

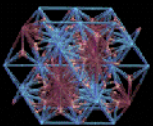
STABILNOST I KRISTALIZACIJA AMORFNIH LEGURA GVOŽĐA

Jana Radaković

Uvod

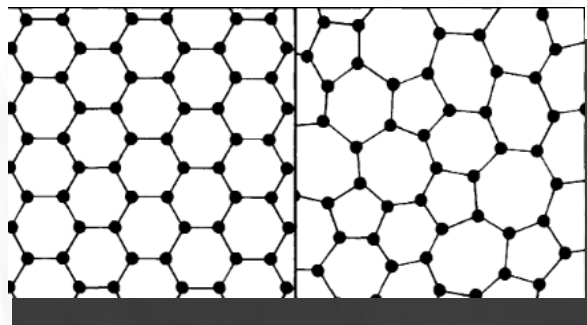
Predstavljen je kratak prikaz radova u kojima su ispitivane amorfne legure bazirane na gvožđu.

Metode ispitivanja → stabilnost i strukturne transformacije
opseg stabilnosti
formiranje kristala

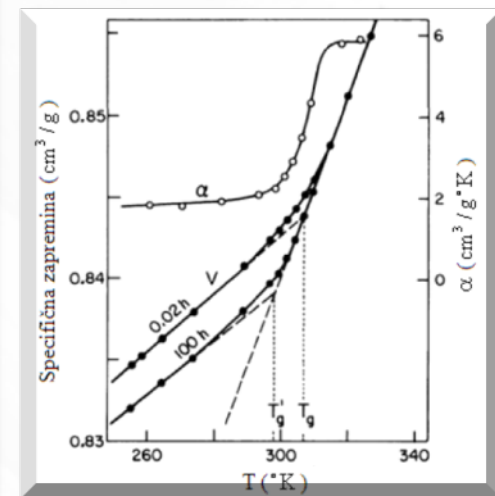
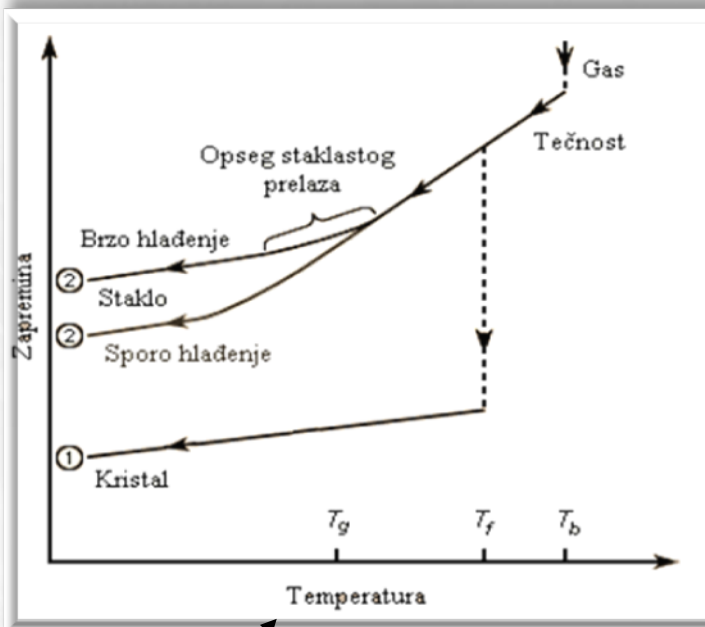


Amorfna čvrsta supstanca - materijal koji nema translatorno periodičan atomski poredak karakterističan za kristalnu supstancu.

- neuređenost na daljinu
- delimično pravilan raspored atoma na blizinu



Kristalna i amorfna legura



-TD prelaz drugog reda

- $T_g = f(V_{\text{hlađenja}}) \Rightarrow T_g$

$V_{\text{hlađenja}}$

- kinetička dimenzija faznog prelaza $\Rightarrow$ nije pravi TD fazni prelaz

savremena elektronika - mikrostruktura igra ključnu ulogu (transformatori, senzori, mikroelektronska oprema, čak i zubni i medicinski implantati)

feromagnetne osobine, dobra mehanička svojstva i visoka otpornost na koroziju.

Stabilnost legura Fe

Promenom početnog sastava legura se utiče na poboljšanje osobina kako mehaničkih, tako i električnih ili magnetnih, postojanost pri termičkoj obradi!

Dodatkom *B*, *P*, *Si* ili *C*, zatim supstitucijom Fe sa *Co* ili *Ni* znatno se povećava težnja materijala ka formiranju staklaste legure!

Termalna obrada legura datog početnog sastava -> parcijalna kristalizacija => formiranje ***nanokristala*** čije se **magnetne osobine održavaju na visokim temperaturama.**

vrlo bitno poznavanje termalne stabilnosti
(strukturne transformacije legura u širokom temperaturskom opsegu)

kontrola procesa kristalizacije

Analizom kristalisanja legure se utvrđuje zavisnost procesa nukleacije i rasta kristala od temperature (kontrola dobijanja krajnje mikrostrukture)

Tri načina kristalizacije (u sebi uključuju nukleaciju i rast kristala) zavise od početnog sastava:

Polimorfna kristalizacija - ne dolazi do promene u sastavu

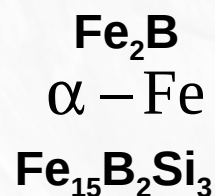
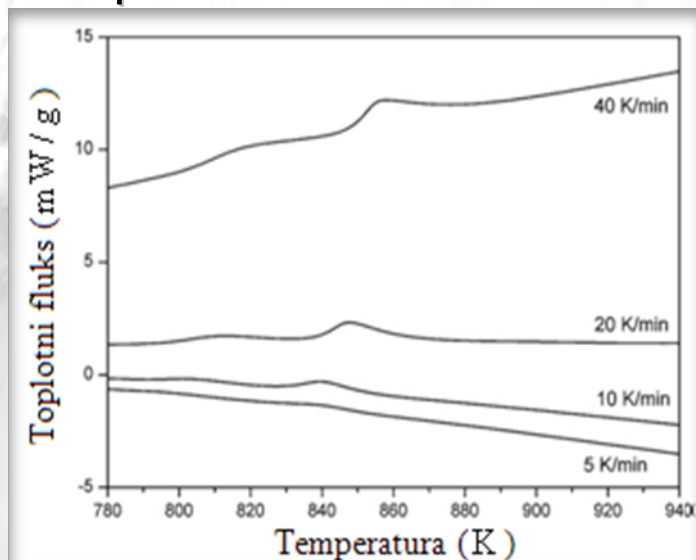
Primarne kristalizacije - izdvaja se jedan konstituent koji prvi kristališe, koegzistira sa amorfnim sistemom i može da služi kao mesto nukleacije za sekundarnu ili tercijarnu kristalizaciju

Eutektička kristalizacija - simultanu kristalizaciju dve faze

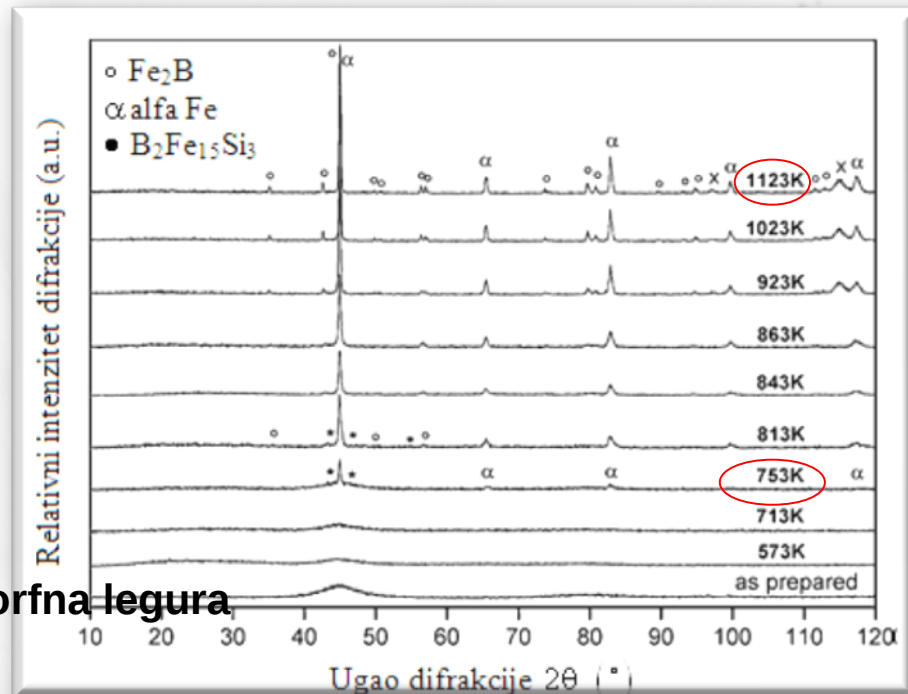
Fe_{89.8}Ni_{1.5}Si_{5.2}B₃C_{0.5} XRD i DSC

DSC pri različitim brzinama zagrevanja

XRD za temperature od 573K do 1123K



Amorfna legura



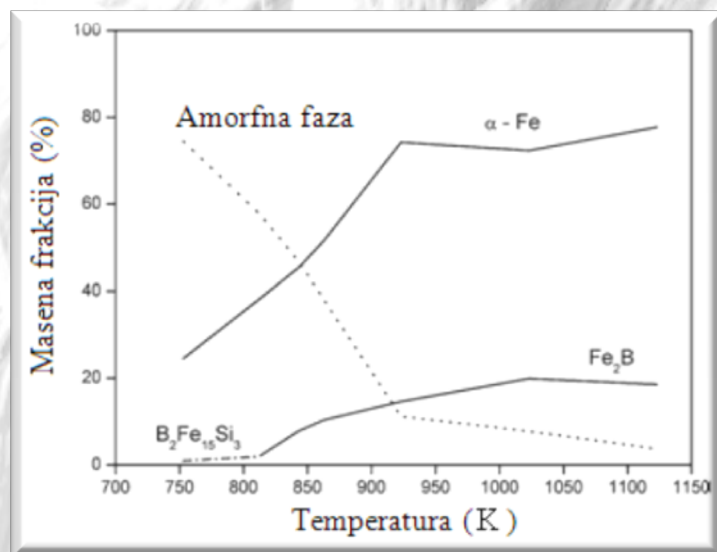
Ni, C ?

-višestepena kristalizacija

- $V_{\text{grejanja}} \rightarrow \Rightarrow$ kristalizacioni pikovi pomeraju ka višim temperaturama

(K/min)	Prvi stepen			Drugi stepen		
	Tp (K)	Ea (kJ/mol)	lnA (A[min] ⁻¹)	Tp (K)	Ea (kJ/mol)	lnA (A[min] ⁻¹)
5	796.5	486.3±8	72.7		439.3±8	63.7
10	802.9	Kisindžer	Kisindžer	839.6	Kisindžer	Kisindžer
20	811.9	499.9±8	88.1	847.9	460.8±8	79.2
40	819.0	Ozava	Ozava	857.5	Ozava	Ozava

Rietveld refinement metodom je utvrđen fazni sastav legure u funkciji temperature

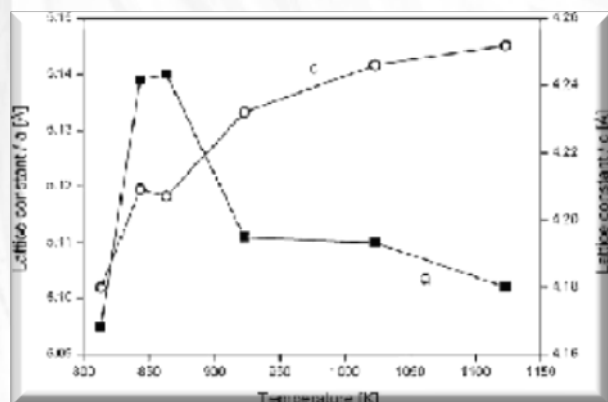


Procentualno najviše izdvojena faza je α -Fe čiji udeo raste skoro linearno do 920 K, nakon čega ostaje skoro nepromenjen

široki maksimum na difrakcionim uglovima od 40 do 50° : Amorfna faza je prisutna u sistemu (parcijalna kristalizacija)

$T = 1123 \text{ K}$, $t = 1 \text{ h}$: 4% amorfne faze

$T = 1123 \text{ K}$, $t = 7 \text{ h}$: 61% α -Fe i 39% Fe_2B



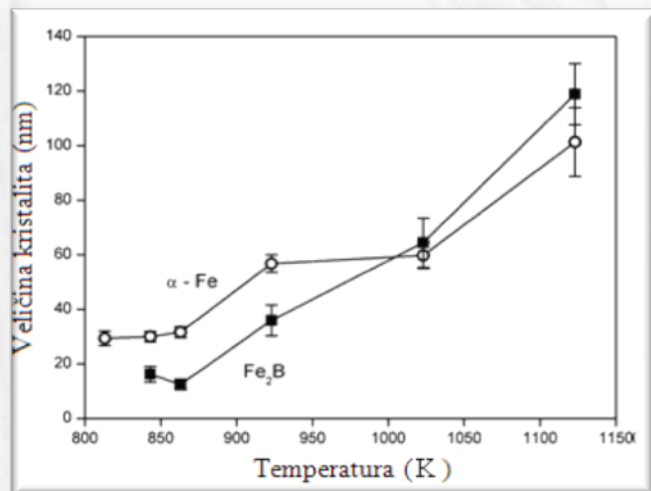
$a, c_{(\text{Fe}_2\text{B})} = f(T) \rightarrow$ strukturne i stehiometrijske promene faze u toku reakcija formiranja

Zavisnost veličine kristalita od temperature:

max tek na poslednjoj temperaturi

$T = 1123 \text{ K}$, $t = 7 \text{ h}$: 123 nm - α -Fe, 178 nm – Fe_2B

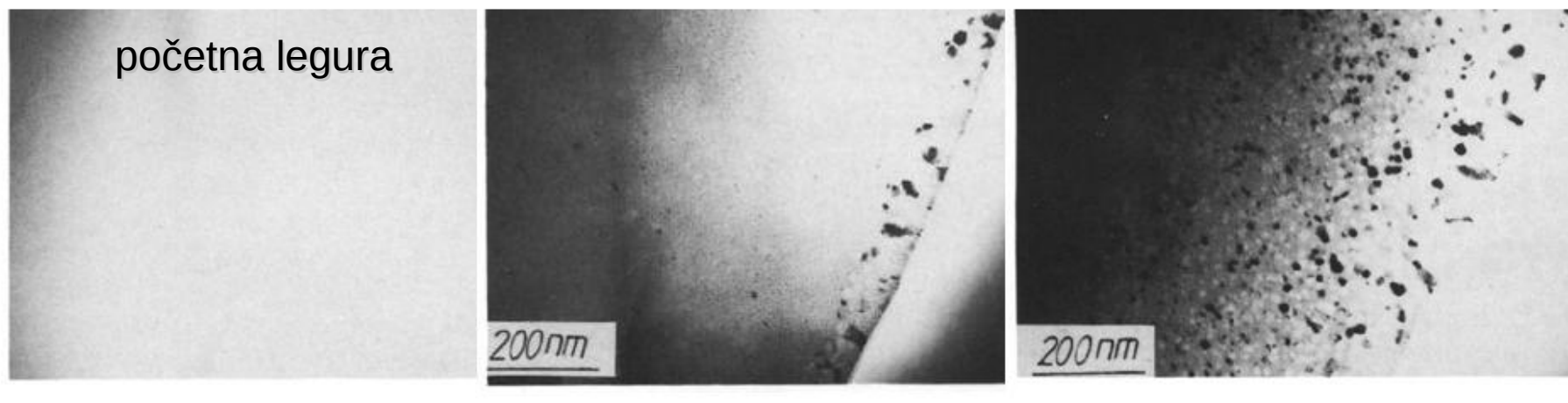
$T = 800 - 870 \text{ K}$: 29 nm - α -Fe, 16 nm - Fe_2B



da li je moguće da kristaliti nisu dostigli svoju punu veličinu?

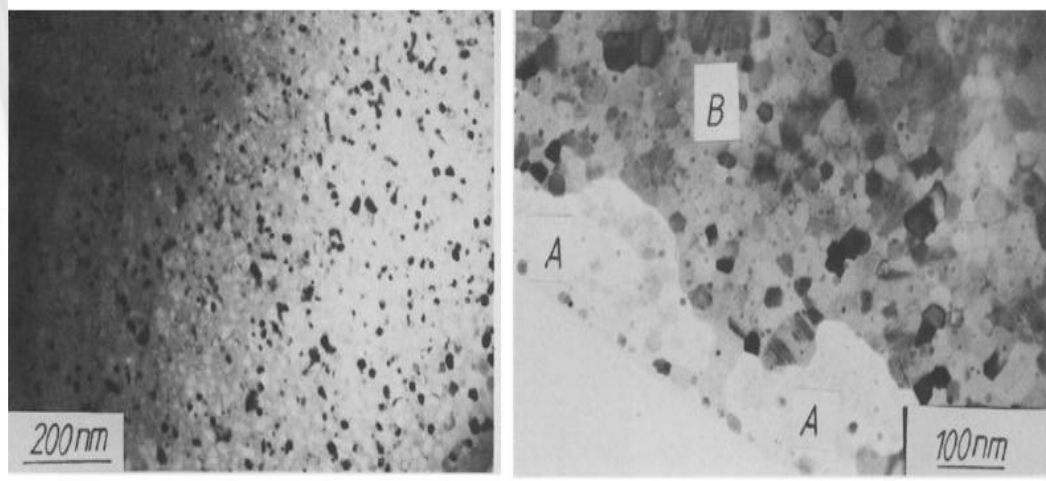
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ TEM

T = 583 K nakon 10 min T = 583 K nakon 15 min



t = 10 min : nukleacija dešava na tankim ivicama uzorka; širina oblasti koja je
iskristalisala
150 nm

t = 15 min : veličina kristalita ~ 15 nm;



legura na 723 K

legura na 813 K

T = 723 K

XRD: izdvojene faze: α – Fe i Fe_2B

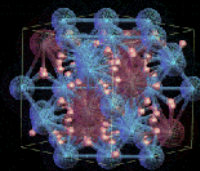
t = 30 min: veličina kristalita ~ 15 nm

T = 813 K

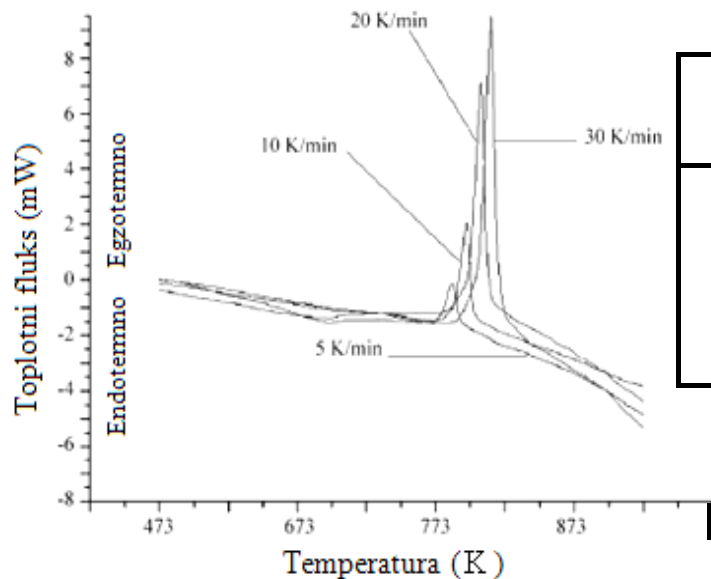
nagli porast veličine zrna se primećuje
na *ivicama stanjenog uzorka* (A)

veća mobilnost čestica - manja energija
je potrebna za reorganizaciju u kristalno
stanje

Fe₈₁B₁₃Si₄C₂ DSC, XRD, el-magn. osobine



Proučavana je kristalizacija α -Fe

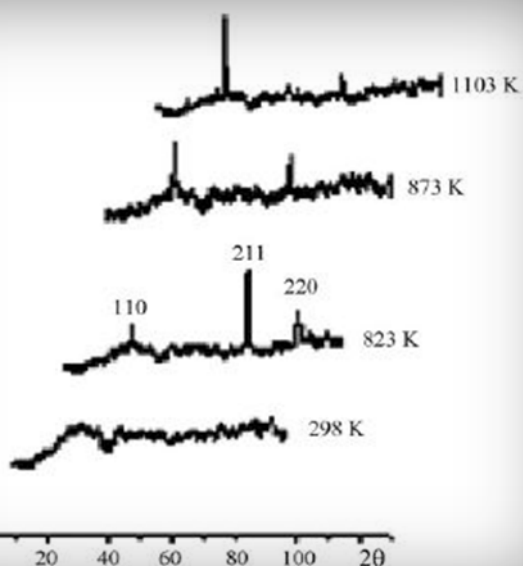


β (K/min)	T_p (K)	S	E_a (kJ/mol)		A (10^{22} min^{-1})	
5	785	0.59	Ozava 338.0 ± 1.8	Kisindžer 351.2 ± 1.8	Ozava 1.10 ± 2.28	Kisindžer 3.06 ± 2.28
10	793	0.59				
20	804	0.70				
30	811	0.70				

Iz zavisnosti parametra asimetrije S se zaključuje da brzina grejanja direktno utiče na mehanizam kristalizacije

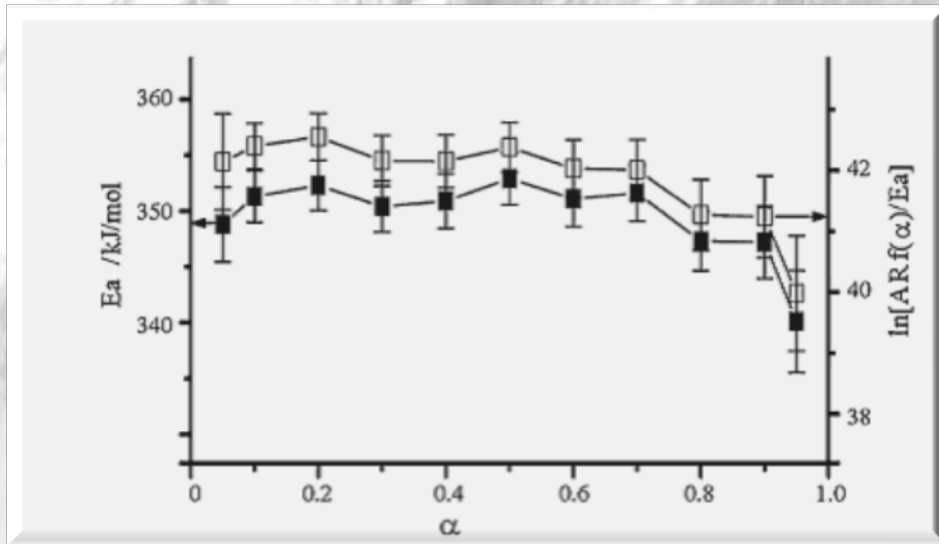
XRD: α -Fe na $T = 823 \text{ K}$

$T \rightarrow$ porast intenziteta pika $\Leftrightarrow$ porast simetričnosti pika: povećanje kristaliniteta legure



U radu se navodi da su čak na sobnoj temperaturi prisutni α -Fe klasteri, koji počinju da se uređuju u pravilnu kristalnu strukturu na temperaturi od 673 K

zavisnost E_a od stepena napredovanja reakcije α (zapreminska frakcija amorfne legure koja je iskristalisala)



$$E_a \approx \text{const}$$

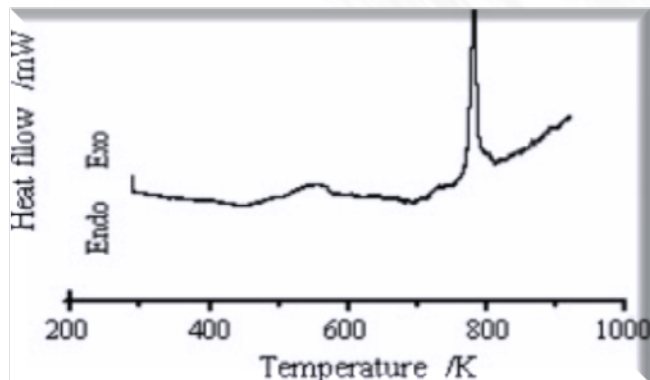
=>

jednostepena kristalizacija

Ista legura drugo istraživanje

Temperatura kristalizacije **Fe-B-Si** legura raste sa porastom sadržaja **Si**, odnosno smanjenjem sadržaja **Fe** i **B**.

Atomsko uređenje u dva stepena ,f(T): 1. uređenje kratkog dometa
2. preuređivanje atoma koje vodi kristalizaciji
legure



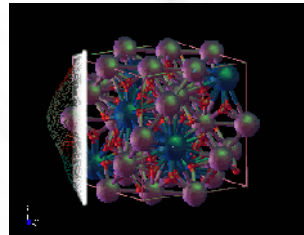
Termogram za 5 K/min

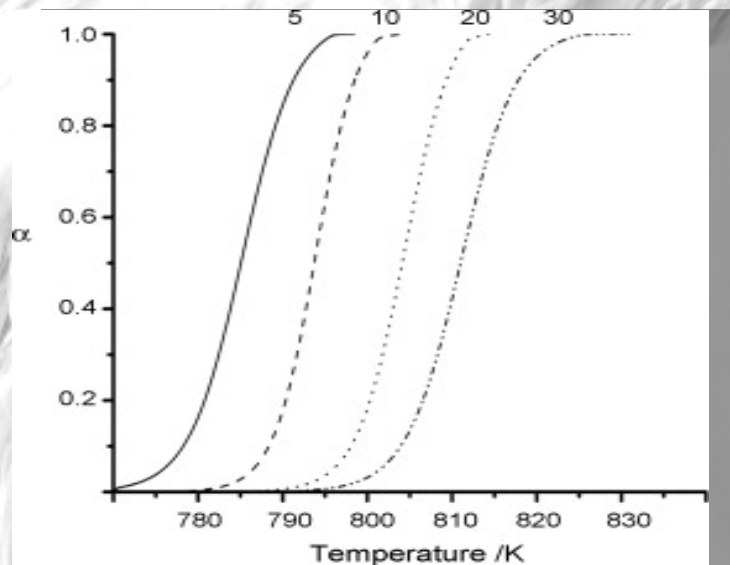
T od 470 K do 670 K - strukturnim relaksacionim procesima u tek

pripremljenoj leguri

$T = 680 \text{ K} - T_c$

$T = 800 \text{ K} -$ kristalizacioni pik





DSC: stepen iskristalisanosti legure, α , u zavisnosti od T

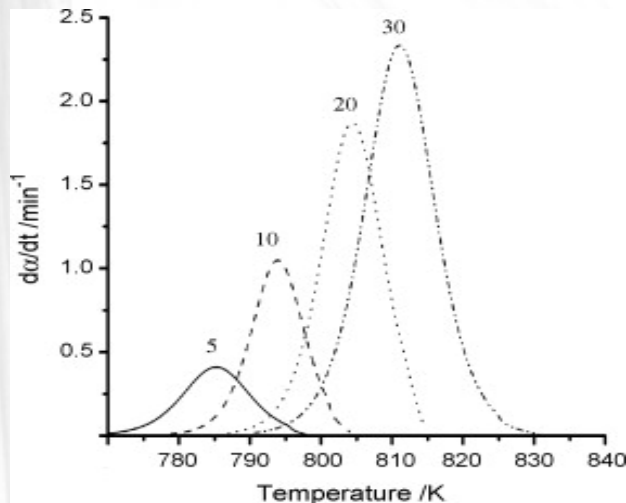
α je određeno odnosom S_T/S

S - površina ispod kristalizacionog pika od T_i (temperatura na kojoj je kristalizacija počela) do T_f (temperatura na kojoj se završava)

S_T - oblast ispod pika između T_i i neke odabrane temperature između T_i i T_f

Autori navode da oblik zavisnosti ukazuje na kristalizaciju u balku, čime je isključena površinska kristalizacija

1. dominantan proces nukleacije
2. dominantnu ulogu preuzima rast klica
3. veličina i broj kristalita dostižu zasićenost



$d\alpha/dt$ u funkciji temperature

Pikovi se pomeraju ka višim vrednostima temperature
 $\Rightarrow$ proces kristalizacije direktno zavisi od uslova pod kojim se dešava **ne može** da se karakteriše jednom konačnom T

Simetričnost $\leq V_{\text{grejanja}}$ $\Rightarrow$ može da bude posledica paralelnog odvijanja više procesa i to istovremenog formiranja i rasta kristala

Proces kristalizacije može da se prati preko kinetičkih parametara (termičke metode analize); Reakciju kristalizacije opisuje Avramijeva jednačina

$$f(\alpha) = 1 - \exp\left(- (kt)^n\right)$$

n - Avramijev eksponent: odnosi se na mehanizam nukleacije i rasta

$n = m + q$ - veza sa brojem dim. u kojima se kristalizacija odigrava (zavisi od reakcionog mehanizma)

Kinetički parametri se izvode uglavnom iz zavisnosti temperaturskog maksimuma fazne transformacije T_p od brzine grejanja

β (K/min)	$\alpha_{\max}$	$\Delta l_o T / \Delta h_i T$
5	0.51	1.0
10	0.53	1.0
20	0.53	0.9
30	0.55	0.8

T (K)	n
791	3.92
793	4.08
795	4.07

$q = 0$ za trenutnu nukleaciju

$q = 1$ za nukleaciju koja se odigrava konstantnom

brzinom

$q > 1$ u slučaju ubrzane nukleacije

n se menja isključivo u okviru greške

Za sve tri temperature ima vrednosti oko 4.0: zaključak je da je kinetika kristalizacije nezavisna od temperature

$m = 3 \Rightarrow$ nukleacija je 3D, konstantna brzina

Ista legura treće istraživanje

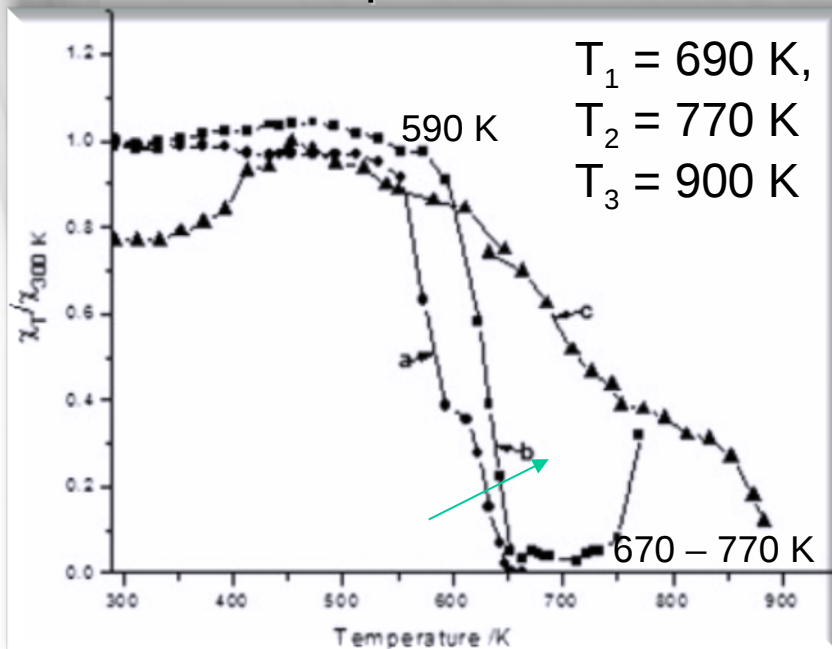
DSC metod: kristalizacija mora da dešava na odgovarajućim temperaturama, toplotni prenos mora da bude dovoljno veliki da bi se registrovao

Kada ovi uslovi nisu ispunjeni (kod legura Fe) se pribegava praćenju električnih ili magnetnih osobina uzorka

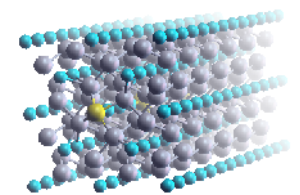
Ispod T_c materijal je feromagnetan, odnosno ima paralelno orijentisane magnetne momente u okviru magnetnih domena. Porastom temperature paralelizacija magnetnih momentata se smanjuje, odnosno javlja se kompletna neuređenost, čime materijal postaje paramagnetan

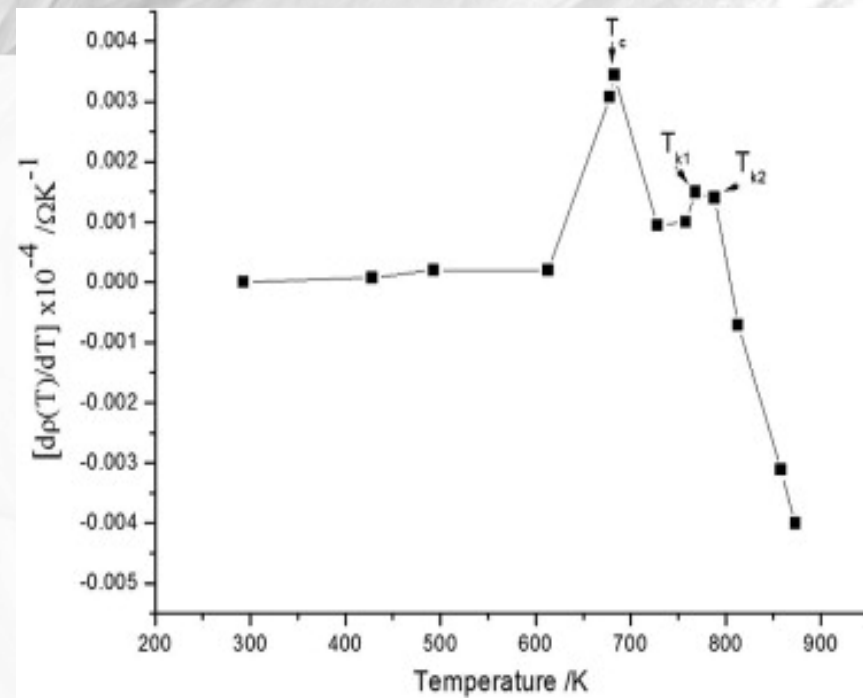
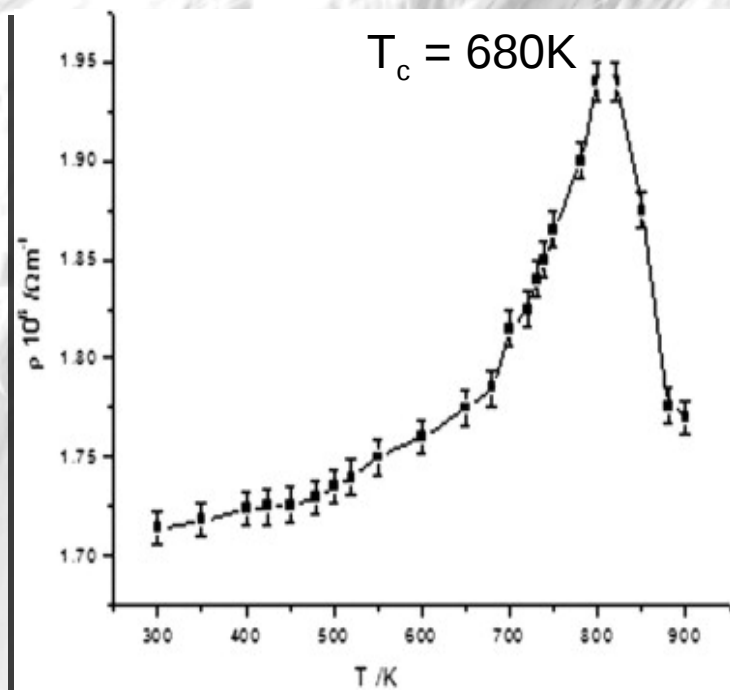
temperaturska zavisnost
relativne magnetne
susceptibilnosti

Zagrevanjem amorfne legure se povećava uređenost njene strukture



posle trećeg ciklusa legura je isforsirana?



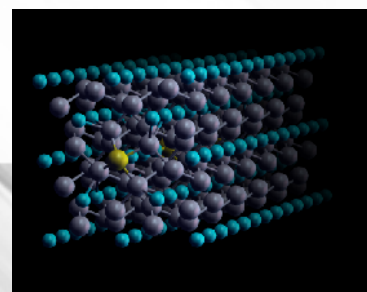


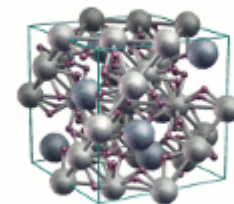
Električni otpor legure se menja u zavisnosti od njenog stepena iskristalisanosti

Kristalne legure - otpor je manji

Feroelektrici: provodni e^- se „rasipaju“ na magnonima, čime se povećava otpornost
 legure Paramagnetici: haotično orijentisani e^- van magnetnog polja što dovodi do slobodnog kretanja provodnih elektrona

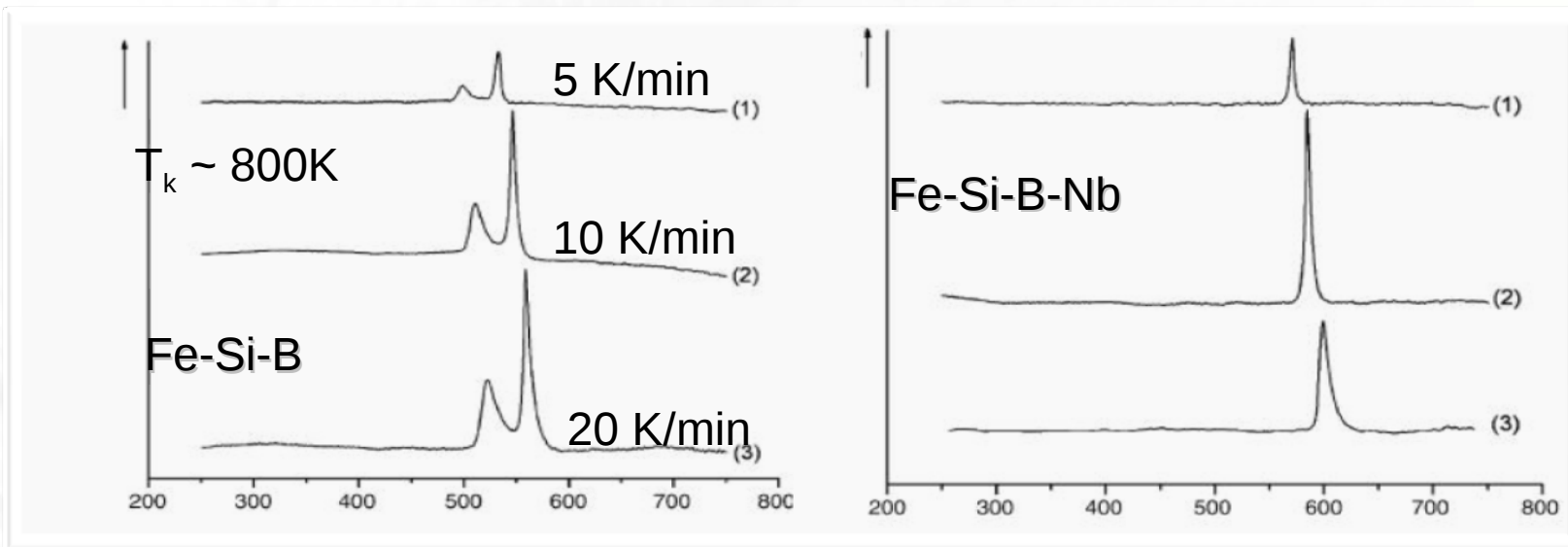
T_{k1} i T_{k2} ukazuju na složen proces kristalizacije





Nb povećava stabilnost amorfnih sistema

DSC:
T = 823 K

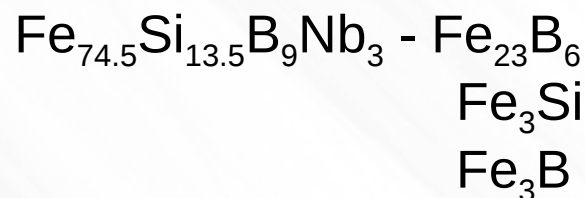
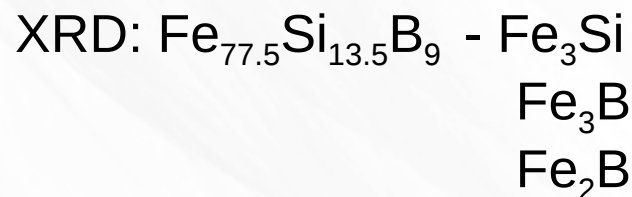


β (K/min)

	5	10	20
Fe-Si-B			
T_{p1} (K)	792.05	799.75	805.25
T_{p2} (K)	815.85	824.95	840.95
ΔH_1 (J/g)	31.3	29.6	46.7
ΔH_2 (J/g)	59.5	51.9	69.6
E_{a1} (kJ/mol)	376		
E_{a2} (kJ/mol)	324		
Fe-Si-B-Nb			
T_p (K)	854.05	862.55	881.55
ΔH (J/g)	48.6	50.1	38.3

F

421



kristalizacija Fe-Si-B legure se odvija u dva stepena pre nego što dostigne potpunu stabilnost

