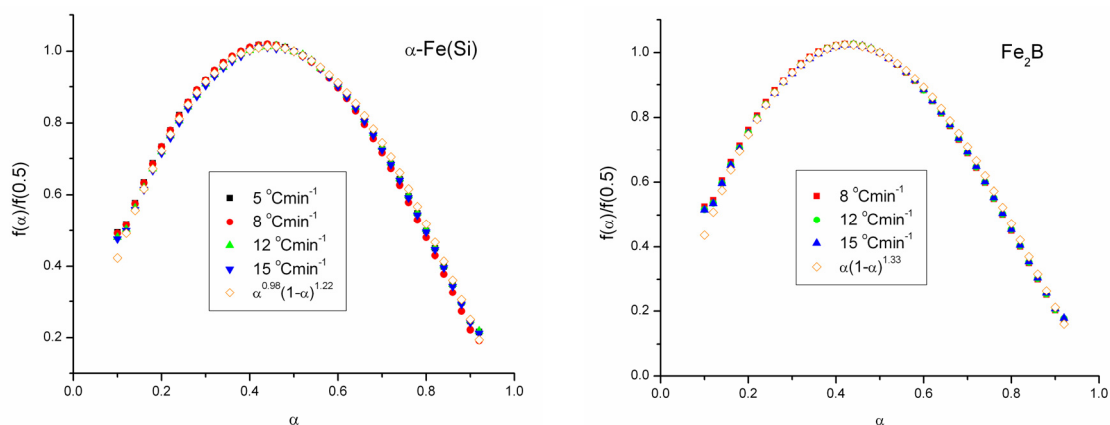
а)  $\alpha$ -Fe(Si), б) Fe<sub>2</sub>B.

Табела 5.16. Конверзионе функције за појединачне ступњеве кристализације.

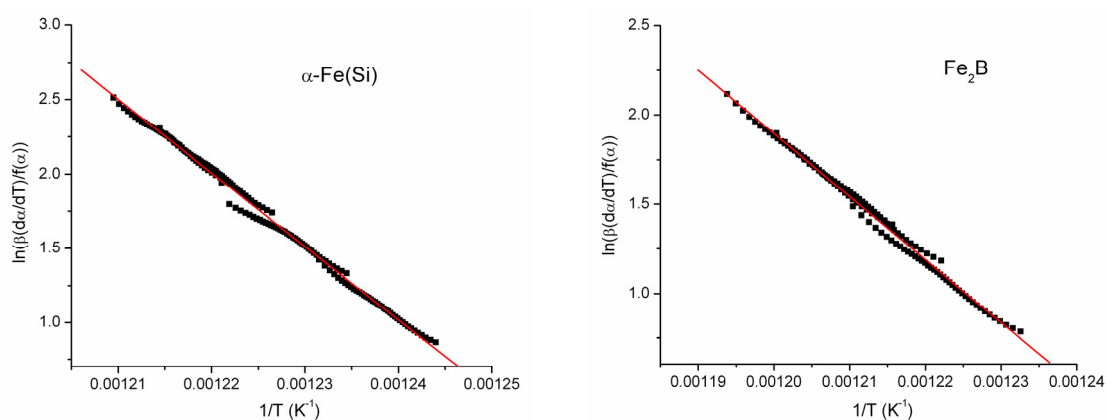
$f(\alpha)$	$\alpha$ -Fe(Si)	Fe <sub>2</sub> B
$\alpha^M(1-\alpha)^N$	$\alpha^{0,98}(1-\alpha)^{1,2}$	$\alpha(1-\alpha)^{1,3}$



За проверу добијених кинетичких триплета коришћене су различите методе, слично претходно описаним легурама. Слика 5.42. приказује експерименталне и теоријске „мастер“ криве за различите ступњеве кристализације, добијене према једначини 2.12, које се потпуно поклапају, што наговештава да представљени кинетички триплети добро описују кинетику појединачних ступњева кристализације. Поред тога, према критеријуму Перез-Македе [166], графици  $\ln(\beta(d\alpha/dT)/f(\alpha)) = f(1/T)$  показују линеарне зависности са високим корелационим коефицијентима, за све брзине загревања, слика 5.43, што такође указује на то да су добијени кинетички триплети исправни. Додатна провера, извршена поређењем експерименталних DSC кривих и кривих које су симулиране помоћу кинетичких триплета, слика 5.44, показује потпуна слагања и потврђује још једном да добијени кинетички триплети добро описују оба ступња кристализације.

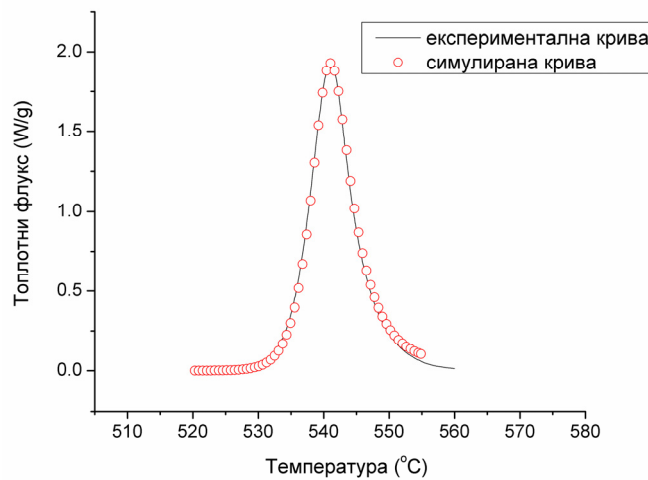


Слика 5.42. Провера добијених кинетичких триплета применом методе „Мастер плот“, за појединачне ступњеве кристализације.

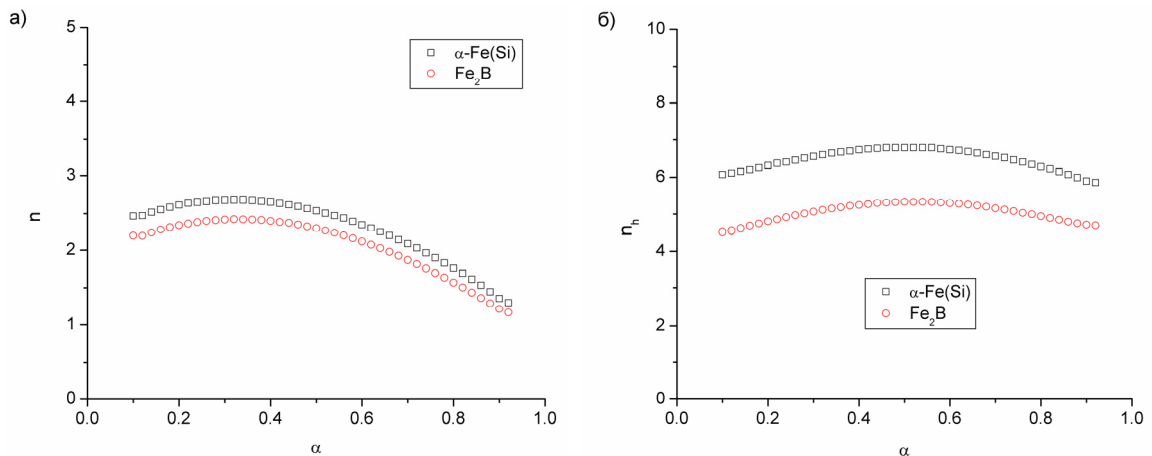


Слика 5.43. Провера добијених кинетичких триплета применом методе Перез-Македе, за појединачне ступњеве кристализације.

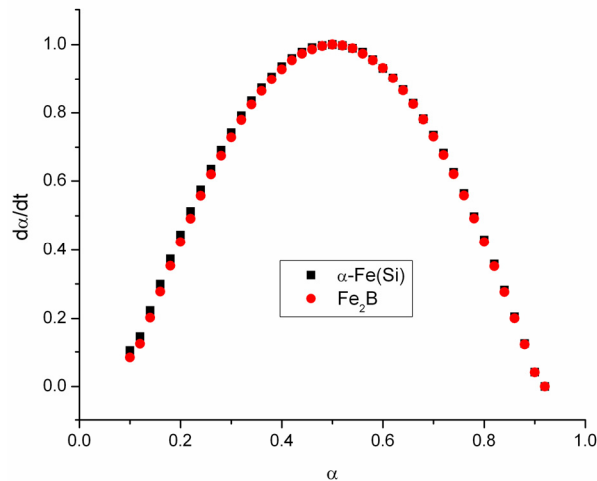
Помоћу кинетичког триплета за први ступањ (фаза  $\alpha$ -Fe(Si)) и једначине 2.5, израчунато је време живота легуре, у односу на кристализацију. Оно на собној температури износи  $3,6 \cdot 10^{39}$  година, што указује на високу стабилност материјала према кристализацији на собној температури. Ту је време живота, у односу на кристализацију, за више редова величине веће него код претходно описаних легура, што осликава већу стабилност аморфне структуре код ове легуре, на коју су указали и резултати DSC и XRD анализе. Са порастом температуре, време живота опада према изразу  $t_{0,05}/\text{min} = -1,3 \cdot 10^{41} + 4,2 \cdot 10^{57} e^{(-T/10,5)}$ , тако да на  $520 \text{ }^\circ\text{C}$  (почетак кристализације на DSC дијаграмима) износи око 22 min.



Слика 5.44. Поређење експерименталне и симулиране DSC криве, на  $8 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .



Слика 5.45. а) Локалне вредности Аврамијевог експонента; б) Локалне вредности Аврамијевог експонента у хипотетичком случају раста нуклеуса из бесконачно велике полазне фазе, при брзини загревања од  $8 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .



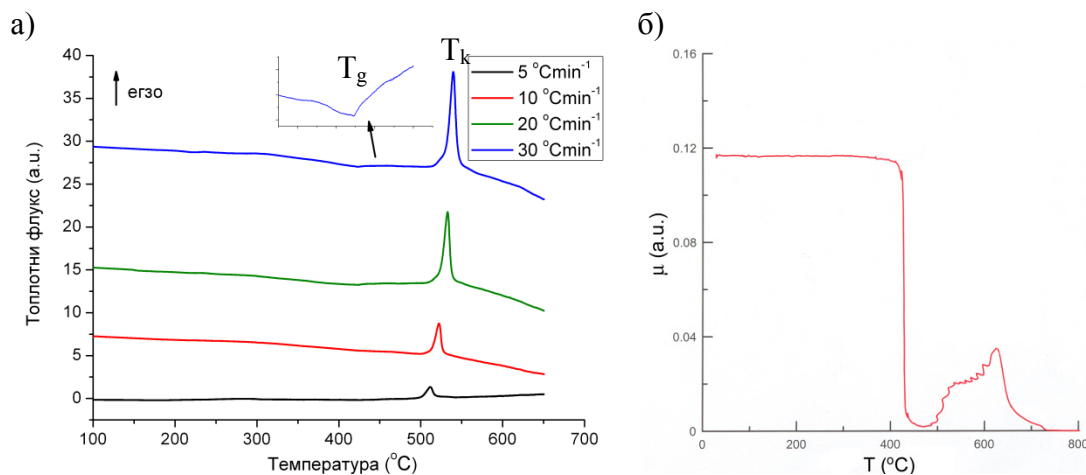
Слика 5.46. Зависност брзине трансформације од степена напредовања, за различите ступњеве кристализације, при брзини загревања од 8 °Cmin<sup>-1</sup>.

Са циљем да се добије више информација о механизму кристализације, локалне вредности Аврамијевог коефицијента су одређене за различите ступњеве, слика 5.45.а, за шта је примењена једначина 4.7. Вредности  $n$  опадају са напредовањем процеса, што указује на то да се код ове легуре, током кристализације, такође јављају ефекти ометања раста кристала [193, 194]. Вредности Аврамијевог коефицијента у хипотетичком случају у коме формирану нуклеуси расту у бесконачно великој полазној фази, у одсуству других честица, приказане су на слици 5.45.б. Начин рачунања ових параметара је детаљно описан у одељцима 4.3. и 5.1.2. Слично претходно описаним легурама, за оба ступња кристализације, максимуми кривих  $d\alpha/dt = f(\alpha)$  лоцирани на  $\alpha_p = 0,5$ , слика 5.46, указују на анизотропни раст кристала. За кристализацију фазе  $\alpha$ -Fe(Si) добијене су вредности  $n_h$  око 7, а за фазу Fe<sub>2</sub>B око 5,3. Овако високе вредности  $n_h$  наговештавају да се код ове легуре нуклеација не дешава само тренутно, већ континуирано приликом загревања, што може да обухвата и пораст брзине нуклеације са напредовањем процеса [189]. Из добијених вредности  $n_h$  се не могу извести закључци о димензионалности раста кристала, као ни о процесима који контролишу раст.

## 5.4. Аморфна легура $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$

### 5.4.1. Термичка стабилност и микроструктурне трансформације индуковане загревањем

Слично аморфној легури  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ , DSC криве легуре  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  показују само један јасно уочљив егзотермни пик, у интервалу температура 500-560 °C, који одговара кристализацији, слика 5.47.а. Процесу кристализације претходи структурна релаксација, која се на DSC кривој манифестује благим егзотермним отклоном од базне линије, у области температура 250-400 °C, и стакласти прелаз, на око 420 °C. Кристализациони пик се помера ка вишим температурама са порастом брзине загревања од 5 до 30 °Cmin<sup>-1</sup>, што наговештава да је тај процес термички активиран. Вредност енталпије за процес кристализације при брзини загревања од 30 °Cmin<sup>-1</sup> износи -87,25 Jg<sup>-1</sup> [113]. У табели 5.17. приказане су вредности параметра асиметричности кристализационог пика на различитим брзинама загревања.



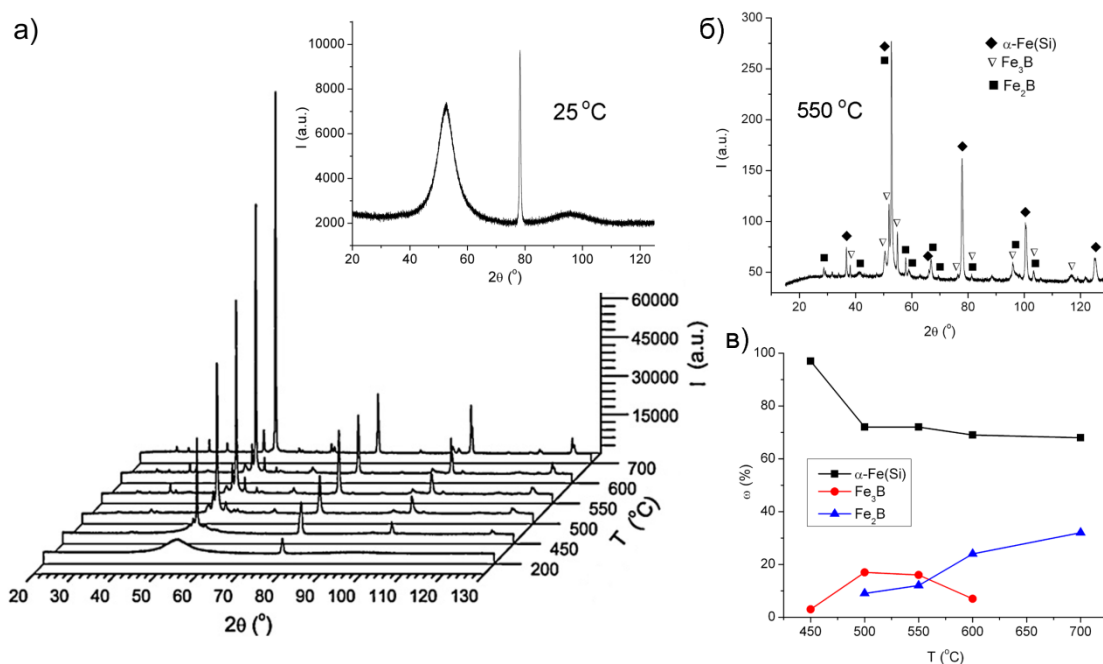
Слика 5.47. а) DSC криве за легуру  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  са коригованом базном линијом, снимљене при различитим брзинама загревања; у горњем делу слике увећана је област DSC криве која одговара стакластом прелазу (на 30 °Cmin<sup>-1</sup>); б) Термомагнетна крива (на 4 °Cmin<sup>-1</sup>) у области температура 25-800 °C [113].

Код ове легуре, при загревању, термомагнетна крива [113] показује промене магнетног момента ( $\mu$ ) сличне онима код аморфне легуре  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ . Магнетни момент се врло слабо мења све до око 420 °C, када се уочава његов

нагли пад, као последица достизања Киријеве температуре аморфне лгуре, слика 5.47.б. Даље загревање доводи до раста магнетног момента на температурама 490-525 °C због формирања магнетних кристалних фаза, што се поклапа са кристалizacionим DSC пиком на 5 °Cmin<sup>-1</sup>. У области температура 570-620 °C, поново се јавља раст магнетног момента као последица бржег раста кристалита у тој области. Пад магнетног момента, који почиње од око 620 °C, јавља се због приближавања Киријевој температури насталих кристалних фаза, а на 730 °C магнетни момент постаје једнак нули.

Табела 5.17. Параметри асиметричности DSC пика на различитим брзинама загревања.

Брзина загревања (°Cmin <sup>-1</sup> )	Асиметричност
5	1,54
10	1,80
20	1,71
30	1,67



Слика 5.48. а) Рендгенски дифрактограми за узорке легуре Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub>, загреване на различитим температурама [114], са издвојеним дифрактограмом полазне легуре (25 °C); б) Дифрактограм легуре загреване на 550 °C са означеним пиковима појединачних фаза; в) Фазни састав (у мас. % кристалне фазе).

XRD анализа полазне легуре [114] показује да ова легура, за разлику од претходно описаних, није потпуно аморфна. Поред „хало“ максимума

карактеристичних за аморфну структуру, који се јављају на дифракционим угловима 52 и 96°, ова легура показује оштар максимум на 78° који указује на присуство мање количине кристалне фазе, слика 5.48.а. Код ове легуре, величина домена уређености кратког домета процењена је помоћу Шерерове једначине (једначина 4.1) на 1,7 nm, слично претходним легурама. XRD дијаграми за узорке легуре загреване по 30 min, на различитим температурама [114], не указују ни на какве промене микроструктуре до температуре од 450 °C, када се на дифрактограмима појављује више пикова фазе  $\alpha$ -Fe(Si), као и фаза Fe<sub>3</sub>B, а развучени „хало“ максимуми постају мање изражени. На 500 °C, поред ових фаза опажају се и максимуми фазе Fe<sub>2</sub>B. На слици 5.48.в приказан је фазни дијаграм који показује да је на 500 °C  $\alpha$ -Fe(Si) најзаступљенија фаза (око 70 мас.% кристалне фазе), док су фазе Fe<sub>3</sub>B и Fe<sub>2</sub>B присутне у количинама од 17 и 9%, редом. Пошто је фаза Fe<sub>3</sub>B метастабилна, са порастом температуре се трансформише у Fe<sub>2</sub>B и нестаје са дифрактограма на температурама вишим од 600 °C. Као крајњи продукти кристализације на 700 °C остају фазе  $\alpha$ -Fe(Si) (око 70% масе крист. фазе) и Fe<sub>2</sub>B (око 30% масе крист. фазе).

Табела 5.18. Расподела гвожђа по фазама при различитим температурама загревања, одређена Мезбауеровом спектроскопијом [113].

T (°C)	Аморфна (ат.%)	$\alpha$ -Fe(Si) (ат.%)	Fe <sub>2</sub> B (ат.%)	Fe <sub>3</sub> B (ат.%)	FeB (ат.%)	$\alpha$ -Fe (ат.%)	Fe пара. (ат.%)
25	95	3	-	-	2	-	-
200	94	2	-	-	2	2	-
450	83	14	-	3	-	-	-
500	-	42	42	15	-	-	1
550	-	52	47	-	-	-	1
600	-	54	45	-	-	-	1
700	-	55	44	-	-	-	1

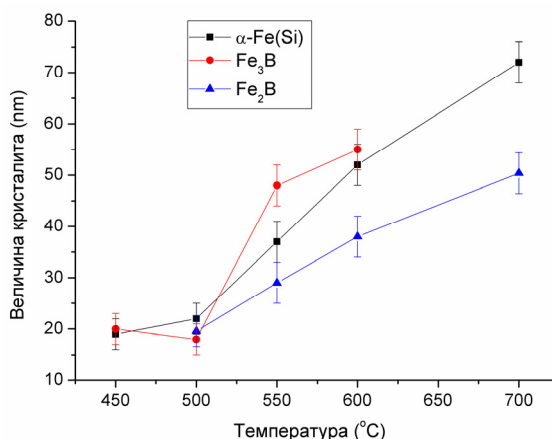
Мезбауеровом спектроскопијом је утврђено да аморфна структура чини 95% (ат. Fe) полазне легуре, док преосталих 5% одговара кристалним фазама  $\alpha$ -Fe(Si) и FeB, табела 5.18 [113]. Поред ових компоненти, на 200 °C се јављају мале количине фазе  $\alpha$ -Fe, која нестаје на вишим температурама. Значајнија промена фазног састава уочава се на 450 °C, када расте количина фазе  $\alpha$ -Fe(Si), али се јавља и фаза Fe<sub>3</sub>B (3% ат. Fe). На 500 °C, количине ових фаза расту, компоненте

аморфне структуре потпуно нестају са спектра, али се формира и фаза  $\text{Fe}_2\text{B}$ , у коју се  $\text{Fe}_3\text{B}$  потпуно трансформише на вишим температурама. Резултати добијени Мезбауеровом спектроскопијом потврђују резултате анализе дифрактограма рендгенског зрачења.

Табела 5.19. Параметар решетке фазе  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  и одговарајуће количине  $\text{Fe}$ , за различите температуре загревања.

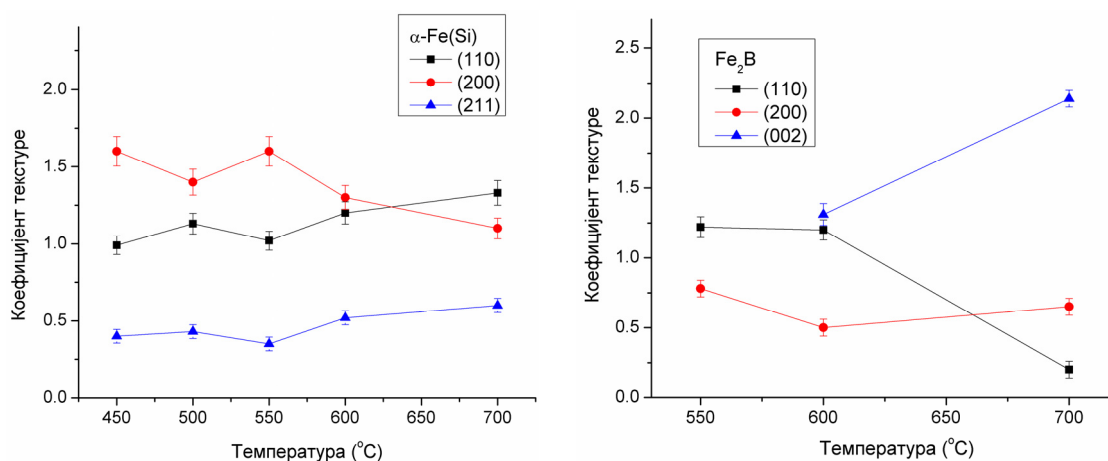
Температура ( $^{\circ}\text{C}$ )	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$\text{Fe}$ (ат.%)
450	$5,698 \pm 0,003$	$80 \pm 1$
500	$5,702 \pm 0,003$	$80 \pm 1$
550	$5,696 \pm 0,002$	$80 \pm 1$
600	$5,695 \pm 0,002$	$80 \pm 1$
700	$5,686 \pm 0,001$	$78 \pm 1$

Анализом рендгенских дифрактограма такође су добијене вредности параметра решетке за кристалну фазу  $\alpha\text{-Fe(Si)}$ , а из тих вредности и калибрационог дијаграма [191] одређен је садржај  $\text{Fe}$  у чврстом раствору, табела 5.19. Ове вредности показују да су промене параметра решетке занемарљиве до температуре од  $600^{\circ}\text{C}$ , при чему је количина  $\text{Si}$  у структури око 20% (ат.). Даље загревање доводи до благог смањења решетке, при чему удео  $\text{Fe}$  у чврстом раствору благо опада, и после загревања на  $700^{\circ}\text{C}$  износи 78%, док удео  $\text{Si}$  износи око 22%. То је највероватније последица уклањања дефеката код обе фазе и уласка остатка силицијума у решетку фазе  $\alpha\text{-Fe(Si)}$ .



Слика 5.49. Просечна величина кристалита фазе  $\alpha\text{-Fe(Si)}$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$  после загревања на различитим температурама.

Просечне величине кристалита различитих кристалних фаза, добијене Вилијамсон-Холовом методом (једначина 4.2), приказане су на слици 5.49. Уочава се да при загревању просечне величине кристалита свих фаза расту у целом опсегу температура. Величина кристалита је за све фазе око 20 nm на температурама на којима се фазе први пут опажају, док на највишим температурама кристалити боридних фаза достижу око 50 nm, а  $\alpha$ -Fe(Si) око 75 nm.



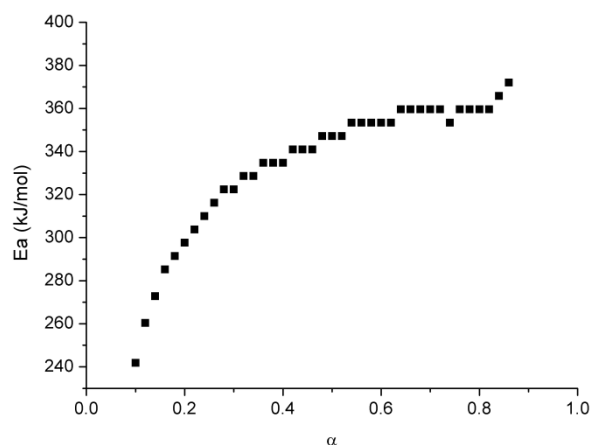
Слика 5.50. Коефицијенти текстуре фаза  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B на различитим температурама.

Слика 5.50. приказује коефицијенте текстуре, израчунате применом једначине 4.4, за фазе  $\alpha$ -Fe(Si) и Fe<sub>2</sub>B. Код ове легуре, фаза  $\alpha$ -Fe(Si) не показује доминацију равни (1 1 0). На почетку кристализације (450 °C) уочава се да је раван (2 0 0) нешто заступљенија него остале, што се и могло очекивати с обзиром на то да се њена рефлексија јавља и на дифрактограмима полазне легуре. Са порастом температуре, коефицијент текстуре ове равни благо опада, док за раван (1 1 0) благо расте. Код фазе Fe<sub>2</sub>B, уочава се да на најнижим температурама нема преферентне оријентације, али се примећује пораст релативне заступљености равни (0 0 2) са порастом температуре преко 600 °C. Добијени резултати указују на то да се и код ове легуре формирају кристали чији облик одступа од сферног.



#### 5.4.2. Механизам и кинетика кристализације

DSC криве легуре  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  садрже само један оштар кристалizacionи пик, асиметричног облика, слика 5.47, који наговештава да се овај процес састоји из више преклопљених ступњева. За овај пик, примена Вијазовкинове изоконверзионе методе [156, 157] даје вредности привидне енергије активације у опсегу од  $(240 \pm 1)$  до  $(370 \pm 1)$   $\text{kJmol}^{-1}$ , на различитим  $\alpha$ , слика 5.51, што показује да уочени процес јесте сложен. Добијени облик криве зависности привидне енергије активације од степена конверзије карактеристика је компетитивних процеса [159].



Слика 5.51. Привидне енергије активације на различитим  $\alpha$ , добијене применом Вијазовкинове изоконверзионе методе на кристалizacionи пик.

Ради детаљнијег испитивања механизма и кинетике кристализације, сложен пик са DSC криве је разложен на ступњеве. Задовољавајуће резултате код ове легуре дало је разлагање на три пика, слика 5.52, који су приписани кристалizacionи фаза  $\alpha\text{-Fe(Si)}$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ , редом, с обзиром на фазни састав, утврђен анализом дифрактограма рендгенског зрачења и Мезбауерових спектра.

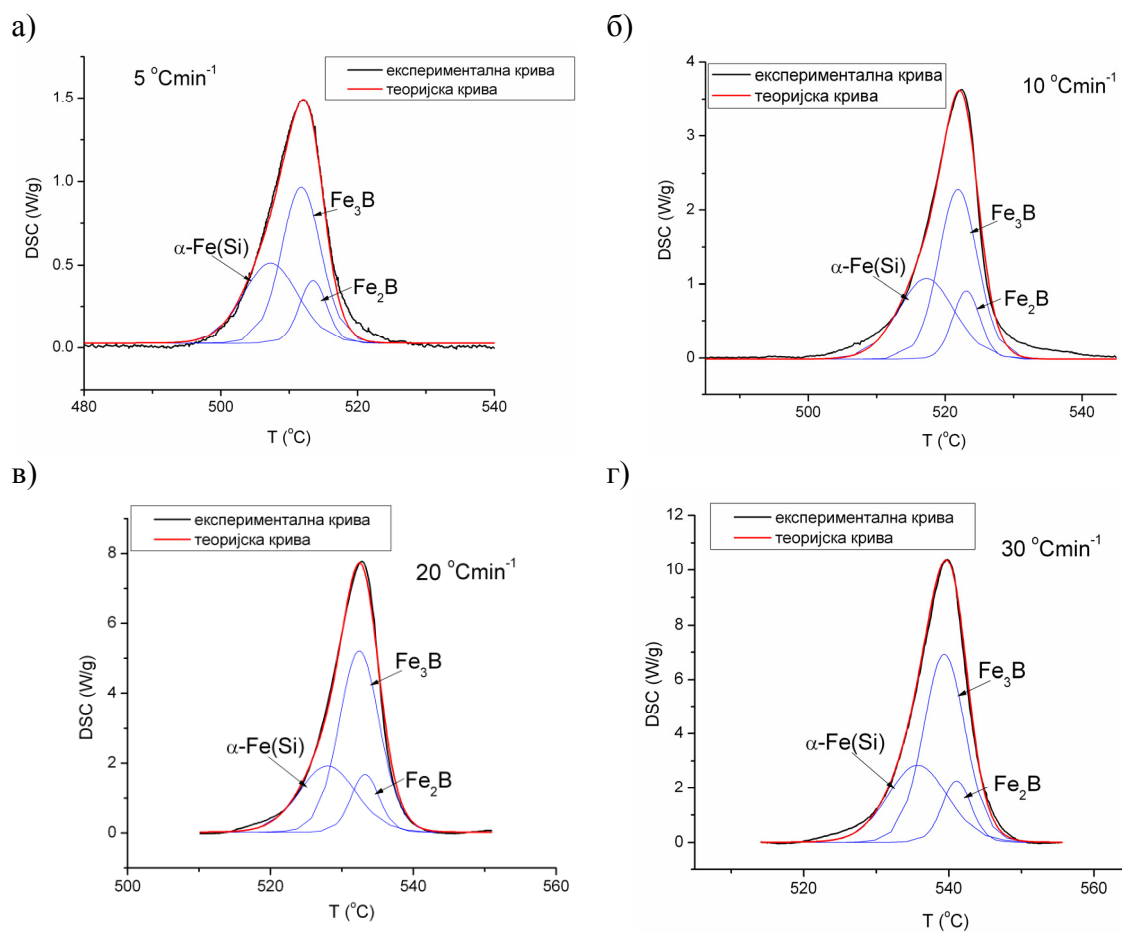
Табела 5.20. приказује вредности кинетичких параметара за појединачне ступњеве кристалizacionије, добијене методама Кисинџера [149] и Озаве [150] и методом базираном на компензационом ефекту [158, 159]. Слично претходним легурама, и овде се уочавају релативно високе вредности привидне енергије активације, код свих ступњева кристалizacionије. Блиске вредности кинетичких параметара за различите ступњеве кристалizacionије доводе до тога да се они

јављају скоро истовремено, и на DSC снимцима се заједно манифестују као један мање или више оштар пик.

Табела 5.20. Привидне енергије активације, добијене различитим неизоконверзионим методама, и термодинамички параметри активирања за појединачне ступњеве кристализације.

Метода		$\alpha$ -Fe(Si)	Fe <sub>3</sub> B	Fe <sub>2</sub> B
Кисинџер	$E_a$ (kJ/mol)	320 ± 10	332 ± 5	340 ± 20
	lnA*	48 ± 2	50 ± 1	50 ± 3
Озава	$E_a$ (kJ/mol)	320 ± 10	328 ± 5	330 ± 20
	lnA*	48 ± 2	49 ± 1	50 ± 3
Независни кин. параметри	$E_a$ (kJ/mol)	340 ± 20	354 ± 8	360 ± 20
	lnA*	51 ± 2	53 ± 2	55 ± 2
$\Delta S^\ddagger$ (J/molK)		105 ± 4	118 ± 2	122 ± 7
$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)		320 ± 10	332 ± 5	340 ± 20
$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)		240 ± 20	238 ± 7	240 ± 20

\*Вредности  $A$  су у  $\text{min}^{-1}$

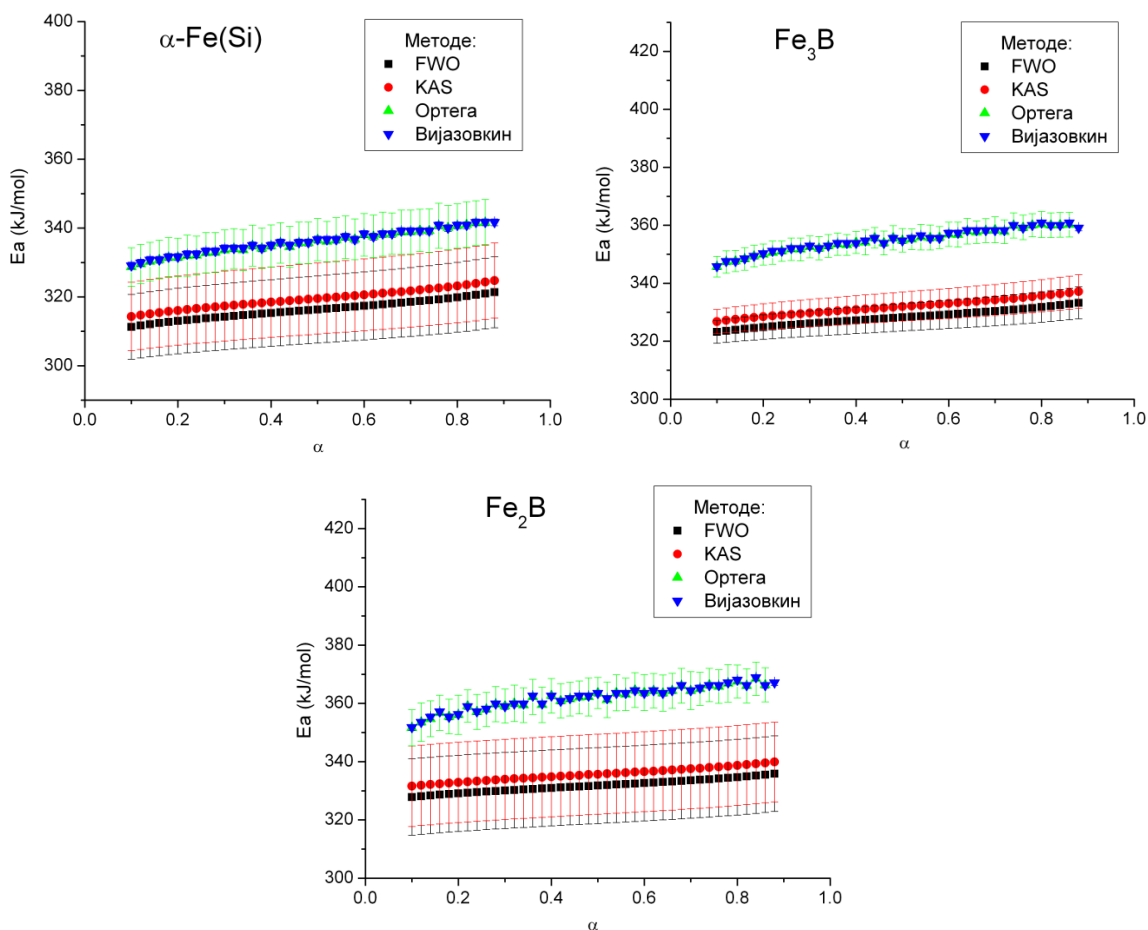


Слика 5.52. Разлагање сложеног DSC пика на појединачне ступњеве, на брзинама загревања:

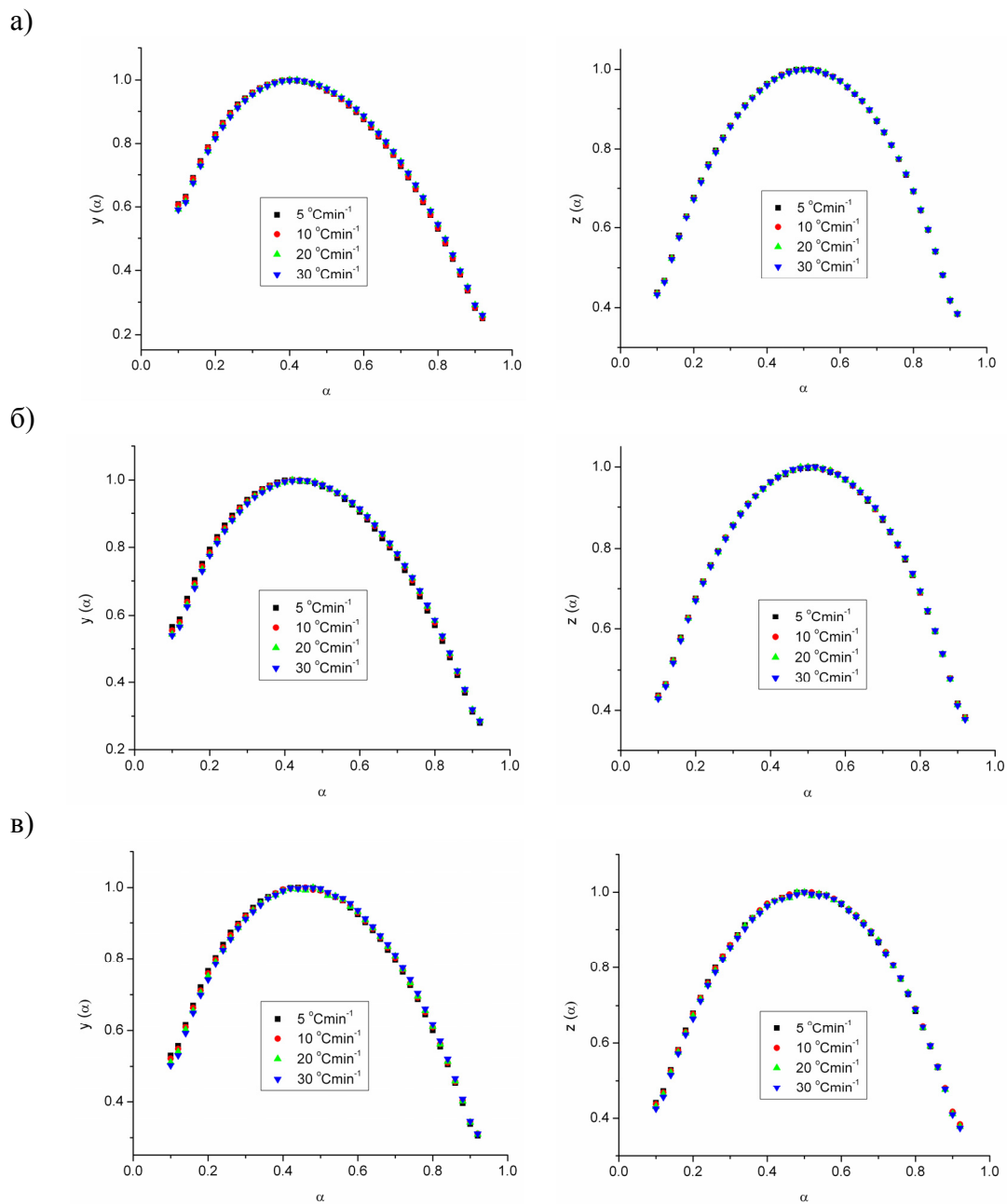
а) 5 °Cmin<sup>-1</sup>, б) 10 °Cmin<sup>-1</sup>, в) 20 °Cmin<sup>-1</sup> и г) 30 °Cmin<sup>-1</sup>.

Поред кинетичких параметара, одређене су и вредности термодинамичких параметара активирања, за све ступњеве кристализације, табела 5.20, на начин описан у одељку 4.3. Овде се такође добијају позитивне вредности ентропија активирања, при чему су вредности термодинамичких параметара активирања за различите ступњеве веома сличне.

Изоконверзионе методе [149-151, 153-157] су примењене на појединачне ступњеве кристализације у циљу испитивања механизма процеса. Добијени резултати, приказани на слици 5.53, показују да се  $E_a$  не мења са  $\alpha$  (промене су мање од 3% средње вредности  $E_a$  у области  $\alpha$  од 0,2 до 0,8), за све ступњеве кристализације, што потврђује да пикови добијени деконволуцијом одговарају процесима који нису сложени. Средње вредности  $E_a$  добијене на овај начин су у сагласности са резултатима примене Кисинцерове, Озавине методе и методе базиране на компензационом ефекту.



Слика 5.53. Привидне енергије активације, добијене различитим изоконверзионим методама, за појединачне ступњеве кристализације.



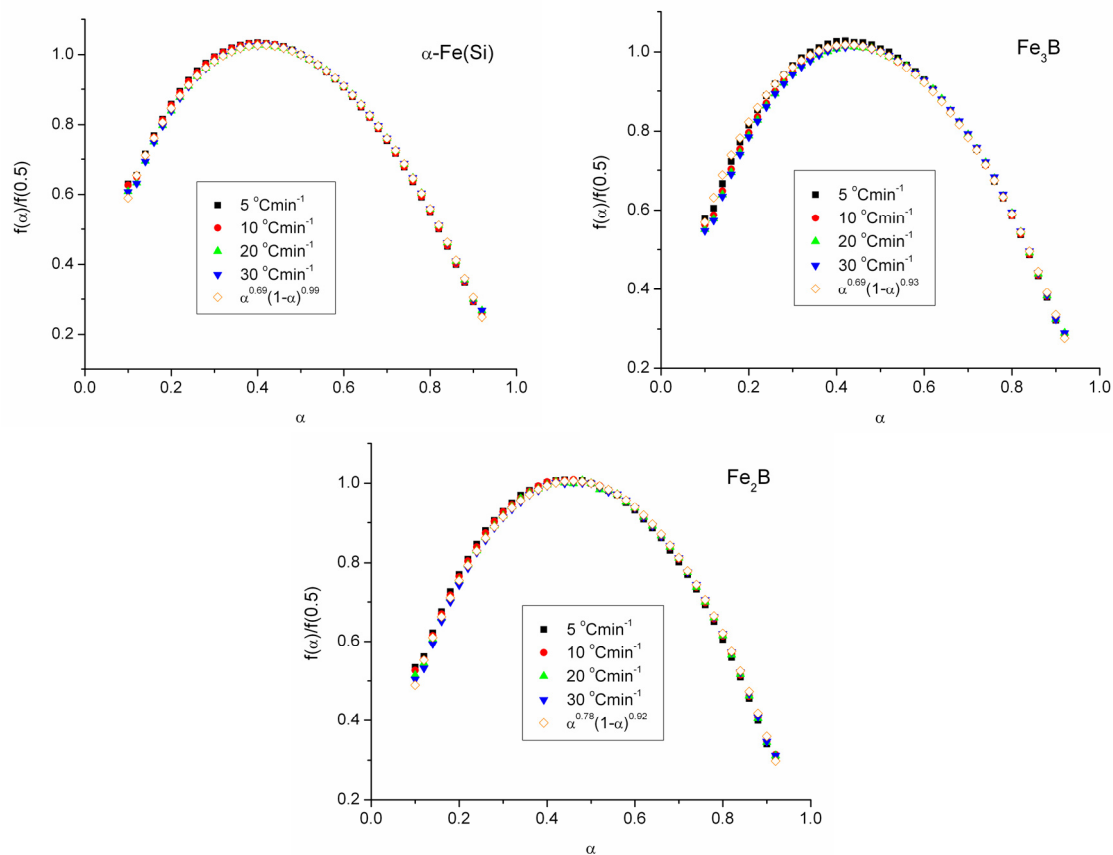
Слика 5.54. Малекове криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  за појединачне ступњеве кристализације:  
а)  $\alpha$ -Fe(Si), б)  $Fe_3B$  и в)  $Fe_2B$ .

Табела 5.21. Конверзионе функције за појединачне ступњеве кристализације.

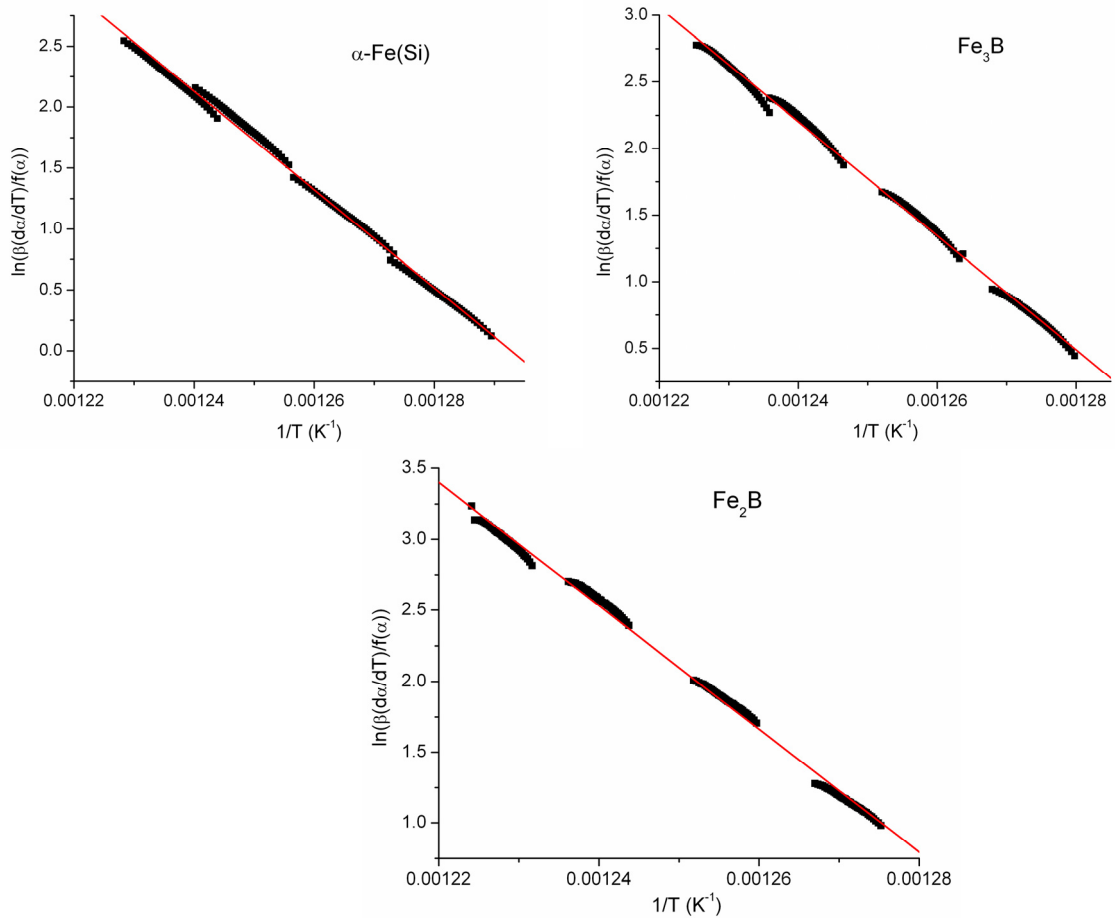
$f(\alpha)$	$\alpha$ -Fe(Si)	$Fe_3B$	$Fe_2B$
$\alpha^M(1-\alpha)^N$	$\alpha^{0,69}(1-\alpha)^{0,99}$	$\alpha^{0,69}(1-\alpha)^{0,93}$	$\alpha^{0,78}(1-\alpha)^{0,92}$

Даље испитивање процеса кристализације обухвата одређивање конверзионих функција које одговарају појединачним ступњевима кристализације. Малекова метода [161, 162], примењена у циљу прелиминарног одређивања модела, даје

криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  конкавног облика са јасно дефинисаним максимумима, слично претходним легурама, слика 5.54. Упркос томе, ни код ове легуре максимум функције се не налази на  $\alpha = 0,632$ , што значи да ни овде услови важења кинетичког модела ЈМА нису испуњени у потпуности. Због тога је испитана могућност примене Шестак-Бергеновог модела за описивање кинетике појединачних ступњева кристализације. Параметри овог модела, одређени на начин описан у одељку 2.3.2, за појединачне ступњеве кристализације, приказани су у табели 5.21. Уочава се да различите ступњеве кристализације карактеришу слични облици конверзионих функција, као и блиске вредности кинетичких параметара, што указује на сличне механизме кристализације различитих фаза. Као и код легуре  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ , и овде се јављају релативно високе вредности параметра  $M$ , које указују на израженију аутокаталитичку природу трансформације него код легура са мањим садржајем гвожђа. Пошто су одређени кинетички триплети за појединачне ступњеве кристализације, следећи корак је њихова провера.



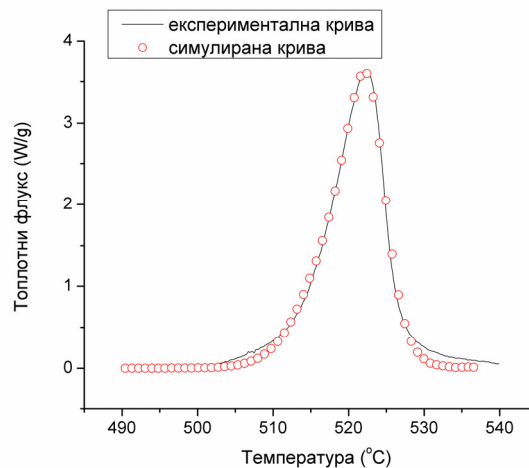
Слика 5.55. Провера добијених кинетичких триплета применом методе „Мастер плот“, за појединачне ступњеве кристализације.



Слика 5.56. Провера добијених кинетичких триплета применом методе Перез-Македе, за појединачне ступњеве кристализације.

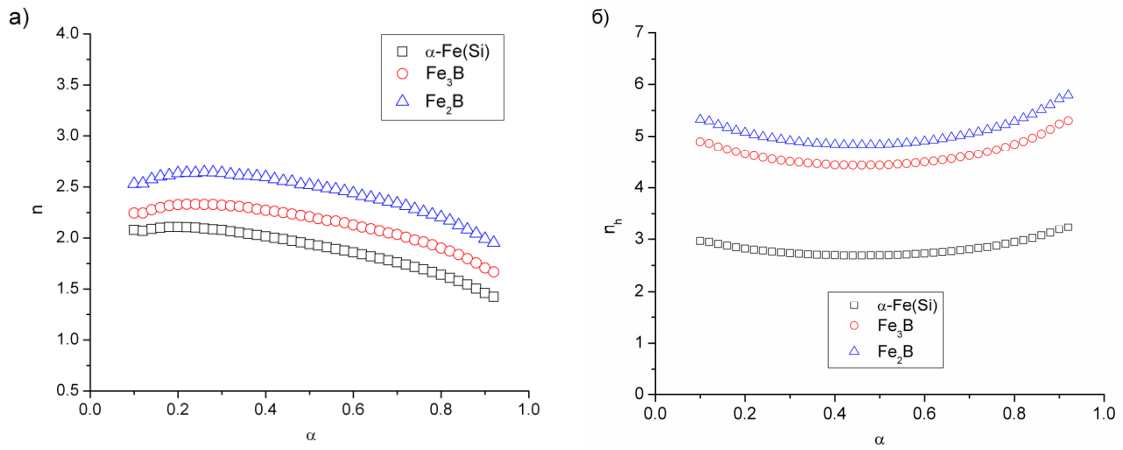
На слици 5.55. су приказане теоријске и експерименталне „мастер“ криве за све ступњеве кристализације, добијене применом једначине 2.12. Генерисане теоријске „мастер“ криве се добро слажу са експерименталним, код свих ступњева кристализације, за све брзине загревања. Поред тога, примена Перез-Македине методе [166] према једначини 2.13, при различитим брзинама загревања, даје тачке које леже на једној правој, са високим корелационим коефицијентима линеарне зависности, слика 5.56. Такво понашање показује да добијени кинетички триплети одговарају испитиваним процесима. Поређењем експерименталне DSC криве, на  $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ , и криве која је симулирана помоћу добијених кинетичких триплета на начин описан у одељку 2.3.3, уочава се задовољавајуће слагање, слика 5.57, што додатно потврђује да су кинетички триплети, одређени за појединачне ступњеве кристализације, исправни.

Убацавањем добијеног кинетичког триплета за кристализацију фазе  $\alpha$ -Fe(Si) у једначину 2.5, израчунато је време живота у односу на процес кристализације, за ову легуру. На собној температури оно износи  $2,2 \cdot 10^{29}$  година, док се са порастом температуре уочава брз експоненцијални пад ( $t_{0.05}/\text{min} = -3,5 \cdot 10^{31} + 1,3 \cdot 10^{45} e^{(-T/12,9)}$ ), па је на температури почетка кристализације ( $\approx 500$  °C)  $t_{0.05} \approx 4$  min. Високе вредности времена живота на собној температури проистичу из високе стабилности легуре према кристализацији на собној температури.

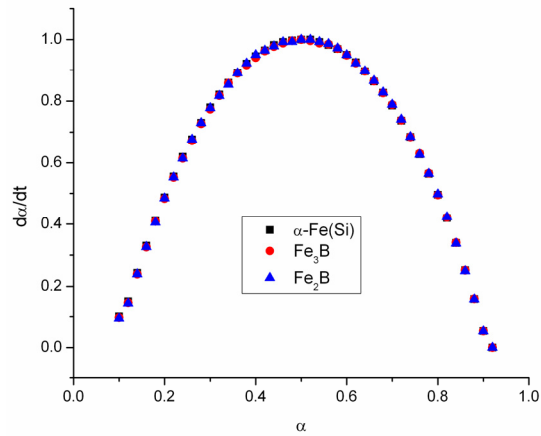


Слика 5.57. Поређење експерименталне и симулиране DSC криве, на  $10$  °Cmin<sup>-1</sup>.

Даља истраживања механизма кристализације обухватају одређивање локалних вредности Аврамијевог коефицијента,  $n$ , према једначини 4.7. Пад вредности  $n$  са напредовањем процеса, уочен код свих ступњева кристализације, слика 5.58.а, указује на то да се и код ове легуре јављају ефекти ометања раста кристала и сударање са околним зрнима [193, 194]. Да бисмо у даљем разматрању елиминисали ефекте ометања раста кристала, одредили смо локалне вредности Аврамијевог коефицијента у хипотетичком случају раста кристала у бесконачно великој полазној фази, у одсуству других честица,  $n_h$ . При томе, примењен је поступак описан у одељцима 4.3. и 5.1.2. За све ступњеве кристализације, положај максимума брзине трансформације на кривој  $d\alpha/dt = f(\alpha)$  је  $\alpha_p = 0,5$ , слика 5.59, што значи да тип ометања раста кристала који преовлађује одговара анизотропном расту. Добијене вредности  $n_h$  за појединачне ступњеве кристализације износе око 6, 8,5 и 12, редом, слика 5.58.б, и веома су високе, слично претходно описаној легури, што наговештава да се нуклеација не дешава само тренутно [189].



Слика 5.58. а) Локалне вредности Аврамијевог експонента; б) Локалне вредности Аврамијевог експонента у хипотетичком случају раста нуклеуса из бесконачно велике полазне фазе, при брзини загревања од  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .



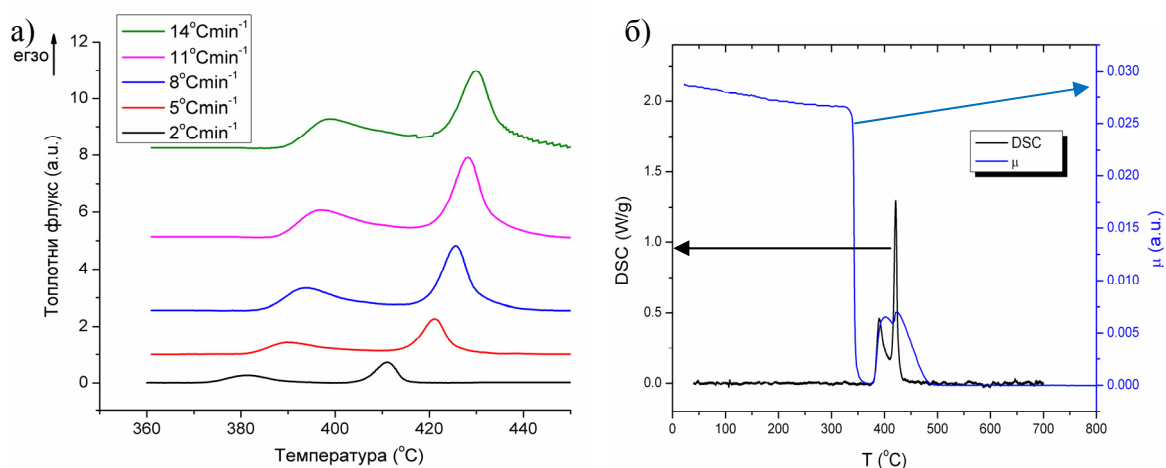
Слика 5.59. Зависност брзине трансформације од степена напредовања, за различите ступњеве кристализације, при брзини загревања од  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .



## 5.5. Аморфна легура Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>

### 5.5.1. Термичка стабилност и микроструктурне трансформације индуковане загревањем

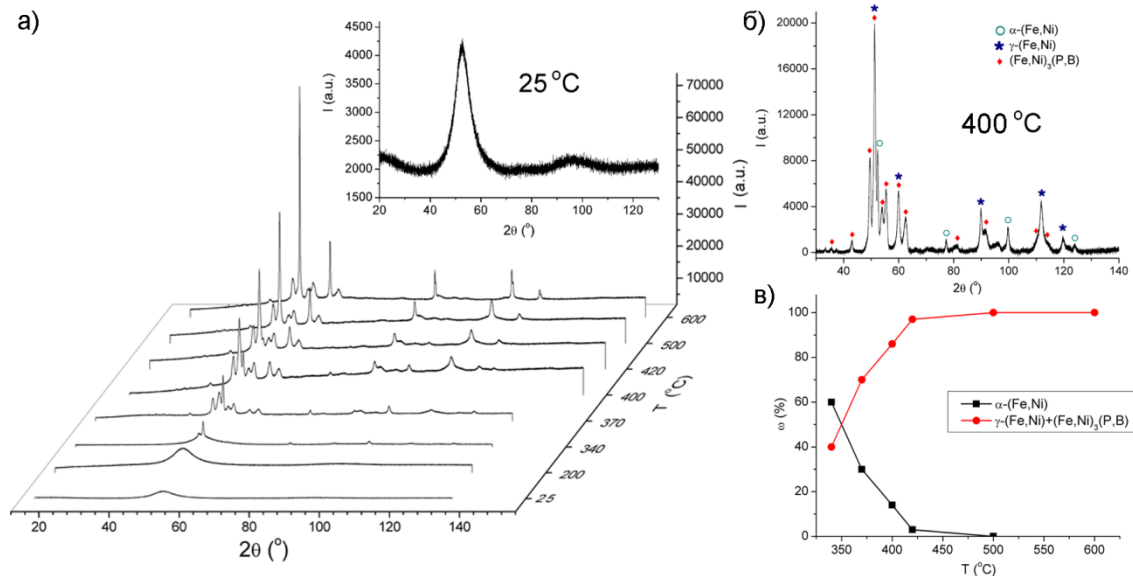
Испитивање термичке стабилности аморфне легуре Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> методом DSC, при загревању брзинама од 2 до 14 °Cmin<sup>-1</sup>, не указује ни на какве структурне трансформације све до око 380 °C, када почиње процес термичке стабилизације легуре, слика 5.60.а. Он се манифестује егзотермним пиковима на око 390 и 425 °C, што наговештава да се састоји од најмање два појединачна процеса, који се могу приписати кристализацији и рекристализацији различитих фаза. Померање DSC пикова ка вишим температурама са порастом брзине загревања указује на термичку активiranост уочених процеса.



Слика 5.60. а) DSC криве за легуру Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> са коригованом базном линијом, снимљене при различитим брзинама загревања; б) DSC (на 5 °Cmin<sup>-1</sup>) и термомагнетна крива (на 4 °Cmin<sup>-1</sup>) у области температура 25-800 °C.

Процеси опажени на DSC кривој у области кристализације огледају се на термомагнетној кривој, слика 5.60.б. Киријева температура се јавља на око 370 °C, када долази до потпуног губитка феромагнетних својстава. При даљем загревању, легура показује парамагнетна својства до почетка кристализације, када долази до раста магнетног момента ( $\mu$ ) захваљујући формирању магнетних кристалних фаза. Ту се уочавају два пика који се поклапају са пиковима DSC криве, и одговарају процесима кристализације и рекристализације. Пад магнетног момента на

температурама вишим од 440 °C јавља се због приближавања Киријевој температури формираних кристалних фаза. После губитка феромагнетних својстава, легура остаје парамагнетна до највиших температура (800 °C).

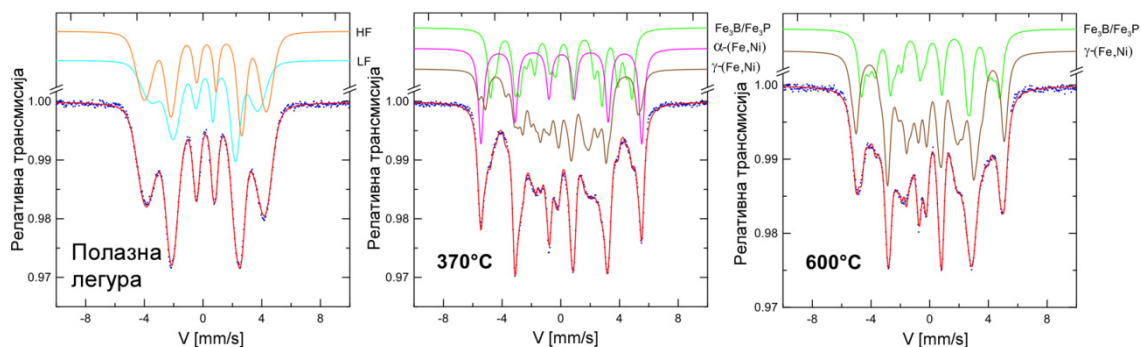


Слика 5.61. а) Рендгенски дифрактограми за узорке легуре  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  загреване на различитим температурама, са издвојеним дифрактограмом полазне легуре (25 °C);  
 б) Дифрактограм легуре загреване на 400 °C, са означеним пиковима појединачних фаза;  
 в) Фазни састав (у мас.% кристалне фазе).

Испитивање структурних трансформација проузрокованих загревањем извршено је применом метода XRD, Мезбауерове спектроскопије и електронске дифракције.

Рендгенски дифрактограм полазне легуре показује два широка „хало“ максимума на дифракционим угловима 52,5 и 96°, слика 5.61.а, што је последица присуства домена у којима влада уређеност кратког домета. Слично претходним легурама, величина домена је применом Шерерове једначине (једначина 4.1) процењена на око 1,6 nm. Дифрактограми загреваних узорака, слика 5.61.а, не указују ни на какве промене структуре до температуре од 340 °C, када се јављају максимуми кристалних фаза  $\alpha$ -(Fe,Ni) и  $\gamma$ -(Fe,Ni). Даље загревање на 370 °C доводи до формирања кристалне фазе  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ , поред већ поменутих фаза, при чему положаји максимума на дифрактограму указују на већи садржај Ni него Fe у тој кристалној фази. Фаза  $\alpha$ -(Fe,Ni) је најзаступљенија на почетку процеса кристализације (60% масе кристалне фазе), али са порастом температуре она

рекристалише у фазе  $\gamma$ -(Fe,Ni) и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ , при чему са XRD дијаграма потпуно нестаје после загревања на 500 °C, слика 5.61. Због преклапања више рефлексија фаза  $\gamma$ -(Fe,Ni) и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  на дифрактограмима, при квантитативној анализи се добијају високи корелациони коефицијенти чак и када анализа даје различите уделе фаза  $\gamma$ -(Fe,Ni) и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  за исти XRD дијаграм. Због тога су на слици 5.61.в. приказане сумарне количине ових фаза, уместо појединачних масених удела.



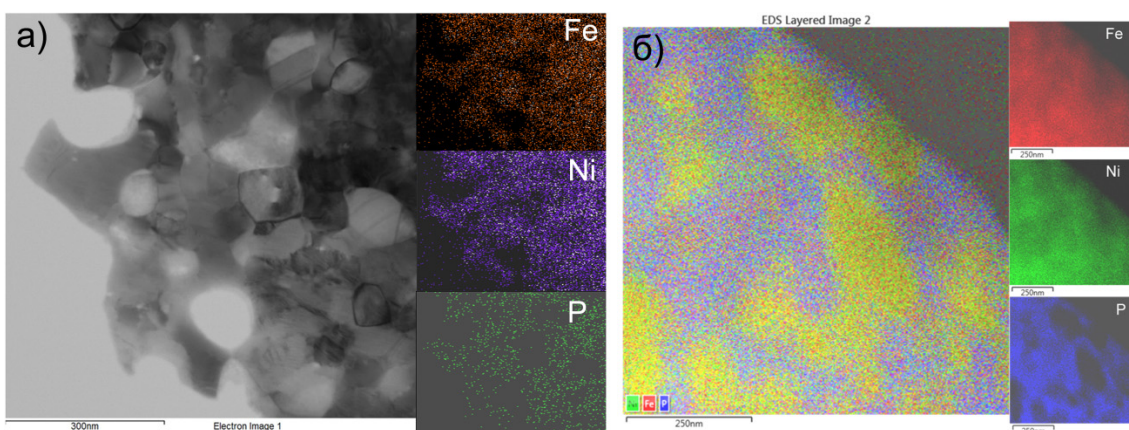
Слика 5.62. Мезбауерови спектри за легуру  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  загревану на различитим температурама.

Табела 5.22. Расподела гвожђа по фазама при различитим температурама загревања, одређена Мезбауеровом спектроскопијом.

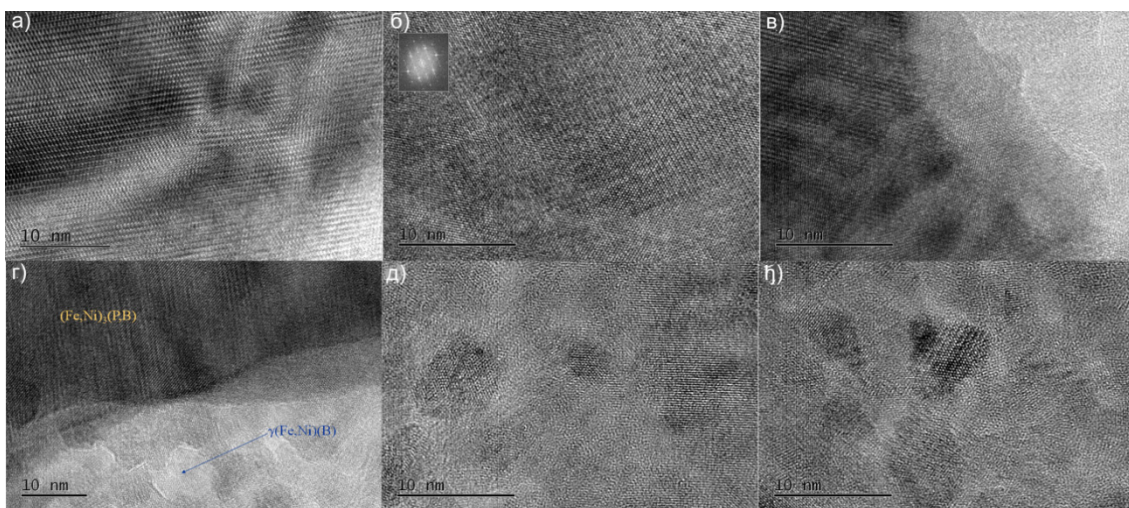
T (°C)	$(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ (ат.%)	$\alpha$ -(Fe,Ni) (ат.%)	$\gamma$ -(Fe,Ni) (ат.%)
340	Детектована, али тачну количину није било могуће одредити	Детектована, али тачну количину није било могуће одредити	Детектована, али тачну количину није било могуће одредити
370	23	26	51
400	28	14	58
420	34	-	66
500	35	-	65
600	33	-	67

Мезбауерови спектри, снимљени на истим узорцима као и XRD, дају нешто више информација о кристализацији, слика 5.62. Спектар полазне легуре показује типичне компоненте аморфне структуре. При загревању, кристализација се опажа први пут на 340 °C, када се јављају кристалне фазе  $\alpha$ -(Fe,Ni),  $\gamma$ -(Fe,Ni) и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ . За разлику од методе XRD, овде се присуство фазе  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  уочава раније, захваљујући другачијем принципу Мезбауерове спектроскопије, којом је ова фаза детектована на основу другачијег окружења атома Fe него код

осталих кристалних фаза. Анализа Мезбауерових спектра је потврдила закључке XRD анализе у погледу кристализације фаза  $\alpha$ -(Fe,Ni),  $\gamma$ -(Fe,Ni) и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  и трансформације  $\alpha$ -(Fe,Ni) у  $\gamma$ -(Fe,Ni) и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ , табела 5.22. Количине приказане у табели 5.22. одговарају атомским % Fe и не представљају укупне количине појединачних кристалних фаза. Тако резултати у табели показују ниже уделе фазе  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  него  $\gamma$ -(Fe,Ni), захваљујући већем садржају Ni него Fe у фази  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ .



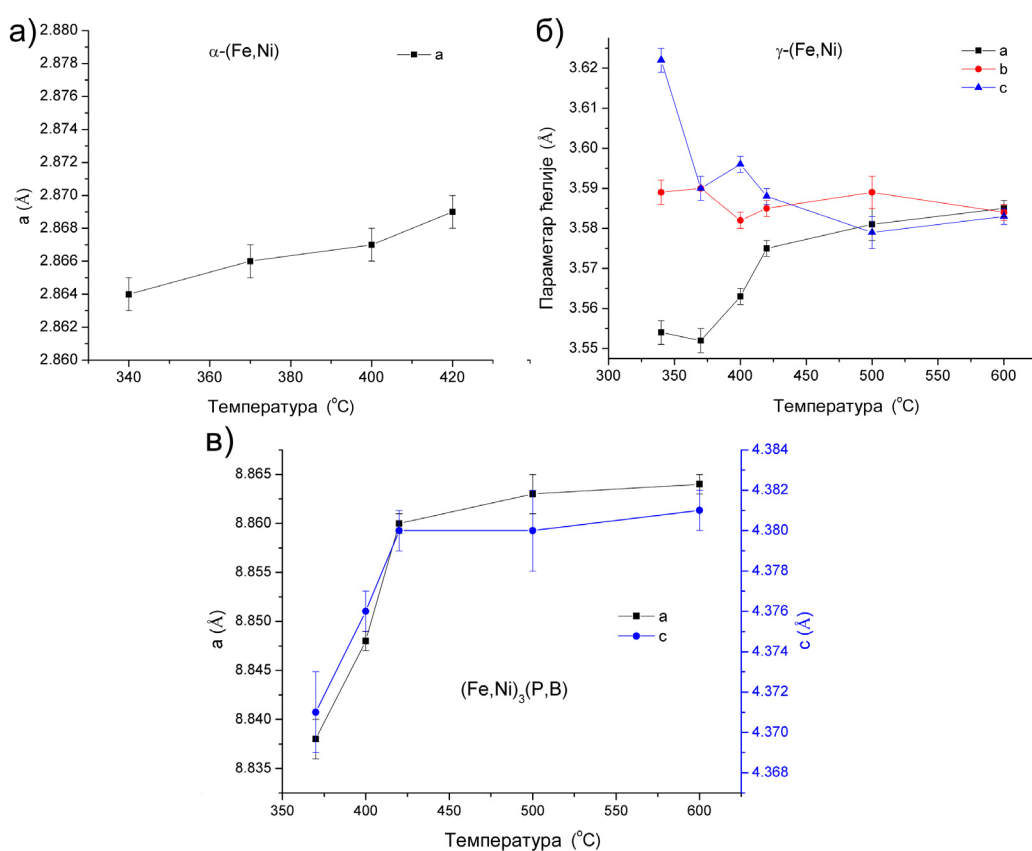
Слика 5.63. ТЕМ снимак легуре загреване на 600 °C и одговарајуће хемијске мапе.



Слика 5.64. HRTEM снимци легуре загреване на 600 °C.

ТЕМ слике легуре загреване на 600 °C показују структуру састављену из више кристалних фаза, слика 5.63. Величине уочених зрна су у распону од неколико десетина до неколико стотина нанометара. Хемијско мапирање, извршено методом EDX, показује релативно хомогене расподеле Fe и Ni, док расподела P указује на присуство фазе која не садржи P, слика 5.63. Садржај B није било

могуће одредити методом EDX. Електронском дифракцијом, при HRTEM мерењима, идентификована је тетрагонална фаза  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  у тамним зрнима, и кубична фаза  $\gamma$ - $(\text{Fe,Ni})$  у светлим зрнима, слика 5.64. Ово је у сагласности са резултатима анализе XRD дијаграма и Мезбауерових спектра. HRTEM снимци овог узорка показују да структуру чине већи поликристални домени сачињени од једне фазе, у које су уроњени нанокристали, величине пар десетина nm, слика 5.64. д и ђ. Док већина тих нанокристала одговара истој фази од које су сачињени велики домени, неки од њих су идентификовани као фазе које нису уочене на XRD дијаграмима, и јављају се у малим количинама (на пр.  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_2\text{NiB}$ ).



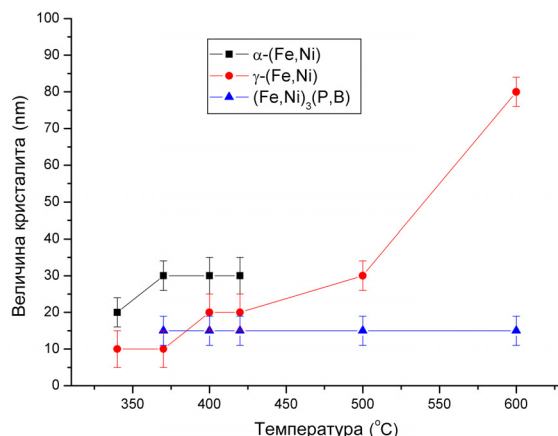
Слика 5.65. Параметри решетке појединачних кристалних фаза, на различитим температурама.

Током кристализације мењају се параметри решетке свих кристалних фаза, слика 5.65. С обзиром на нешто већи атомски пречник Fe него Ni, благи пораст параметра решетке фазе  $\alpha$ -(Fe,Ni), која садржи Fe као главни конституент и само неколико % Ni [196], вероватно потиче од смањења садржаја Ni и пораста % Fe у кристалној структури  $\alpha$ -(Fe,Ni). Када је у питању фаза  $\gamma$ -(Fe,Ni), на почетку кристализације структура одступа од кубичне, више је орторомбична, али се са порастом температуре и напретком кристализације трансформише у правилну



кубичну. На слици 5.65. се такође уочава да се решетка фазе  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  шири са порастом температуре загревања. Најизраженије промене параметара решетке фаза  $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$  и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  јављају се у области температура у којој се дешава трансформација фазе  $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ . То потиче од обогаћивања структуре обе фазе гвожђем, и даље реорганизације, која укључује и елиминацију дефеката.

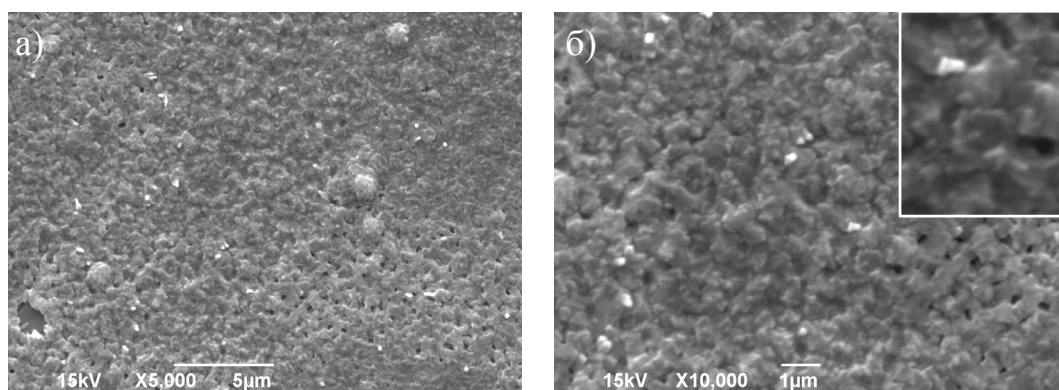
Просечне величине кристалита, одређене Вилијамсон-Холовом методом (једначина 4.2), за појединачне кристалне фазе приказане су на слици 5.66. Величина кристалита фазе  $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$  је максимална (око 30 nm) после загревања на 370 °C, при чему даље загревање не доводи до промена величине. С друге стране, кристалити фазе  $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$  показују непрекидни раст и достижу 80 nm после загревања на 600 °C. Фаза  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  испољава просечну величину кристалита од око 15 nm у целом опсегу температура, без значајних промена.



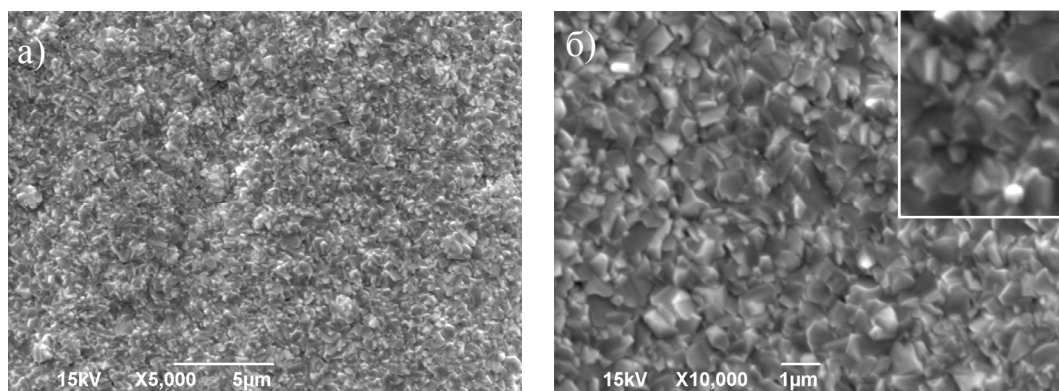
Слика 5.66. Просечна величина кристалита фаза  $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ ,  $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$  и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  после загревања на различитим температурама.

Применом методе SEM анализиран је утицај брзине загревања на морфологију површине. У том циљу, посматрани су узорци легуре загревани у ћелији DSC уређаја различитим брзинама (2, 8 и 11 °Cmin<sup>-1</sup>), до 600 °C. Сви узорци показују нехомогене површине и потпуно су кристални, слике 5.67, 5.68 и 5.69. Површина легуре загреване брзином од 11 °Cmin<sup>-1</sup> је зрнаста, са уочљивом агломерацијом зрна, слика 5.67. Узорак загреван брзином од 8 °Cmin<sup>-1</sup> садржи кристале величине од 400 до 1000 nm, који су формиран много боље него код претходног узорка, са јасно дефинисаним ивицама, слика 5.68, што се може приписати дужем загревању. На површини узорка загреваног најмањом брзином (2 °Cmin<sup>-1</sup>) уочавају се зрна величине од 50 до 300 nm, која су ситнија него зрна на површини узорка загреваних на 8 и 11 °Cmin<sup>-1</sup>, слика 5.69. Оваква разлика у морфологији се

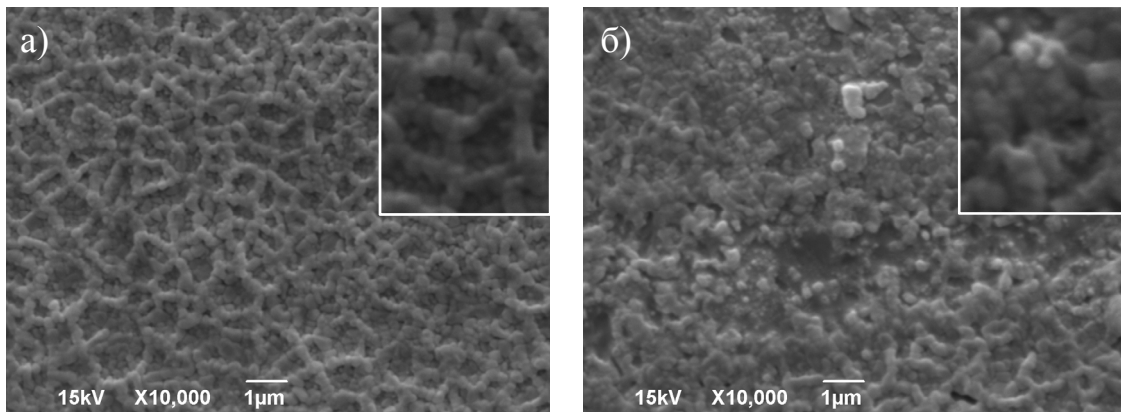
може повезати са разликом у брзини загревања ( $2\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  у односу на 8 и  $11\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ), при чему значајна разлика у брзини загревања доводи до разлике у пропорцији брзина нуклеације и раста кристала [197]. Као резултат тога, при нижим брзинама загревања се ствара микроструктура са мањим зрнима и већим бројем зрна него при вишим брзинама загревања. Узорак загреван брзином од  $2\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  показује два типа области са различитим морфологијама. Код једног, зрна су поређана тако да чине агломерате неправилних облика, слика 5.69.б, док су у другим областима зрна међусобно повезана на уређенији начин, стварајући при томе структуре које личе на мрежу, слика 5.69.а. Утицај температуре до које је загреван узорак на морфологију уочава се на SEM снимку узорка легуре грејаног брзином од  $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  до  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Као последица релативно високих температура и дужег загревања, зрна на површини овог узорка су потпуно срасла и чине компактну структуру, слика 5.70.а, на којој се могу уочити агломерати микрометарских величина, као и бројне пукотине, слика 5.70.б.



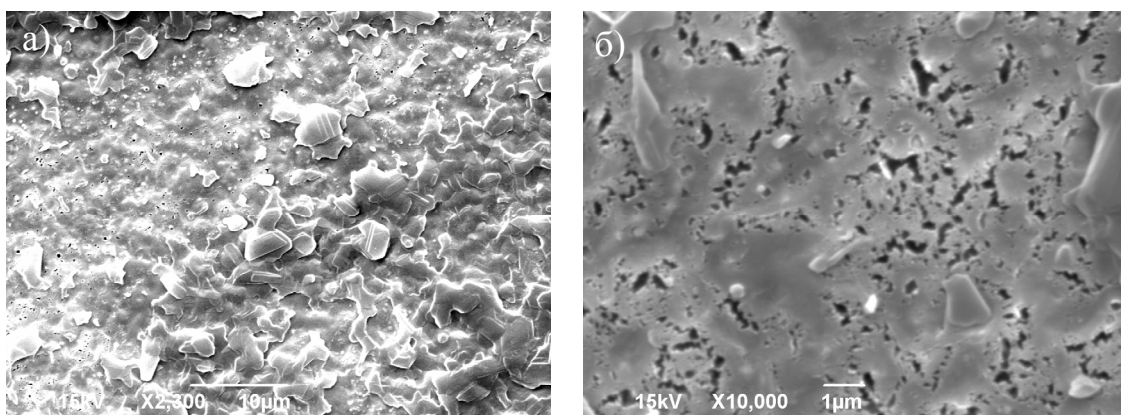
Слика 5.67. SEM снимци легуре загреване до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  брзином од  $11\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , добијени секундарним електронима: а) увећање 5000х, б) увећање 10000х (горњи десни угао: увећани приказ).



Слика 5.68. SEM снимци легуре загреване до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  брзином од  $8\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , добијени секундарним електронима: а) увећање 5000х, б) увећање 10000х (горњи десни угао: увећани приказ).



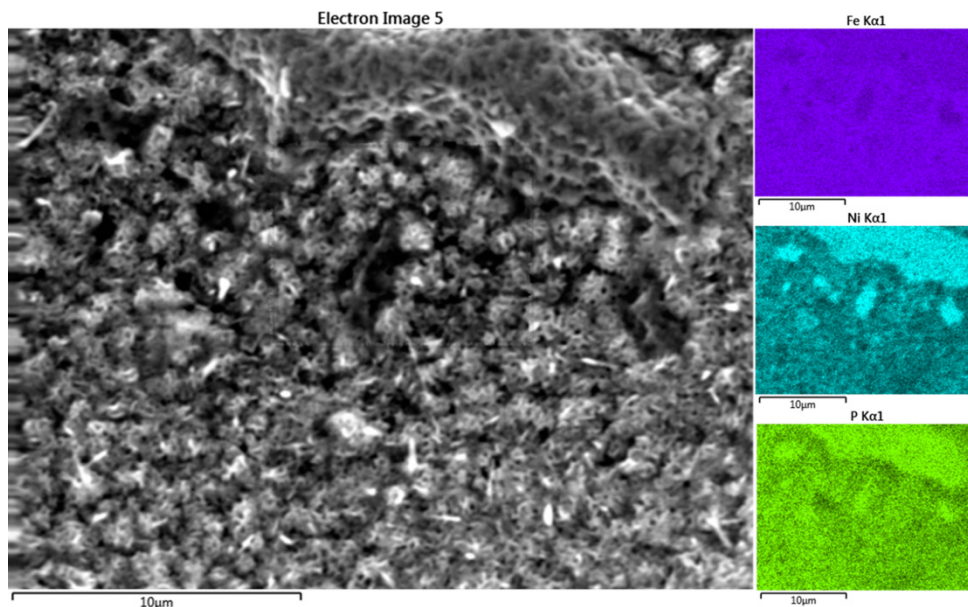
Слика 5.69. SEM снимци легуре загреване до 600 °C брзином од 2 °Cmin<sup>-1</sup>, добијени секундарним електронима. Сlike а) и б) приказују области са различитим морфологијама (увећање: 10000х), (горњи десни угао: увећани приказ).



Слика 5.70. SEM снимци легуре загреване до 720 °C брзином од 5 °Cmin<sup>-1</sup>, добијени секундарним електронима: а) увећање 2300х, б) увећање 10000х.

Слика 5.71. приказује површину узорка грејаног брзином од 11 °Cmin<sup>-1</sup> до 600 °C, и одговарајуће хемијске мапе, при чему су код овог снимка коришћени повратно расејани електрони, за разлику од претходно описаних SEM снимака, добијених секундарним електронима. Уочава се да области богатије никлом одговарају областима сиромашнијим гвожђем и богатијим фосфором. Флукуације концентрације гвожђа су доста мање него оне код никла и фосфора. Ово, заједно са положајима пикова на рендгенограмима, указује на то да су области богатије никлом заправо богатије фазом (Fe,Ni)<sub>3</sub>(P,B), док је у областима богатијим гвожђем фаза γ-(Fe,Ni) доминантна. Такође се уочава да постоји разлика у морфологији између области богатијих никлом и гвожђем, при чему зрна у областима богатијим никлом граде структуру која личи на мрежу, док у осталим областима кристални агрегати не граде никакве посебне форме.

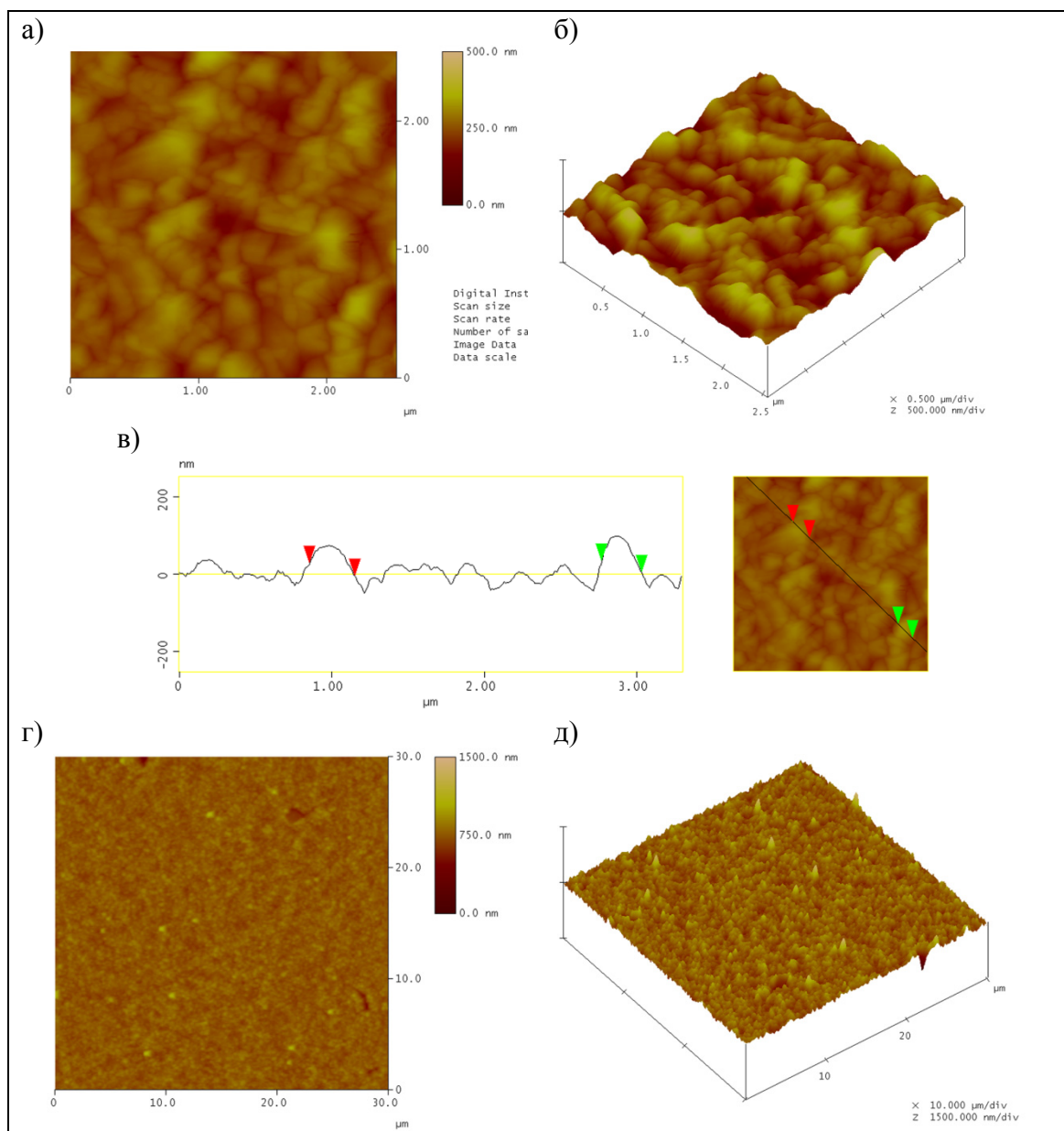




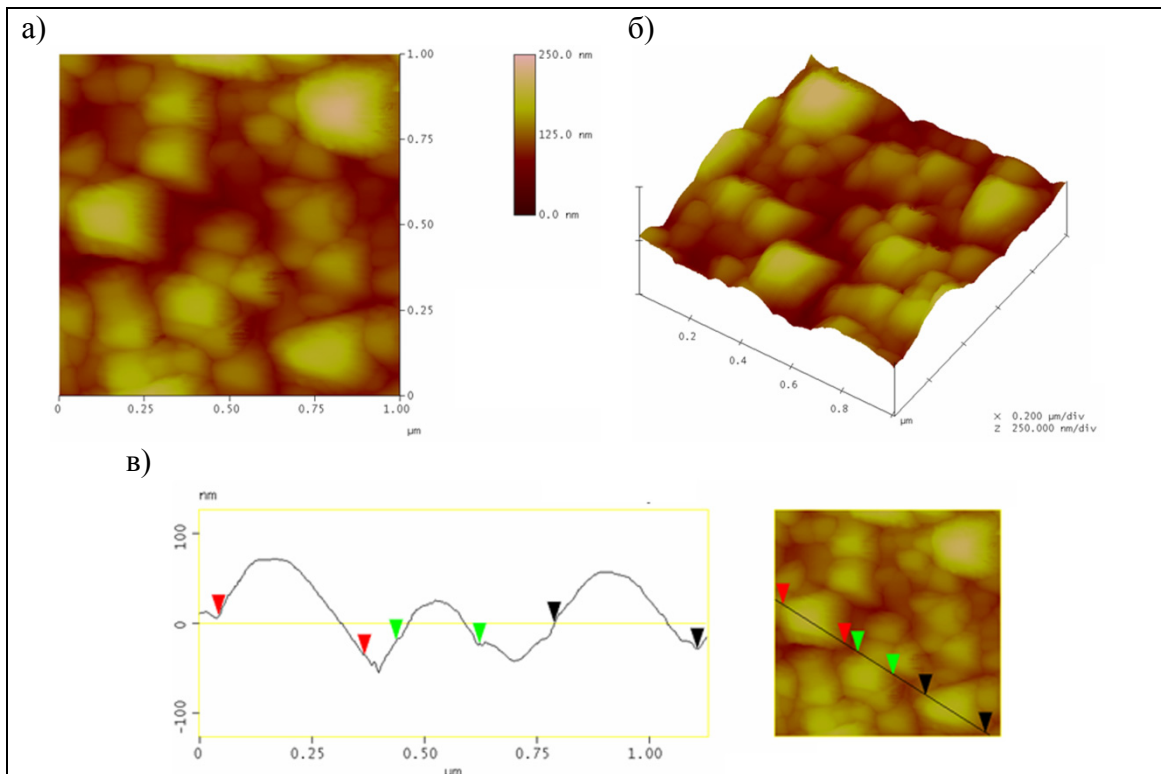
Слика 5.71. SEM снимак легуре загреване до 600 °C брзином од 11 °Cmin<sup>-1</sup>, добијен повратно расејаним електронима, и одговарајуће хемијске мапе.

За више информација о утицају брзине загревања на морфологију, примењена је метода AFM. Овом методом су такође посматрани узорци загревани у хелији DSC уређаја брзинама 2, 8 и 11 °Cmin<sup>-1</sup>, до 600 °C, слике 5.72, 5.73 и 5.74. Они показују величине зрна у опсегу од 50 до 300 nm, при чему је расподела величине зрна ужа на мањим брзинама него на већим. Узорак загреван брзином од 11 °Cmin<sup>-1</sup> има најширу расподелу величине зрна, тако да се на површини овог узорка већином налазе зрна величина 100 и 300 nm, слика 5.72. С друге стране, код узорка грејаног најнижом брзином (2 °Cmin<sup>-1</sup>) скоро сва зрна су величине од 200 до 250 nm, слика 5.74. Код свих узорака, зрна личе на плочице, при чему је њихов попречни пресек правилнији, четвртастог облика, на нижим брзинама, док са порастом брзине загревања, облик попречног пресека зрна све више одступа од четвртастог, па се на највишој брзини загревања (11 °Cmin<sup>-1</sup>) могу уочити и нека шпицаста зрна и зрна неправилних облика, слика 5.72. То може бити последица краћег загревања при вишим брзинама. Примена методе AFM дала је и вредности храпавости површине, које су представљене као квадратни корен из средње вредности квадрата одступања висине профила у односу на средњу линију (RMS = Root mean square). При томе, анализиране су површине димензија 5 µm × 5 µm. Слика 5.76. показује да са порастом брзине загревања расте и храпавост површине, од 34 nm, за брзину од 2 °Cmin<sup>-1</sup>, до 41 nm, за брзину од 11 °Cmin<sup>-1</sup>.

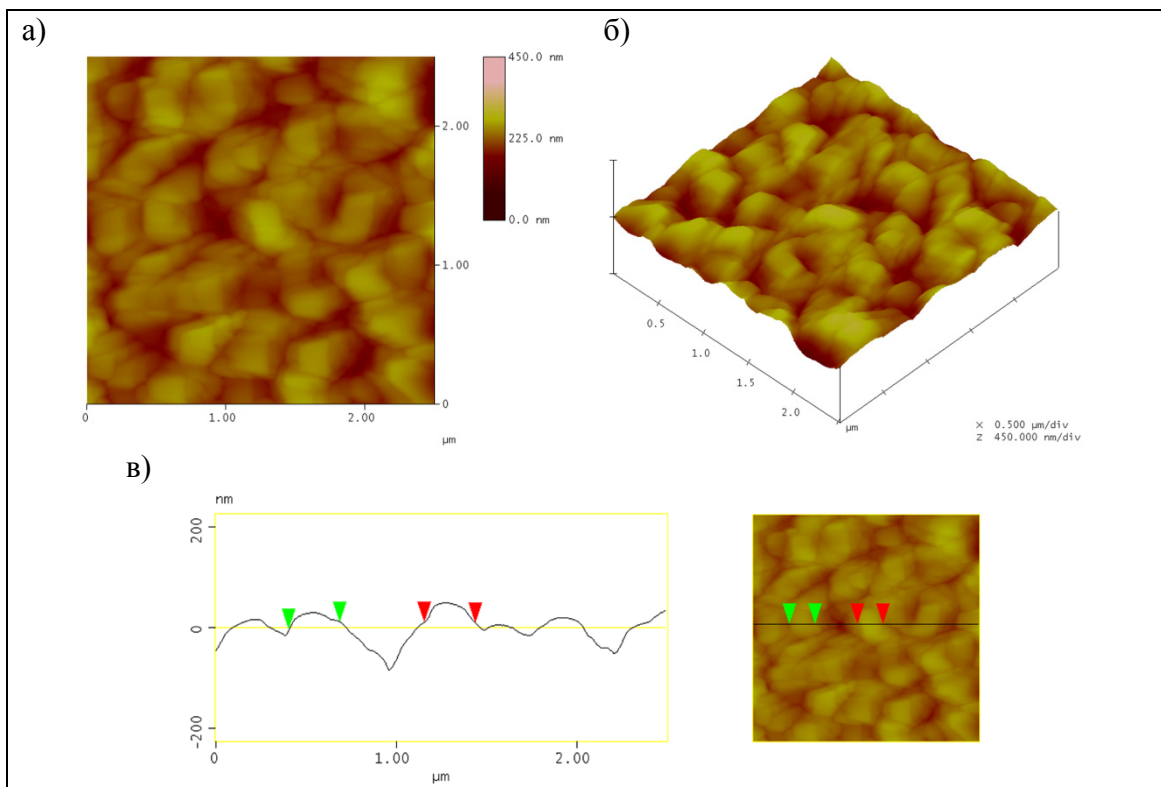
AFM снимак легуре загреване до 720 °C, брзином од 5 °Cmin<sup>-1</sup>, илуструје утицај температуре до које је грејан узорак на морфологију, слика 5.75. На овом снимку се виде добро формирана зрна облика пирамиде, величине од неколико стотина до више од хиљаду нанометара. Храпавост (RMS) овог узорка је 95 nm, и већа је него храпавост узорака загреваних до 600 °C, што се и могло очекивати с обзиром на крупнија зрна.



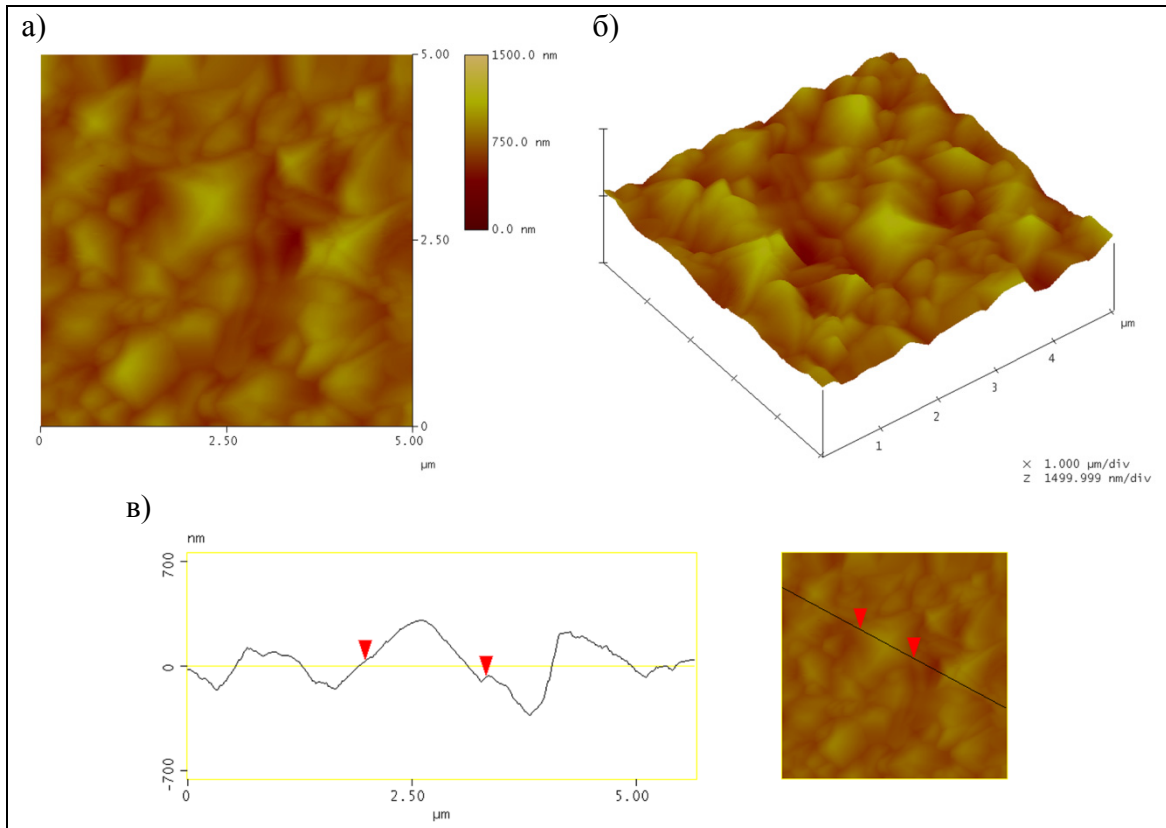
Слика 5.72. AFM снимци легуре загреване до 600 °C брзином од 11 °Cmin<sup>-1</sup>:  
 а) 2D, б) 3D приказ површине димензија 2,5 × 2,5 μm и в) висински профил;  
 г) 2D и д) 3D приказ површине димензија 30 × 30 μm.



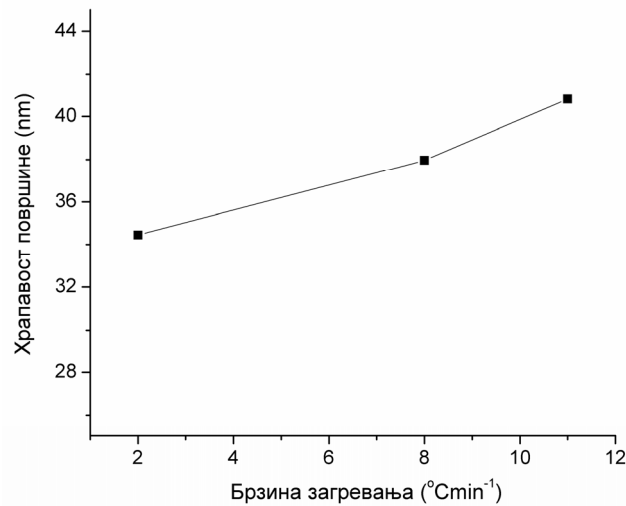
Слика 5.73. AFM снимци легуре загреване до 600 °C брзином од 8 °Cmin<sup>-1</sup>:  
 а) 2D, б) 3D приказ површине димензија 1 × 1 μm и в) висински профил.



Слика 5.74. AFM снимци легуре загреване до 600 °C брзином од 2 °Cmin<sup>-1</sup>:  
 а) 2D, б) 3D приказ површине димензија 2,5 × 2,5 μm и в) висински профил.



Слика 5.75. AFM снимци легуре загреване до 720 °C брзином од 5 °Cmin<sup>-1</sup>:  
 а) 2D, б) 3D приказ површине димензија 5 × 5 μm и в) висински профил.



Слика 5.76. Храпавост површине за узорке легуре загреване различитим брзинама до 600 °C,  
 одређена анализом површина димензија 5 × 5 μm.

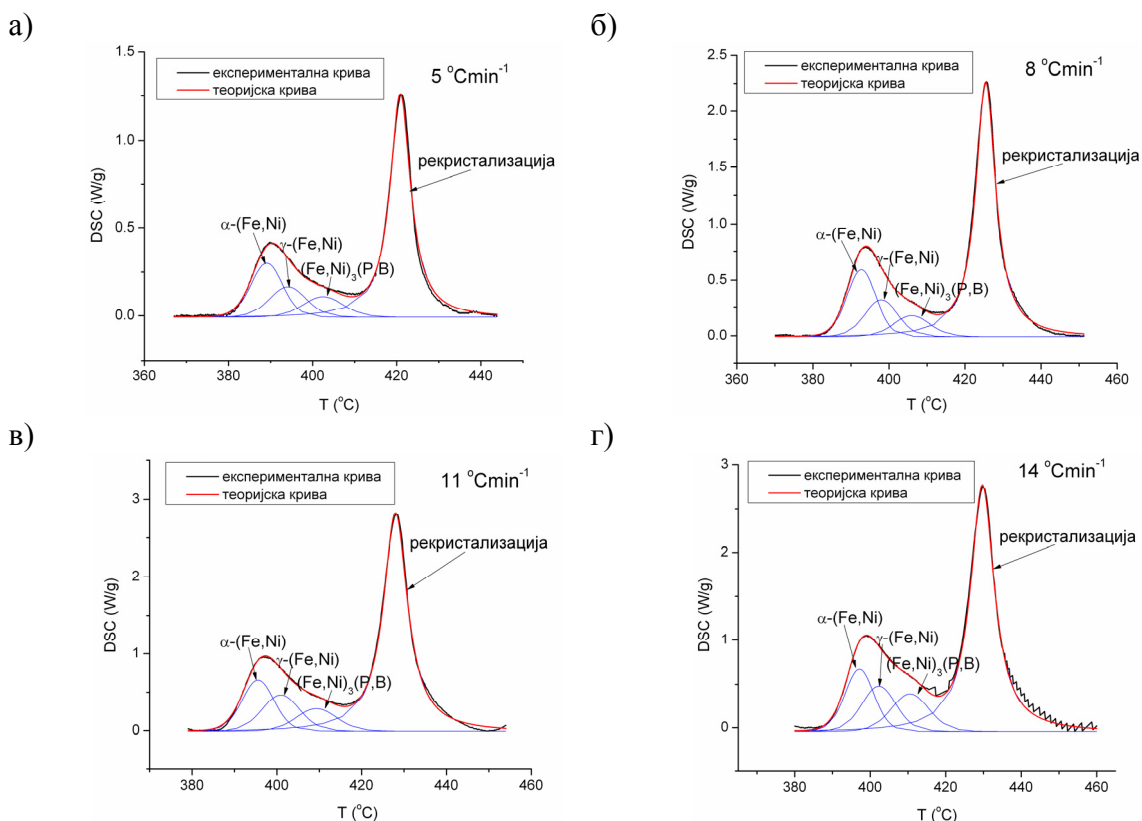
### 5.5.2. Механизам и кинетика кристализације

DSC термограми, приказани на слици 5.60. садрже два делимично преклопљена егзотермна пика, на око 390 и 425 °C. Ради детаљне анализе механизма и кинетике појединачних процеса, извршено је разлагање ових пикова на појединачне ступњеве, слика 5.77, којих има укупно четири. При томе, узети су у обзир критеријуми описани у одељку 4.3. DSC крива снимљена на 2 °Cmin<sup>-1</sup> испољава нешто другачији облик него криве снимљене на другим брзинама загревања, што указује на другачији механизам трансформације. Због тога су деконволуција и кинетичка анализа извршене само на DSC дијаграмима добијеним при загревању брзинама од 5 до 14 °Cmin<sup>-1</sup>. Према резултатима анализе XRD дијаграма, Мезбауерових спектра и електронских дифрактограма, појединачни ступњеве кристализације се могу приписати формирању фаза  $\alpha$ -(Fe,Ni),  $\gamma$ -(Fe,Ni) и (Fe,Ni)<sub>3</sub>(P,B), редом, док четврти ступањ одговара процесу рекристализације, током кога се фаза  $\alpha$ -(Fe,Ni) трансформише у  $\gamma$ -(Fe,Ni) и (Fe,Ni)<sub>3</sub>(P,B).

Укупне вредности кинетичких параметара за појединачне ступњеве кристализације, одређене методама Кисинцера [149] и Озаве [150] и методом базираном на компензационом ефекту [158, 159], приказане су у табели 5.23. Као и код претходних легура, добијају се релативно високе вредности кинетичких параметара, које су овде веома сличне за различите кристалне фазе. У табели 5.23. су такође приказане вредности термодинамичких параметара активирања за поменуте ступњеве. Сви ступњеве кристализације дају вредности  $\Delta S^\ddagger$  око 410 J(molK)<sup>-1</sup> и  $\Delta G^\ddagger$  око 180 kJmol<sup>-1</sup>. Позитивне вредности ентропије активирања указују на то да се и код ове легуре, током кристализације, степен уређености при формирању активираних комплекса смањује у односу на полазно стање.

Применом изоконверзионих метода [149-151, 153-157] на разложене ступњеве, израчунате су вредности  $E_a$  на различитим  $\alpha$ , приказане на слици 5.78. За прва три ступња кристализације добијају се вредности  $E_a$  непроменљиве са  $\alpha$ , које показују да ови ступњеве нису сложени. Четврти пик карактерише значајна промена  $E_a$  са  $\alpha$  (од око 500 до 250 kJmol<sup>-1</sup>), што указује на сложеност процеса рекристализације. Код овог процеса, промена облика зависности  $E_a = f(\alpha)$  из конвексног у конкаван

наговештава да са напредовањем процеса расте утицај дифузије [159]. За прва три ступња, вредности  $E_a$  добијене различитим методама се добро слажу, док се таква слагања не могу уочити за четврти ступањ, што се може објаснити тиме што ступањ рекристализације није прост.



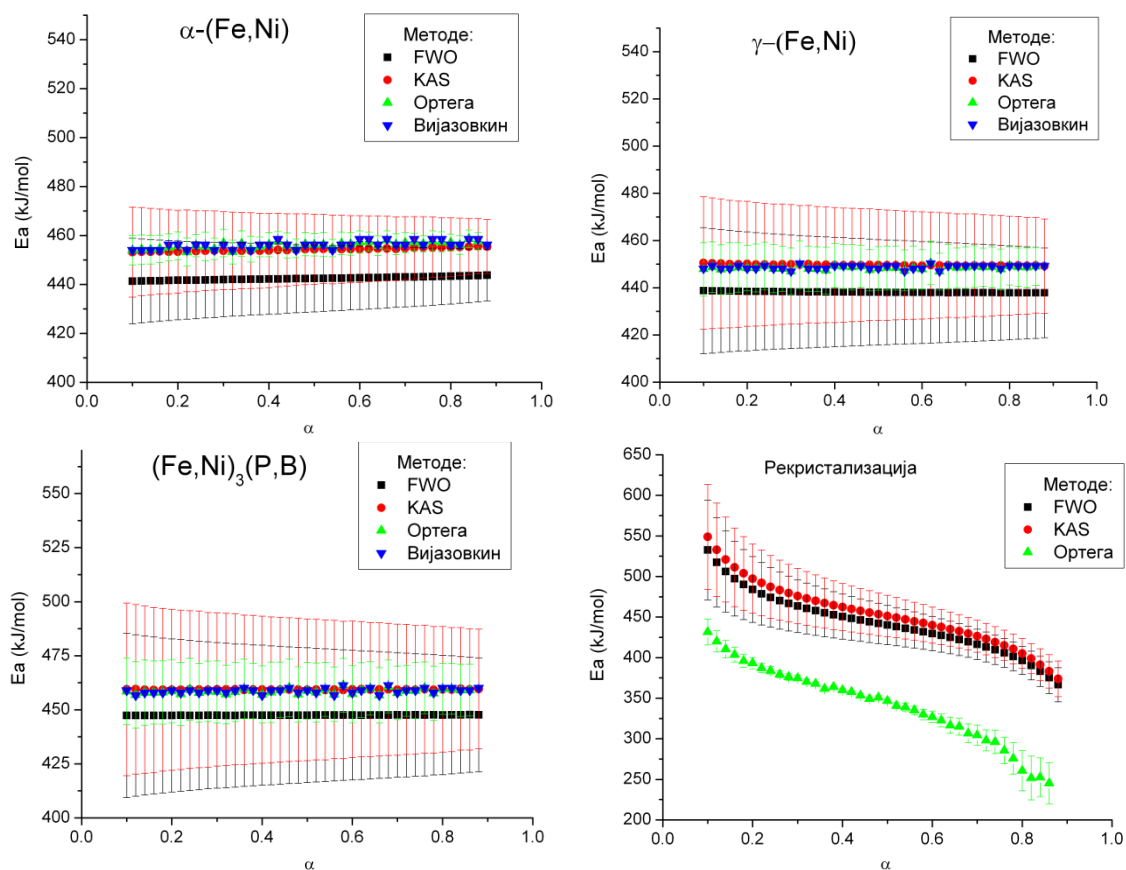
Слика 5.77. Разлагање сложених DSC пикова на појединачне ступњеве, на различитим брзинама загревања.

Табела 5.23. Привидне енергије активације, добијене различитим неизоконверзионим методама, и термодинамички параметри активирања за појединачне ступњеве кристализације.

Метода		$\alpha$ -(Fe,Ni)	$\gamma$ -(Fe,Ni)	$(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$	Рекристал.
Кисинцер	$E_a$ (kJ/mol)	$450 \pm 20$	$450 \pm 30$	$460 \pm 30$	$460 \pm 30$
	$\ln A^*$	$82 \pm 3$	$80 \pm 5$	$81 \pm 6$	$78 \pm 5$
Озава	$E_a$ (kJ/mol)	$440 \pm 20$	$440 \pm 30$	$450 \pm 30$	$440 \pm 30$
	$\ln A^*$	$81 \pm 2$	$79 \pm 4$	$80 \pm 6$	$77 \pm 4$
Независни кин. параметри	$E_a$ (kJ/mol)	$456 \pm 9$	$450 \pm 20$	$450 \pm 40$	-
	$\ln A^*$	$82 \pm 2$	$80 \pm 4$	$78 \pm 7$	-
$\Delta S^\ddagger$ (J/molK)		$414 \pm 3$	$405 \pm 5$	$413 \pm 6$	$400 \pm 30$
$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)		$450 \pm 20$	$450 \pm 30$	$460 \pm 30$	$460 \pm 30$
$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)		$180 \pm 20$	$180 \pm 30$	$180 \pm 30$	$180 \pm 40$

\*Вредности  $A$  су у  $\text{min}^{-1}$



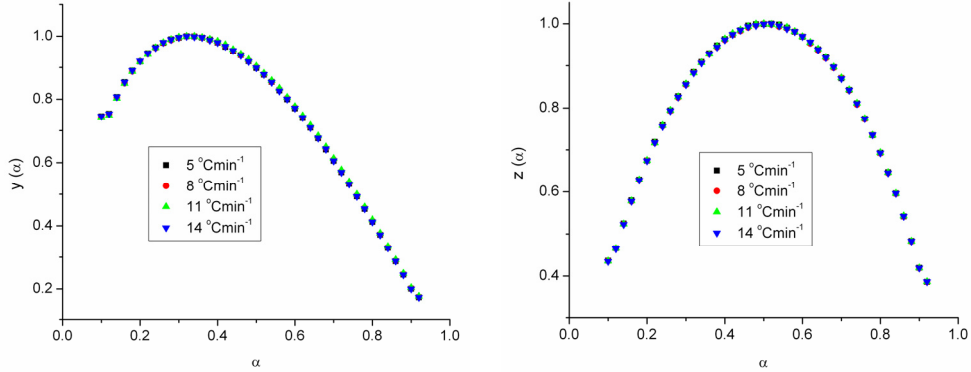


Слика 5.78. Привидне енергије активације, добијене различитим изоконверзионим методама, за појединачне ступњеве кристализације.

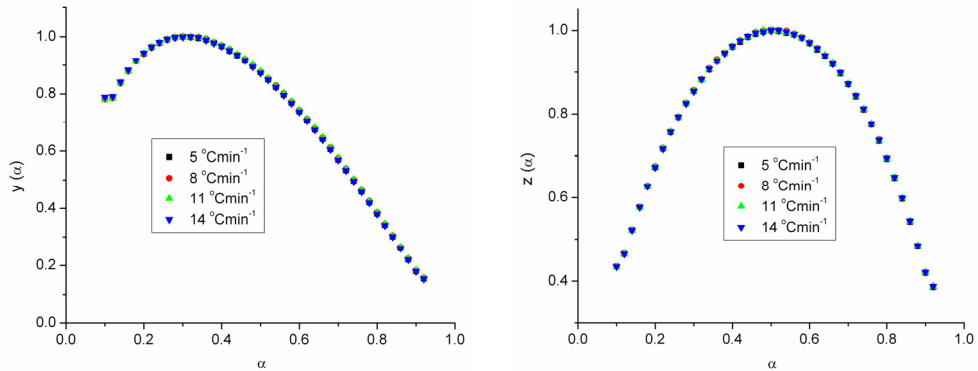
У циљу одређивања конверзионих функција за појединачне ступњеве кристализације, примењена је Малекова метода [161, 162]. Као и код претходних легура, криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  су конкавног облика са јасно дефинисаним максимумима, слика 5.79, при чему максимум функције  $z(\alpha)$  не лежи на  $\alpha = 0,632$ , указујући на то да ни овде нису испуњени сви услови под којима важи кинетички модел ЈМА. Затим је претпостављено важење емпиријског модела Шестака и Бергрена, чији су параметри  $M$  и  $N$  одређени за појединачне ступњеве кристализације, табела 5.24. Ступњеве који одговарају формирању појединачних кристалних фаза из аморфне фазе покуравају се Шестак-Бергреновом кинетичком моделу код кога је  $M < 1$  и  $N > 1$ . Овакав облик модела се повезује са процесима контролисаним нуклеацијом, растом нуклеуса, њиховим гранањем и интеракцијом [164]. За рекристализацију нема смисла одређивати кинетички модел, јер је процес сложен. Ступњеве формирања различитих кристалних фаза из аморфне матрице карактеришу сличне вредности кинетичких параметара и слични облици

кинетичких модела, што доводи до тога да се ови процеси дешавају скоро истовремено, у уском опсегу температура.

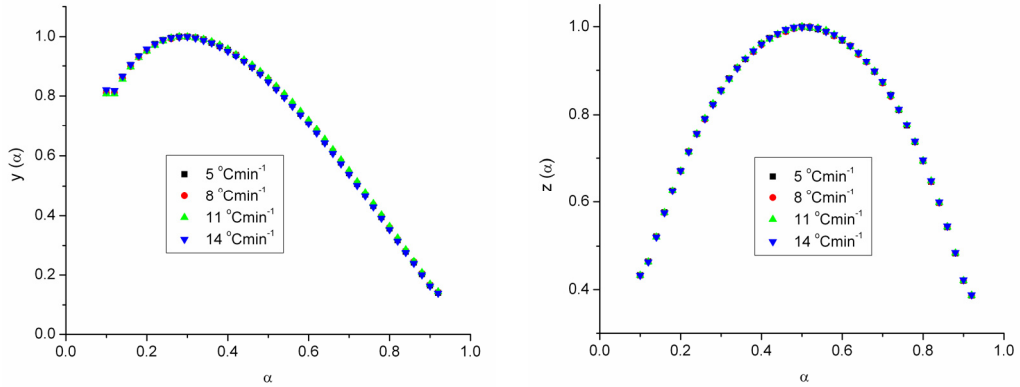
а)



б)



в)



Слика 5.79. Малекове криве  $y(\alpha)$  и  $z(\alpha)$  за појединачне ступњеве кристализације:

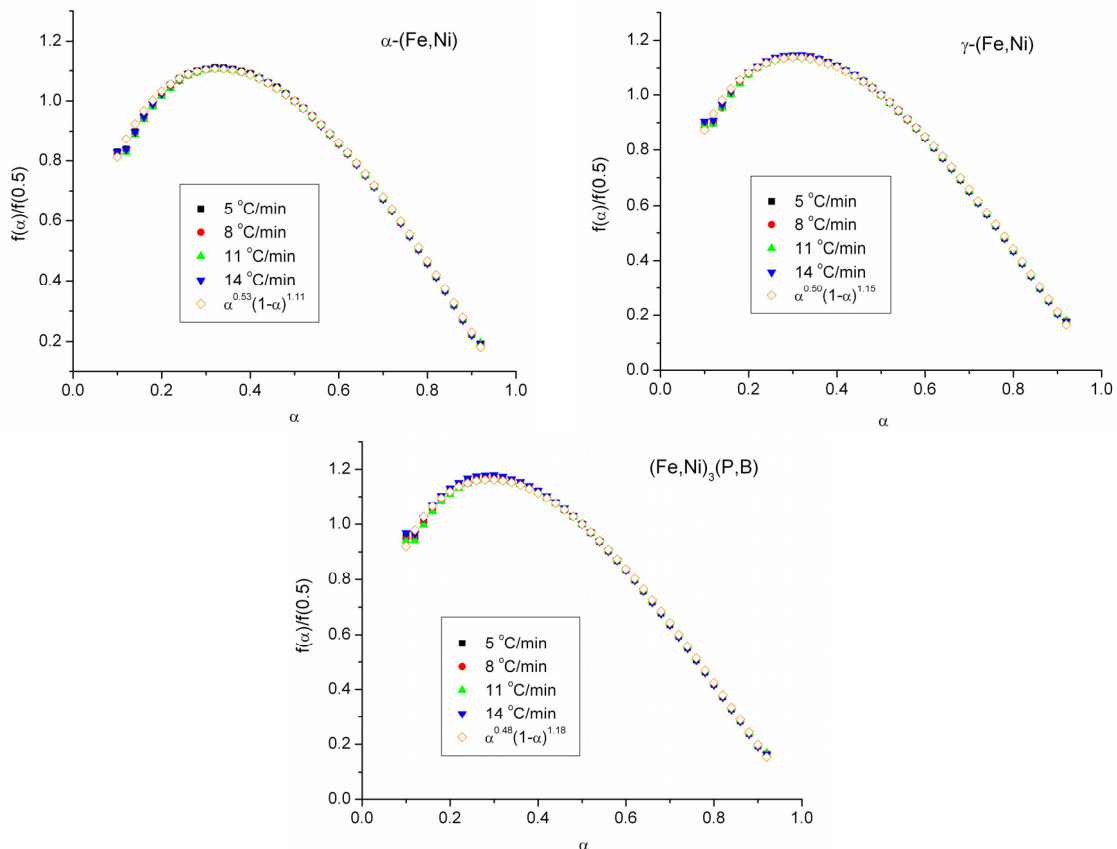
а)  $\alpha$ -(Fe,Ni), б)  $\gamma$ -(Fe,Ni) и в)  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ .

Табела 5.24. Конверзионе функције за појединачне ступњеве кристализације.

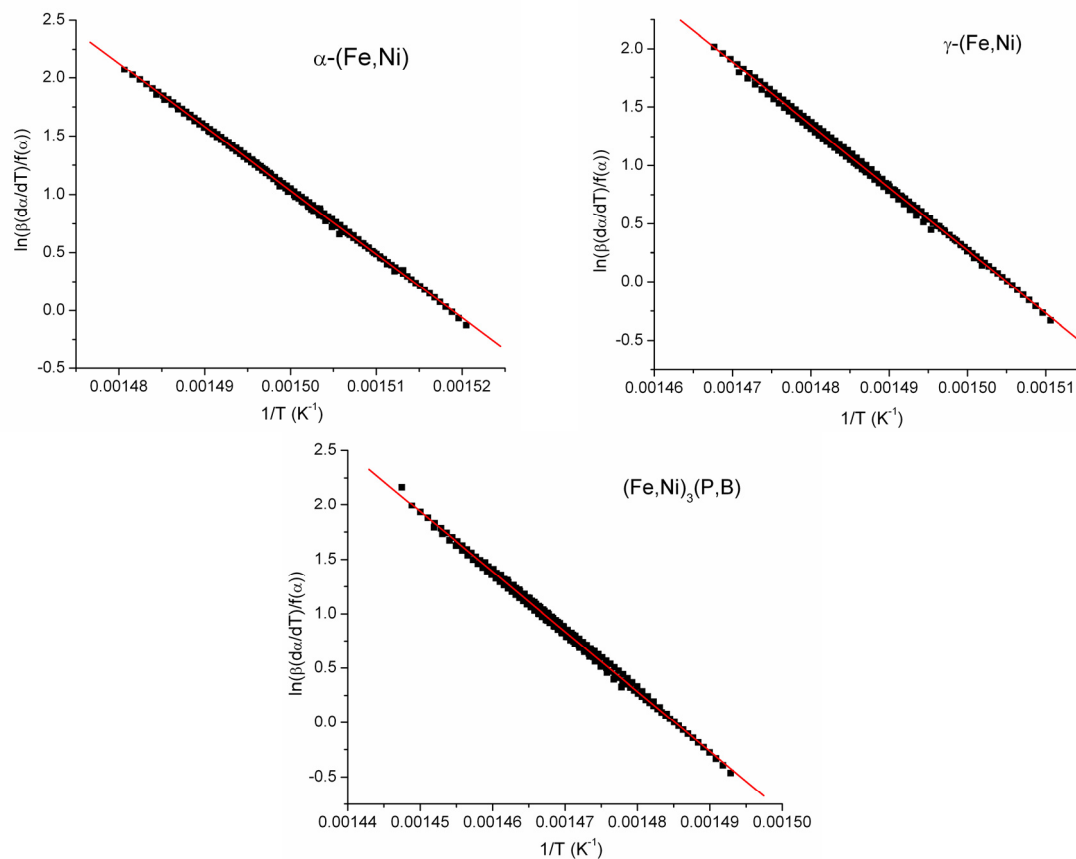
$f(\alpha)$	$\alpha$ -(Fe,Ni)	$\gamma$ -(Fe,Ni)	$(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$
$\alpha^M(1-\alpha)^N$	$\alpha^{0,53}(1-\alpha)^{1,11}$	$\alpha^{0,50}(1-\alpha)^{1,15}$	$\alpha^{0,48}(1-\alpha)^{1,18}$



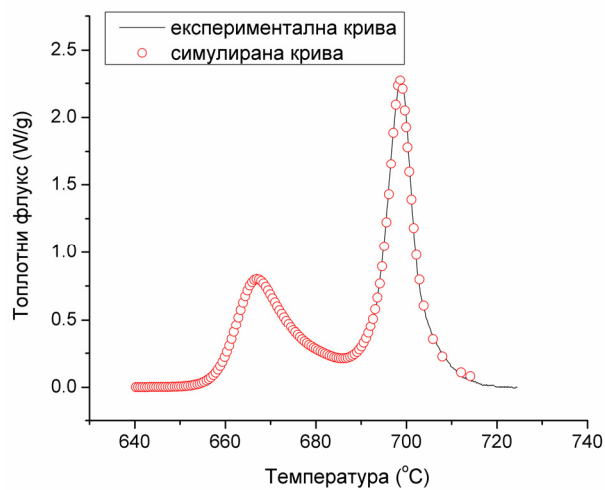
Провера добијених кинетичких триплета извршена је различитим методама, као и код претходних легура. Примена методе „Мастер плот“ [165] на појединачне ступњеве кристализације, према једначини 2.12, даје експерименталне и теоријске „мастер“ криве које се потпуно слажу, слика 5.80, док се применом једначине 2.13 на податке за различите брзине загревања добијају дијаграми такви да све тачке леже на истој правој, у складу са Перез-Макединим критеријумом [166], слика 5.81. Такође, поређење експерименталне DSC криве, снимљене на  $8\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , са теоријском, симулираном на начин описан у одељку 5.1.2, показује добра слагања ових кривих, слика 5.82. При томе, уместо кинетичког триплета, за ступањ рекристализације су узети подаци добијени деконволуцијом експерименталне DSC криве. Овакви резултати примене различитих критеријума провере потврђују да кинетички триплети, одређени за различите ступњеве, добро описују процесе формирања појединачних кристалних фаза из аморфне фазе.



Слика 5.80. Провера добијених кинетичких триплета применом методе „Мастер плот“, за појединачне ступњеве кристализације.



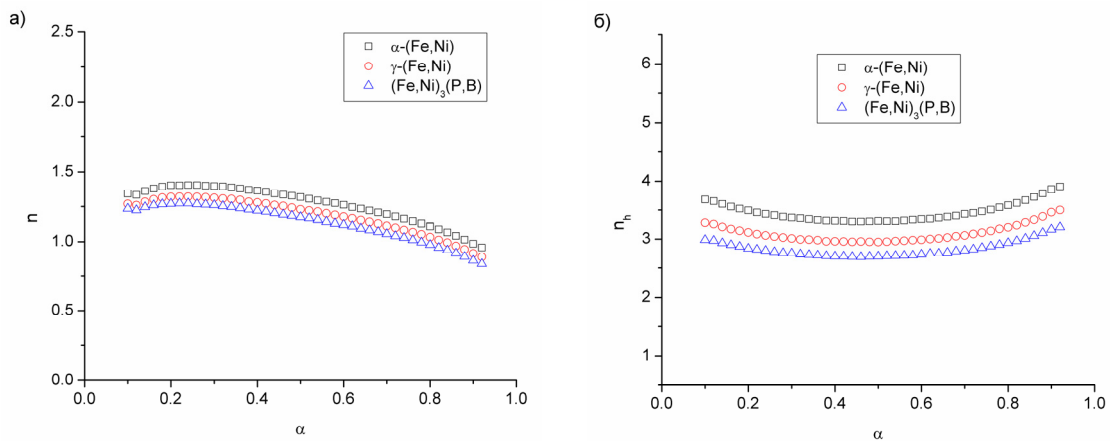
Слика 5.81. Провера добијених кинетичких триплета применом методе Перез-Македе, за појединачне ступњеве кристализације.



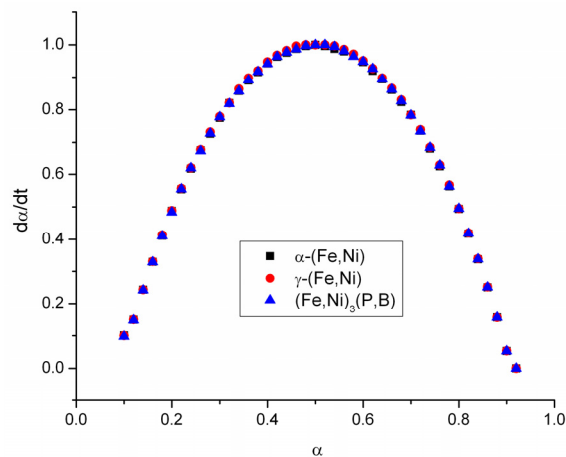
Слика 5.82. Поређење експерименталне и симулиране DSC криве, на  $8 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .

Код ове легуре, време живота у односу на процес кристализације је израчунато убацивањем кинетичког триплета за фазу  $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$  у једначину 2.5, пошто се кристална фаза  $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$  прва појављује при загревању аморфне легуре. На собној

температури, време живота у односу на кристализацију износи  $3,3 \cdot 10^{38}$  година, што наговештава високу стабилност. Више температуре значе мање време живота легуре, у односу на процес кристализације. Оно се мења са  $T$  према једначини:  $t_{0.05}/\text{min} = -2,0 \cdot 10^{41} + 1,2 \cdot 10^{68} e^{(-T/5,3)}$ , па на  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\approx T$  почетка кристализације на DSC дијаграмима) износи око 3 min.



Слика 5.83. а) Локалне вредности Аврамијевог експонента; б) Локалне вредности Аврамијевог експонента у хипотетичком случају раста нуклеуса из бесконачно велике полазне фазе, при брзини загревања од  $8 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .



Слика 5.84. Зависност брзине трансформације од степена напредовања, за различите ступњеве кристализације, на  $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .

Слика 5.83.а показује локалне вредности Аврамијевог коефицијента,  $n$ , израчунате са циљем да се добије више информација о механизму кристализације, за шта је коришћена једначина 4.7. Слично претходним легурама, код свих ступњева кристализације се уочава пад вредности  $n$  са порастом степена конверзије, што наговештава да се током кристализације јављају ефекти ометања

раста кристала [193, 194]. У хипотетичком случају раста кристала у бесконачно великој полазној фази, у одсуству других честица, добијају се локалне вредности Аврамијевог коефицијента,  $n_h$ , приказане на слици 5.83.б. Вредности  $n_h$  одређене су на начин описан у одељцима 4.3. и 5.1.2. При томе, максимуми брзине трансформације за све ступњеве кристализације леже на  $\alpha_p = 0,5$ , слика 5.84, што указује на то да је и код ове легуре доминантно ометање раста кристала услед анизотропног раста. Вредности  $n_h$  које се не мењају са напредовањем процеса, а износе од 3 до 3,5 за различите ступњеве кристализације, указују на тродимензиони раст кристала контролисан процесима у непосредној близини површине [189], при кристализацији свих фаза. Да је раст кристала код ове легуре контролисан процесима на површини, такође је показала студија извршена мерењима електричне отпорности у изотермским условима [198].

## 5.6. Општа дискусија

Једна од основних карактеристика аморфних легура је њихова термодинамичка и кинетичка метастабилност, о чему је било више речи у општем делу дисертације. Као последица метастабилности, ови материјали при загревању подлежу микроструктурним трансформацијама. Различите аморфне легуре ће испољавати сличности и разлике у механизму и кинетици микроструктурних трансформација, зависно од услова њиховог добијања и хемијског састава.

У овој дисертацији, механизам и кинетика кристализације аморфних легура састава  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ ,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ , и  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  анализирани су применом различитих физичких и физичкохемијских метода.

Термичка анализа методом DSC показала је да процеси термичке стабилизације, код свих испитаних легура, обухватају више истовремених или узастопних ступњева. Код легура са највишим садржајем гвожђа ( $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$  и  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ ) јавља се по један оштар али сложен кристалizacionи пик, док се код легура са нешто мање гвожђа ( $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  и  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ ) уочавају по два раздвојена пика, који одговарају процесима кристализације и рекристализације. Легура  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  је специфична по томе што садржи 40% (ат.) Fe и исто толико Ni, за разлику од осталих испитаних легура, које садрже око 80% Fe и мало (до 2%) или нимало Ni. На DSC термограмима ове легуре јављају се два делимично преклопљена пика, који такође одговарају кристализацији и рекристализацији. Код легура  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$  и  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ , почетак кристализације се опажа на 500 °C, табела 5.25, а код легуре  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$  на нешто вишој температури, 520 °C. То указује на већу термичку стабилност ове аморфне легуре, на коју такође указује широк температурски интервал између стакластог прелаза и почетка кристализације. За ову карактеристику заслужан је оптималан садржај појединачних елемената, што се односи како на састав, који обухвата присуство два метала са укупним садржајем од око 80% (ат.) и три неметална аморфизера са укупним садржајем од око 20% (ат.), тако и на природе појединачних компоненти.

Аморфна легура  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  почиње да кристалише на доста нижој температури него легуре са око 80% Fe, тј. на око 380 °C, што је последица високог садржаја Ni [2]. Температуре почетка кристализације испитаних аморфних легура су у сагласности са подацима из литературе за сличне системе [40, 56, 105, 123, 124, 129, 134, 139, 142-146], који су приказани у табели 2.1.

Табела 5.25. Упоредни приказ температура почетка кристализације и рекристализације ( $T_0$ ), просечних енталпија процеса ( $\Delta H$ ) и Киријевих температура ( $T_{c1}$ -полазна легура,  $T_{c2}$ -кристално стање), за аморфне легуре испитане у дисертацији.

		$T_0$ (°C)	$\Delta H$ (Jg <sup>-1</sup> )	$T_{c1}$ (°C)	$T_{c2}$ (°C)
$\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$	Пик 1 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si}), \text{Fe}_2\text{B}$	500	$90 \pm 20$	340	600
	Пик 2 $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7, \text{Fe}_2\text{Si}$	670	$20 \pm 10$		
$\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$	Пик 1 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si}), \text{Fe}_3\text{B}, \text{Fe}_2\text{B}$	500	$80 \pm 20$	430	740
	Пик 2	670	$20 \pm 6$		
$\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$	$\alpha\text{-Fe}(\text{Si}), \text{Fe}_2\text{B}$	520	$110 \pm 10$	-	-
$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$	$\alpha\text{-Fe}(\text{Si}), \text{Fe}_3\text{B}, \text{Fe}_2\text{B}$	500	87 [113]	420	730
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	$\alpha\text{-(Fe,Ni)}, \gamma\text{-(Fe,Ni)},$ $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ ,	380	-	370	480

Табела 5.26. Киријеве температуре за различите фазе гвожђа и никла, објављене у литератури.

	$T_c$ (°C)	Извор
Fe, bcc	770	[41]
Fe-3,2% Si (мас.)*	745	
Fe-6,5% Si (мас.)* *Са оријентисаним зрнима	700	
Ni, fcc	350	[41]
$\text{Fe}_3\text{B}$	513	[199]
$\text{Fe}_2\text{B}$	742	[200]
$\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ (за Fe:Ni = 1:1)	500	[41]

У табелама 5.1, 5.7 и 5.13 приказане су вредности енталпија за процесе кристализације и рекристализације, који наступају током загревања аморфних легура  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$  и  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ . Термичка историја узорка значајно утиче на стање система, у овом случају крајње стање, па

се при загревању различитим брзинама добијају различите вредности енталпија процеса. У табели 5.25. су приказане средње вредности енталпија добијених при различитим брзинама загревања, за оба кристализациона пика. За процес кристализације, апсолутне вредности енталпије износе око  $80-110 \text{ Jg}^{-1}$ , а код рекристализације, око  $20 \text{ Jg}^{-1}$ .

Термомагнетна мерења су показала да се микроструктурне промене које наступају при загревању одражавају на магнетна својства. Уопштено говорећи, носиоци магнетних својстава код анализираних аморфних легура су 3d електрони прелазних метала Fe и Ni. На први поглед, постојање феромагнетизма у систему у коме нема уређености дугог домета може деловати неочекивано. Међутим, феромагнетизам потиче од магнетних интеракција најближих суседа, по чему се овакви системи не разликују много од еквивалентних кристалних материјала. Микроструктурне промене које се јављају при загревању праћене су променама у локалној атомској структури, што доводи до промена магнетног момента. Најизраженија промена магнетног момента аморфних легура јавља се при достизању Киријеве температуре. Тада магнетни момент пада на нулу јер термичка енергија надвладава енергију магнетних интеракција [192]. С обзиром на промену структуре испитиваних система услед термички индуковане кристализације, испитиване аморфне легуре показују две Киријеве температуре. Киријеве температуре испитаних аморфних легура приказане су у табели 5.25. Најнижа вредност прве Киријеве температуре уочава се код легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ , што је проузроковано присуством Nb. Познато је да додаток Nb снижава Киријеву температуру аморфне фазе за око 25 степени по атомском проценту Nb, док присуство Cu има веома мало утицаја [201]. Киријеве температуре аморфних легура  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$  и  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  су међусобно сличне, што је последица сличности њихових хемијских састава. То се пре свега односи на висок садржај Fe, а такође и на уделе B и C који су идентични. Релативно висок садржај Ni, као и присуство P уместо Si, чини да Киријева температура аморфне легуре  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  такође буде нешто нижа. После достизања прве Киријеве температуре, даљи раст магнетног момента код испитаних аморфних легура последица је кристализације различитих фаза. Код легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ , магнетни момент расте до око  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , када почиње да опада због приближавања

Киријевој температури насталих кристалних фаза (табела 5.26), о чему је било више речи у одељку 5.1.1. Код легура FINEMET<sup>®</sup> типа, којој припада и  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ , у литератури [95, 202] се углавном могу наћи подаци за другу Киријеву температуру ( $T_c$  кристалних фаза) јер је у ствари она битна за практичну примену, с обзиром на то да се овакве легуре не примењују у аморфном облику, већ у нанокристалном, при чему је аморфни материјал прекурсор за добијање материјала жељене микроструктуре. Код аморфних легура  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$  и  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ , кристализација изазива пораст магнетног момента у интервалу температура 570-620 °C, што се на основу резултата микроструктурне анализе приписује расту кристалита. Међутим, у случају легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ , овај ефекат се не запажа, услед присуства Nb који спречава даљи раст кристалита.

Микроструктуру полазних легура карактерише уређеност кратког домета, која се манифестује присуством широких дифракционих максимума на око 52 и 96°. У литератури су ови максимуми означавани као „хало“ максимуми, а одговарају бсс структуре гвожђа. Из полуширине пика на 52° процењена је величина домена у којима влада оваква уређеност, и она износи  $(1,7 \pm 0,1)$  nm, за све испитиване легуре. Поред тога, утврђено је да структуре полазних легура  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  и  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  нису потпуно аморфне, већ садрже мале количине кристалних фаза. Тако легура  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  садржи 3,5% кристалних кластера, који су детектовани Мезбауеровом спектроскопијом и нестају при загревању, током структурне релаксације. Њиховом формирању је допринело присуство Cu, који када је присутан у малим концентрацијама гради кластере, при чему ови кластери представљају прекурсоре за нуклеацију фазе  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ . Полазна легура  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  садржи 5% кристалне структуре, што је утврђено Мезбауеровом спектроскопијом, али се манифестовало и оштрим максимумом на XRD дијаграму. То се може објаснити веома високом концентрацијом Fe у овој легури и чињеницом да она не садржи друге елементе метала, чиме нису испуњени сви услови, дати емпиријски, за формирање аморфне структуре (наведени у одељку 2.2.).

У полазним легурама, присуство домена који поседују атомску конфигурацију сличну конфигурацији  $\alpha\text{-Fe}$  гвожђа, условљава да се при загревању аморфних легура кристална фаза  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  (тј.  $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$  код  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ) појављује прва у аморфној матрици. Формирању ове фазе такође доприноси стварање јачих веза



Fe-Si него Fe-B, и међусобно одбијање Si и B, на шта су указале симулације применом *ab initio* молекулске динамике [117]. Код свих аморфних легура које садрже око 80% Fe, анализираних после узастопних изотермских третирања, почетак кристализације фазе  $\alpha$ -Fe(Si), из аморфне структуре, опажа се у истом температурском интервалу, и ова фаза остаје најзаступљенија кристална фаза на свим испитаним температурама. Кристализацијом фазе  $\alpha$ -Fe(Si) стварају се повољни услови за формирање боридних фаза, јер се у аморфној матрици, у околини зрна, концентрација B повећава у односу на Fe. Томе доприноси више фактора. Стварањем фазе  $\alpha$ -Fe(Si) садржај Fe у аморфној матрици се смањује, док се B потискује ван зрна  $\alpha$ -Fe(Si) због његове ниске растворљивости у фази  $\alpha$ -Fe и присуства Si у овој кристалној фази. Области на граници између аморфне и кристалне фазе које су обogaћене бором тада служе као центри нуклеације за формирање нове фазе. Код легура које садрже 13% (ат.) бора ( $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ ,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  и  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ ), јасно се уочава присуство две боридне фазе, метастабилне  $\text{Fe}_3\text{B}$  и стабилне  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Присуство фазе  $\text{Fe}_3\text{B}$  код легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  која садржи само 7% (ат.) B уочава се у знатно мањој мери и то једино Мезбауеровом спектроскопијом. При даљем загревању, метастабилна фаза  $\text{Fe}_3\text{B}$  се трансформише у стабилну фазу  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Највећа количина фазе  $\text{Fe}_3\text{B}$  се јавља код аморфне легуре  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ , што може бити последица присуства погодних количина Ni, јер се сматра да Ni, заступљен у одређеним количинама, може да успори разлагање метастабилних борида [63]. Код аморфне легуре  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$  се фаза  $\text{Fe}_3\text{B}$  јавља у веома малим количинама (неколико мас.%), што је делимично проузроковано дужим загревањем приликом припреме узорка код ове легуре (60 min уместо 30 min). Крајњи кристалizacionи производи су фазе  $\alpha$ -Fe(Si) и  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Код легура које садрже 13% (ат.) B, на највишим температурама, масени удео фазе  $\alpha$ -Fe(Si) је око 70%, а фазе  $\text{Fe}_2\text{B}$  око 30%, док је у случају легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  масени удео фазе  $\text{Fe}_2\text{B}$  нешто мањи (око 20%), због нижег садржаја B у полазној легури. Поред тога, код ове аморфне легуре се на високим температурама формира и фаза  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ , као и друга силицијумска фаза,  $\text{Fe}_2\text{Si}$ , што је последица веће количине Si у саставу ове легуре и присуства Nb. С друге стране, механизам кристализације легуре  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  је другачији него код легура са доминантним садржајем Fe као металне компоненте

и обухвата формирање кристалних фаза  $\alpha$ -(Fe,Ni),  $\gamma$ -(Fe,Ni) и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ , као и трансформацију фазе  $\alpha$ -(Fe,Ni) у  $\gamma$ -(Fe,Ni) и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ , на високим температурама. Заправо, на вишим температурама, запремински центрирана кубична структура ( $\alpha$ -(Fe,Ni)) је дестабилисана високим садржајем Ni. За разлику од осталих испитаних легура,  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$  нема потпуно кристалну структуру ни после загревања на највишој температури (850 °C), већ остаје пар процената аморфне фазе у узорку, што потврђује да ова аморфна легура кристалише теже него остале испитане легуре, тј. термички је стабилнија.

Осим што је потврдила резултате XRD анализе и Мезбауерове спектроскопије у погледу кристалних фаза које настају, примена трансмисионе електронске микроскопије је показала да је после загревања на највишим температурама структура легуре сачињена од зрна величина од неколико десетина до неколико стотина nm, неправилних облика, насталих срастањем и ометеним растом услед сударања суседних зрна. Кристализацијом се мења и морфологија површине, као и дистрибуција различитих елемената на површини узорка, која настанком кристалних фаза није више хомогена. Такође, значајан утицај на морфологију површине имају брзина загревања и температура до које се врши загревање, другим речима, термичка историја узорка.

На сликама 5.6, 5.23, 5.36 и 5.49 су представљене просечне величине кристалита различитих фаза, одређене са XRD дијаграма, за легуре које садрже Fe као доминантну металну компоненту. На слици 5.6 се може приметити да код аморфне легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  фаза  $\alpha$ -Fe(Si) у широкој области температура задржава исту величину кристалита, око 15 nm. За то су заслужни атоми Nb у аморфној матрици, који својим великим димензијама ометају дифузију Fe и Si ка кристалу, што спречава његов даљи раст. До бржег раста кристалита долази када се формира кристална фаза која садржи Nb. Код осталих аморфних легура са око 80% Fe, уочава се континуални раст кристалита у целом опсегу температура, мада се на нижим температурама он одвија спорије него на вишим, што наговештава да је на нижим температурама нуклеација лимитирајући ступањ. Код испитаних легура, максимална просечна величина кристалита фазе  $\alpha$ -Fe(Si), на највишој температури, износи око 80-100 nm, осим код  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ , где је ова величина око 35 nm. То може бити последица нешто другачијег механизма

кристализације ове легуре, при чему је однос брзине нуклеације и брзине раста формираних нуклеуса већи него код осталих испитаних легура. С друге стране, кристална фаза  $Fe_2B$  на највишој температури достиже величину кристалита од око 50 nm, код свих испитаних аморфних легура, осим код  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{15,5}B_7$ , код које је максимална вредност просечне величине кристалита око 30 nm. Разлог за формирање мањих кристалита фазе  $Fe_2B$  код ове легуре јесте мања количина В у саставу легуре, него код осталих испитаних легура са око 80% Fe.

Коефицијенти текстуре, израчунати за фазу  $\alpha$ -Fe(Si), показали су да код легура  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{15,5}B_7$  и  $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$  постоји преферентна оријентација, тј. доминација равни (1 1 0) која се сматра битном за магнетна својства. Код легуре  $Fe_{79,8}Ni_{1,5}Si_{5,2}B_{13}C_{0,5}$ , јављају се мале разлике између коефицијената текстуре различитих равни, при чему је коефицијент текстуре за раван (1 1 0) већи него за остале равни, али не онолико као код легура  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{15,5}B_7$  и  $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$ . То може бити последица механизма кристализације и другачијег термичког третирања током припреме узорка легуре  $Fe_{79,8}Ni_{1,5}Si_{5,2}B_{13}C_{0,5}$ . У случају легуре  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ , у широком интервалу температура, највећи коефицијент текстуре кристалне фазе  $\alpha$ -Fe(Si) добија се за рефлексију (2 0 0), која је присутна и на дифрактограму полазне легуре. Са порастом температуре, коефицијент текстуре ове равни опада, а расте за раван (1 1 0), при чему раван (1 1 0) постаје нешто заступљенија него остале тек на температурама вишим од 600 °C. Фаза  $Fe_2B$  показује разлике у коефицијентима текстуре одређених равни, али се код различитих легура не може уочити никаква правилност. Појава преферентне оријентације, која се јавља код испитаних легура, наговештава да постоји анизотропија облика насталих кристала, тј. да облик кристала одступа од сферног.

Померање DSC пика ка вишим температурама са порастом брзине загревања, код свих испитаних легура, показало је да су уочени процеси термички активирани и омогућило примену Аренијусове једначине за описивање кинетике анализираних процеса. Већина DSC пикова се одликује значајном асиметријом, као последица сложености процеса кристализације. Појединачни ступњеви кристализације су издвојени разлагањем сложених пикова, применом одговарајућег математичког поступка, при чему је изоконверзионим методама потврђено да пикови, добијени разлагањем, одговарају процесима који нису

сложени. Привидне енергије активације за процесе кристализације појединачних фаза, код испитаних аморфних легура, добијене Кисинџеровом методом [149], приказане су у табели 5.27. Може се уочити да су код свих испитаних легура са око 80% Fe, осим код  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ , вредности привидне енергије активације за кристализацију фазе  $\text{Fe}_2\text{B}$  ниже него за  $\alpha\text{-Fe(Si)}$ , и то за око 25%. Разлог за то може бити што се формирањем фазе  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  стварају повољни услови за кристализацију фазе  $\text{Fe}_2\text{B}$ , због пораста релативног садржаја B у односу на Fe, при чему области на граници фаза обogaћене бором служе као центри нуклеације за формирање боридне фазе. Међутим, у полазној легури  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  је већ присутно око 5% кристалне фазе, што олакшава кристализацију фазе  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  из аморфне матрице, и може бити разлог зашто код ове легуре фаза  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  кристалише са истом енергијом активације као боридне фазе. При томе, њихова кристализација се одвија у веома уском температурском интервалу ( $505\text{-}530\text{ }^\circ\text{C}$  на  $8\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ). Привидна енергија активације за кристализацију фазе  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  је највиша код легуре  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ , услед високе термичке стабилности, која потиче од њеног најповољнијег хемијског састава. Код свих анализираних легура и свих кристалних фаза, добијају се релативно високе вредности привидне енергије активације, што потиче од комплексности трансформација, које обухватају кооперативно учешће великог броја атома [40]. Вредности привидних енергија активације које су добијене различитим методама су у сагласности са вредностима из литературе за сличне системе (табела 2.1.).

Испитивање кинетичког модела, за различите ступњеве кристализације, показало је да услови за употребу ЈМА модела, који се примењује за описивање процеса састављених из нуклеације и раста кристала, нису испуњени у потпуности ни у једном случају. Наиме, у свим испитиваним случајевима се добија одговарајући облик Малекових функција, али је максимум функције  $z(\alpha)$  померен ка нижим вредностима степена конверзије. Ово је проузроковано тиме што ступњеви нуклеације и раста кристала нису сасвим раздвојени, као и јаким ефектима ометања раста кристала, познатим у литератури као „импиџмент ефекат“, који овде потичу од анизотропног раста кристала. На анизотропни раст кристала је такође указала и појава преферентне оријентације, уочена током микроструктурне анализе. Узимајући у обзир потпуна поклапања Малекових

кривих, добијених на различитим брзинама загревања, може се закључити да нема промене механизма процеса са променом брзине загревања. Показано је да аутокаталитички модел Шестака и Бергрена, у двопараметарском облику  $f(\alpha)=\alpha^M(1-\alpha)^N$ , где је  $M \leq 1$  а  $N \approx 1$ , најбоље описује кинетику, за све испитане ступњеве кристализације. У табели 5.27 су приказане конверзионе функције које одговарају овом моделу, за различите ступњеве кристализације анализираних аморфних легура.

Табела 5.27. Кинетички триплети за појединачне ступњеве кристализације (представљени Аренијусови параметри су одређени Кисинцевом методом [149]).

Фаза	Легура	$E_a$ (kJmol <sup>-1</sup> )	lnA (A y min <sup>-1</sup> )	$f(\alpha)$
<b><math>\alpha</math>-Fe(Si)</b>	Fe <sub>73,5</sub> Cu <sub>1</sub> Nb <sub>3</sub> Si <sub>15,5</sub> B <sub>7</sub>	335 ± 7	49 ± 1	$\alpha^{0,46}(1-\alpha)^{1,00}$
	Fe <sub>75</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>13</sub> C <sub>2</sub>	298 ± 7	44 ± 1	$\alpha^{0,51}(1-\alpha)^{1,16}$
	Fe <sub>79,8</sub> Ni <sub>1,5</sub> Si <sub>5,2</sub> B <sub>13</sub> C <sub>0,5</sub>	399 ± 6	58 ± 2	$\alpha^{0,98}(1-\alpha)^{1,20}$
	Fe <sub>81</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	320 ± 10	48 ± 2	$\alpha^{0,69}(1-\alpha)^{0,99}$
<b>Fe<sub>3</sub>B</b>	Fe <sub>75</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>13</sub> C <sub>2</sub>	230 ± 10	33 ± 3	$\alpha^{0,64}(1-\alpha)^{1,00}$
	Fe <sub>81</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	332 ± 5	50 ± 1	$\alpha^{0,69}(1-\alpha)^{0,93}$
<b>Fe<sub>2</sub>B</b>	Fe <sub>73,5</sub> Cu <sub>1</sub> Nb <sub>3</sub> Si <sub>15,5</sub> B <sub>7</sub>	260 ± 20	37 ± 3	$\alpha^{0,51}(1-\alpha)^{1,30}$
	Fe <sub>75</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>13</sub> C <sub>2</sub>	210 ± 20	29 ± 4	$\alpha^{0,62}(1-\alpha)^{1,00}$
	Fe <sub>79,8</sub> Ni <sub>1,5</sub> Si <sub>5,2</sub> B <sub>13</sub> C <sub>0,5</sub>	300 ± 10	43 ± 2	$\alpha(1-\alpha)^{1,30}$
	Fe <sub>81</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	340 ± 20	50 ± 3	$\alpha^{0,78}(1-\alpha)^{0,92}$
Fe <sub>16</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>	Fe <sub>73,5</sub> Cu <sub>1</sub> Nb <sub>3</sub> Si <sub>15,5</sub> B <sub>7</sub>	490 ± 10	60 ± 2	$\alpha(1-\alpha)^{1,40}$
Fe <sub>2</sub> Si	Fe <sub>73,5</sub> Cu <sub>1</sub> Nb <sub>3</sub> Si <sub>15,5</sub> B <sub>7</sub>	470 ± 30	58 ± 5	$\alpha^{0,60}(1-\alpha)^{1,10}$
$\alpha$ -(Fe,Ni)	Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub>	450 ± 20	82 ± 3	$\alpha^{0,53}(1-\alpha)^{1,11}$
$\gamma$ -(Fe,Ni)	Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub>	450 ± 30	80 ± 5	$\alpha^{0,50}(1-\alpha)^{1,15}$
(Fe,Ni) <sub>3</sub> (P,B)	Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub>	460 ± 30	81 ± 6	$\alpha^{0,48}(1-\alpha)^{1,18}$

Нађени кинетички триплети омогућили су одређивање времена живота у односу на процес кристализације, које представља одраз термичке стабилности. На собној температури, све анализиране легуре показују високе вредности времена живота ( $10^{27}$ - $10^{39}$  година), што указује на то да су ови аморфни материјали, упркос својој термодинамичкој и кинетичкој метастабилности, на собној температури веома стабилни. Међутим, са порастом температуре, њихово време живота експоненцијално опада. Аморфна легура Fe<sub>79,8</sub>Ni<sub>1,5</sub>Si<sub>5,2</sub>B<sub>13</sub>C<sub>0,5</sub> показује на собној температури за око 10 редова величине веће време живота, него остале аморфне легуре са око 80% Fe, што је у складу са претходно описаним резултатима који су указали на већу термичку стабилност ове аморфне легуре.

## 6. ЗАКЉУЧАК

Иако се аморфне легуре на бази гвожђа испитују већ дуго са различитих аспеката, многи феномени, везани за ове материјале, још увек нису разјашњени у потпуности. У овој докторској дисертацији, пет аморфних легура на бази гвожђа састава  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ ,  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ ,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ , и  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (ат. %), добијених брзим хлађењем растопа, анализирано је применом различитих физичких и физичкохемијских метода, како би се добиле детаљне информације о стабилности, механизму и кинетици термички индуковане кристализације, као и о променама микроструктуре и морфологије које наступају током кристализације.

- Термичка анализа аморфних легура показала је да процес термичке стабилизације код ових материјала обухвата више истовремених или узастопних ступњева, као што су релаксација, кристализација и рекристализација.
- У полазној структури свих испитиваних аморфних легура уочени су домени уређености кратког домета, величине  $(1,7 \pm 0,1)$  nm, чија атомска конфигурација одговара конфигурацији  $\alpha$ -Fe гвожђа, што условљава да се фаза  $\alpha$ -Fe(Si) (тј.  $\alpha$ -(Fe,Ni) код  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ) прва појављује током кристализације.
- Поред кристалне фазе  $\alpha$ -Fe(Si), код свих испитаних аморфних легура при загревању настају и боридне фазе. Формирање ових фаза олакшано је кристализацијом фазе  $\alpha$ -Fe(Si), током које долази до пораста садржаја В у односу на Fe у аморфној матрици, па области на границама фаза обogaћене бором служе као центри нуклеације за формирање нове фазе.
- Боридне фазе које настају су метастабилна фаза  $\text{Fe}_3\text{B}$  и стабилна фаза  $\text{Fe}_2\text{B}$ , при чему садржај ових фаза зависи од хемијског састава полазне легуре и температуре загревања. У свим случајевима, са порастом температуре, метастабилна фаза  $\text{Fe}_3\text{B}$  се трансформише у стабилну фазу  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

- Јединствени хемијски састав легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  условљава формирање фаза  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{Si}$  на високим температурама, односно фаза  $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$ ,  $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$  и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  код легуре  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Због високог садржаја Ni у легури  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , фаза  $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$  се на вишим температурама трансформише у  $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$  и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ .
- Легура  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$ , једина од испитаних, није потпуно кристална ни на највишим температурама, што је последица њене високе термичке стабилности.
- Даљи пораст температуре доводи до промена микроструктурних параметара формираних фаза (параметри решетке кристалних фаза, величина кристалита, минимална густина дислокација, коефицијенти текстуре), зависно од хемијског састава аморфне легуре.
- Микроструктурне промене које се јављају током загревања утичу на магнетна својства испитаних легура.
- Испитивања морфологије узорака легура, загреваних изотермски на највишим температурама, показала су да су формирана зрна услед срастања неправилних облика, и величина од неколико десетина до неколико стотина nm. Даље је утврђено да у неизотермским условима брзина загревања и температура до које се врши загревање утичу значајно на морфологију површине.
- У циљу испитивања механизма и кинетике кристализације појединачних фаза, извршено је разлагање сложених DSC пикова до појединачних ступњева, који су идентификовани у корелацији са фазним дијаграмима и уоченим микроструктурним променама. Затим су одређени кинетички триплети формирања појединачних фаза.
- Више вредности  $E_a$ , добијене за кристализацију фазе  $\alpha\text{-Fe(Si)}$ , него за  $\text{Fe}_2\text{B}$ , код већине легура, последица су повољнијих услова за формирање боридних фаза који наступају кристализацијом фазе  $\alpha\text{-Fe(Si)}$ , када долази до пораста садржаја B у односу на Fe у аморфној матрици.

- Високе вредности  $E_a$ , уочене код свих испитаних легура и свих ступњева кристализације, одраз су комплексности ових трансформација, у којима кооперативно учествује велики броја атома.
- Кинетику свих ступњева кристализације, свих легура, најбоље описује аутокаталитички модел Шестака и Бергрена.
- Испитиване аморфне легуре на собној температури показују високе вредности времена живота, упркос својој термодинамичкој метастабилности, које са порастом температуре опада експоненцијално.
- Код свих ступњева кристализације детектовани су значајни ефекти ометања раста кристала, који потичу од анизотропног раста.
- У испитаним интервалима брзина загревања, нису примећене промене механизма процеса са променом брзине загревања.

Резултати приказани у овој дисертацији наговештавају да и само мале разлике хемијског састава аморфних легура могу да значе другачији састав, микроструктуру и морфологију наноструктурних материјала, насталих из аморфних легура као прекурсора. Пошто ове карактеристике одређују функционална својства легура, то је од великог значаја за савремену технологију.



## 7. ЛИТЕРАТУРА

- [1] G.J. Shiflet, Y. Leng, J.W. Hawk, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [2] Д.М. Минић, А.М. Маричић, Аморфни материјали, Технички факултет-Чачак, Чачак, 2001.
- [3] V. Ponnambalam, Appl. Phys. Lett., 83 (2003) 1131.
- [4] A. Inoue, X.M. Wang, Acta mater., 48 (2000) 1383.
- [5] S.J. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue, Acta Mater., 50 (2002) 489.
- [6] T.D. Shen, R.B. Schwarz, Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 49.
- [7] P. Duwez, S.C.H. Lin, J. Appl. Phys., 38 (1967) 4096.
- [8] L. Chen, P. Li, Y. Wen, D. Wang, J. Alloys Compd., 509 (2011) 4811.
- [9] J. Long, M. McHenry, D.P. Urciuoli, V. Keylin, J. Huth, T.E. Salem, J. Appl. Phys., 103 (2008) 07E705.
- [10] L.K. Varga, J. Magn. Magn. Mater., 316 (2007) 442.
- [11] L.J. Wang, J.Q. Li, S.H. Li, G.Q. Zhang, S.L. Huang, Appl. Mech. Mater., 48 (2011) 246.
- [12] U. Carow-Watamura, D.V. Louzguine, A. A. Takeuchi, Physical Properties of Ternary Amorphous Alloys. Part 2: Systems from B-Be-Fe to Co-W-Zr, Springer, Berlin, 2011.
- [13] J.L. Finney, F.E. Luborsky, Amorphous Metallic Alloys, Butterworths, London, 1983.
- [14] M.G. Scott, Encyclopedia of materials science and engineering, Pergamon Press, Oxford, 1986.
- [15] R.W. Cahn, Physical Metallurgy, Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1983.
- [16] W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, Nature, 187 (1960) 869.
- [17] C. Suryanarayana, Bull. Mater. Sci, 6 (1984) 579.
- [18] P. Pietrokowsky, Rev. Sci. Instrum, 34 (1963) 445.
- [19] H.S. Chen, C.E. Miller, Rev. Sci. Instrum., 41 (1970) 1237.
- [20] J.C. Hubert, F. Mollard, B. Lux, Z. Metall., 64 (1973) 835.

- [21] R.E. Maringer, C.E. Mobley, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11 (1974) 1067.
- [22] H. Jones, *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) 1043.
- [23] N. Eliaza, T.M. Sridhar, E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2893.
- [24] A. Yedra, L. Fernandez-Barquin, R.G. Calderon, *J. Non-Cryst. Solids*, 287 (2001) 20.
- [25] W.A. Grant, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15 (1978) 1644.
- [26] B.X. Liu, W.L. Johnson, M.A. Nicolet, S.S. Lau, *Appl. Phys. Lett.*, 42 (1983) 45.
- [27] A. Verna, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, P. Picozzi, F. D’Orazio, F. Lucari, M. Biase, R. Gunnella, M. Berti, A. Gasparotto, G. Impellizzeri, F. Priolo, *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 085204.
- [28] K.L. Chopra, *Thin film phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [29] J. Shin, A. Waheed, W.A. Winkenwerder, H.W. Kim, K. Agapiou, R. Jones, G.S. Hwang, J.G. Ekerdt, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5298.
- [30] K. Yamauchi, Y. Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10 (1971) 1730.
- [31] J. Jayaraj, D.J. Sordelet, D.H. Kim, Y.C. Kim, E. Fleury, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 950.
- [32] D.J. Branagan, W.D. Swank, D.C. Haggard, J.R. Fincke, *Metall. Mater. Trans. A*, 32 (2001) 2615.
- [33] W.L. Johnson, R.B. Schwarz, U. S. Patent, (1986) 4,564,396.
- [34] X. Wu, Y. Hong, *Surf. Coat. Tech.*, 141 (2001) 141.
- [35] X. Wu, B. Xu, Y. Hong, *Mater. Lett.*, 56 (2002) 838.
- [36] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey, J.O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, 43 (1983) 1017.
- [37] L. Schultz, *Mater. Sci. Eng.*, 97 (1988) 15.
- [38] C. Suryanarayana, T. Klassen, E. Ivanov, *J. Mater. Sci.*, 46 (2011) 6301.
- [39] D. Turnbull, *Contemp. Phys.*, 10 (1969) 473.
- [40] S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, *Thermochim. Acta*, 280/281 (1996) 303.
- [41] W. Martienssen, H. Warlimont, *Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer, Dresden, 2005.
- [42] I. Vincze, T. Kemeny, S. Arajs, *Phys. Rev. B*, 21 (1980) 937.
- [43] J.A. Cusido, A. Isalgue, J. Tejada, *Phys. Stat. Sol.*, 87 (1985) 169.
- [44] T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng.*, A179/A180 (1994) 8.

- [45] Y. Wu, X.D. Hui, Z.P. Lu, Z.Y. Liu, L. Liang, G.L. Chen, *J. Alloys Compd.*, 467 (2009) 187.
- [46] A. Inoue, B. Shen, T. Ohsuna, *Mater. T. JIM*, 43 (2002) 2337.
- [47] B. Shen, A. Inoue, C. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 4911.
- [48] A. Inoue, M. Komuro, T. Masumoto, *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) 4125.
- [49] T. Egami, Y. Waseda, *J. Non-Cryst. Solids*, 64 (1984) 113.
- [50] A. Inoue, *Acta mater.*, 48 (2000) 279.
- [51] C.D. Graham, T. Egami, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 8 (1978) 423.
- [52] F.E. Luborsky, J.D. Livingston, G.Y. Chin, *Physical Metallurgy*, North Holland Publishers, Amsterdam, 1983.
- [53] M. Mitera, T. Masumoto, N.S. Kazama, *J. Appl. Phys.*, 50 (1979) 7609.
- [54] N.S. Kazama, M. Mitera, T. Masumoto, *Proc. Third. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, The Metals Society, London, 1978.
- [55] F.E. Luborsky, *J. Magn. Magn. Mater.*, 7 (1978) 143.
- [56] Y.R. Zhang, R.V. Ramanujan, *J. Alloys Compd.*, 403 (2005) 197.
- [57] M. Hagiwara, A. Inoue, T. Masumoto, *Metall. Trans. A*, 13A (1982) 373.
- [58] K. Hashimoto, M. Naka, T. Masumoto, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A*, 26 (1978) 48.
- [59] M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto, *J. Non-Cryst. Solids*, 29 (1978) 61.
- [60] K. Kobayashi, K. Hashimoto, T. Masumoto, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A*, 29 (1981) 284.
- [61] S. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, 43 (2002) 2137.
- [62] S. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, 42 (2001) 376.
- [63] H. Ma, W. Wang, J. Zhang, G. Li, C. Cao, H. Zhang, *J. Mater. Sci. Technol.*, 27 (2011) 1169.
- [64] Z.M. Wang, Y.T. Ma, J. Zhang, W.L. Hou, X.C. Chang, J.Q. Wang, *Electrochim. Acta*, 54 (2008) 261.
- [65] D. Xu, G. Duan, W.L. Johnson, C. Garland, *Acta Mater.*, 52 (2004) 3493.
- [66] A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, *Mater. Trans. JIM*, 43 (2002) 1952.
- [67] J. Wang, R. Li, R. Xiao, T. Xu, Y. Li, Z. Liu, L. Huang, N. Hua, G. Li, Y. Li, T. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 99 (2011) 151911.
- [68] A. Inoue, C. Fan, J. Saida, T. Zhang, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, 1 (2000) 73.

- [69] C.T. Liu, L. Heatherly, D.S. Easton, C.A. Chermichael, J.H. Schneibel, C.H. Chen, J.L. Wright, M.H. Yoo, J.A. Horton, A. Inoue, *Metall. Mater. Trans. A*, 29A (1998) 1811.
- [70] D. Zander, U. Köster, *Mater. Sci. Eng. A*, 375–377 (2004) 53.
- [71] A. Inoue, N. Matsumoto, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, 31 (1990) 493.
- [72] A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng. A*, 173 (1993) 1.
- [73] A. Inoue, S. Sobu, D.V. Louzguine, H. Kimura, K. Sasamori, *J. Mater. Res.*, 19 (2004) 1539.
- [74] A. Inoue, S. Sakai, H. Kimura, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, 20 (1979) 255.
- [75] M.A. Tenhover, D.B. Lukco, G.A. Shreve, H.S. Henderson, *J. Non-Cryst. Solids*, 116 (1990) 233.
- [76] C. Ma, H. Soejima, S. Ishihara, K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, 45 (2004) 3223.
- [77] C. Ma, S. Ishihara, H. Soejima, N. Nishiyama, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, 45 (2004) 1802.
- [78] S.L. Zhu, X.M. Wang, A. Inoue, *Intermetallics*, 16 (2008) 1031.
- [79] A. Inoue, T. Masumoto, C. Suryanarayana, A. Hoshi, *Journal de Physique*, 41 (1980) C8-758.
- [80] J. Wu, Y. Pan, J. Huang, J. Pi, *Thermochim. Acta*, 552 (2013) 15.
- [81] J.T. Zhang, W.M. Wang, H.J. Ma, G.H. Li, R. Li, Z.H. Zhang, *Thermochim. Acta*, 505 (2010) 41.
- [82] S.W. Du, R.V. Ramanujan, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005) 3105.
- [83] S. Li, S. Bai, H. Zhang, K. Chen, J. Xiao, *J. Alloys Compd.*, 470 (2009) 141.
- [84] Z.P. Lu, C.T. Liu, C.A. Carmichael, W.D. Porter, S.C. Deevi, *J. Mater. Res.*, 19 (2004) 921.
- [85] A. Inoue, T. Zhang, A. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 464.
- [86] M. Kikuchi, H. Fujimori, Y. Obi, T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 14 (1975) 1077.
- [87] M. Nose, T. Masumoto, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A-28 (1980) 222.
- [88] A. Inoue, M. Nose, *J. Phys. C*, 41 (1980) 831.
- [89] A. Inoue, S.G. Jin, *Mater. Trans. JIM*, 36 (1995) 1180.
- [90] Z.P. Lu, C.T. Liu, J.R. Thompson, *Phys. Rev. Lett.*, 92 (2004) 245503.

- [91] A. Inoue, A. Takeuchi, B.L. Shen, *Mater. Trans. JIM*, 42 (2001) 970.
- [92] V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet, *J. Mater. Res.*, 42 (2004) 1320.
- [93] M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin, *Prog Mater Sci*, 44 (1999) 291.
- [94] T. Kulik, *J. Non-Cryst. Solids*, 287 (2001) 145.
- [95] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 6044.
- [96] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, 31 (1990) 743.
- [97] K. Hono, D.H. Ping, M. Ohnuma, H. Onodera, *Acta mater.*, 47 (1999) 997.
- [98] T.H. Noh, M.B. Lee, H.J. Kim, I.K. Kang, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 5568.
- [99] A.R. Yavari, D. Negri, *Nano. Mater.*, 8 (1997) 969.
- [100] J.M. Borrego, C.F. Conde, M. Millan, A. Conde, M.J. Capitan, J.L. Joulaud, *Nanostr. Mater.*, 10 (1998) 575.
- [101] Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, T. Sakurai, *Scr. Mater.*, 34 (1996) 1705.
- [102] P. Duhaj, P. Svec, D. Janickovic, I. Matko, *Sci. Eng. A*, 133 (1991) 398.
- [103] Y. Zhang, U. Czubyko, N. Wanderka, F. Zhu, H. Wollenberger, *J. Mater. Res.*, 15 (2000) 1271.
- [104] T. Itoi, A. Inoue, *Mater. T. JIM*, 40 (1999) 643.
- [105] H.A. Shivaee, A. Castellero, P. Rizzi, P. Tiberto, H.R.M. Hosseini, M. Baricco, *Met. Mater. Int.*, 19 (2013) 643.
- [106] G. Stergioudis, G. Vourlias, N. Pistofidis, K. Chrissafis, E.K. Polychroniadis, *J. Cryst. Growth*, 275 (2005) e1821.
- [107] K.G. Efthimiadis, K. Chrissafis, E.K. Polychroniadis, *Mat. Sci. Eng. A*, 366 (2004) 211.
- [108] A. Gavrilović, L.D. Rafailović, D.M. Minić, J. Wosika, P. Angerera, D.M. Minić, *J. Alloys Compd.*, 509S (2011) S119.
- [109] A. Gavrilović, D.M. Minić, L.D. Rafailović, P. Angerer, J. Wosik, A. Maričić, D.M. Minić, *J. Alloys Compd.*, 504 (2010) 462.
- [110] D.M. Minić, V.A. Blagojević, A.M. Maričić, T. Žák, D.M. Minić, *Mat. Chem. Phys.*, 134 (2012) 111.
- [111] V.A. Blagojević, D.M. Minić, T. Žák, D.M. Minić, *Intermetallics*, 19 (2011) 1780.
- [112] D.M. Minić, V.A. Blagojević, B. David, N. Pizúrová, T. Žák, D.M. Minić, *Intermetallics*, 25 (2012) 75.

- [113] D.M. Minić, D.M. Minić, T. Žak, P. Roupčova, B. David, *J. Magn. Magn. Mater.*, 323 (2011) 400.
- [114] D.M. Minić, V.A. Blagojević, D.M. Minić, T. Žák, *Mat. Chem. Phys.*, 130 (2011) 980.
- [115] D.M. Minić, A. Gavrilović, P. Angerer, D. Minić, A. Maričić, *J. Alloys Compd.*, 482 (2009) 502.
- [116] D.M. Minić, V. Blagojević, D.G. Minić, A. Gavrilović, L. Rafailović, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 8350.
- [117] J. Qin, T. Gu, L. Yang, X. Bian, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 201909.
- [118] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, J.C. Ford, W.A. Hines, F.H. Sanchez, R. Hasegawa, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) 3231.
- [119] A. Zaluska, H. Matyja, *Mat. Sci. Eng.*, 97 (1988) 347.
- [120] E. Illekova, P. Duhaj, *Acta Phys. Slovaca*, 50 (2000) 525.
- [121] U. Koster, J. Meinhardt, *Mat. Sci. Eng. A*, 178 (1994) 271.
- [122] L. Battezzati, M. Baricco, *Philos. Mag.*, 68 (1993) 813.
- [123] N. Bayri, T. Izgi, H. Gencer, P. Sovak, M. Gunes, S. Atalay, *J. Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 12.
- [124] M. Zhu, J. Li, L. Yao, Z. Jian, F. Chang, G. Yang, *Thermochim. Acta*, 565 (2013) 132.
- [125] H.A. Shivaee, M. Samadi, H. Alihosseini, H.R.M. Hosseini, *Thermochim. Acta*, 575 (2014) 64.
- [126] X. Lu, H. Li, P. Xiao, R. Wu, D. Li, *Thermochim. Acta*, 570 (2013) 27.
- [127] M.I. Abd-Elrahman, R.M. Khafagy, S.A. Zakia, M.M. Hafiz, *Thermochim. Acta*, 575 (2014) 285.
- [128] B. Rheingans, Y. Ma, F. Liu, E.J. Mittemeijer, *J. Non-Cryst. Solids*, 362 (2013) 222.
- [129] Y. Zhang, B. Yan, Y. Yang, Y. Wang, *J. Alloys Compd.*, 574 (2013) 556.
- [130] A.L. Greer, *Nature*, 366 (1993) 303.
- [131] Y. Hu, M.X. Pan, L. Liu, Y.H. Zhao, D.Q. Zhao, W.H. Wang, *Mater. Lett.*, 57 (2003) 2698.
- [132] K. Chrissafis, M.I. Maragakis, K.G. Efthimiadis, E.K. Polychroniadis, *J. Alloys Compd.*, 386 (2005) 165.

- [133] A.A. Soliman, S. Al-Heniti, A. Al-Hajry, M. Al-Assiri, G. Al-Barakati, *Thermochim. Acta*, 413 (2004) 57.
- [134] S. Ahmadi, H.R. Shahverdiy, S.S. Saremi, *J. Mater. Sci. Technol.*, 27 (2011) 735.
- [135] N. Koga, Y. Goshi, S. Yamada, L.A. Perez-Maqueda, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111 (2013) 1463.
- [136] A.H. Moharram, M.A. El-Oyoun, M. Rashad, *Thermochim. Acta*, 555 (2013) 57.
- [137] L. Findoráková, R. Svoboda, *Thermochim. Acta*, 543 (2012) 113.
- [138] A. Perejon, P.E. Sanchez-Jimenez, J.M. Criado, L.A. Perez-Maqueda, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 1780.
- [139] Y. Wang, K. Xu, Q. Li, *J. Alloys Compd.*, 540 (2012) 6.
- [140] R. Svoboda, J. Malek, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 117 (2014) 1073.
- [141] R. Svoboda, J. Malek, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 119 (2015) 155.
- [142] T. Wang, X. Yang, Q. Li, *Thermochim. Acta*, 579 (2014) 9.
- [143] D.S. Santos, D.R. Santos, *J. Non-Cryst. Solids*, 304 (2002) 56.
- [144] D.M. Minić, B. Adnadević, *Thermochim. Acta*, 474 (2008) 41.
- [145] D.C. Estévez, I. Betancourt, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 1778.
- [146] R. Wang, J. Liu, Z. Wang, Z. Gan, Z. Xiang, Z. Lu., Y. Li, D. Wang, J. Yuan, Y. Wang, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 200.
- [147] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta*, 520 (2011) 1.
- [148] V. Georgieva, D. Zvezdova, L. Vlaev, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111 (2013) 763.
- [149] H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
- [150] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, 2 (1970) 301.
- [151] A. Ortega, *Thermochim. Acta.*, 474 (2008) 81.
- [152] H.L. Friedman, *J Polym Sci C*, 6 (1964) 183.
- [153] T. Ozawa, *Bull Chem Soc Jpn*, 38 (1965) 1881.
- [154] J.H. Flynn, L.A. Wall, *Polym Lett.*, 4 (1966) 323.
- [155] T. Akahira, T. Sunose, *J. Sci. Educ. Technol.*, 16 (1971) 22.
- [156] S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 178.
- [157] S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.*, 18 (1997) 393.
- [158] A.I. Lesnikovich, S.V. Levchi, *J. Therm. Anal.*, 27 (1983) 89.
- [159] S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48 (1997) 125.

- [160] S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Thermochim. Acta*, 340-341 (1999) 53.
- [161] J. Malek, *Thermochim. Acta*, 355 (2000) 239.
- [162] J. Malek, *Thermochim. Acta*, 200 (1992) 257.
- [163] J.M. Criado, J. Malek, A. Ortega, *Thermochim. Acta*, 147 (1989) 377.
- [164] J. Šesták, G. Berggren, *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 1.
- [165] J.F. Gotor, M.J. Criado, J. Málek, N. Koga, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 10777.
- [166] A.L. Perez-Maqueda, M.J. Criado, J.F. Gotor, J. Malék, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 2862.
- [167] R.J. Hebert, *Nanocrystals in Metallic Glasses*, in: Y. Masuda (Ed.) *Nanocrystals*, InTech, 2011.
- [168] D.M. Minić, A. Maričić, *Mater. Sci. Eng. B*, 172 (2010) 127.
- [169] D.M. Minić, A. Maričić, *J. Optoelectron. Adv. M.*, 12 (2010) 233.
- [170] D.M. Minić, M. Plazinić, J. Živanić, A. Maričić, *Sci Sinter*, 42 (2010) 61.
- [171] Љ. Карановић, *Примењена кристалографија*, Универзитет у Београду, Београд, 1996.
- [172] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer, Heidelberg, 2011.
- [173] С. Мацура, Ј. Радић-Перић, *Атомистика*, Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду, Београд, 2004.
- [174] B. Fultz, *Mössbauer Spectrometry*, in: E. Kaufmann (Ed.) *Characterization of Materials*, John Wiley, New York, 2011.
- [175] С. Ментус, У. Миоч, *Одабране методе физичкохемијске анализе*, Факултет за физичку хемију, Београд, 1992.
- [176] E. Meyer, *Prog. Surf. Sci.*, 41 (1992) 3.
- [177] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum*, 30 (1959) 548.
- [178] M.E. Brown, *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, in: P.K. Gallagher (Ed.) *Principles and practice*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [179] X'Pert High Score Plus 2.0a, PANalytical BV, Almelo, The Netherlands.
- [180] JCPDS PDF-2 Database, ICDD, PA, USA, 2005.
- [181] <http://www.crystallography.net/>.
- [182] L. Lutterotti, *Nucl. Instrum. Meth. B* 268 (2010) 334.
- [183] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell*, 2 (1918) 98.



- [184] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.*, 1 (1953) 22.
- [185] G.B. Harris, *Philos. Mag.*, 43 (1952) 113.
- [186] M.G. Evans, M. Polanyi, *Trans Faraday Soc*, 31 (1935) 875.
- [187] H. Eyring, *J Chem Phys*, 3 (1935) 107.
- [188] J.S. Blazquez, C.F. Conde, A. Conde, *Acta Mater.*, 53 (2005) 2305.
- [189] F. Liu, F. Sommer, C. Bos, E.J. Mittemeijer, *Int. Mater. Rev.*, 52 (2007) 193.
- [190] F. Liu, S.J. Song, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, *Acta Mater.*, 57 (2009) 6176.
- [191] D.M. Minić, A. Gavrilović, P. Angerer, D.G. Minić, A. Maričić, *J. Alloys Compd.*, 476 (2009) 705.
- [192] J.I. Gersten, F.W. Smith, *The physics and chemistry of materials*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [193] Y.-H. Jiang, F. Liu, S.-J. Song, B. Sun, *Thermochim. Acta*, 561. (2013) 54.
- [194] B.J. Kooi, *Physical Review B*, 70 (2004) 224108.
- [195] D.M. Minić, V.A. Blagojević, D.M. Minić, B. David, N. Pizurova, T. Žak, *Metall. Mater. Trans. A*, 43A (2012) 3062.
- [196] A.D. Roming, J.I. Goldstein, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45 (1981) 1187.
- [197] F. Branda, G. Luciani, A. Constantini, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 61 (2000) 889.
- [198] V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.V. Popov, S.A. Kostyrya, *Journal of Physics: Conference Series*, 98 (2008) 052011.
- [199] Y. Kong, F. Li, *Phys. Rev. B*, 56 (1997) 3153.
- [200] F. Keffer, *Handbuch der Physik*, Springer, New York, 1966.
- [201] C. Miguel, C. Kolashkin, J. Gonzales, A. Zhukov, *J. Non-Cryst. Solids*, 329 (2003) 63.
- [202] C. Suryanarayana, A. Inoue, *Int. Mater. Rev.*, 58 (2013) 131.

## 8. БИОГРАФИЈА АУТОРА

Милица Васић је рођена 24. марта 1987. године у Београду, где је завршила основну школу и гимназију.

Основне студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је 2006, а завршила 2010. године, са просечном оценом 9,70. Мастер студије уписала је на истом факултету 2010, а завршила 2011. године, са просечном оценом 10,00.

Докторске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је 2011. године, а од децембра исте године запослена је на факултету као истраживач.

Од 2011. године учествује у пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије број 172015. У оквиру ангажовања на пројекту, објавила је тринаест научних радова и девет саопштења са конференција. Објављени радови цитирани су тринаест пута, без аутоцитата, према подацима сервиса „Google Scholar“. Учествовала је у изради више од десет дипломских и мастер радова студената из научне области којом се бави. Такође је учествовала и у манифестацијама које за циљ имају промоцију науке и факултета.

Добитник је стипендије Града Београда намењене талентованим студентима у 2009. и у 2010. години, и стипендије Министарства просвете у школској години 2007/08. За одличан успех током студија, награђена је специјалним признањем Српског хемијског друштва, 2011. године, као и признањем „Павле Савић“ Друштва физикохемичара Србије, 2014. године.

## 8.1. Spisak publikacija proizашлих из дисертације

Истраживања спроведена током израде ове докторске дисертације дала су десет научних радова и осам саопштења са конференција. То укључује четири рада категорије M21, пет радова категорије M22, један рад категорије M23, као и два саопштења са међународних скупова категорије M33 и шест саопштења категорије M34.

### Радови у врхунским међународним часописима (M<sub>21</sub>):

Milica M. Vasić, Pavla Roupcová, Nadežda Pizúrová, Sanja Stevanović, Vladimir A. Blagojević, Tomáš Žák, Dragica M. Minić, Thermally induced structural transformations of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> amorphous alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, DOI: 10.1007/s11661-015-3226-4

Vladimir A. Blagojević, Milica Vasić, Bohumil David, Dušan M. Minić, Nadežda Pizúrová, Tomáš Žák, Dragica M. Minić, Microstructure and functional properties of Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub> amorphous alloy, *Materials Chemistry and Physics* 145 (2014) 12-17.

Vladimir A. Blagojević, Milica Vasić, Bohumil David, Dušan M. Minić, Nadežda Pizúrová, Tomáš Zák, Dragica M. Minić, Thermally induced crystallization of Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub> amorphous alloy, *Intermetallics* 45 (2014) 53-59.

Vladimir A. Blagojević, Dušan M. Minić, Milica Vasić, Dragica M. Minić, Thermally induced structural transformations and their effect on functional properties of Fe<sub>89.8</sub>Ni<sub>1.5</sub>Si<sub>5.2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub> amorphous alloy, *Materials Chemistry and Physics* 142 (2013) 207-212.

### Радови у истакнутим међународним часописима (M<sub>22</sub>):

Milica M. Vasić, Vladimir A. Blagojević, Nebojša N. Begović, Tomáš Žák, Vladimir B. Pavlović, Dragica M. Minić, Thermally induced crystallization of amorphous Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> alloy, *Thermochimica Acta* 614 (2015) 129-136.

Milica M. Vasić, Dušan M. Minić, Vladimir A. Blagojević, Dragica M. Minić, Kinetic and mechanism of thermally induced crystallization of amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ , *Thermochimica Acta* 584 (2014) 1-7.

Milica Vasić, Dušan M. Minić, Vladimir A. Blagojević, Dragica M. Minić, Mechanism and kinetics of crystallization of amorphous  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  alloy, *Thermochimica Acta* 572 (2013) 45– 50.

Milica Vasić, Dušan M. Minić, Vladimir A. Blagojević, Dragica M. Minić, Mechanism of thermal stabilization of  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  amorphous alloy, *Thermochimica Acta*, 562 (2013) 35-41.

Vladimir A. Blagojević, Milica Vasić, Dušan M. Minić, Dragica M. Minić, Kinetics and thermodynamics of thermally induced structural transformations of amorphous  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$  alloy, *Thermochimica Acta*, 549 (2012) 35-41.

**Рад у међународном часопису (M<sub>23</sub>):**

Milica M. Vasić, Dušan M. Minić, Vladimir A. Blagojević, Tomáš Žák, Naděžda Pizúrová, Bohumil David, Dragica M. Minić, Thermal stability and mechanism of thermally induced crystallization of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy, *Acta Physica Polonica A*, прихваћен рад.

**Саопштења на међународним скуповима штампана у целини (M<sub>33</sub>):**

M. M. Vasić, V. A. Blagojević, D. M. Minić, B. David, T. Žák, D. M. Minić, Kinetics of crystallization of  $\alpha$ -(Fe,Ni) phases in amorphous  $\text{Fe}_{37.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cr}_5\text{Co}_{15}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$  alloy, Physical Chemistry 2014, Proceedings of the 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 22-26, 2014, p.308-311.

D. M. Minić, S. Meseldžija, M. Vasić, V. Blagojević, Microstructure and crystal growth in thermally treated  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  alloy, Physical Chemistry 2012 Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 2012, p.474-476.

**Саопштења на међународним скуповима штампана у изводу (M34):**

Milica M. Vasić, Vladimir A. Blagojević, Dragica M. Minić, Thermally induced structural transformations of  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  amorphous alloy, 13th young researchers' conference - materials science and engineering, December 10-12, 2014, Belgrade, Serbia, p.26.

D. M. Minić, M. Vasić, D. M. Minić, B. David, V. A. Blagojević, T. Žák, Thermally induced structural transformations of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy, The Third Serbian Ceramic Society Conference »Advanced Ceramics and Application«, September 29-October 1, 2014, Belgrade, p.96.

M. M. Vasić, D. M. Minić, V. A. Blagojević, T. Žák, N. Pizúrová, B. David, D. M. Minić, Thermal stability and mechanism of thermally induced crystallization of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy, 13th International symposium on physics of materials ISPMA13, August 31-September 4, 2014. Prague - Czech Republic

M. M. Vasić, D. M. Minić, V. A. Blagojević, R. R. Piticescu, D. M. Minić, Thermal stability and mechanism of crystallization of  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  amorphous alloy, YUCOMAT 2013, September 2-6, 2013, Herceg Novi, Crna Gora, The Book of Abstracts, p.88.

Milica M. Vasić, Vladimir A. Blagojević, Dušan M. Minić, Dragica M. Minić, Kinetics of crystallization of  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  amorphous alloy, The Eleventh Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, December 3-5, 2012, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p.58.

Vladimir Blagojević, Milica Vasić, Ana Grković, Dušan Minić, Dragica Minić, Influence of thermally induced structural transformations on magnetic properties of  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$  alloy, The First Serbian Ceramic Society Conference »Advanced Ceramics and Application«, May 10-11, 2012, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p.12.

## 8.2. Копије првих страна објављених научних радова

# Thermally Induced Structural Transformations of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> Amorphous Alloy



MILICA M. VASIĆ, PAVLA ROUPCOVÁ, NADEŽDA PIZUROVÁ,  
SANJA STEVANOVIĆ, VLADIMIR A. BLAGOJEVIĆ, TOMÁŠ ŽÁK,  
and DRAGICA M. MINIĆ

Thermal stability and thermally induced structural transformations of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> amorphous alloy were examined under non-isothermal and isothermal conditions. Formation of metastable  $\alpha$ -(Fe,Ni), and stable  $\gamma$ -(Fe,Ni) and (Fe,Ni)<sub>3</sub>(P,B) crystalline phases as the main crystallization products was observed, while the presence of small amounts of other crystalline phases like Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> and Fe<sub>2</sub>NiB was indicated by electron diffraction in HRTEM. Thermomagnetic curve indicated that Fe content in different crystalline phases is very different, resulting in markedly different Curie temperatures after crystallization. Transmission electron microscopes and atomic force microscopy study suggested multiple-layered platelet-shaped morphology, both on the surface and in the bulk of the crystallized alloy sample. The thermal treatment heating rate and maximum temperature affected surface roughness and grain size inhomogeneity.

DOI: 10.1007/s11661-015-3226-4

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2015

### I. INTRODUCTION

Since their discovery, more than fifty years ago, amorphous alloys (metallic glasses) have been attracting great scientific interest because of their favorable magnetic, electrical, mechanical and chemical properties.<sup>[1–7]</sup> Lack of long-range atom ordering produces isotropic structure, leading to isotropic physical and mechanical properties. These properties, including glass forming ability, depend mostly on its chemical composition. In Fe-based amorphous alloys, addition of metalloid amorphizers and substitution of Fe by Co and Ni were found to improve glass forming ability, while addition of small amounts of rare-earth elements brings about an increase in Curie temperature.<sup>[8–11]</sup> Amorphous alloys are thermodynamically and kinetically metastable, striving to stabilize through different processes at high pressure or temperature or during prolonged use at moderate temperature. These processes include structural relaxation, crystallization, and recrystallization and can result in deterioration of technologically important properties, or, on the other hand, can yield a material containing nanocrystals embedded in amorphous matrix, which manifests better functional

properties than purely amorphous or crystalline materials.<sup>[12,13]</sup> As the detailed knowledge of microstructure and morphology of processed amorphous alloys has an important role in creating materials with targeted properties, these characteristics are often included in research concerning amorphous and nanocrystalline alloys.<sup>[14–16]</sup> Numerous studies performed on systems containing Fe, Si, B revealed  $\alpha$ -Fe or  $\alpha$ -Fe(Si) as the main crystallization product, while varying content of other crystalline phases, such as Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>B or Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, were also observed.<sup>[4,14,17]</sup> Crystal morphology obtained by thermally induced crystallization can be greatly influenced by the temperature and duration of thermal treatment, like in amorphous Fe<sub>83</sub>B<sub>17</sub> alloy, where dendritic crystal morphology was observed after heating at 680 K (407 °C) for 1 minutes, while a spherical one was observed after heating at 580 K (307 °C) for 4 hours.<sup>[18]</sup>

Amorphous alloy Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>, also known under the trade name Metglas 2826, has been extensively studied due to potential application in sensors, magnetic shielding, and high frequency cores.<sup>[19–21]</sup> Microstructural analysis of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>, isochronally heated at 40 K min<sup>-1</sup> up to 723 K (450 °C), showed fully crystalline sample containing (Fe,Ni)<sub>3</sub>(P,B) and  $\gamma$ -(Fe,Ni) phases.<sup>[22]</sup> Microstructure of nanostructured alloy with the same chemical composition was described as two intertwining networks with small grains dispersed in them.<sup>[23]</sup> This alloy was also used as a precursor for obtaining nano-ribbons of (Fe,Ni)<sub>3</sub>(P,B) phase by selective etching with aqua regia.<sup>[24]</sup> In addition, a study of crystallization process in Fe<sub>80-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>10</sub> ( $x = 30, 35, 40, 45$  at. pct) metallic glasses suggests that, by controlling thermal treatment conditions, preferred crystalline phases could be obtained,  $\alpha + \gamma$  as well as  $\gamma$ .<sup>[25]</sup>

Herein we present an investigation of structural transformations of amorphous Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> alloy,

MILICA M. VASIĆ, Researcher, is with the Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia. PAVLA ROUPCOVÁ, NADEŽDA PIZUROVÁ, and TOMÁŠ ŽÁK, Senior Researchers, are with the CEITEC IPM, Institute of Physics of Materials AS CR, Brno, Czech Republic. SANJA STEVANOVIĆ, Researcher, is with the Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia. VLADIMIR A. BLAGOJEVIĆ, Researcher, is with the Institute of Technical Sciences, Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Serbia. DRAGICA M. MINIĆ, Full Professor, is with the Department of Biochemical Sciences, State University in Novi Pazar, Novi Pazar, Serbia. Contact e-mail: dminic@fh.bg.ac.rs

Manuscript submitted April 28, 2015.



## Microstructure and functional properties of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ amorphous alloy



Vladimir A. Blagojević<sup>a</sup>, Milica Vasić<sup>a</sup>, Bohumil David<sup>b</sup>, Dušan M. Minić<sup>c</sup>,  
Naděžda Pizúrová<sup>b</sup>, Tomáš Žák<sup>b</sup>, Dragica M. Minić<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Serbia

<sup>b</sup>CEITEC IPM, Institute of Physics of Materials AS CR, Brno, Czech Republic

<sup>c</sup>Military Technical Institute, Belgrade, Serbia

### HIGHLIGHTS

- Structural relaxation homogenizes the alloy and removes crystalline clusters.
- XRD and Mössbauer spectra show different level of complexity of crystallization.
- Crystallization is complex with initial formation of metastable intermediates.
- Functional properties determined by crystallization and dominant interfaces.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 July 2013

Received in revised form

13 September 2013

Accepted 29 October 2013

#### Keywords:

Amorphous materials

Annealing

Mechanical properties

Magnetic properties

### ABSTRACT

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy undergoes a series of thermally induced structural transformations in temperature region between 25 and 800 °C, including structural relaxation, two Curie temperatures and crystallization. The changes in microstructure caused by these transformations are characterized in detail using XRD, TEM, Mössbauer spectroscopy and EDX elemental analysis. Mössbauer spectroscopy, in particular, reveals that there is a very small degree of crystallinity in the as-prepared alloy, which is lost during structural relaxation after annealing at temperatures below 400 °C. In addition, it suggests that crystallization of the alloy is much more complex process than suggested by XRD data, with several metastable intermediate phases serving as precursors to crystallization of stable crystalline phases. Magnetic, electrical and mechanical properties of the alloys are heavily influenced by the observed structural changes, most notably during crystallization of the alloy, where formation of crystalline phases and creation of new types of interfaces are the main factor to determine the performance of the alloy.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Iron-based amorphous alloys have recently been attracting considerable scientific interest. Their good soft magnetic properties are mainly determined by magneto-elastic and annealing-induced anisotropies [1], and they are also characterized by good mechanical properties, high electrical resistivity and high corrosion resistance [2]. These properties make them suitable for use in a variety of applications, such as power devices [3,4], information handling technology [5], magnetic sensors [6] and anti-theft security systems [7]. This has made it necessary to investigate their structural, magnetic and electrical properties [8–10]. Following the work of

Inoue [11] who produced bulk metallic glasses in quaternary Fe–B–Si–Nb system, interest has been shown in derivatives of this system created by extending the elemental scale to (Fe,Co,Ni)–Nb–B–Si–(Cu) systems [12]. These alloys are thermodynamically metastable and, on annealing, undergo stabilization through structural transformations, involving, among others, structural relaxation and crystallization. It is also well known that many of these systems exhibit a large supercooled liquid region prior to the onset of crystallization [13,14]. Supercooled liquid has high resistance to crystallization, and the size of supercooled liquid region is an indicator of glass-forming ability of the alloy.

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy and its magnetic and electrical properties have been studied in some detail [15–20]. Allia et al. found that evolution of nanocrystalline phase in  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy during isothermal measurements was proportional to the measured variations in the electrical

\* Corresponding author.

E-mail address: [dminic@fkh.bg.ac.rs](mailto:dminic@fkh.bg.ac.rs) (D.M. Minić).





## Thermally induced crystallization of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ amorphous alloy



Vladimir A. Blagojević<sup>a</sup>, Milica Vasić<sup>a</sup>, Bohumil David<sup>b</sup>, Dušan M. Minić<sup>c</sup>,  
Nadžda Pizúrová<sup>b</sup>, Tomáš Žák<sup>b</sup>, Dragica M. Minić<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12, 11000 Belgrade, Serbia

<sup>b</sup> Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of Czech Republic, Brno, Czech Republic

<sup>c</sup> Military Technical Institute, Belgrade, Serbia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 28 August 2013

Received in revised form

4 October 2013

Accepted 8 October 2013

Available online

#### Keywords:

B. Glasses, metallic

B. Thermal stability

D. Microstructure

F. Diffraction

F. Electron microscopy, scanning

### ABSTRACT

Thermally induced crystallization of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy occurs in two well-separated stages: the first, around 475 °C, corresponds to formation of  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})/\text{Fe}_3\text{Si}$  and  $\text{Fe}_2\text{B}$  phases from the amorphous matrix, while the second, around 625 °C, corresponds to formation of  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_5\text{Si}_7$  and  $\text{Fe}_2\text{Si}$  phases out of the already formed  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})/\text{Fe}_3\text{Si}$  phase. Mössbauer spectroscopy suggests that the initial crystallization occurs through formation of several intermediate phases leading to the formation of stable  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})/\text{Fe}_3\text{Si}$  and  $\text{Fe}_2\text{B}$  phases, as well as formation of smaller amounts of  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_5\text{Si}_7$  phase. X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy suggest that the presence of Cu and Nb, as well as relatively high Si content in the as-prepared alloy causes inhibition of crystal growth at annealing temperatures below 625 °C, meaning that coalescence of smaller crystalline grains is the principal mechanism of crystal growth at higher annealing temperatures. The second stage of crystallization, at higher temperatures, is characterized by appearance of  $\text{Fe}_2\text{Si}$  phase and a significant increase in phase content of  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_5\text{Si}_7$  phase. Kinetic and thermodynamic parameters for individual steps of crystallization suggest that the steps which occur in the same temperature region share some similarities in mechanism. This is further supported by investigation of dimensionality of crystal growth of individual phases, using both Matusita–Sakka method of analysis of DSC data and texture analysis using XRD data.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Iron-based amorphous alloys have been attracting considerable scientific interest recently. Their good soft magnetic properties are mainly determined by magneto-elastic and annealing-induced anisotropies [1], and they also exhibit good mechanical properties, high electrical resistivity and high corrosion resistance [2,3]. These make them suitable for a variety of applications, such as power devices [4,5], information handling technology [6], magnetic sensors [7] and anti-theft security systems [8]. Since these properties are correlated with their microstructure, investigation into their structural, magnetic and electrical properties [9–11] has been a topic of considerable interest. Following the work of Inoue [12] who produced bulk metallic glasses in quaternary Fe–B–Si–Nb system, interest has been shown in derivatives of this system created by extending the elemental scale to (Fe,Co,Ni)–Nb–B–Si–(Cu) systems [13]. These

alloys are thermodynamically metastable and, on annealing, undergo stabilization through structural transformations, involving, among others, structural relaxation and crystallization. It is also well known that many of these systems exhibit a large supercooled liquid region prior to the onset of crystallization [14,15]. Supercooled liquid has high resistance to crystallization, and the size of supercooled liquid region is an indicator of glass-forming ability of the alloy.

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy and its magnetic and electrical properties have been studied in some detail [16–21]. Allia et al. found that evolution of nanocrystalline phase in  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy during isothermal measurements was proportional to the measured variations in the electrical resistance [16]. Polak et al. proposed a mathematical model describing changes in magnetic properties of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy during structural relaxation and crystallization [17], estimating the distribution function of the magnetization vectors and the dimension of long-range stresses in the nanocrystalline state. A study of iron-based alloy powders [18] revealed that hardness of the alloy is at maximum when the sample is composed of a mixture of crystalline nanoparticles and amorphous

\* Corresponding author. Tel.: +381 11 3336689; fax: +381 11 2187133.  
E-mail addresses: [dminic@fh.bg.ac.rs](mailto:dminic@fh.bg.ac.rs), [dminic@gmail.com](mailto:dminic@gmail.com) (D.M. Minić).





## Thermally induced structural transformations and their effect on functional properties of $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ amorphous alloy



Vladimir A. Blagojević<sup>a</sup>, Dušan M. Minić<sup>b</sup>, Milica Vasić<sup>a</sup>, Dragica M. Minić<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Serbia

<sup>b</sup> Military Technical Institute, Belgrade, Serbia

### HIGHLIGHTS

- Thermal treatment of  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  alloy results in several structural transformations.
- Alloy exhibits unusually wide supercooled liquid region (75–85 °C).
- Structural transformations are highly complex due to large number of atoms involved.
- Magnetic and electrical properties show dependence on microstructure.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 1 March 2013  
Received in revised form  
30 May 2013  
Accepted 7 July 2013

#### Keywords:

Amorphous materials  
Alloys  
Electrical properties  
Magnetic properties  
Glass transition

### ABSTRACT

The influence of thermal treatment on microstructure and functional properties of  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  amorphous alloy and their mutual correlations were studied. Structural transformations were identified using DSC and characterized using X-ray diffraction. The alloy was found to exhibit a wide supercooled liquid region before crystallization, while kinetic parameters of observed structural transformation indicated high complexity of these processes, involving simultaneous movement of large groups of atoms. Investigation of magnetic and electrical properties of the alloy showed that structural relaxation prior to crystallization affected both magnetic susceptibility and electrical resistivity of the alloy, leading to an increase in both, which can be correlated to a decrease in number of defects and an increase in free volume in the alloy sample, enabling greater mobility of magnetic domain walls, but also decreasing electron density of states at the Fermi level.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Iron-based amorphous alloys have been, for some time, a focus of considerable scientific interest because of their homogenous and isotropic structure and suitable physical and mechanical properties. Their soft magnetic properties are mainly determined by magneto-elastic and annealing-induced anisotropies [1]. The high corrosion resistance and good mechanical properties [2], making them suitable for use in a variety of applications, such as power devices [3,4], information handling technology, magnetic sensors [5] and anti-theft security systems [6]. Physical properties of these materials change significantly with thermally induced structural transformations, where structural relaxation at temperatures below crystallization and following crystallization improve their

performance [7,8] producing functional materials with targeted properties. Addition of Nb and rare earth elements has been shown to increase Curie temperature and improve their magnetic properties [9].

Thermodynamically meta-stable, these materials represent excellent precursors for production of nanostructured materials with target properties [10]. *Ab initio* calculations of nanoscale phase separation in small  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  and  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  clusters [11] predict formation of different regions: Fe-pure regions, Fe-rich regions (which contain around 9% B) and B-rich regions. Additionally, Lass et al. [12] predict the presence of short-range ordering in Zr- and Fe-based binary systems and determined that predicted coordination numbers for Fe–P and Fe–B alloys were in good agreement with experimental results. It was shown that iron-based amorphous alloys of optimized microstructure correspond to relaxed amorphous phase and that the soft magnetic properties of these alloys can be enhanced significantly through annealing at temperatures before crystallization [13]. A study by Fdez-Gubieda et al. found that behavior of Curie temperature in Fe–B and Fe–P alloys is

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [dminic@fkh.bg.ac.rs](mailto:dminic@fkh.bg.ac.rs), [dminic2003@yahoo.com](mailto:dminic2003@yahoo.com), [dminic@gmail.com](mailto:dminic@gmail.com) (D.M. Minić).

Thermally induced crystallization of amorphous Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> alloy

Milica M. Vasić<sup>a</sup>, Vladimir A. Blagojević<sup>b</sup>, Nebojša N. Begović<sup>a,c</sup>, Tomáš Žák<sup>d</sup>,  
Vladimir B. Pavlović<sup>b,e</sup>, Dragica M. Minić<sup>f,\*</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Serbia

<sup>b</sup> Institute of Technical Sciences, Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Serbia

<sup>c</sup> Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, Serbia

<sup>d</sup> CEITEC IPM, Institute of Physics of Materials AS CR, Brno, Czech Republic

<sup>e</sup> Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Serbia

<sup>f</sup> Department of Biochemical Sciences, State University in Novi Pazar, Serbia

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 11 May 2015

Received in revised form 12 June 2015

Accepted 14 June 2015

Available online 17 June 2015

## Keywords:

Amorphous alloy

Crystallization

Kinetics

Deconvolution

Impingement

Surface morphology

## ABSTRACT

The crystallization mechanism and kinetics of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> amorphous alloy were studied under non-isothermal conditions. Thermal stabilization of this alloy manifests in DSC through two complex peaks, corresponding to crystallization and recrystallization, respectively. The complex crystallization DSC peak was deconvoluted into individual steps corresponding to crystallization of individual phases, where the results using both Gaussian–Lorentzian cross-product and Fraser–Suzuki function were compared. It was determined that the values of kinetic triplets of the individual steps did not exhibit any significant difference, depending on the deconvolution function. Anisotropic growth was indicated to be the prevailing type of impingement for all crystallization steps. Using the calculated values of the respective kinetic triplets and the mechanisms determined from the value of Avrami exponent, distinct values of activation energies for nucleation and crystal growth for crystallization of each individual phase were calculated, showing significantly higher values for nucleation than those for crystal growth. Alloy samples treated non-isothermally in the DSC cell exhibit inhomogeneous surface morphology with highly granulated structure dependent on heating rate.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Amorphous alloys (metallic glasses) represent a class of materials which lack long-range atom ordering, resulting in isotropic structure and functional properties. Multi-component iron-based amorphous alloys have shown to be particularly interesting due to their favorable magnetic, electrical, mechanical and chemical properties [1–6]. These properties make them potentially useful for various applications, such as magnetic sensors, information handling technologies, power devices, anti-theft security systems [7–11]. In addition, amorphous alloys are thermodynamically and kinetically metastable and, therefore, prolonged use at moderate temperature, heating or exposure to high pressure can cause structural stabilization through different processes including structural relaxation, crystallization and recrystallization. Microstructural changes which occur during this stabilization process can bring about either deterioration of the

favorable functional properties or can even improve them, if a structure containing nanocrystals embedded in amorphous matrix is formed [12,13]. For future development of new materials with targeted properties, it is necessary to understand the range of stability, as well as mechanism and kinetics of structural transformations in amorphous alloys.

Kinetics of solid-state transformations is most commonly studied using thermal analysis methods under isothermal or non-isothermal conditions with constant heating rates [6,14–19]. Transformations occurring in solid-state are often multi-step processes, followed by partially or completely overlapped thermal effects manifested in DSC. In these cases, deconvolution of the complex DSC curves is required to examine kinetics of individual transformation steps. In a study of crystallization in As<sub>40</sub>Te<sub>50</sub>In<sub>10</sub> glass, Gaussian function was used to separate overlapped DTA peaks and determine apparent activation energy and reaction order corresponding to the individual crystalline phases [20]. Gaussian function was also applied to deconvolute overlapped crystallization DSC peaks of Fe<sub>80</sub>P<sub>15</sub>C<sub>7</sub> metallic glass, in order to deduce crystallization mechanism from the local values of Avrami exponent [21]. By fitting different mathematical functions to the

\* Corresponding author. Fax: +381 11 2187 133.

E-mail address: [dminic@fh.bg.ac.rs](mailto:dminic@fh.bg.ac.rs) (D.M. Minić).





## Kinetics and mechanism of thermally induced crystallization of amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ alloy



Milica M. Vasić<sup>a</sup>, Dušan M. Minić<sup>b</sup>, Vladimir A. Blagojević<sup>a</sup>, Dragica M. Minić<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Serbia

<sup>b</sup> Military Technical Institute, Belgrade, Serbia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 6 February 2014

Received in revised form 20 March 2014

Accepted 22 March 2014

Available online 29 March 2014

#### Keywords:

Amorphous alloy

Crystallization kinetics

Crystallization mechanism

Impingement

Anisotropic growth

### ABSTRACT

Thermal stability of amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  alloy and its crystallization kinetics and mechanism have been investigated. The alloy is stable up to 748 K, after which it undergoes multi-step crystallization with formation of  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})/\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ , and  $\text{Fe}_2\text{Si}$  crystalline phases. The crystallization occurs in two distinct and well separated complex processes, each corresponding to formation of two phases. Activation energy for the formation of the latter two phases is significantly higher, due to their formation out of the previously formed iron–silicon crystalline phase. By comparison of Avrami exponents of experimental system and a hypothetical system where no impingement occurs, the influence of impingement on reaction mechanism was successfully isolated. While the reaction mechanism was suggested as volume diffusion controlled growth of  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  and  $\text{Fe}_2\text{B}$  phases, and interface-controlled growth of  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$  and  $\text{Fe}_2\text{Si}$  phases, impingement plays an increasingly significant role as the crystallization progresses. The determined value of kinetic triplet was used to calculate the alloy lifetime, showing its resistance against crystallization.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Amorphous alloys (metallic glasses) have been widely studied in the last fifty years due to their favorable physical, chemical and mechanical properties which make them useful for various applications, such as: power devices [1,2], information handling technologies [3], magnetic sensors [4], anti-theft security systems [5], etc. These materials are thermodynamically and kinetically metastable and tend to transform to more stable form under certain conditions including high pressure and high temperature, or prolonged activity at moderate temperature. Structural transformations occurring during structural stabilization process include structural relaxation, crystallization and recrystallization, which can result in loss of technologically favorable properties, or formation of hybrid nanocrystalline/amorphous structure with targeted functional properties. Therefore, their region of stability, as well as the mechanism and kinetics of structural transformation are very important characteristics. Due to importance of crystallization kinetics for development of amorphous and nanocrystalline materials, kinetics of crystallization of amorphous alloys has been studied extensively [6–11].

Three-dimensional atom probe analysis of various stages of crystallization in the amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  alloy [12] revealed that Cu-clusters were formed prior to the onset of the primary crystallization and then served as heterogeneous nucleation sites for the crystallization of the Si-enriched  $\alpha\text{-Fe}$  phase. Examination of amorphous Fe–Si–B–Nb–Cu rod alloy [13] showed multistep crystallization process, which included precipitation of  $\alpha\text{-Fe}$  phase in the first step, followed by transformation of  $\alpha\text{-Fe}$ -amorphous to multicomponent system including  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  and  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  crystalline phases in the second crystallization step. Study of amorphous-to-nanocrystalline transformation in an amorphous system with composition  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  [14] revealed slow decrease of electrical resistivity during nanocrystallization process, as well as changes in nanocrystallization kinetics from a JMA-like to an essentially power-law kinetics [14], but without explanation for such kinetic behavior.

Influence of thermally induced structural transformations on functional properties of ribbon shape amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  alloy has been a subject of intense research in our group [15–19]. Detailed study of its crystallization revealed multi-step process which included formation of different iron-phases and resulted in changes in functional properties. A combination of XRD and Mössbauer data showed that complex crystallization of this alloy involved, beside formation of stable phases, a number of metastable intermediary phases, which

\* Corresponding author. Tel.: +381 11 332 2883.  
E-mail address: [dminić@gmail.com](mailto:dminić@gmail.com) (D.M. Minić).



## Mechanism and kinetics of crystallization of amorphous Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> alloy



Milica Vasić<sup>a</sup>, Dušan M. Minić<sup>b</sup>, Vladimir A. Blagojević<sup>a</sup>, Dragica M. Minić<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Serbia

<sup>b</sup> Military Technical Institute in Belgrade, Serbia

### ARTICLE INFO

Article history:  
Received 26 July 2013  
Received in revised form  
16 September 2013  
Accepted 19 September 2013  
Available online xxx

Keywords:  
Amorphous alloy  
Crystallization  
Kinetics  
Mechanism  
Stability

### ABSTRACT

Crystallization process of amorphous Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> alloy manifested as a slightly asymmetrical exothermic peak in temperature range 770–820 K of differential scanning calorimetry (DSC) curves. Complex crystallization DSC peak was deconvoluted into three steps corresponding to formation of α-Fe(Si), Fe<sub>2</sub>B and Fe<sub>2</sub>B crystalline phases. Fe<sub>2</sub>B phase is formed from the amorphous matrix, while metastable Fe<sub>2</sub>B decomposes, providing constituents for subsequent formation of Fe<sub>2</sub>B phase. Examination of mechanism and kinetics of each individual step of crystallization yielded similar values of kinetic triplets, indicating similar crystallization mechanism for all individual phases, which was subsequently discussed using the values of Avrami exponents of individual crystallization steps. Both the range of and changes in values of the local Avrami exponent suggested the appearance of impingement, which precluded full applicability of JMA equation, and mixed nucleation type with accelerating nucleation for crystallization of all phases. Position of the transformation-rate maxima of individual crystallization steps indicates that anisotropic growth is the prevailing type of impingement. Estimation of lifetime showed very high stability of the alloy against crystallization at room temperature, with exponential decline in lifetime with temperature increase.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Amorphous alloys (metallic glasses) have been a focus of considerable scientific interest in recent time due to their unique combination of physical and chemical properties originating from homogenous and isotropic structure lacking long distance order in atom arrangement [1,2]. These properties include good magnetic and electrical properties, isotropic physical and mechanical properties, high corrosion resistance, making them suitable for various applications [3–6]. An important characteristic of amorphous alloys is their thermodynamic and kinetic metastability, which causes them to undergo stabilization under certain conditions, such as high temperature, high pressure, and prolonged activity at moderate temperatures. This involves structural changes, which usually lead to the loss of favorable properties. Thermal treatment results in crystallization, which involves gradual structural transformation from purely amorphous to purely crystalline structure. Materials with metastable hybrid nanocrystalline/amorphous structure often exhibit functional properties superior to those of completely amorphous or completely crystalline materials. Thus, precise control of

crystallization process can be applied to create functional materials with targeted properties [7,8].

Iron based amorphous alloys stand out as a class of amorphous alloys with particularly favorable magnetic properties, which can even be enhanced after crystallization, if nanocrystalline phases are formed [9,10]. Addition of metalloid and nonmetal amorphizers, such as B, Si, C, P and the substitution of Fe by Co or Ni improve their glass-forming ability [11–13], while addition of metals like Ag, Cd, Zn can change crystallization kinetics and mechanism of crystal growth in some metallic glass systems [14]. Ab initio molecular dynamic simulations of liquid and amorphous Fe–Si–B system [15] predicted formation of bonds between Fe and Si which should be stronger than bonds formed between Fe and B, with no bonding between Si and B, indicating that iron–silicon phases in amorphous Fe–Si–B system would crystallize easier than iron–boron phases.

In order to fully describe solid-state processes, kinetics and mechanism of solid-state processes have been widely examined [16–20]. Solid-state processes are often complex processes consisting of several overlapping steps. In recent times, many authors have applied deconvolution of complex DSC peaks to study individual steps of complex processes [21–23].

The subject of this research is iron-based amorphous alloy Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub>. This alloy has been widely examined with respect to magnetic, electrical and mechanical properties and their changes

\* Corresponding author. Tel.: +381 11 333 6689.  
E-mail address: [dminic@fkh.bg.ac.rs](mailto:dminic@fkh.bg.ac.rs) (D.M. Minić).





## Mechanism of thermal stabilization of $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ amorphous alloy

Milica Vasić<sup>a</sup>, Dušan M. Minić<sup>b</sup>, Vladimir A. Blagojević<sup>a</sup>, Dragica M. Minić<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Serbia

<sup>b</sup> Military Technical Institute in Belgrade, Serbia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 5 February 2013

Received in revised form 25 March 2013

Accepted 25 March 2013

Available online xxx

#### Keywords:

Amorphous alloy

Crystallization

Kinetics

Thermodynamics

Reaction mechanism

### ABSTRACT

$\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  undergoes multi-step structural transformations under thermal treatment. Crystallization process, occurring around 810 K, was separated into two single-step processes, corresponding to formation of  $\alpha$ -Fe(Si) and  $\text{Fe}_2\text{B}$  crystalline phases, respectively. Significantly higher value of activation energy obtained for the first crystallization step indicate that formation of  $\alpha$ -Fe(Si) facilitates the subsequent formation of  $\text{Fe}_2\text{B}$  phase, by increasing in boron content of the amorphous matrix at the crystal/amorphous interphase boundary, while  $\alpha$ -Fe(Si) crystallites probably serve as nucleation sites for crystallization of  $\text{Fe}_2\text{B}$  phase. Narrow distribution of activation energies for both crystallization steps, obtained using Miura–Maki method, is an indicator of very homogenous structure of as-prepared amorphous alloy. The mechanism of formation of both crystalline phases was modeled using the general Šesták–Berggren model, and it was found that there is relatively small difference between respective reaction mechanisms, which is expected, as both phases crystallize directly out of the amorphous matrix.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Amorphous alloys, or metallic glasses, are materials with homogenous and isotropic structure, lacking long-distance order in atom arrangement [1,2]. Such structure leads to a specific combination of mechanical and functional properties which makes them ideal for various applications [3–6]. Amorphous alloys are kinetically and thermodynamically metastable and tend to stabilize through crystallization [7,8] under certain conditions, such as exposure to high temperature and pressure, usually resulting in a loss of favorable functional properties. On the other hand, suitable thermal treatment of some amorphous alloys can induce formation of metastable hybrid nanocrystalline/amorphous [9] systems with functional properties superior to those of purely amorphous or purely crystalline materials. Therefore, precise control of crystallization process can offer means of preparation of materials with targeted properties [10,11].

Theoretical calculations indicate that iron-based amorphous alloys could possess greater strength, compared to other metallic glasses, and their main content, iron, is relatively cheap [12]. Examining structure of Fe–B–P based metallic glasses, formation of bcc-Fe and boride phases was observed as a result of controlled annealing [13]. Ab initio molecular dynamics simulations of liquid and amorphous  $\text{Fe}_78\text{Si}_9\text{B}_{12}$  system [14] indicate that Fe–Si bonding should be stronger than Fe–B bonding and that Si and B should not

form bonds to each other. This means that  $\alpha$ -Fe(Si) solid-solution-like structure should nucleate more easily from the amorphous matrix than Fe–B type of crystal.

Previous study of  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{12}\text{C}_2$  amorphous system [15] revealed that crystallization process occurred through formation of different phases, including  $\alpha$ -Fe(Si) phase, which appeared first in amorphous matrix, and more than one Fe–B phase. Further studies of correlation of microstructure [16], magnetic properties [17], microhardness [18] and electromotive force [19] with structural transformations induced by thermal treatment showed strong connection between changes in microstructure and examined functional properties. Thermal stability and overall kinetic parameters of structural transformation of  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  amorphous alloy were also examined [16]. Process of thermal stabilization occurred through complex processes of crystallization involving more than one individual step. These steps occurred with similar activation energies, resulting in appearance of asymmetric and overlapping exothermic peaks on DSC curves, requiring deconvolution in order to identify individual steps. This paper deals with detailed analysis of kinetics of individual steps of thermal stabilization and corresponding mechanisms.

### 2. Experimental procedure

#### 2.1. Materials and techniques

Samples of  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  amorphous alloy were fabricated in form of a ribbon, 2 cm wide and 35  $\mu\text{m}$  thick, using a standard procedure of rapid quenching of the melt on a rotating

\* Corresponding author. Tel.: +381 11 333 6689.  
E-mail address: [drminic@gmail.com](mailto:drminic@gmail.com) (D.M. Minić).



## Kinetics and thermodynamics of thermally induced structural transformations of amorphous Fe<sub>75</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> alloy

Vladimir A. Blagojević<sup>a</sup>, Milica Vasić<sup>a</sup>, Dušan M. Minić<sup>b</sup>, Dragica M. Minić<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Serbia

<sup>b</sup> Military Technical Institute, Belgrade, Serbia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 30 July 2012

Received in revised form 3 September 2012

Accepted 5 September 2012

Available online 19 September 2012

#### Keywords:

Amorphous alloy

Thermodynamics

Kinetics

Structural transformations

DSC

### ABSTRACT

Thermally induced structural transformations of amorphous Fe<sub>75</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> alloy have been characterized in terms of both thermodynamic and kinetic parameters of individual processes. The crystallization of the alloy occurs in temperature region around 500 °C with primary crystallization of stable α-Fe(Si) and Fe<sub>2</sub>B and metastable Fe<sub>3</sub>B phase, followed by transformation of Fe<sub>3</sub>B to Fe<sub>2</sub>B. The latter process exhibits the lowest values of apparent activation energy and change in Gibbs free energy of activated complex, as well as negative value of change in entropy of activated complex, indicating that this corresponds to transformation of one crystalline phase to another, making it the least complex of the four processes. Another set of transformations occurs around 700 °C, where two consecutive processes are observed: phase transformation of α-Fe(Si) to α<sub>1</sub>-Fe(Si) and subsequent transformation of a portion of α<sub>1</sub>-Fe(Si) to Fe<sub>2</sub>B. The consecutive nature of these processes is indicated by the fact that the first process exhibits significantly higher values of apparent activation energy and changes in Gibbs free energy and entropy of activated complex.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Amorphous alloys, or metallic glasses, represent a class of materials characterized by absence of the long-range ordering in atom arrangement [1,2]. They possess specific combination of physical and mechanical properties, which makes them useful for many applications [3–6]. Since they are kinetically and thermodynamically metastable, thermal treatment can cause their transformation to more stable crystal forms. These structural changes can result in changes in functional properties of alloys, such as heat capacity, electrical and magnetic properties. Addition of metalloid amorphizers like B, Si, P or C and the substitution of Fe by Co or Ni (or a mixture of both) enhance their glass forming ability [7,8], although boron-free soft magnetic alloys have been prepared recently with magnetic properties similar to those of conventional boron-containing Fe-based alloys [9]. During crystallization, structure of the material transforms from amorphous, through hybrid amorphous/crystalline, to purely crystalline. Functional properties of these materials are highly dependent on their microstructure [10,11], including degree of crystallization and nanocrystal size.

Control of the crystallization process and degree of crystallization would allow for tailoring of material properties to particular needs.

A study of iron-based amorphous alloys found that optimized microstructure of the amorphous alloy corresponds to relaxed amorphous phase and that the soft magnetic properties of these alloys can be enhanced significantly through annealing at temperatures below crystallization temperature [12]. Analysis of crystallization kinetics of undercooled Fe–B hypereutectic alloy, which determined nucleation and growth rates for Fe<sub>78</sub>B<sub>22</sub> alloy, showed that the kinetics of crystallization is dependent on undercooling  $\Delta T$  and is determined by changes in nucleation and growth rates [13]. Recently conducted *ab initio* molecular dynamics simulations [14] of liquid and amorphous Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> alloys showed that Fe–Si bonding should be stronger than Fe–B bonding and there should be no bonding states in Si–B pairs. Therefore, Si and B would tend to repulse each other, and the preferred local structure for each of these species would be the one where each of them is surrounded with Fe-atoms. This means that α-Fe(Si) solid-solution-like structure should nucleate from the amorphous matrix more easily than Fe–B type of crystal, and would represent a primary precipitate during the crystallization process of Fe–Si–B based amorphous alloys.

At high temperatures, thermally treated amorphous alloys usually undergo multi-step processes of structural phase

\* Corresponding author. Tel.: +381 11 333 6689.

E-mail addresses: [dminic@fkh.bg.ac.rs](mailto:dminic@fkh.bg.ac.rs), [drminic@gmail.com](mailto:drminic@gmail.com) (D.M. Minić).



# Thermal Stability and Mechanism of Thermally Induced Crystallization of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ Amorphous Alloy

M.M. VASIĆ<sup>a</sup>, D.M. MINIĆ<sup>b</sup>, V.A. BLAGOJEVIĆ<sup>c</sup>, T. ŽÁK<sup>d</sup>, N. PIZÚROVÁ<sup>d</sup>, B. DAVID<sup>d</sup>  
AND D.M. MINIĆ<sup>e,\*</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

<sup>b</sup>Military Technical Institute, Belgrade, Serbia

<sup>c</sup>Institute of Technical Sciences of Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Serbia

<sup>d</sup>Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of Czech Republic, Brno, Czech Republic

<sup>e</sup>Department of Biochemical Sciences, State University in Novi Pazar, Novi Pazar, Serbia

Investigation of thermal stability of the alloy revealed stepwise crystallization process, manifested by two distinct complex exothermic peaks in differential scanning calorimetry curves. Kinetic parameters of individual crystallization steps were found using the Kissinger and Vyazovkin methods. Structural characterization of thermally treated samples showed formation of different iron-based phases including  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$  and  $\text{Fe}_2\text{Si}$  and some metastable intermediary species. Morphology characterization of the surface and cross-section of the thermally treated samples showed granulated structure composed of several different phases and indicated occurrence of impingement effects during crystal growth. Value of estimated lifetime suggested very high stability against crystallization at room temperature and abrupt decrease of lifetime with temperature increase.

DOI: BLIND TEXT/APhysPolA.XX.TEMP--9502

PACS: 64.70.dg, 64.70.kd, 64.70.pe

## 1. Introduction

Multicomponent iron-based amorphous alloys (metallic glasses) have been widely examined in the last fifty years, due to their favorable functional properties including high corrosion resistance, good mechanical and electrical properties, good soft magnetic properties [1–3]. Thermodynamic metastability makes them susceptible to microstructural changes under certain condition, such as high pressure and high temperature, or prolonged usage at moderate temperature. These microstructural changes include relaxation, crystallization and recrystallization processes, leading to deterioration or improvement of the functional properties.

Amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  alloy was the first metallic glass which served as precursor for preparation of nanocrystalline material with magnetic properties superior to those of fully amorphous and fully crystalline samples [4]. Presence of Cu and Nb atoms was found to be crucial for nanocrystallization [5–7]. Cu increases nucleation rate forming clusters with near-fcc symmetry, on whose surface  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  crystals are formed [6], while Nb reduces crystal growth rate [7].

Since functional properties are highly dependent on microstructure, detailed understanding of mechanism and kinetics of structural transformations is very important for developing new materials with controlled properties.

## 2. Experimental procedure

The samples of amorphous  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  alloy were produced using melt spinning method which includes rapid quenching of a melt on a cold rotating disc. The obtained alloy samples exhibited ribbon shape, with thickness of 35  $\mu\text{m}$  and width of 2 cm.

X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out with PANalytical X'Pert Pro MPD diffractometer and  $\text{Co } K_{\alpha}$  radiation operated at 40 kV and 30 mA. Spectra fitting and decomposition were done applying the CONFIT program package, while  $\alpha$ -iron foil data were used for calibration. Alloy samples for XRD were prepared by repeatedly annealing for 30 min at successively higher temperatures up to 725 °C, followed by slow cooling to room temperature, at which the measurements were conducted. Scanning electron microscope (SEM) Lyra 3 XMU (TESCAN) and transmission electron microscope (TEM) Philips CM12, with tungsten cathode and 120 kV electron beam, were employed for morphology characterization. Differential scanning calorimetry (DSC) curves were taken with DSC-50 analyzer (Shimadzu, Japan) under nitrogen atmosphere, with a flow rate of 20 mL min<sup>-1</sup>, in temperature range from room temperature to 750 °C, at four constant heating rates (5, 8, 12 and 15 °C/min). Calibration of the instrument was previously performed for each individual rate. Deconvolution of complex crystallization peaks was conducted using OriginPro 8.5 software applying Gaussian-Lorentzian cross-product function.

\*corresponding author; e-mail:  
dminic@ffh.bg.ac.rs, drminic@gmail.com

## 9. ДОДАТАК

### 9.1. Изјава о ауторству

Потписана \_\_\_\_\_ Милица Васић \_\_\_\_\_

број индекса \_\_\_\_\_ 304/11 \_\_\_\_\_

#### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Кинетика кристализације и промене микроструктуре термички третираних  
аморфних легура на бази гвожђа

---

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 25.11.2015.



## 9.2. Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Милица Васић \_\_\_\_\_

Број индекса \_\_\_\_\_ 304/11 \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_ Докторске академске студије физичке хемије \_\_\_\_\_

Наслов рада \_\_\_\_\_ Кинетика кристализације и промене микроструктуре термички третираних аморфних легура на бази гвожђа \_\_\_\_\_

Ментор \_\_\_\_\_ Др Драгица Минић, редовни професор \_\_\_\_\_

Потписана \_\_\_\_\_ Милица Васић \_\_\_\_\_

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

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

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 25.11.2015.

\_\_\_\_\_

### 9.3. Изјава о коришћењу

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

Кинетика кристализације и промене микроструктуре термички третираних аморфних легура на бази гвожђа

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 25.11.2015.

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.