

Seminarski rad:

Nove fizičkohemijske metode, 2009

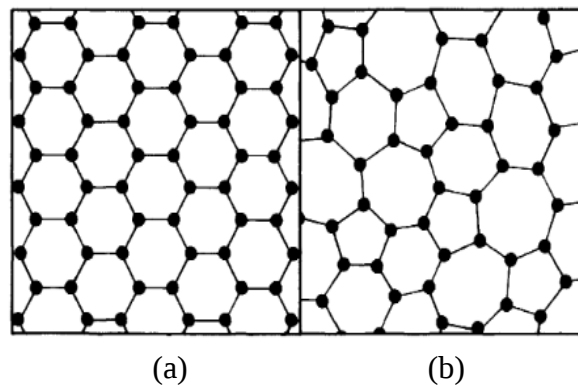
***STABILNOST I KRISTALIZACIJA
AMORFNIH LEGURA GVOŽĐA***

1. Uvod

Amorfne legure bazirane na gvožđu imaju široku primenu u savremenoj elektronici kada mikrostruktura igra ključnu ulogu zbog svojih feromagnetskih osobina, dobrih mehaničkih svojstava i visoke otpornosti na koroziju. Njihova upotreba je značajna u uređajima kao što su transformatori, senzori, mikroelektronska oprema, čak i zubni i medicinski implantati. Stabilnost amorfni legura je njihova važna osobina, direktno povezana sa procesima kristalizacije u samoj leguri. Naime, termčkim tretiranjem ovih sistema dolazi do transformacije iz neuređenog amorfnog u uređeno kristalno stanje. U toku ovog procesa moguće je izvršiti i parcijalnu kristalizaciju, čime se formiraju kristali nanodimenzija. U ovom radu su predstavljene karakteristike određenih amorfni legura gvožđa, odnosno princip po kome legure kristališu, kao i temperatura faznog prelaza kristalizacije. Prikazane su različite metode kojim se dolazi do informacija o kristalnoj strukturi legura, kao i metode kojima se utvrđuje opseg stabilnosti amorfni legura. Navedeni su primeri pomoću kojih je opisano kako se dolazi do informacija o energiji aktivacije kristalizacije, veličini kristalita i sl.

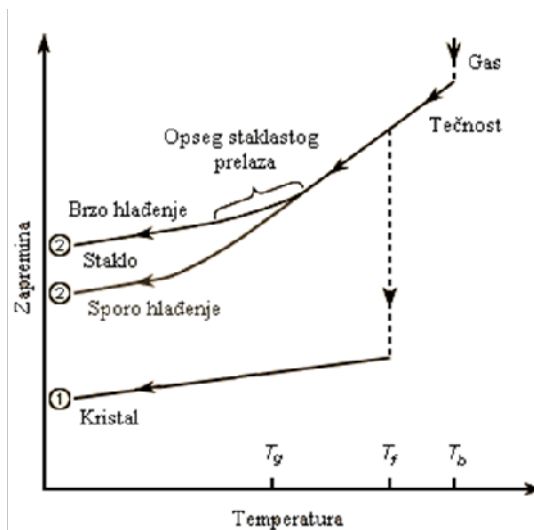
2. Amorfni materijali

Amorfni materijali predstavljaju klasu čvrstih materijala čija je glavna karakteristika nedostatak uređenog rasporeda atoma na daljinu, (1). Sa atomske tačke gledišta struktura amorfne supstance analogna je strukturi tečnosti, odnosno karakterišu je makroskopska izotropnost, nepostojanje uređenosti na daljinu u rasporedu atoma i postojanje pravilnog rasporeda atoma na blizinu. Na slici 1 je predstavljena uređenost atoma, u njihovoj ravnotežnoj konfiguraciji, na malom rastojanju za kristalnu (slika 1a) i amorfnu supstancu (slika 1b).



Slika 1. Šematski prikaz atomskih uređenja u (a) čvrstom i (b) amorfnom sistemu.

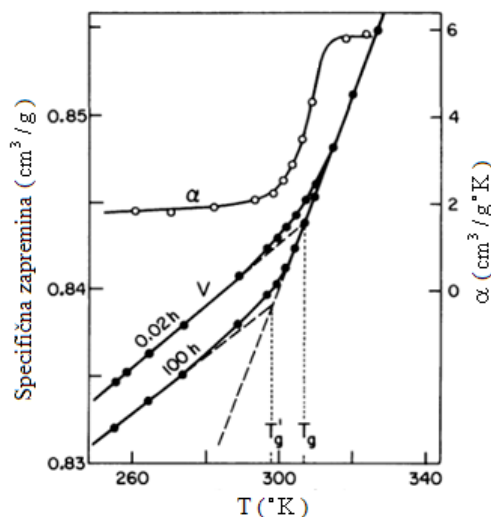
Vidi se da je u oba slučaja svaki atom okružen sa tri najbliža suseda, odnosno da atomi nisu nasumično raspoređeni u prostoru. Prema tome, amorfno stanje, kao i kristalno stanje karakteriše visoki stepen lokalne korelacije. Atomi se nalaze na *približno istoj* udaljenosti, a i uglovi među njima su *skoro* isti, što je posledica postojanja hemijskih veza koje drže atome na okupu u čvrstim sistemima. Jedan od načina dobijanja amornih legura je brzo hlađenje tečnih metala, legura ili njihovih para radi dobijanja neravnotežnih uslova. Bitno je naglasiti da se pod terminom *amorfna supstanca* definiše bilo koji čvrsti sistem koji nema periodičnost na atomskom nivou, dok se amorfni materijali dobijeni na ovaj način upravo nazivaju *staklaste supstance*.



Slika 2. Šematski prikaz promene zapremina sistema pri promeni temperature.

Na slici 2 je šematski predstavljena promena zapremine sistema prilikom promene temperature. Jasno je da snižavanjem temperature gas se prevodi u tečno stanje, pri čemu je temperatura ključanja (T_b) karakteristična za ovaj prelaz. Daljim snižavanjem temperature do temperature mržnjenja (T_f) formira se kristalno stanje, čvrsto stanje sa jasno uređenim atomskim pozicijama i translatornom simetrijom. Primećuje se da je ovaj prelaz diskontinualan, što ga čini faznim prelazom prvog reda. U slučaju sporog hlađenja tečnosti ovo je najverovatniji scenario, ali ako bi se tečnost dovoljno brzo hladila, tako da se "preskoči" temperatura mržnjenja, desio bi se fazni prelaz drugog reda i tečnost bi prešla u amorfno stanje. Zapremina tečnosti se postepeno smanjuje dok se ne postigne temperatura staklastog prelaza, T_g . Da bi se ovaj prelaz ostvario, odnosno da se ne bi javila nukleacija i kristalizacija, neophodno je prevesti tečnost kroz kritičan period između dve temperature, T_f i T_g . Sa slike može da se uoči da se ovaj fazni prelaz dešava u određenom temperaturskom opsegu, a ne na jednoj konačnoj temperaturi, što se pripisuje varijaciji u jačini hemijskih veza.

Karakteristika staklastog faznog prelaza je diskontinuitet u promeni termodinamičkih veličina koje su drugi izvod slobodne Gibsove energije, toplotnog kapaciteta, kompresibilnosti ili termičkog koeficijenta širenja.



Slika 3. Promena specifične zapremine i koeficijenta kompresibilnosti amorfne legure u funkciji od temperature

Još jedna važna karakteristika staklastih supstanci je zavisnost T_g od brzine hlađenja, β . Na slici 3 je predstavljena promena specifične zapremine sistema u blizini T_g pri dve različite brzine hlađenja. Lako se primeti da temperatura prelaza u staklasto stanje direktno zavisi od brzine hlađenja i to tako da se pomera ka većim vrednostima prilikom bržeg hlađenja sistema. Ova zavisnost direktno predstavlja kinetičku dimenziju faznog prelaza, a povezuje se sa zavisnošću temperature od vremena molekularne relaksacije. Bržim spuštanjem temperature molekuli se "brzo zamrznu" u svojim ravnotežnim pozicijama oko kojih osciluju. Sporijim, ali dovoljno brzim, hlađenjem molekulima je ostalo dovoljno kinetičke energije da se "slobodno kreću" dok se ne postigne odgovarajuća temperatura faznog prelaza. Na slici je takođe predstavljena promena termičkog koeficijenta širenja i primećuje se nagli pad vrednosti u okolini temperature staklastog prelaza. Posledica kinetičkog faktora u faznom prelazu je da ovaj prelaz nije pravi termodinamički fazni prelaz.

Pored navedenog načina formiranja amorfne supstance, ovaj tip čvrstih sistema je moguće dobiti isparavanjem metala u vakuumu i kondenzovanjem dobijene pare na hladnoj podlozi, raspršivanjem metala pomoću visokoenergetskih atoma inertnog gasa, hemijskom ili

elektrohemijском depozicijom jona, brzim hlađenjem rastopa, laserskim "kaljenjem", emisijom jona iz rastopa pod dejstvom električnog polja i hlađenjem u elektrolučnoj peći (2).

2.1 Amorfne legure na bazi gvožđa

Elementi grupe gvozdja se široko primenjuju u savremenoj elektronici u slučajevima gde mikrostruktura igra ključnu ulogu. Amorfne legfure na bazi gvožđa su za današnju nauku od velikog interesa zbog svojih feromagnetskih osobina, dobrih mehaničkih svojstava i visoke otpornosti na koroziju. Njihova upotreba je značajna u uređajima kao što su transformatori, senzori, mikroelektronska oprema, čak i zubni i medicinski implantati (3).

Poznato je da su prve legure na bazi Fe formirane u Fe-(Al,Ga)-(P,C,B) sastavu, (4). Od tada je sintetisan veliki broj amornih legura Fe različitog sastava i prema konstituentima legure mogu da se klasifikuju u pet grupa (5), čija je podela data u tabeli 1. Zbog svojih mehaničkih svojstava najupotrebljivije legure su iz grupe I i IV, dok je za ostale legure ustanovljeno da su suviše krte da bi izdržale velike napore.

Tabela 1. Klasifikacija legura Fe

Grupa I
1. Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si)
2. Fe-(Cr,Mo,Nb)-(P,C,B,Si)
3. Fe-Ga-(P,C,B,Si)
Grupa II
4. Fe-(Zr,Hf,Nb,Ta)-B
5. Fe-Ln-B
Grupa III
6. Fe-(Cr,Mo)-(C,B)
7. Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Ln
Grupa IV
8. Fe-B-Si-Nb
Grupa V
9. Fe-Nd-Al

Dodavanje različitih metaloida amornim legurama Fe, odnosno menjanjem njihovog početnog sastava može da se utiče na poboljšanje osobina legura, kako mehaničkih, tako i električnih ili magnetnih. Takođe važno je napomenuti da se postajanje amornih legura pri termičkoj obradi znatno menja, ako se dodaju određeni elementi. Dodatkom B, P, Si ili C, zatim supstitucijom Fe sa Co ili Ni znatno se povećava težnja materijala ka formiranju staklaste legure (5), (6) kroz snižavanje temperature topljenja. Termalnom obradom amornih legura Fe odgovarajućeg sastava moguće je formirati nanokristale čije se magnetne osobine održavaju na visokim temperaturama. Uveliko je već poznato da prisustvo nanokristalnih čestica u amornom matriksu može znatno da poboljša karakteristike materijala, recimo njegove magnetne osobine ili mehanička svojstava (7). Ovakvi nanokristalni sistemi nalaze veliku primenu u tehnologiji. Zbog toga je vrlo bitno poznavanje termalne stabilnosti, odnosno moguće strukturne transformacije legura u širokom temperaturskom opsegu. Time je moguća kontrola procesa kristalizacije, odnosno omogućena je direktna kontrola pri formiranju željene mikrostrukture (8), (9). Detaljnom analizom procesa kristalizacije može da se utvrdi zavisnost procesa nukleacije i rasta kristala od temperature takođe radi kontrolisanja procesa dobijanja krajnje mikrostrukture, (10).

Prevođenje amornih legura u kristalne može da se vrši kako izotermiski tako i neizotermiski, a njihova analiza je omogućena korišćenjem sledećih metoda: diferencijalnom

skanirajućom kalorimetrijom (DSC), rendgenostrukturnom analizom (XRD), merenjem električne otpornosti, ispitivanjem magnetnih svojstava ili Mesbauerovalom spektroskopijom.

Grejanjem uzorka različitim brzinama tokom DSC merenja izučava se neizotermalna kinetika kristalizacije.

3. Stabilnost legura i kinetika kristalizacije

Stabilnost amorfne legure je njihova važna osobina, direktno povezana sa procesima kristalizacije u samoj leguri. Termičkim tretiranjem ovih sistema dolazi do transformacije iz neuređenog amorfne u uređeno kristalno stanje. U toku ovog procesa moguće je izvršiti i parcijalnu kristalizaciju, čime se formiraju kristali nanodimenzija. Proučavanjem procesa kristalizacije se definiše opseg temperatura u kome su date legure stabilne kao i temperatura na kojima dolazi do izdvajanja nanokristala. Da bi se dobili nanokristali odgovarajućih dimenzija, kao i željena mehanička svojstva i mikrostruktura, u amorfnom matriksu, neophodno je poznavanje kinetike i termodinamike procesa kristalizacije za datu amorfnu leguru. Proces kristalizacije metalnih stakla tokom zagrevanja može da se indukuje u izotermnim ili neizotermnim u kalorimetrijskim merenjima. Postoje tri načina kristalizacije koji u sebi uključuju nukleaciju i rast kristala, a razlikuju se u zavisnosti od sastava legure, ti procesi su polimorfna, primarna i eutektička kristalizacija (8). *Polimorfna kristalizacija* predstavlja prelaz iz amorfne u kristalno stanje pri čemu ne dolazi do promene u sastavu. Prilikom *primarne kristalizacije* izdvaja se jedan konstituent koji prvi kristališe, koegzistira sa amorfnom sistemom i može da služi kao mesto nukleacije za sekundarnu ili tercijarnu kristalizaciju. *Eutektička kristalizacija* predstavlja simultanu kristalizaciju dve faze. Ovaj proces traje duže zbog potrebe dva konstituenta da se difuzno razdvoje u dve odvojene faze.

Proces kristalizacije može da se prati preko kinetičkih parametara u toku termičkih metoda analize. Prvi pojam koji treba definisati je α odnosno zapreminska frakcija amorfne legure koja je iskristalisala. Ovim pojmom se definiše stepen napredovanja reakcije. Diferenciranjem zapreminske frakcije sa vremenom se dobija brzina konverzije. Pod izotermnim uslovima brzina konverzije je linearna funkcija temperaturski zavisne konstante brzine $k(T)$ i temperaturski nezavisne funkcije konverzije $f(\alpha)$ (11):

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

$f(\alpha)$ predstavlja funkciju koja zavisi od datog kristalizacionog mehanizma. Uvrštavanjem Arenijusovog izraza za konstantu brzine u jednačinu brzine konverzije dobija se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

pri čemu je E_a je aktivaciona energija za reakciju kristalizacije koja opisuje celokupni kristalizacioni proces. Stepennapredovanja reakcije α se dobija iz DSC merenja korišćenjem pretpostavke da se zapreminska frakcija iskristalisane supstance može predstaviti kao odnos:

$$\alpha = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H} \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \frac{dH}{dt} = \frac{\Phi_t}{\Delta H}$$

gde je $\Delta H(t)$ parcijalni integral merenog signala, ΔH potpuni integral, a dH/dt predstavlja brzinu promene entalpije uzorka. Na osnovu ove jednačine se vidi da je brzina konverzije proporcionalna merenom protoku toplote. Kod neizotermnih merenja je brzina konverzije:

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

pri čemu β predstavlja konstantnu brzinu zagrevanja. Reakciju kristalizacije opisuje Avramijeva jednačina (12):

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

gde je n Avramijev eksponent koji se odnosi na mehanizam nukleacije i rasta, a k je konstanta brzine nukleacije i rasta kristalne faze. Da bi ovaj metod opisivanja kinetike kristalizacije imao smisla pretpostavlja se da se nukleacija dešava nasumično i homogeno po celoj zapremini matične faze, zatim da rast klice ne zavisi od frakcije iskristalisane faze i da se dešava podjednako u svim pravcima. Avramijev eksponent zavisi od reakcionog mehanizma $n = m + q$. Parametar q dobija vrednosti kojima se određuje brzina nukleacije, za trenutnu nukleaciju ima vrednost 0, za odloženu nukleaciju je između 0 i 1, u slučaju konstantne brzine nukleacije q je 1, a za ubrzanu nukleaciju ima vrednosti veće od 1. m je broj dimenzija rasta, (1D, 2D ili 3D). Energija aktivacije, E_a , kristalizacije amorfne legure prilikom linearnog zagrevanja može da se odredi na osnovu Kisindžerove ili Ozavine metode koje se svode na zavisnost temperaturskog maksimuma fazne transformacije T_p od brzine grejanja. Opšta jednačina za određivanje kinetičkih parametara reakcija u čvrstoj fazi je data na sledeći način:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) - A \frac{E_a}{RT_p} + \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right)$$

Podešavanjem eksponenta S dobijaju se Kisindžerova (13) i Ozavina (14) jednačina, respektivno:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) - A \frac{E_a}{RT_p} + \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right)$$

$$\ln \beta - A \frac{E_a}{RT_p} + \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right)$$

U slučaju Kisindžerove jednačine plotovanjem $\ln(\beta/T_p^2)$ u odnosu na $1/T_p$ dobija se prava sa nagibom $-E_a/R$ i odsečkom $\ln(AR/E_a)$ iz koje se određuje energija aktivacije i predeksponencijalni faktor. Isti nagib i odsečak, odnosno isti parametri se dobijaju plotovanjem $\ln \beta$ u funkciji $1/T_p$. Za ispitivanje mehanizma kristalizacije koristi se korigovani oblik Kisindžerove jednačine:

$$\ln \left(\frac{\beta^n}{T_p^{n-2}} \right) - \frac{mE_a}{RT_p} + \ln K$$

gde je K konstanta koja sadrži faktore koji zavise od termalne istorije uzorka, n i m su konstante koje imaju vrednost između 1 i 4 zavisno od morfolologije rasta. Na osnovu ovih parametara se određuje da li se kristalizacija odigrala u jednom sloju, dve ili tri dimenzije. U tabeli su predstavljene vrednosti parametara n i m za različite kristalizacione mehanizme.

Tabela 2. Vrednosti parametara n i m prema mehanizmu kristalizacije

Mehanizam	n	m
Zapreminska nukleacija		
trodimenzionalni rast	4	3
dvodimenzionalni rast	3	2
jednodimenzionalni rast	2	1
Površinska nukleacija	1	1

Izotermalna brzina kristalizacije se opisuje JMA jednačinom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kn(1-\alpha)^{\frac{1}{n}} \ln(1-\alpha)^{\frac{1}{n}}$$

Ova jednačina je bazirana na pretpostavci da se kristalizacija dešava u izotermnim uslovima, da je nukleacija homogena ili heterogena na nasumično dispergovanim česticama druge faze. Brzina rasta nove faze je vremenski nezavisna i kontrolisana temperaturom ili malom anizotropijom rastućih kristala. Kinetika kristalizacionog procesa se u izotermnim uslovima najbolje opisuje JMA modelom. Međutim, ovaj model je takođe primenljiv i u neizotermnim uslovima, ali samo u slučaju kada se nukleacija odigrava pre početka rasta kristala ili kada se proces nukleacije dešava u početnom stepenu transformacije, jer je tada brzina kristalizacije definisana temperaturom i ne zavisi od termalne istorije legure. Kada se nađe pretpostavljena vrednost energije aktivacije moguće je ustanoviti kinetički model koji najbolje opisuje mereni set termoanalitičkih podataka. Definišu se dve funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ koje se dobijaju transformacijom eksperimentalnih podataka, a u neizotermnim uslovima imaju sledeći oblik:

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} T^2$$

Maksimalne vrednost ovih funkcija su date kao α_y^* i α_z^* , a zavise od vrednosti kinetičkih eksponenata n . Za JMA model α_z^* uvek ima vrednost 0.632 i na osnovu ovoga je moguće odrediti primenljivost ovog modela u datoj situaciji. Smatra se da je JMA model specifičan slučaj uopštenog modela za opisivanje kinetike kristalizacije, po kome se celokupna nukleacija izvodi na početku procesa kristalizacije. Kada je $\alpha_y^* < (0, \alpha_z^*)$, a α_z^* ima vrednost manju od 0.632, empirijski Šestak-Bergen, (15), kinetički model savršeno odgovara. U ovom modelu izraz za brzinu reakcije procesa kristalizacije je dat sa:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^N$$

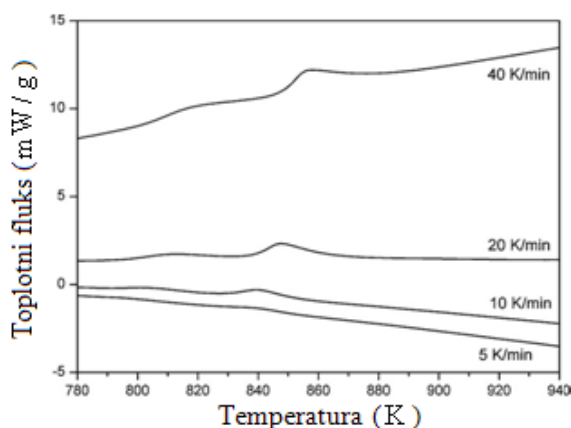
Gde M i N predstavljaju kinetičke eksponente koji definišu relativan doprinos ubrzanja kinetike reakcije.

4. Stabilnost i kristalizacija legura baziranih na Fe

U sledećim primerima je prikazano kako se različitim metdama dolazi do informacija o strukturi kristalnih legura tokom grejanja, energiji aktivacije kristalizacije, veličini kristalnih struktura i sl.

$\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ (16)

U ovom primeru je data analiza legure $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ metodama DSC i XRD, kojima su ustanovljene temperature faznih prelaza i energije aktivacije za procese kristalizacije, zatim određena je struktura izdvojenih kristala, njihove dimenzije i temperaturska zavisnost masenog udela svih izdvojenih faza.



Slika 4. DSC termogrami dobijeni zagrevanjem legure na 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min i 40 K/min.

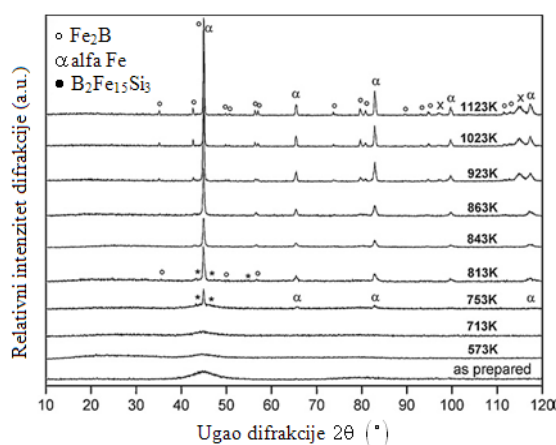
Na slici 4 su prikazane DSC krive za četiri brzine zagrevanja 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min i 40 K/min, za leguru $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$. Autori navode da se na tri krive jasno primećuje pik koji ukazuje na kristalizaciju, dok se na najnižoj krivoj taj pik nazire. Takođe, uočava se još jedan slabije izraženi pik na sve četiri krive što ukazuje na višestepenu kristalizaciju. U suštini, kristalizacija višekomponentne amorfnе legure se uglavnom odigrava u nekoliko stepena. Prema tome, proces kristalizacije ne može da bude opisan sa samo jednim mehanizmom, već pomoću više njih, pri čemu je svaki dominantan u određenom opsegu temperatura. Primećuje se da se sa porastom brzine grejanja kristalizacioni pikovi pomeraju ka višim temperaturama.

Teorijska osnova za interpretaciju DSC rezultata su Kisindžerova i Ozavina metoda predstavljene preko JMA teorije, na osnovu kojih se dobijaju kinetički parametri za kristalizaciju, ako je poznata brzina grejanja β i temperatura maksimuma pika T_p . Vrednosti izračunatih kinetičkih parametara za pomenutu leguru su predstavljeni u tabeli 4.

Za veliki broj legura baziranih na Fe prividne energije aktivacije uglavnom imaju velike vrednosti (17), što se pripisuje reorganizaciji atoma prilikom faznog prelaza iz neuređenih pozicija u ravnotežne uređene, kakve imaju u kristalnom stanju. Da bi se pratile promene u strukturi legure prilikom zagrevanja, snimani su XRD difraktogrami na temperaturama od 573 do 1123 K. Radi izbegavanja oksidacije uzorka snimanje je vršeno u vakumu u kvarcnoj cevi.

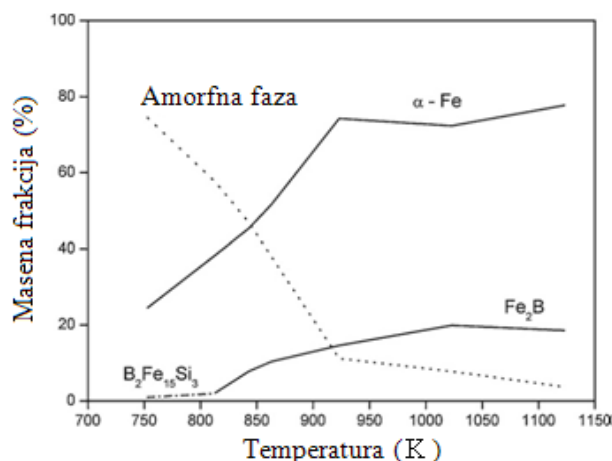
Tabela 4. Vrednosti kinetičkih parametara kristalizacije E_a i A određeni Kisindžerovom i Ozavinom metodom i temperature faznog prelaza T_p za dvostepenu kristalizaciju pri brzinama zagrevanja od 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min i 40 K/min.

β (K/min)	Prvi stepen			Drugi stepen		
	T_p^1 (K)	E_a^1 (kJ / mol)	$\ln A^1$ (A [min] ⁻¹)	T_p^2 (K)	E_a^2 (kJ / mol)	$\ln A^2$ (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

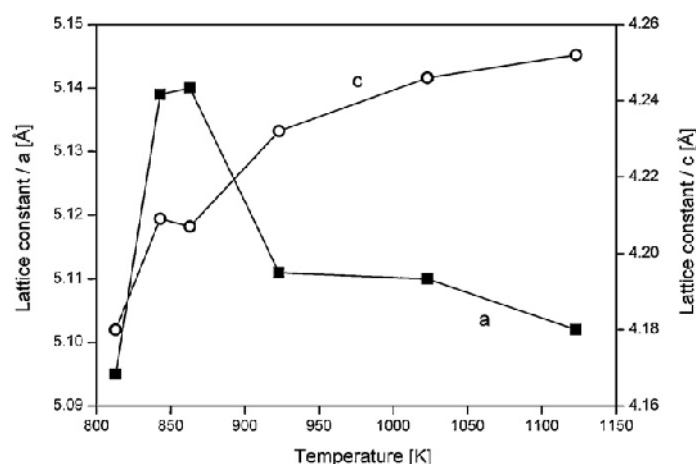


Slika 5. Difraktogrami x-zračenja dobijeni na temperaturama od 573 K do 1123 K.

Na slici 5 su prikazani difraktogrami uzorka snimani na različitim temperaturama. Na najnižem difraktogramu je uočljiv širok pik, dobijen snimanjem tek pripremljenog uzorka. Jasno je da je u pitanju čista amorfna legura, bez ikakvih kristalnih faza. Prvo izdvajanje kristalnih faza je primećeno na temperaturi od 753K i nakon analize je ustanovljeno da su u pitanju α -Fe i $B_2Fe_{15}Si_3$. Drugo pomenuta faza se pojavljuje još i na temperaturi od 813 K, zatim se u potpunosti gubi. Na ovoj temperaturi dolazi do izdvajanja i Fe_2B koja ostaje stabilna pri svakom sledećem povećanju temperature. Važno je napomenuti da je XRD analiza je u skladu sa DSC merenjima na osnovu kojih je ustanovljeno da se dešava višestepena kristalizacija. Autori rada ni u jednom momentu ne navode šta se dešava sa preostalim konstituentima legure, Ni ili C. Rietveld refinement metodom (18) je utvrđen fazni sastav legure u funkciji temperature i rezultati su prikazani na slici 6. Kako je već rečeno, izdvajanje kristalnih faza započinje od 750 K i nastavlja se do poslednje merene temperature. Procentualno najviše izdvojena faza je α -Fe i primećuje se da njen udeo raste skoro linearno do 920 K, nakon čega ostaje skoro nepromenjen. Fe_2B se pojavljuje na nešto višoj temperaturi i to u znatno manjem procentualnom udelu. Fe-B-Si kristalna faza je prisutna u malom temperaturskom opsegu od 750 K do 830 K, nakon čega potpuno nestaje iz sistema. Sa porastom temperature kao što je rečeno raste udeo kristalne faze, međutim kako je na difraktogramima još uvek prisutan široki maksimum na difrakcionim uglovima od 40 do 50° zaključuje se da je amorfna faza prisutna u sistemu, odnosno da se desila parcijalna kristalizacija. Nakon što je uzorak držan na temperaturi od 1123 K oko 1h utvrđeno je da je još uvek prisutna amorfna faza i to oko 4%. Krajnji rezultati pokazuju da je sastav legure zagrejane na 1123 K nakon 7h 61% α -Fe i 39% Fe_2B , prisustvo amornog matriksa nije nađeno.



Slika 6. Promena faznog sastava legure sa promenom temperature od 750 K do 1500 K.



Slika 7. Promena vrednosti parametara rešetke a i c Fe_2B kristalne faze sa porstom temperature

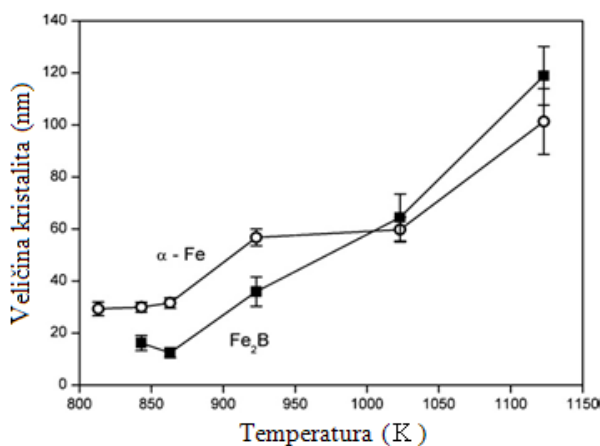
Autori rada su takođe prikazali da postoji izvesna temperaturska zavisnost parametara kristalne rešetke kod Fe_2B faze, za razliku od alfa Fe faze gde nema takvog efekta. Promena dužine parametara rešetke Fe_2B prilikom promene temperature je predstavljena na slici 7. Prvo što se primećuje u ovoj zavisnosti je nagli porast parametra rešetke a u opsegu od 800 K do 863 K u kome dostiže maksimum vrednosti, nakon čega počinje da opada. Za razliku od parametra a , c raste u celom opsegu temperatura. Ovakvu temperatursku zavisnost parametara autori pripisuju strukturnim i stehiometrijskim promenama boridne faze u toku reakcija formiranja.

Tabela 5. Prostorne grupe i teorijski parametri rešetke legure

Faza	Prostorna grupa	Krist. sistem	Teor. param. reš. (Å)	
$\alpha - \text{Fe}$	Im-3m	Kubna reš.	a	c
Fe_2B	I4/mcm	Tetragonalna reš.	2.867	-
$\text{B}_2\text{Fe}_{15}\text{Si}_3$	I-4	Tetragonalna reš.	5.110	4.249
			8.677	4.307

U tabeli 5 su date teorijske vrednosti parametara rešetke, njihove prostorne grupe i kristalni sistemi. Za Fe_2B je primećeno da se teorijske vrednosti parametara ne razlikuju mnogo od krajnjih vrednosti parametara na temperaturi 1123 K, što dovodi do zaključka da ova faza

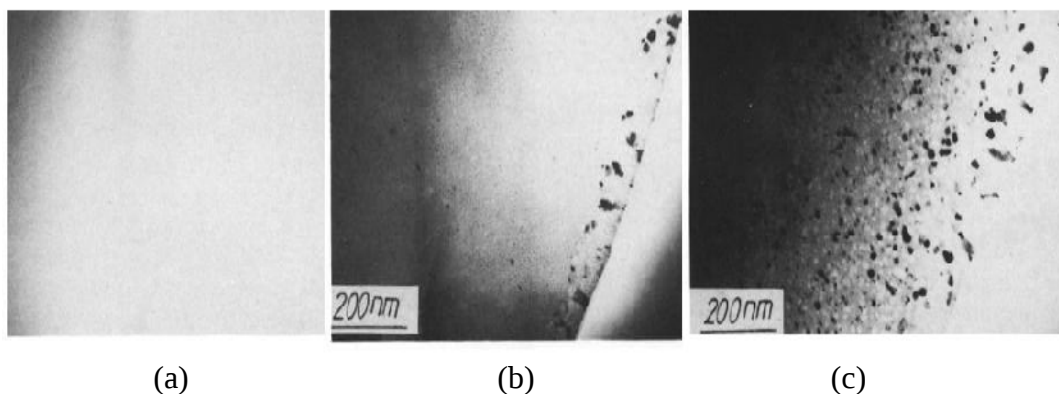
postaje definitivno stabilna na temperaturama iznad 1000 K. Odstupanje od datih teorijskih vrednosti se objašnjava inkorporiranjem preostalih elemenata u kristalnu rešetku. Istom metodom je ustanovljena i zavisnost veličine kristalita od temperature, slika 8, čime je utvrđena temperaturska zavisnost rasta kristala. Veličina kristalita raste u celom opsegu temperatura, pri čemu se dostiže maksimum na poslednjoj merenoj vrednosti od 1123 K, gde iznosi od 101 do 123 nm i od 119 do 178 nm za α -Fe i Fe_2B , po istom redosledu. Minimalne vrednosti su nađene u opsegu temperatura od 800 do 870 K i to od 16 nm za Fe_2B i 29 nm za α -Fe. Krajnje vrednosti od 123 nm i 178 nm su dobijene posle 7 h odgrevanja na 1123 K i sasvim je opravdano nagovestiti da kristaliti nisu dostigli svoju konačnu veličinu.



Slika 8. Zavisnost veličine kristalita Fe_2B i α -Fe kristalnih faza od temperature

$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (19)

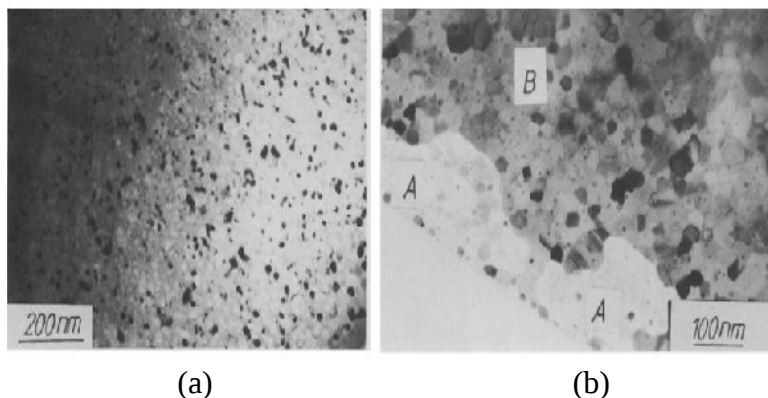
U ovom primeru je pokazano kako se vrši analiza amorfnih legura pomoću transmissionog elektronskog mikroskopa (TEM). U radu X.D. Liu-a i sradnika (19) vršena su ispitivanja kristalizacije amorfne legure $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$. Praćeno je izdvajanje kristalnih faza, njihova nukleacija i rast kristalnih zrna. Isto kao i u prethodnom slučaju uzorak je zagrejan do definisane temperature i posmatrano je njegovo ponašanje u određenom vremenskom periodu.



Slika 9. TEM slike: (a) početne legure bez prethodnog zagrevanja, (b) legure zagrevane na 583 K nakon 10 min, (c) legure zagrevane na 583 K nakon 15 min

Pripremljen uzorak je prvo zagrejan na 583 K i posmatran skanirajućim elektronskim mikroskopom (STEM). Nakon 10 minuta primećena se nukleacija dešava na tankim ivicama

uzorka, slika 9b i procenjeno je da im je širina oblasti koja je iskristalisala 150 nm. Posle nekog vremena mala sferna zrna kristala se pojavljuju i u masi legure. Nakon 15 minuta na temperaturi od 583 K veličina kristalita je oko 15 nm i primećuje se da je kristalna faza homogeno raspoređena u uzorku, slika 9c. XRD analizom je ustanovljeno da je izdvojena faza α -Fe, nasumično orijentisana u uzorku. Produživanjem vremena grejanja legure ova faza postala vrlo stabilna, odnosno veličina, oblik, raspodela i orijentacija kristalita su ostali nepromenjeni.

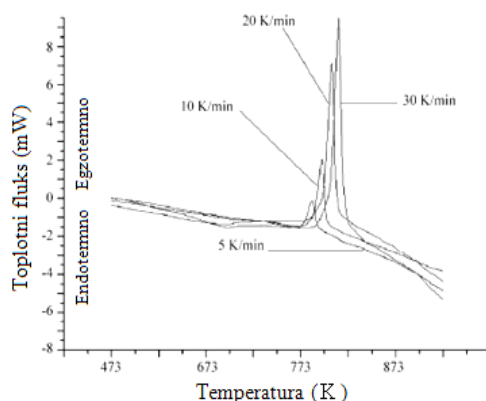


Slika 10. TEM snimak: (a) legure nakon zagrevanja na 723 K, gde je u potpunosti završen proces kristalizacije, (b) legure posle zagrevanja na 813 K, u kojoj je moguće uočiti različite veličine kristala na ivici legure (A) i u balku (B)

Na slici 10a se vidi uzorak posle zagrevanja na 723 K. Jasno se uocava kristalizacija, zrna kristala su uniformno raspoređena po celoj površini. Analiza difraktograma pokazuje da se prisutne faze u uzorku α -Fe, kao i Fe_2B , isto kao i u prethodnom eksperimentu. Nakon grejanja od 30 min nađeno je da veličina zrna ne prevazilazi 15 nm, isto kao na prethodnoj temperaturi. Kristalisani uzorak je dalje zagrejan na 813 K. Poslednje povećanje temperature je dovelo do porasta prosečne veličine zrna u uzorku, mada se nagli porast primećuje na ivicama stanjenog uzorka kako je predstavljeno na slici 10b, oblast A. Ova pojava se pripisuje većoj mobilnosti čestica uzorka u tanjim oblastima, gde je manja energija potrebna za reorganizaciju čestica uzorka u kristalno stanje.

Glavni zaključci koji su proistekli iz ovog istraživanja je da su nukleacija i rast kristala direktno zavisni od debljine uzorka. Dve izdvojene faze su α -Fe i Fe_2B , što je u skladu sa prethodnim eksperimentima, (16), (20). Iz kalorimetrijskih merenja vršenih nad ovom legurom (21), koji ovde neće biti prikazani, su nađena dva temperaturska pika koja odgovaraju temperaturama kristalizacije dve izdvojene faze, 758.4 K i 827.6 K. Primenom Kisindžerove jednačine je nađena vrednost prividne energije aktivacije za obe reakcije kristalizacije, 263 ± 10 kJ/mol, odnosno 308 ± 10 kJ/mol. Poređenjem vrednosti temperatura na kojima dolazi do izdvajanja prve faze Fe dolazi se do zaključka da je analiza STEM-om ima veću osetljivost u odnosu na DSC merenja, s obzirom da je na slici 9 alfa Fe prisutno već na 583 K.





Slika 12. DSC krive legure dobijene pri brzinama grejanja od 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min i 30 K/min

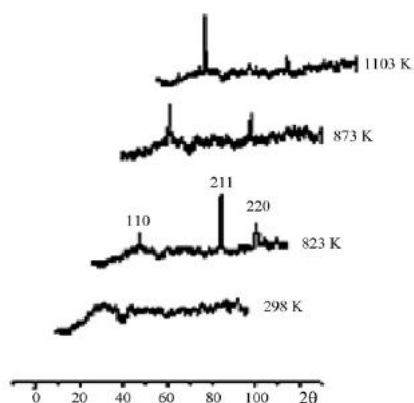
U ovom radu je proučavana kristalizacija alfa Fe iz legure $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$. Na slici 12 su predstavljene DSC krive dobijene za četiri različite brzine grejanja, 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min i 30 K/min. Za razliku od $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{C}_{0.5}$ u posmatranom opsegu temperatura je primećen samo jedan pik tako da se pretpostavlja da je u pitanju jednostepena kristalizacija. Kao i u slučaju $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{C}_{0.5}$ maksimum temperaturskog pika se pomera ka većim vrednostima pri većim brzinama grejanja, što je u saglasnosti sa pretpostavkom da postoji termalna aktivacija za reakciju kristalizacije. Izračunate vrednosti energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora su date u tabeli 7. U ovom radu je takođe izračunat parametar asimetrije krivih prikazan u istoj tabeli. Primećuje se da sa povećanjem brzine grejanja njegova vrednost raste, odnosno da se povećava simetričnost pikova. Na osnovu ovoga autori zaključuju da brzina grejanja direktno utiče na mehanizam kristalizacije. Sa XRD spektara, slika 13, se vidi da se i u ovom slučaju izdvaja kristalna α -Fe faza na temperaturi odgrevanja od 823 K što je nešto viša temperatura nego u prethodnom slučaju. Sa povećanjem temperature intenzitet pika raste, a njegova poluširina se smanjuje, što ukazuje na porast kristaliniteta legure. Jasno je da je u ovom slučaju u pitanju primarna kristalizacija.

Tabela 7. Temperatura faznog prelaza, simetričnost pika dati za različite brzine zagrevanja legure, energija aktivacije i predeksponencijalni faktor izračunati za reakciju kristalizacije legure $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$

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	9				
20	804	0.70				
30	811	0.70				

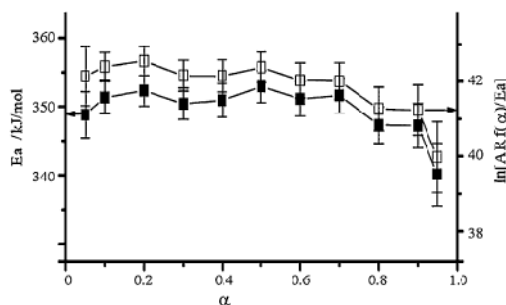
U ovom radu se navodi da su čak na sobnoj temperaturi prisutni α -Fe klasteri koji počinju da se uređuju u pravilnu kristalnu strukturu na temperaturama od 673 K. Takođe, da su na temperaturi od 823 K dimenzije i koncentracija formiranih kristalnih klica dovoljne da

započne spontani rast kristalnih faza, koje su na ovoj temperaturi uočljive. Dalje povećanje temperature zagrevanja dovodi do ubrzavanja rasta nukleusa.



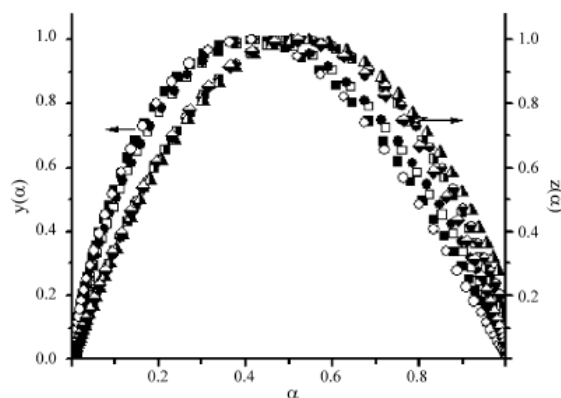
Slika 13. Difraktogrami x-zračenja na temperaturama od 298 K do 1103 K

Radi utvrđivanja zavisnosti aktivacione energije od stepena napredovanja reakcije primenjen je izokonverzioni Kisindžer-Akahira-Sunos metod (13), (23). Rezultati su prikazani na slici 14. Kako je energija aktivacije skoro konstantna u celom opsegu α , pretpostavlja se da je kristalizacija jednostepena. Ovo bi bila jedna od glavnih razlika u odnosu na prethodno opisanu leguru. Da bi se ustanovilo da li JMA model može da opiše kinetiku kristalizacije ove legure, određene su normalizovane funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ i njihove vrednosti su predstavljene grafički za različite brzine grejanja, slika 15.



Slika 14. Zavisnost energije aktivacije kristalizacije od stepena napredovanja reakcije

Ove funkcije su nezavisne od brzine grejanja i pokazuju jasno definisan maksimum za određene vrednosti stepena napredovanja reakcije. Vrednosti maksimuma α_y^* i α_z^* za posmatrane brzine grejanja su date u tabeli 8. Primećuje se da su vrednosti u opsegu od 0.41 do 0.42, odnosno 0.51 do 0.55, za α_y^* i α_z^* , respektivno, što ukazuje na činjenicu da JMA model ne može u ovom slučaju da dobro opiše kinetiku kristalizacije ove amorfne legure. Na osnovu ovoga se pretpostavlja da se proces kristalizacije, odnosno nukleacija i rast kristala odigravaju tokom celog procesa transformacije, odnosno da brzina kristalizacije zavisi od termalne istorije uzorka. Kako je $\alpha_y^* \neq 0, \alpha_z^*$, u ovom slučaju se koristi empirijski Šestak-Bergén model. Validnost ovog modela je proverena korišćenjem „Master-plot“ metode, koja ovde neće biti predstavljena.



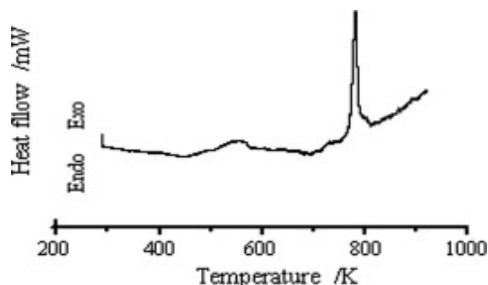
Slika 15. Promena $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija sa promenom stepena napredovanja reakcije

Tabela 8. Vrednosti maksimuma $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija, kinetičkih parametara M , N i A

β (K / min)	α_y^*	α_z^*	M	N	$\ln A(\text{min}^{-1})$
5	0.41 ± 0.01	0.53 ± 0.01	0.75 ± 0.03	1.08 ± 0.10	52.85 ± 0.06
10	0.42 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.66 ± 0.05	0.92 ± 0.05	53.03 ± 0.10
20	0.42 ± 0.01	0.55 ± 0.03	0.64 ± 0.01	0.89 ± 0.07	52.90 ± 0.07
30	0.41 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.81 ± 0.10	1.17 ± 0.04	53.02 ± 0.10
			prosečna vrednost	prosečna vrednost	prosečna vrednost
			0.72 ± 0.06	1.02 ± 0.07	52.95 ± 0.08

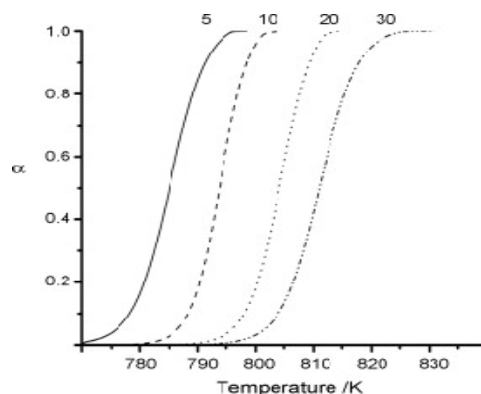
U tabeli 8 su takođe date vrednosti izračunatih kinetičkih parametara M i N kao i $\ln A$ za različite brzine grejanja. Primećuje se da se M i N slabo zavise od brzine grejanja, dok predeksponencijalni faktor ne zavisi, ako se njegove vrednosti posmatraju u granicama greške. U ovom radu autori su došli do zaključka da ključni uticaj na kinetiku kristalizacije ima formirana kristalna faza i brzina rasta kristala. Takođe, jedan od zaključaka je i da embrioni α -Fe već postoje na temperaturama ispod 823 K i da se na višim temperaturama, konkretno na temperaturi od 823 K, momentalno transformišu u nukleuse.

Ova legura je obrađivana i u drugim radovima (24), (25). Ustanovljeno je da temperatura kristalizacije Fe-B-Si legura raste sa porastom sadržaja Si, odnosno smanjenjem sadržaja Fe i B. U radu (24) autori navode da zagrevanjem legure dolazi do atomskog uređenja u dva stepena i to u zavisnosti od temperautre. Prvi proces uređenja podrazumeva uređenje kratkog dometa, dok se nešto kasnije javlja preuređivanje atoma koje vodi kristalizaciji legure.



Slika 16. Termogram legure za brzinu grejanja od 5 K/min dobijen u radu (b)

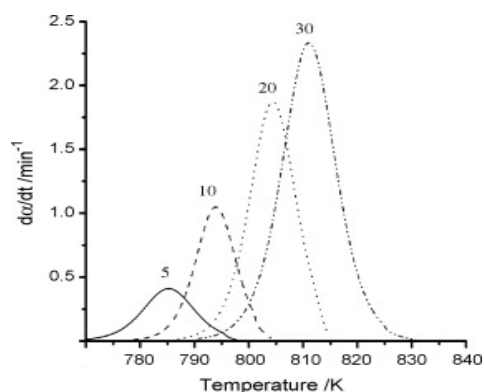
Na slici 16 je predstavljen termogram legure dobijen pri brzini grejanja od 5 K/min. Široki pik između 470 K i 670 K odgovara strukturnim relaksacionim procesima u tek pripremljenoj zleguri. Ovaj pik je praćen endotermnim pikom na 680 K koji odgovara Kirijevoj temperaturi oštrim egzotermnim kristalizacionim pikom T_k na 804 K koji nagoveštava jednostepenu kristalizaciju. Za različite brzine grejanja legure dobijen je termogram identičan termogramu na slici 12. U ovom radu je takođe utvrđeno da postoji pomeranje kristalizacionih pikova sa porastom brzine grejanja i autori to pripisuju postojanju kinetičkih efektata. Vrednosti T_p , energija aktivacije i predeksponencijalni faktor A su identični vrednostima u tabeli 7, što je i očekivano jer su kinetički parametri određivani Kisindžerovim metodom, a temperature na kojima se odigrava kristalizacija su definisani za iste brzine grejanja legure, 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min i 30 K/min. Sa DSC krivih je određen stepen iskristalisanosti legure, odnosno zapreminska frakcija, α , u funkciji od T . Iskristalnisana frakcija je određena odnosom S_T/S , gde S predstavlja površinu ispod kristalizacionog pika od temperature na kojoj je kristalizacija počela T_i do T_f , temperature na kojoj se završava. S_T je oblast ispod pika između T_i i neke odabrane temperature između T_i i T_f . Na slici 17 je data zavisnost α od T za sve četiri brzine grejanja.



Slika 17. Zavisnost stepena iskristalisanosti α legure od temperature

Autori navode da oblik krivih na slici 17 ukazuje na kristalizaciju u masi legure pod svim uslovima grejanja, čime je isključena površinska kristalizacija. Lako je uočljivo da se početni proces kristalizacije legure odigrava sporo čime se zaključuje da je u početku dominantan proces formiranja kristalnih klica. U opsegu temperatura u kom stepen iskristalisanosti naglo raste pretpostavlja se da dominantnu ulogu preuzima rast klica. Na kraju procesa kristalizacije je uspostavljena saturacija na osnovu koje se zaključuje da su i veličina i broj kristalita dostigli zasićenost. Slika 18 prikazuje prvi izvod α od vremena u funkciji temperature. Pikovi se pomeraju ka višim vrednostima temperature kako raste brzina grejanja, što ukazuje na činjenicu da proces kristalizacije direktno zavisi od uslova pod kojim se dešava, odnosno da ne može da se karakteriše jednom konačnom temperaturom. Na pikovima je uočljiva i promena simetričnosti sa porastom parametra β , što može da bude posledica paralelnog odvijanja više procesa i to istovremenog formiranja i rasta kristala.

Energija aktivacije za proces kristalizacije amorfnih legura je diskutabilan pojam, jer sam proces kristalizacije podrazumeva formiranje i rast kristala, odnosno kooperativno uređivanje atoma u kristalnoj rešetci.



Slika 18. Promena brzine konverzije legure u zavisnosti od temperature i brzine grejanja.

Takođe, neophodno je da se naglasi da se tokom kristalizacije izdvajaju različite kristalne faze, što navodi na zaključak da se ova energija mora raspodeliti na različite doprinose. Bitan faktor su temperatura i hemijski uslovi koji diktiraju mehanizam kristalizacionog procesa, tako da se može reći da se za date uslove kristalizacija odvija po tačno definisanom mehanizmu.

Kao i u radu (22) autori zaključuju da JMA metod ne može da opiše kinetiku kristalizacije dovoljno dobro, s tim što su do tog zaključka došli posmatrajući vrednost parametra $\alpha_{\max}$ koje variraju od 0.51 do 0.55, a predstavljeni su u tabeli 9.

Tabela 9. Step en iskristalisanosti legure za različite brzine grejanja

β (K/min)	$\alpha_{\max}$	$\Delta h_0 T / \Delta h_i T$
5	0.51	1.0
10	0.53	1.0
20	0.53	0.9
30	0.55	0.8

Koristeći se jednačinom koju su predložili Matusita i saradnici 26:

$$\ln \ln(1 - \alpha) = -n \ln \beta - 1.052 m E_a / RT + \text{const}$$

autori dolaze do vrednosti za kinetičke parametre n i m , tabela 10. Kako se vrednost n menja isključivo u okviru greške, odnosno za sve tri temperature ima vrednosti oko 4.0, zaključak je da je kinetika kristalizacije nezavisna od temperature.

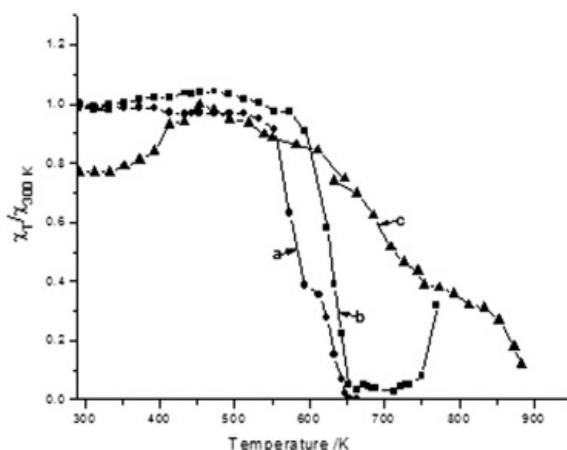
Tabela 10. Vrednosti parametra n izračunate za tri različite temperature.

T (K)	n
791	3.92
793	4.08
795	4.07

Kroz jednačinu $n = m + q$ kristalizacioni eksponent je povezan sa brojem dimenzija u kojima se kristalizacija odigrava, kao i stepenom formiranja nukleusa ($q = 0$ za trenutnu nukleaciju, q

= 1 za nukleaciju koja se odigrava konstantnom brzinom, $q > 1$ u slučaju ubrzane nukleacije.) Na osnovu vrednosti za n nalazi se da je m oko 3, odnosno da se nukleacija alfa Fe odigrava u tri dimenzije, konstantnom brzinom, kao i da sam proces kristalizacije alfa Fe ne zavisi od brzine grejanja.

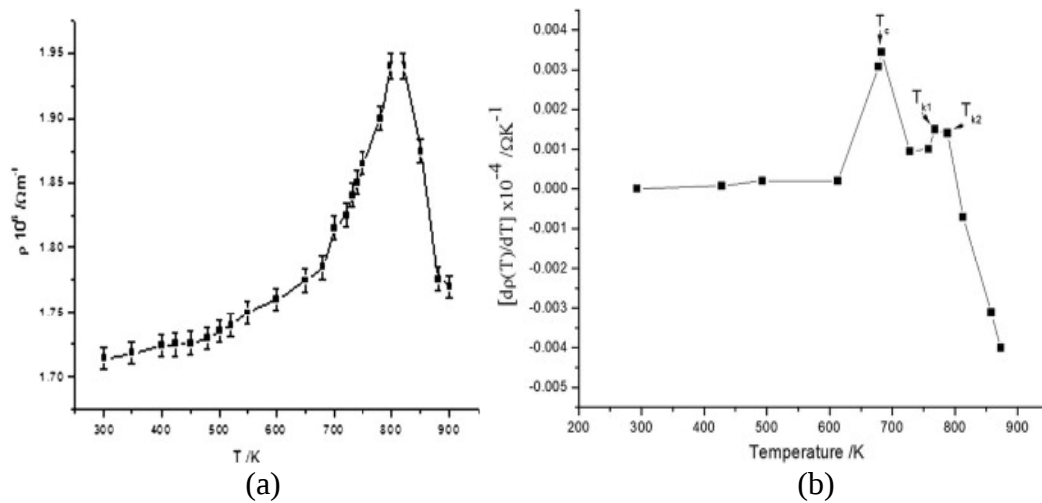
Kako DSC metod za karakterisanje procesa kristalizacije zahteva da se kristalizacija dešava na relativno visokim temperaturama, kao i da je toplotni prenos dovoljno veliki da bi se registrovao, mogu da se jave problemi u slučajevima kada ovi uslovi nisu ispunjeni. U takvim situacijama se pribegava merenju električne otpornosti ili magnetne permeabilnosti uzorka u funkciji od temperature. U radu (25) autori se upravo bave ovakvim načinom karakterisanja kristalizacije amorfne legure $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$. Ispod Kirijeve tačke materijal je feromagnetan, odnosno ima paralelno orijentisane magnetne momente u okviru magnetnih domena. Sa porastom temperature ka Kirijevoj tački paralelizacija magnetnih momentata u okviru domena se smanjuje, odnosno javlja se kompletna neuređenost, čime materijal postaje paramagnetan. Na slici 19 je data temperaturska zavisnost relativne magnetne susceptibilnosti posmatrane legure. Legura je grejana u tri ciklusa do 690 K, 770 K i 900 K, nakon svakog ciklusa je hlađena do sobne temperature. Primećuje se da se posle prvog i drugog grejanja magnetna susceptibilnost relativno slično ponaša, odnosno da je približno konstantna do 590 K, nakon čega počinje da opada zbog približavanja Kirijevoj temperaturi. Ohlađen i ponovo zagrejan uzorak pokazuje višu vrednost magnetne susceptibilnosti do otprilike temperature od 610 K posle koje nagle pada do 670 K. U temperaturskom opsegu od 670 K do 770 K magnetizacija uzorka raste, odnosno sa pojavom kristalizacije uzorka raste njegova feromagnetnost. Zagrevanjem amorfne legure se povećava uređenost njene strukture, unutrašnji napon i slobodna zapremina se smanjuju, što je posledica međuatomskih pomeraja. Autori navode da je sve ovo praćeno promenom u elektronskoj strukturi, odnosno povećanjem broja elektrona sa nesparenim spinom koji se postavljaju u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja, kao i smanjenjem broja elektrona postavljenih u suprotnom pravcu čime se povećava magnetna susceptibilnost nakon hlađenja. Smanjivanje napona rešetke i slobodne zapremine dovodi do olakšane pokretljivosti magnetnih domena, ovo takođe može da bude jedan od uzroka porasta susceptibilnosti. U trećem ciklusu legura pokazuje znatno manju početnu vrednost magnetizacije, veća je elektronska neuređenost do temperature od 650 K.



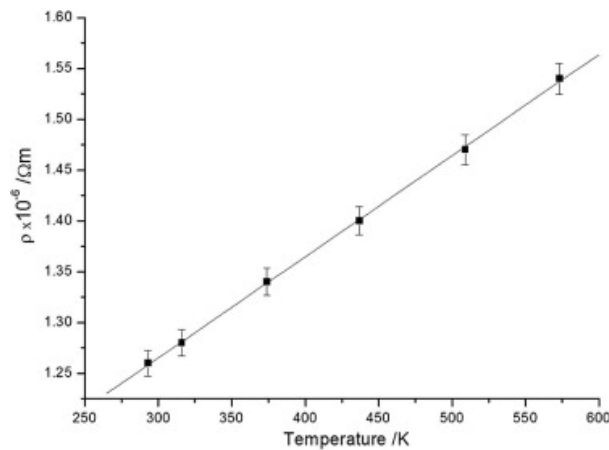
Slika 19. Temperaturska zavisnost relativne magnetne susceptibilnosti legure $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ u tri ciklusa grejanja do temperatura (a) 690 K, (b) 770 K i (c) 900 K.

Električni otpor legure se takođe menja u zavisnosti od njenog stepena iskristalisanosti. U slučaju kristalnih legura otpor je manji nego kod čisti amorfne legure. Na slici 20 su predstavljeni promena električnog otpora legure sa porastom temperature (a) i njegov prvi

izvod (b) u temperaturskom opsegu od 300 do 900 K. Postepeni porast otpornosti legure se može pripisati njenoj strukturnoj relaksaciji, odnosno povećanju mobilnosti atoma u kristalnoj rešetci. Na slici b se vidi da temperatura od 680 K predstavlja Kirijevu tačku u kojoj dolazi do nagle promene otpornosti legure. Dalje se paralelno smanjuje otpornost legure kako raste njena paramagnetnost. Ove dve pojave su u saglasnosti jedna sa drugom, naime u feroelektricima dolazi do „rasipanja“ provodnih elektrona na magnonima, čime se povećava otpornost legure. Paramagnetici imaju haotično orijentisane elektrone van magnetnog polja što dovodi do slobodnog kretanja provodnih elektrona. Pojava dva maksimuma T_{k1} i T_{k2} na grafiku su direktan dokaz da je proces kristalizacije složen, odnosno da se dešava višestepena kristalizacija. Linearan porast otpornosti u toku drugog ciklusa grejanja legure, slika 21, nagoveštava da se kristalizacija završila u toku prvog ciklusa.



Slika 20. Promena otpornosti legure u zavisnosti od temperature u toku prvog ciklusa (a), prvi izvod otpornosti i njegova promena sa temperatutom (b)

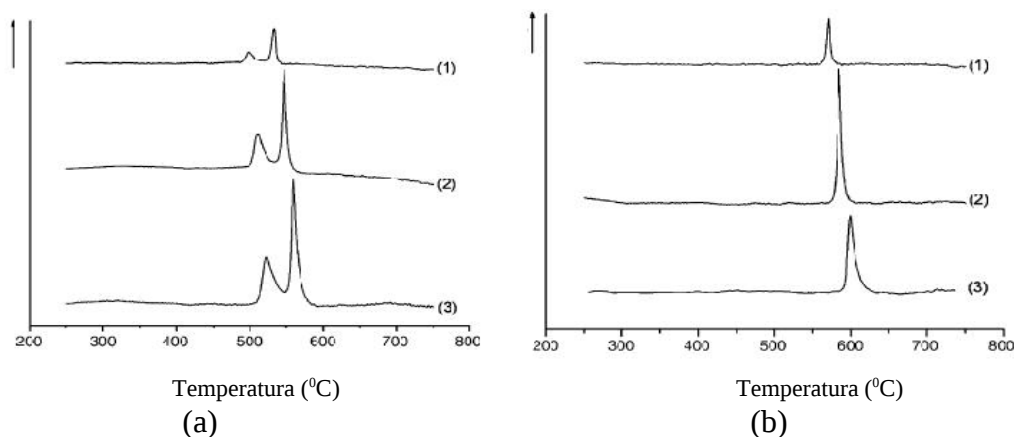


Slika 21. Zavisnost otpornosti legure u funkciji od temperature u toku drugog ciklusa

$\text{Fe}_{74.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3$ i $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (28)

Već je rečeno da se dodatkom Nb povećava stabilnost amorfni sistema, odnosno da raste temperatura na kojoj dolazi do izdvajanja kristalnih faza (9). Jedan od radova u kojima se efekat Nb direktno ispituje je rad Y. R. Zhang-a i saradnika Ref (28). Legure $\text{Fe}_{74.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3$

i $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ su ispitivane pomoću DSC da bi se utvrdila temperatura staklastog prelaza. Odgrevanje je vršeno na temperaturi od 823 K brzinama grejanja od 5, 10 i 20 K/min. Rezultati DSC merenja su predstavljeni na slici 22. Kako je i očekivano legura koja ne sadrži Nb počinje da kristališe na oko 800 K. Konkretno javljaju se dva egzotermna pika za sve tri brzine odgrevanja, pri čemu se sa povećanjem brzine odgrevanja pikovi pomeraju ka većim vrednostima temperature. Na istoj slici 22b, se jasno uočava da su temperature kristalizacije porasle, kao i da se izgubio prvi pik manjeg intenziteta. Vrednosti temperaturskog maksimuma za sve pikove, entalpije celokupnog kristalizacionog procesa, kao i energije aktivacije dobijene modifikovanim Ozavinim metodom su date u tabeli 10. Na osnovu dobijenih rezultata se definitivno zaključuje da se dodatkom Nb amorfnoj leguri povećava njena stabilnost.

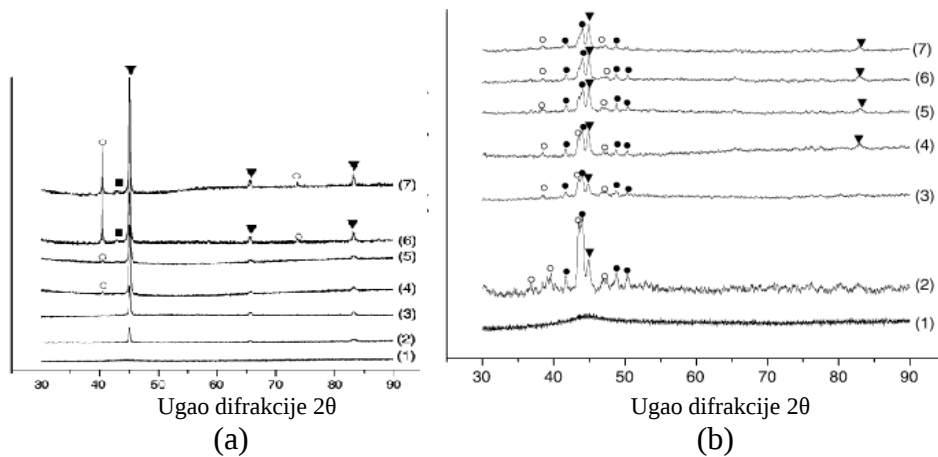


Slika 22. DSC krive legura Fe snimljene pri brzinama 5, 10 i 20 K/min (a) za leguru Fe-Si-B, (b) za leguru Fe-Si-B-Nb

Tabela 10. Temperature faznih prelaza, entalpije formiranja i energije aktivacije za reakciju kristalizacije pri brzinama od 5, 10 i 20 K/min

β (K / min)			
	5	10	20
Fe-Si-B legura			
T_p^1 (K)	792.0	799.7	805.25
T_p^2 (K)	5	5	
ΔH_1 (J / g)	815.8	824.9	840.95
	5	5	
ΔH_2 (J / g)			46.7
	31.3	29.6	69.6
	59.5	51.9	
E_a^1 (kJ/mol)	376		
E_a^2 (kJ/mol)	324		
Fe-Si-B-Nb legura			
T_p (K)	854.0	862.5	881.55
	5	5	
ΔH (J / g)			38.3
	48.6	50.1	
E_a	421		

XRD analizom je ustanovljeno da su se prilikom odgrevanja na pomenutim temperaturama izdvojile faze Fe_3Si , Fe_3B i Fe_2B u slučaju legure $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, dok se kod legure koja sadrži Nb uz pomenute izdvaja i Fe_{23}B_6 , ali ne i Fe_2B , slika 23. Analiziranjem rezultata prethodna dva eksperimenta autori su došli do zaključka da se kristalizacija Fe-Si-B legure odvija u dva stepena pre nego što dostigne potpunu stabilnost. Prva izdvojena faza je Fe_3Si , dok je druga Fe_3B . Autori takođe navode da se dodatkom Nb menja mehanizam procesa kristalizacije, naime iz primarne kristalizacije, kako je pretpostavljeno u slučaju Fe-Si-B, sistem ispoljava eutektičku kristalizaciju Fe_3B i Fe_{23}B_6 faza u Fe-Si-B-Nb leguri. U prethodnim proučavanjima uticaja atoma Nb na leguru tipa Fe-B-Si ustanovljeno je da se temperatura kristalizacije pomera ka većim vrednostima (29), što govori da se sposobnost legure da ostane u amorfnom stanju značajno povećava.



Slika 23. Difraktogrami legura (a) $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ i (b) $\text{Fe}_{74.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3$

Zaključak

U ovom radu su predstavljene karakteristike određenih amorfnih legura gvožđa, odnosno princip po kome legure kristališu, kao i temperatura faznog prelaza kristalizacije. Prikazane su različite metode kojim se dolazi do informacija o kristalnoj strukturi legura, kao i metode kojima se utvrđuje opseg stabilnosti amorfnih legura. Navedeni su primeri pomoću kojih je opisano kako se dolazi do informacija o energiji aktivacije kristalizacije, veličini kristalita i sl. Ustanovljeno je kako se menja energija aktivacije i temperatura kristalizacije od početnog sastava legure, odnosno koji konstituenti doprinose porastu, koji snižavanju temperature kristalizacije.

Literatura:

1. S. J. Takayma, Mater. Sci. 11 (1976) 164
2. St. Vitkova, M. Kjachukova, G. Raichevski. J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 673
3. R.A. Crowley, C. Patterson, N. Cowlam, P.K. Ivison, J. Martinez, L.D. Cussen J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991) 9521
4. A. Inoue, Y. Shinohara, JS. Gook. Mater. Trans. JIM 36 1995 1427
5. A. Inoue, B.L. Shen, C.T. Chang. Intermetallics 14 (2006) 936
6. M. Iqbal, J.I. Akhter, H.F. Zhang, Z.Q. Hu., J. Non-Cryst. Solids 354 2008 5363
7. A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, Mater. Trans JIM 36 (1995) 924
8. A. Hsiao, M.E. McHenry, D.E. Laughlin, M.J. Kramer, C. Ashe and T. Ohkubo., IEEE Transactions on Magnetism 38 (5) (2002) 3039
9. S.W. Du, R.V. Ramanujan, J. Non-Cryst. Solids 315 (2005) 3105.
10. D.S. Santos, R.S. Biasi, J. Alloys Compd. 335 (2002) 266
11. S. Vyazovkin, Thermochimica Acta 335 (2000) 155
12. M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103
13. H. E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702
14. T. Ozawa, J. Therm. Anal. 2 (1970) 301
15. J. Šestak, G. Berggren, Thermochimica Acta 3 (1971) 1
16. D.M. Minić, A. Gavrilović, P. Angerer, D.G. Minić, A. Maričić, J. Alloys Compd. 482 (2009) 502
17. K.G. Raval, K.N. Lad, A. Pratap, A.M. Awasthi, S. Bhardwaj, Thermochimica Acta 425 (2005) 47.
18. L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louer, P. Scardi, J. Appl. Crystallogr 36 (1999) 32
19. X.D. Liu, K. Lu, B.Z. Ding, Z.Q. Hu, Mater. Sci. Engineer. 179/180 (1994) 386.
20. J.Y. Bang, R.Y. Lee, J. Mater. Sci, 26 (1991) 4961
21. X.D. Liu, J.T. Wang, Acta Metall. Sinica 28 (1992) 493
22. D.M. Minić, B. Adnađević, Thermochimica Acta 474 (2008) 41
23. T. Akahira, T. Sunose. Res. Rep. China Inst. Technol. 16 (1971) 22
24. D.M. Minić, A. Maričić and B. Adnađević, J. Alloys Compd. 473 (2009) 363
25. D.M. Minić, D.G. Minić and A. Maričić, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 2503
26. K. Matusita and S. Sakka, Study on crystallization kinetics in glass by differential thermal analysis, Thermochimica Acta 33 (1979) 351
27. F.J. Gotor, J.M. Criado, J. Malek, N. Koga, J. Phys. Chem A 104 (2000) 10777
28. Y.R. Zhang, R.V. Ramanujan, J. Alloys Compd. 403 (2005) 197
29. P. Marin, M. Vazquez, A.O. Olofinjana, H.A. Davis, Nano Mater. 10 (1998) 299