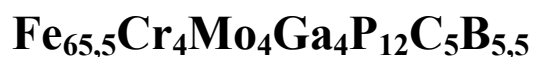




УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ  
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА У ЧАЧКУ

мр Братислав Чукић, дипл. инж. мет.

**УТИЦАЈ ТЕРМИЧКИХ ТРЕТМАНА  
НА ФУНКЦИОНАЛНА СВОЈСТВА  
АМОРФНЕ МАСИВНЕ МЕТАЛНЕ ЛЕГУРЕ**



**ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА**

Чачак, 2019.

## **ПОДАЦИ О МЕНТОРУ И ЧЛАНОВИМА КОМИСИЈЕ**

### **Ментор:**

**Др Небојша Митровић**, редовни професор,  
Факултет техничких наука у Чачку,  
Универзитет у Крагујевцу

### **Чланови комисије:**

1. **Др Алекса Маричић**, професор емеритус,  
Факултет техничких наука у Чачку,  
Универзитет у Крагујевцу
2. **Др Небојша Лабус**, виши научни сарадник,  
Институт техничких наука САНУ Београд
3. **Др Александра Калезић - Глишовић**, доцент,  
Факултет техничких наука у Чачку,  
Универзитет у Крагујевцу

**ДАТУМ ОДБРАНЕ:**

<b>ИДЕНТИФИКАЦИОНА СТРАНИЦА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ</b>	
<b><i>I Аутор</i></b>	
Име и презиме:	Братислав Чукић
Датум и место рођења:	05.11.1963. године у Косовској Митровици
Садашње запослење:	предавач струковних студија на ВШТСС, Чачак
<b><i>II Докторска дисертација</i></b>	
Наслов:	Утицај термичких третмана на функционална својства аморфне масивне металне легуре $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$
Број страница:	124
Број слика:	106
Број табела	9
Број библиографских података:	132
Установа и место где је рад израђен:	Универзитет у Крагујевцу, Факултет техничких наука у Чачку
Научна област (УДК):	620.178: 620.179.4: 620.181.4 (043.3)
Ментор:	Др Небојша Митровић, редовни професор, Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу
<b><i>III Оцена и одбрана</i></b>	
Датум пријаве теме:	06.02.2015. године
Број одлуке и датум прихватања докторске дисертације:	IV-04-250/12 од 13.05.2015. године
Број одлуке и датум прихватања продужења израде докторске дисертације	47-263/9 од 14.03.2018. године
Комисија за подобност теме и кандидата:	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука, Чачак</li> <li>2. др Небојша Митровић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак</li> <li>3. др Небојша Лабус, научни сарадник, Институт техничких наука САНУ, Београд</li> </ol>
Комисија за оцену докторске дисертације:	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука, Чачак</li> <li>2. др Небојша Лабус, виши научни сарадник, Институт техничких наука САНУ, Београд</li> <li>3. др Александра Калезић-Глишовић, доцент, Факултет техничких наука, Чачак</li> </ol>
Комисија за одбрану докторске дисертације:	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука, Чачак</li> <li>2. др Небојша Лабус, виши научни сарадник, Институт техничких наука САНУ, Београд</li> <li>3. др Александра Калезић-Глишовић, доцент, Факултет техничких наука, Чачак</li> </ol>
Датум одбране дисертације:	

## РЕЗИМЕ

Предмет истраживања у овој докторској дисертацији су узорци аморфне масивне металне легуре састава  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$ . Испитивани су узорци у облику ваљка пречника 1,5 mm и 1,8 mm добијени технологијом ливења растопа у бакарне калупе.

Аморфне металне легуре налазе се у термички неравнотежном стању што омогућава да се различитим поступцима одгревања врши оптимизација њихових функционалних својстава. Утицај топлотног дејства на термичку стабилност легуре испитан је поступком вишеструких термичких третмана узорака на температурама испод и изнад температуре кристализације.

DTA анализом при различитим брзинама грејања дефинисан је температурни прелаз из аморфног у кристално стање. Показано је да у температурном интервалу од 293 K до 993 K егзистира само један егзотерми пик узрокован процесом кристализације легуре, а чији се облик, висина и положај мењају у зависности од брзине загревања узорка. Потврђено је да су резултати добијени DTA анализом у корелацији са дилатометријским праћењем промена димензија узорака.

Структурне трансформације легуре пре и након термичких третмана испитане су XRD анализом. Утврђено је да релаксирана аморфна структура поседује знатно боља магнетна својства у односу на полазну и искристалисалу легуру.

Показано је да резултати испитивања термичког третмана на механичка, магнетна и структурна својства не зависе само од температуре одгревања и брзине загревања, већ да круцијални утицај има степен аморфности полазне структуре, тј. пречник узорка.

Након спроведених вишеструких термичких третмана испод и изнад температуре кристализације, DTA и XRD анализе, мерења магнетне пермеабилности, коерцитивне силе, Curie-еве температуре, дилатације, микроструктурне и SEM анализе, тврдоће и микротврдоће, детаљно су испитане структурне промене током процеса релаксације и кристализације. Утврђена је међусобна корелација параметара синтезе и структурних промена са побољшаним функционалним својствима испитиване легуре. С обзиром да легура  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  показује и инвар ефекат који се задњих година интензивно изучава и код других АММЛ на бази гвожђа, проширене су јој могућности примене не само као магнетно меког феромагнетика, већ и као конструкционог материјала за специфичне примене у техници.

**Кључне речи:** аморфна масивна метална легура, рендгеноструктурна анализа, скенирајућа електронска микроскопија, микроструктура, диференцијална термијска анализа, феромагнетна својства, магнетна пермеабилност, коерцитивна сила, Curie-ева температура, дилатација, коефицијент линеарног ширења, инвар ефекат, тврдоћа, микротврдоћа.

## Предговор

За добијање савремених материјала потребна су дуготрајна и скупа експериментална истраживања. Развој савремене технике зависи од развоја нових материјала који треба да одговоре на све оштрије захтеве које постављају конструктори нових уређаја. Значајно место међу новим материјалима имају аморфне металне легуре (АМЛ) на бази гвожђа које имају широку примену у савременој електротехници и аморфне масивне металне легуре (АММЛ) на бази Fe које се интензивно испитују последње две деценије.

Истраживања спроведена у овој докторској дисертацији су део истраживања система Fe-(Cr,Mo,Ga)-(P,C,B) и могу се посматрати као комплементарна са истраживањима која се спроводе у другим европским лабораторијама.

Изузетна ми је част и обавеза да се захвалим свима онима који су својим радом, сугестијама и свеколикој помоћи помогли израду ове докторске тезе.

Ментору др Небојши Митровићу, редовном професору Факултета техничких наука у Чачку, Универзитета у Крагујевцу, изражавам дубоку захвалност за синтезу испитиване легуре, усмеравања при свим деловима обављених експерименталних испитивања, као и на помоћи, саветима и примедбама око презентације и анализе добијених резултата.

Др Алекси Маричићу, професору емеритусу Факултета техничких наука у Чачку Универзитета у Крагујевцу захваљујем се на указаној помоћи приликом експерименталног испитивања магнетне пермеабилности, саветима и подршци да истрајем на путу израде ове дисертације.

Др Небојши Лабусу, вишем научном сараднику Института техничких наука САНУ у Београду, захваљујем се на помоћи око експерименталних истраживања и анализе резултата термичког ширења испитиваних узорака.

Др Александри Калезић - Глишовић, доценту Факултета техничких наука у Чачку Универзитета у Крагујевцу захваљујем се на исцрпним стручним и пријатељским сугестијама и дискусијама које су биле од велике помоћи током израде ове дисертације.

Др Нини Обрадовић, научном саветнику Института техничких наука САНУ, Београд, Боривоју Недељковићу (Факултет техничких наука - Чачак), Златку Живићу (Фабрика резног алата - Чачак) и Милану Томићу (Фабрика ауто делова - Горњи

Милановац) захваљујем се на техничкој и стручној помоћи око експерименталних испитивања.

Дејану Костићу ПР Зуботехничка лабораторији "ЛУАНА" Чачак, Ломина 4/1 захваљујем се на помоћи око припреме узорака.

**Посебну захвалност дугујем супрузи Душици и синовима Владимиру и Александру на разумевању за све оне тренутке које им нисам могао посветити...**

## САДРЖАЈ

<b>1. УВОД.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....</b>	<b>4</b>
2.1. Кристална структура материјала.....	4
2.2. Кристализација метала.....	7
2.3. Структурна грађа легура.....	10
2.3.1. Структура механичке мешавине.....	11
2.3.2. Структура чврстих раствора.....	11
2.3.3. Структура хемијских једињења.....	12
2.4. Основне карактеристике аморфног стања.....	12
2.5. Методе добијања аморфних металних легура (АМЛ) .....	16
2.5.1. Напаравање аморфних филмова у вакууму.....	18
2.5.2. Распршивање метала помоћу високо енергетских атома инертног гаса.....	19
2.5.3. Добијање аморфних металних легура брзим хлађењем растопа на ротирајућем диску.....	19
2.5.4. Добијање аморфних металних легура брзим хлађењем растопа у бакарном калупу.....	21
2.5.5. Механичко легирање.....	22
2.6. Услови за повећање стабилности потхлађеног растопа.....	23
2.7. Однос између брзине хлађења, способности формирања стакла и дебљине узорка.....	26
2.8. Магнетна својства.....	33
2.8.1. Дијамагнетици.....	34
2.8.2. Парамагнетици.....	35
2.8.3. Феромагнетици.....	36
2.9. Физичке основе и својства јаког магнетног уређења.....	38
2.10. Термичка стабилност аморфних масивних металних легура (АММЛ).....	41
2.11. Примена аморфних масивних металних легура (АММЛ).....	44
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....</b>	<b>48</b>
3.1. Ливење аморфних масивних металних легура.....	48
3.2. Методе испитивања аморфних металних легура.....	50
3.2.1. Диференцијална термијска анализа (ДТА).....	50

3.2.2. Диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC).....	51
3.2.3. Рендгеноструктурна анализа (XRD).....	54
3.2.4. Мерење магнетних својства.....	56
3.2.4.1. Мерење магнетне пермеабилности.....	56
3.2.4.2. Мерење коерцитивног поља .....	58
3.2.5. Испитивање термичког коефицијента линеарног ширења.....	60
3.2.6. Механичка испитивања.....	61
3.2.6.1. Испитивање тврдоће и микротврдоће.....	61
3.2.7. Структурна испитивања.....	63
3.2.7.1. SEM анализа.....	63
3.2.7.2. Испитивање микроструктуре оптичком микроскопијом.....	65
<b>4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....</b>	<b>66</b>
4.1. Резултати диференцијално термијске анализе (DTA) .....	66
4.1.1. Резултати DTA анализе узорка АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}Cr_5B_{5,5}$ пречника 1,5 mm.....	66
4.1.2. Резултати DTA анализе узорка АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}Cr_5B_{5,5}$ пречника 1,8 mm.....	68
4.1.3. Кинетички параметри процеса кристализације.....	71
4.2. Рендгенско - дифракциона анализа (XRD).....	73
4.2.1. Резултати XRD анализе узорка пречника 1,5 mm.....	73
4.2.2. Резултати XRD анализе узорка пречника 1,8 mm.....	74
4.3. Резултати термомагнетних мерења нормализоване магнетне пермеабилности...76	76
4.3.1. Резултати мерења нормализоване магнетне пермеабилности узорка пречника 1,5 mm.....	76
4.3.2. Резултати мерења нормализоване магнетне пермеабилности узорка пречника 1,8 mm.....	81
4.4. Мерење коерцитивне силе ( $H_cJ$ ).....	85
4.5. Дилатометријска анализа.....	86
4.5.1. Дилатометријска анализа узорка АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}Cr_5B_{5,5}$ пречника 1,5 mm .....	87
4.5.2. Дилатометријска анализа узорка АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}Cr_5B_{5,5}$ пречника 1,8 mm .....	90
4.5.3. Упоредни дијаграм дилатометријске анализе узорка пречника 1,5 mm и 1,8 mm АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}Cr_5B_{5,5}$ .....	94



4.6. Резултати микроструктурне анализе добијени скенирајућом електронском микроскопијом (SEM).....	96
4.6.1. Резултати SEM анализе узорка пречника 1,5 mm.....	96
4.6.2. Резултати SEM анализе узорка пречника 1,8 mm.....	97
4.7. Микроструктурна анализа и испитивање тврдоће и микротврдоће (HV <sub>1</sub> и HV <sub>0,2</sub> ).....	98
4.7.1. Резултати микроструктурне анализе и испитивање механичких својстава узорка АММЛ Fe <sub>65,5</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> Cr <sub>5</sub> B <sub>5,5</sub> пречника 1,5 mm.....	98
4.7.2. Резултати микроструктурне анализе и испитивање механичких својстава узорка АММЛ Fe <sub>65,5</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> Cr <sub>5</sub> B <sub>5,5</sub> пречника 1,8 mm.....	104
<b>5. ЗАКЉУЧАК.....</b>	<b>109</b>
<b>6. ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>114</b>

## 1. УВОД

Аморфни материјали су нова класа материјала чије је главно својство одсуство кристаличности тј. одсуство правилно распоређених атома у простору [1], на растојањима мањим од 1 nm. Одсуство кристаличности карактерише макроскопска изотропност материјала која подразумева исте физичко механичке особине у свим правцима. Међу аморфним материјалима највише пажње привлаче аморфне металне легуре (АМЛ), које се због своје неуређене структуре сличне структури стакла, често називају и "метална стакла".

АМЛ представљају једну од класа нових материјала које се због својих изузетних својстава с несмањеним интензитетом проучавају дуже од пола века. Од прве синтезе аморфне фазе у систему Au-Si брзим хлађењем 1960. године [2] до данас произведен је велики број аморфних легура [3].

Аморфне легуре на бази Fe, Co и Ni, које су откривене током осамдесетих година двадесетог века захтевале су велику брзину хлађења, изнад  $10^5$  K/s, како би се добила аморфна структура, док је дебљина узорка била ограничена на око 50  $\mu\text{m}$  у облику траке и полупречника око 150  $\mu\text{m}$  у облику жице.

Током последње деценије прошлога века интензивно је развијана нова класа аморфних металних легура са значајно смањеном критичном брзином хлађења растопа, тј. постигнуто је повећање максималних димензија узорака код којих је могуће остварити аморфну структуру. Резултати развоја нових принципа синтезе аморфних масивних металних легура (*bulk metallic glasses*) и метода за оцену повећане склоности ка аморфизацији, омогућили су добијање легура са значајно смањеном критичном брзином хлађења растопа од само неколико стотина K/s, као и повећаних максималних димензија одливака од око 5 - 6 mm у којима је могуће остварити аморфну структуру [4-8].

Најпре је развијен читав низ вишекомпонентних аморфних система на бази лантаноида (Ln) и прелазних метала (TM): Ln-Al-TM [9], Mg-Ln-TM [10], Zr-Al-TM [11], Zr-Ti-TM-Be [12], Pd-Cu-Ni-P [13], а потом и на бази гвожђа (Fe): Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) [14], Fe-(Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb)-B [15].

Актуелна истраживања посвећена су добијању феромагнетних аморфних легура на бази Fe, које је овом методом могуће добити у облику ваљка пречника до 3 mm, а методом брзог хлађења растопа на ротирајућем диску у облику трака дебљине до око 200  $\mu$ m.

АММЛ на бази Fe предмет су значајног научног интересовања због својих изузетних структурних, механичких и магнетних својстава. У односу на друге АММЛ њих је релативно тешко добити ливењем, јер критична брзина хлађења  $10^2 - 10^3$  K/s ограничава максимални пречник на неколико милиметара.

АММЛ на бази Fe углавном припадају класи магнетно - меких материјала, одликују се ниским вредностима коерцитивног поља ( $H_c < 100$  A/m), великом максималном релативном магнетном пермеабилношћу ( $\mu_{rm} > 10^4$ ) и малом површином хистерезисне петље, тј. малим магнетним губицима.

Захтев за специфичном комбинацијом физичко - механичких својстава довео је до развоја читавог низа нових легура на бази Fe: Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B, Fe-Co-Zr-Mo-W-B Fe-Co-Zr-Mo-B-Al-Y, (Fe,B,Si)-Nb-Y, Fe-C-Si-B-P-(Cr,Al,Co), Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge), Fe-Cr-Mo-B-P-Si-C, Fe-Co-B-Si-Nb-Cu, Fe-Co-Ni-Cr-Mo-C-B-Y, Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Tm Fe-Cr-Mo-Ga-C, Fe-Co-B-Si-Nb које према својим магнетним својствима припадају групи магнетно меких материјала [16-27]. Аморфни системи масивних легура на бази гвожђа садрже један или више неметала или металоида који имају пресудну улогу приликом формирања аморфне структуре и углавном имају више од пет елемената. Због фундаменталног и практичног значаја, посебна пажња се поклања проучавању структуре и физичких својстава аморфних металних легура. Неуређени распоред атома у структури аморфних легура условљава да ови материјали имају специфична механичка, електрична и магнетна својства [28-31].

У последње време истраживања аморфних металних легура односе се како на развој нових система са знатно смањеном критичном брзином хлађења растопа и повећаним димензијама, тако и на методе добијања и накнадне термичке третмане, са циљем да се добије материјал побољшаних својстава. Посебна пажња посвећена је методама одгревања јер накнадним термичким третманом трансформација метастабилне аморфне структуре у нанокристалну може значајно да промени низ физичко - механичких својстава (корецитивну силу, магнетну индукцију засићења, пермеабилност, Curie-еву температуру, специфичну електричну отпорност, тврдоћу, микротврдоћу, микроструктуру, коефицијент линеарног ширења, ...).

Систем АММЛ Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B се проучава због комбинације одличних магнетно меких карактеристика и побољшаних механичких и корозионих својстава у односу на друге системе на бази гвожђа. Својства АММЛ значајно зависе од термичког или комбинованог термомагнетног третмана чијом применом се може добити материјал побољшаних карактеристика, а као последица трансформације полазне аморфне структуре.

Проучавања система Fe-(Cr,Mo,Ga)-(P,C,B) започели су 1999 године T.D. Shen и R.B. Schwarz из Националне лабораторије Los Alamos, SAD објавивши рад под називом "Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching" [5].

У овој дисертацији су приказани резултати истраживања извршених на АММЛ састава  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , где су технологијом хлађења растопа у бакарним калупима добијени одливци пречника 1,5 mm и 1,8 mm и дужине до 70 mm.

На добијеним одливцима испитан је утицај топлотног дејства поступком вишеструких термичких третмана узорака легуре  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm и 1,8 mm испод и изнад температуре кристализације користећи различите брзине загревања (5 K/min, 10 K/min, 20 K/min и 40 K/min), чиме је дефинисан температурни прелаз аморфно - кристално стање.

На основу добијених резултата (DTA и XRD анализе, испитивања микроструктуре, корелативне силе, магнетне пермеабилности, Curie-еве температуре, тврдоће и дилатације) описани су процеси који се одигравају током структурне релаксације и кристализације у АММЛ састава  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  и одређени су оптимални термички третмани за добијање материјала побољшаних својстава.

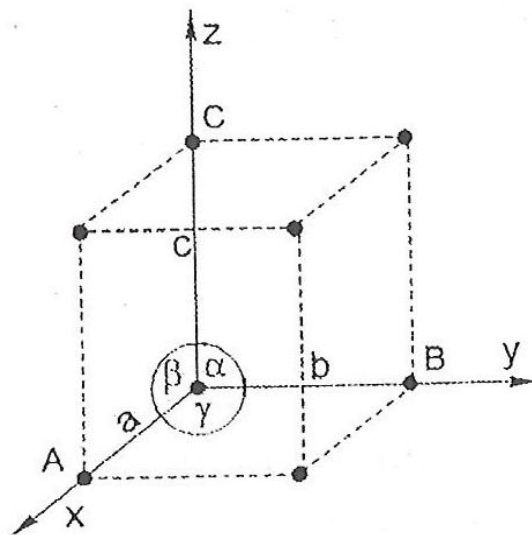
Ова легура због јединствене комбинације механичких и магнетно меких својстава, налази примену за добијање направа као што су: магнетни сензори, вентили, трансформатори, пригушнице, линије кашњења, магнетна квачила, ...

Очекује се да ће резултати истраживања у оквиру ове докторске дисертације допринети бољем разумевању утицаја топлотног дејства при различитим температурама одгревања на физичке, механичке и структурне промене АММЛ на бази гвожђа и њиховој примени у разним областима електротехнике за израду направа са знатно побољшаним карактеристикама.

## 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

### 2.1. Кристална структура материјала

Својства метала не зависе само од грађе самих атома већ и од начина њиховог распореда у простору. Распоред атома у простору може бити правилан (уређен) или неправилан (неуређен). Ако атоми у чврстом телу формирају правилан тродимензионални распоред, за такав материјал се каже да има кристалну структуру. Сви метали и њихове легуре, многи керамички и неки полимерни материјали имају кристалну структуру. Код кристалних материјала при очвршћавању атоми се правилно распоређују и формирају елементарну кристалну решетку. Идеално кристално тело се састоји од великог броја елементарних кристалних решетки, које се периодично понављају у простору. Основних шест параметара елементарне кубне кристалне решетки су дужине ивица паралелоипеда  $a$ ,  $b$  и  $c$  и углови  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  између ових ивица (сл. 2.1.).



Слика 2.1. Параметри елементарне кубне решетки [32].

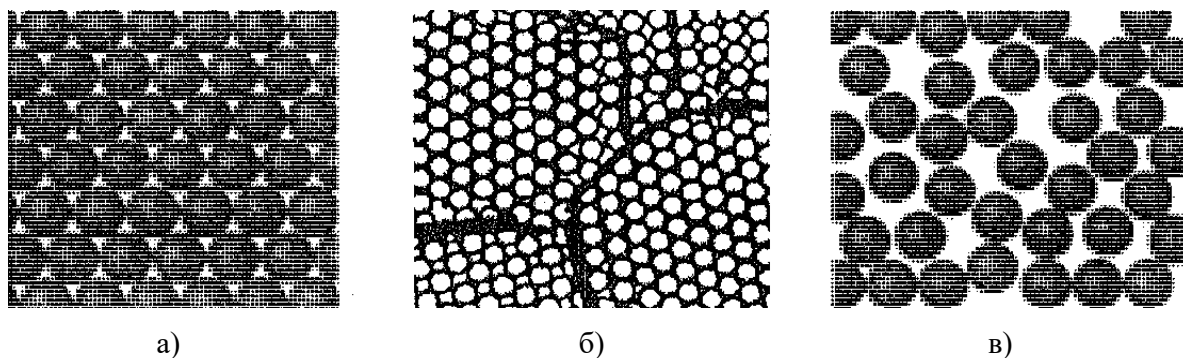
Када под одређеним условима материјал има правилан распоред атома по целој запремини, тј. по целом чврстом телу, онда тај материјал називамо монокристал

(сл. 2.2а). Карактеристична особина монокристала је анизотропија физичких и механичких својстава и константна температура прелаза из течне у чврсту фазу.

У случају да се правилан распоред атома успостави на малом делу простора материјала, али се он појављује на великом броју места и различито је оријентисан, тада кажемо да је материјал поликристалан. Поликристалан материјал састављен је од великог броја ситних или крупних кристала - зрна, спојених у једну целину (сл. 2.2б).

За поликристалне материјале карактеристична је њихова "квази изотропност" физичких и механичких својстава, због великог броја кристала различито оријентисаних у простору. Поликристални материјали прелазе из чврсте у течну фазу на константној температури, односно имају тачно дефинисану тачку топљења.

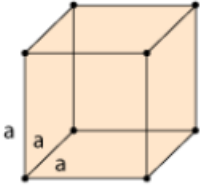
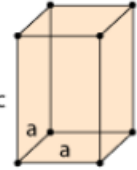
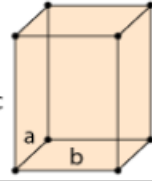

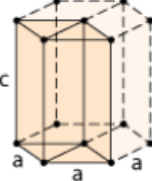
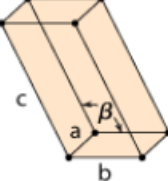
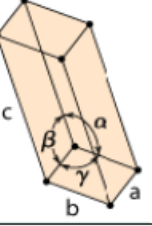
Насупрот материјала са уређеном структуром, налазе се материјали изграђени без поновљених тродимензионално распоређених атома. Такву структуру називамо аморфном (сл. 2.2в). Аморфни материјали немају правилну унутрашњу грађу, изотропни су (физичка и хемијска својства су иста у свим правцима), очвршћавају у једном одређеном температурном интервалу. Аморфну структуру имају: стакло, велики број пластичних материјала, легура метала као и неких чистих метала који се у фази очвршћавања хладе екстремно великим брзинама.



Слика 2.2. Структура чврстих материјала: а) монокристална, б) поликристална и в) аморфна [33].

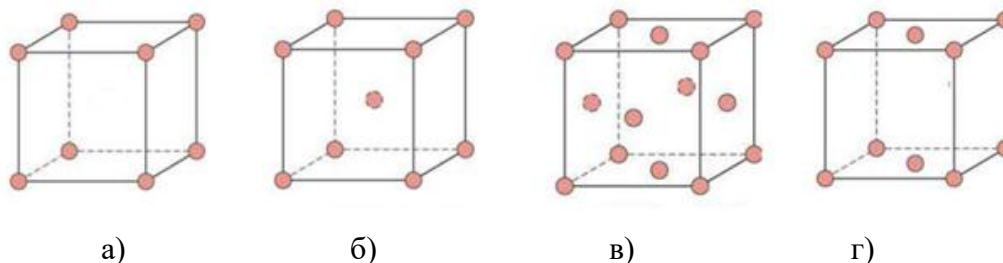
У зависности од величине и међусобних односа параметара елементарне кристалне решетке, све просторне решетке се сврставају у седам различитих кристалних система: кубни, хексагонални, тетрагонални, ромбоедарски, орторомбични, моноклинични и триклинични (табела I).

Табела I. Веза између параметара решетке и геометрије јединичне ћелије [34]

Кристални системи	Односи између параметара	Углови између координатних оса	Геометрија елементарне ћелије	Bravais-ове решетке
Кубни	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		Проста Просторно центрирана Површински центрирана
Тетрагонални	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		Проста Просторно центрирана
Орторомбични	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		Проста Просторно центрирана Базично центрирана Површински центрирана
Ромбоедарски (Тригонални)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		Проста
Хексагонални	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		Проста
Моноклинички	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$		Проста Базично центрирана
Триклиннички	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$		Проста

Седам просторних решетки се добија када су чворови решетке само на рогљевима елементарних ћелија. Bravais је 1848. године доказао да се у оквиру горњих седам кристалних система појављује 14 стандардних елементарних кристалних решетки, с тим што се у оквиру једног кубног кристалног система може појавити највише четири типа и то:

- а) проста,  
 б) запремински центрирана,  
 в) површински центрирана и  
 г) базно центрирана.



**Слика 2.3.** Bravais-ове кубне решетке: а) проста, б) запремински центрирана  
 б) површински центрирана, г) базно центрирана [35].

Већина метала, неметалних једињења и легура припада кубном, хексагоналном или ромбоедарском систему, а само мали број је тетрагоналан или орторомбичан. Моноклиничких и триклиничких метала нема [36].

Најзначајнији метали имају следеће типове кристалних решетки:

- $\alpha$ -Fe, Cr, W, Mo, Ta и V - запремински центрирана кубна (ZCK),
- $\gamma$ -Fe, Al, Cu, Ni, Pb, Ag, Au и Pt - површински центрирана кубна (PCK) и
- Mg, Co, Zr, Ti, Zn, Cd и Be - густо сложена хексагонална (GSH).

## 2.2. Кристализација метала

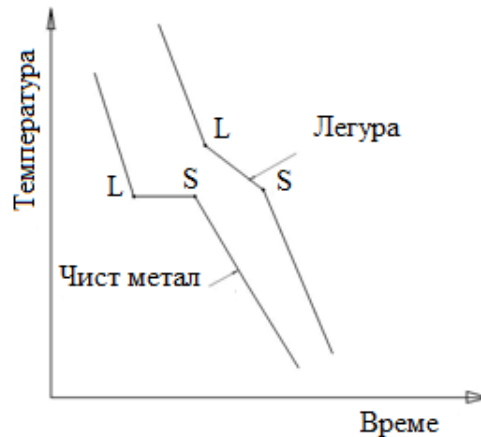
Прелазак метала из течног у чврсто (кристално) стање се назива кристализација или очвршћавање. Уколико честице имају довољно времена (споро хлађење растопа) да заузму правилан тродимензионални распоред по целој запремини доћи ће до формирања кристалне структуре. Прелазак из течне у чврсту фазу код чистих метала одвија се на увек истој температури, а јачина веза између атома метала се периодично понавља.

Уколико честице приликом преласка из течног у чврсто стање немају довољно времена (брзо хлађење растопа) да се правилно распореде по целој запремини, већ задржавају уређеност само на краћем растојању, доћи ће до формирања аморфне структуре. Силе између честица нису једнаке, тако да се накнадним загревањем структура мења, па не постоји нагли прелазак из чврстог у течно стање на одређеној температури, већ материја прво омекшава, а затим се топи у одређеном температурном



интервалу. Процес кристализације може да се прикаже кривом у координатном систему температура - време, која је позната као крива хлађења (сл. 2.4).

Код чистих метала почетак кристализације (L) и завршетак кристализације (S) налазе се на константној температури. Код легура прелазак из течног (L) у чврсто стање (S) одвија се у температурном интервалу.



**Слика 2.4.** Криве хлађења легуре и чистог метала [34].

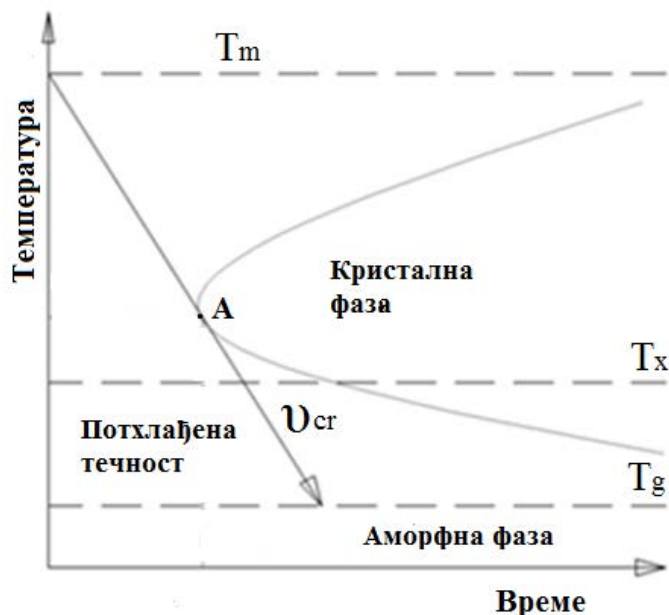
Температура до које треба да се охлади течна фаза да би дошло до кристализације се назива температура кристализације ( $T_x$ ), а када је у питању прелазак чврстог стања у течно, температура је означена као температура топљења ( $T_m$ ) сл.2.5. На температури кристализације, односно температури топљења, које су у идеалном случају једнаке ( $T_x = T_m$ ), течна и чврста фаза су окарактерисане истом слободном енергијом.

У стварности, процес кристализације се одвија само онда када постоји разлика у слободној енергији чврсте и течне фазе на такав начин да слободна енергија чврсте фазе постане нижа од слободне енергије течне фазе. То се постигне када је течност охлађена испод температуре  $T_x$ . Температурна разлика  $\Delta T$  између идеалне температуре кристализације  $T_x$  и температуре на којој се образују прве клице чврсте фазе, које даље могу да расту се назива степен подхлађења.

На сл. 2.5 дата је ТТТ (temperature, time, transformation) крива која показује зависност кристализације од температуре и времена. Тачка А на кривој одговара критичној брзини хлађења  $v_{cr}$  за формирање аморфне структуре.

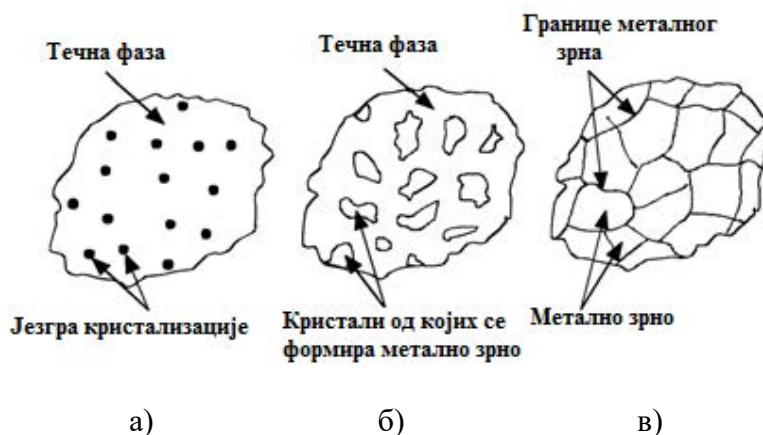
Критична брзина хлађења представља најмању брзину при којој систем не кристалише током хлађења, тј. практично одређује критичну брзину хлађења система

ка остакљавању. Уколико се растоп може хладити мањом брзином без појаве кристализације, то је већа склоност да се формира аморфна фаза.



Слика 2.5. ТТТ крива почетка кристализације:  $T_m$  - температура топљења,  $T_x$  - температура кристализације,  $T_g$  - температура остакљавања,  $v_{cr}$  - критична брзина хлађења [37].

Процес кристализације у коме се образују кристална зрна (кристалити) одвија се у два корака: у првом кораку долази до нуклеације, односно образовања стабилних клица чврсте фазе, а у другом клице расту на рачун "таложења" атома из течне фазе, с тим што се процес одвија све док не нестане течна фаза тј. док се зрна међусобно не сусретну (сл. 2.6).



Слика 2.6. Шема кристализације метала: а) стварање језгара кристализације, б) раст кристала в) формирање металних зрна [38].

При формирању аморфне фазе образовање клица може да се јави као спонтани процес при већем степену потхлађења или на честицама примеса које се налазе у течной фази, у том случају кристализација се одвија при незнатном подхлађењу.

Раст кристалних зрна се одвија тако да се за клицу везују стално нови атоми течног матала. У почетку, кристалити расту слободно задржавајући правилан геометријски облик и то се дешава све до момента док се кристалити не сусретну.

Међутим, при даљем расту кристали се међусобно додирују и њихов облик се нарушава услед очвршћавања на рачун преостале течне фазе. По завршетку кристализације имамо слободно орјентисане кристале неправилног облика чије додирне површине називамо границом зрна. За структуру метала који се састоји од великог броја произвољно орјентисаних кристала каже се да је поликристална.

### **2.3. Структурна грађа легура**

Примена чистих метала у пракси је веома ретка обзиром да немају задовољавајућа механичка својства. Метали се углавном примењују у облику легура, које се састоје из два или више елемената од којих бар један мора да буде метал. Елемент који је највише заступљен назива се основна компонента, а сви остали хемијски елементи - компоненте су процентуално мање заступљене, па се називају легирајући елементи.

Компоненте легуре могу између себе да ступе у интеракцију и да граде различите фазе. Фаза је физички и хемијски хомогени део неког система одвојен од осталог дела система јасно дефинисаном границом. Постоје легирајући елементи који се могу неограничено растварати у решетки основног метала, при чему настају једнофазне легуре. Ако се легирајући елементи ограничено растварају у решетки основног метала онда се формирају вишефазне легуре. Једнофазне легуре се понашају као чисти метали, док својства вишефазних легура битно зависе од облика, величине и удела фаза у легури. Легуре се обично добијају поступком ливења, мада се неретко користе и други поступци као што су: синтеровање, електролиза, механичко легирање.

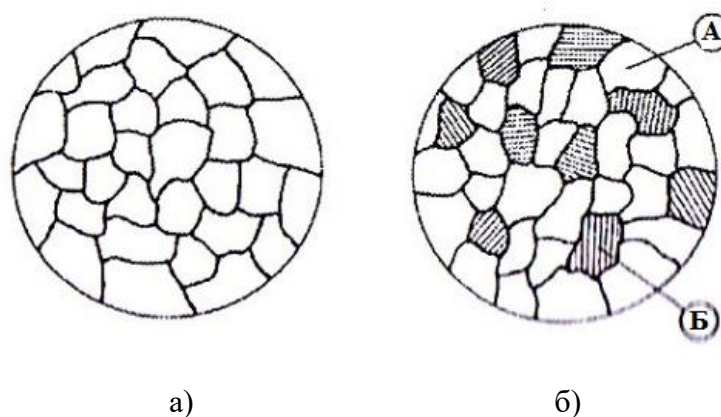
У зависности од афинитета присутних елемената, легуре могу имати структуру :

- механичке мешавине,
- чврстог раствора и
- хемијског једињења.

### 2.3.1. Структура механичке мешавине

Ако при очвршћавању легуре сваки елемент кристалише самостално на начин који одговара чистом металу, тј. компоненте не ступају у хемијску реакцију, онда они образују механичку мешавину.

Посматрањем под микроскопом уочава се да чист метал гради полигонална метална зрна сл. 2.7а, а легуре са компонентама које не ступају у хемијску реакцију механичку мешавину (сл. 2.7б).

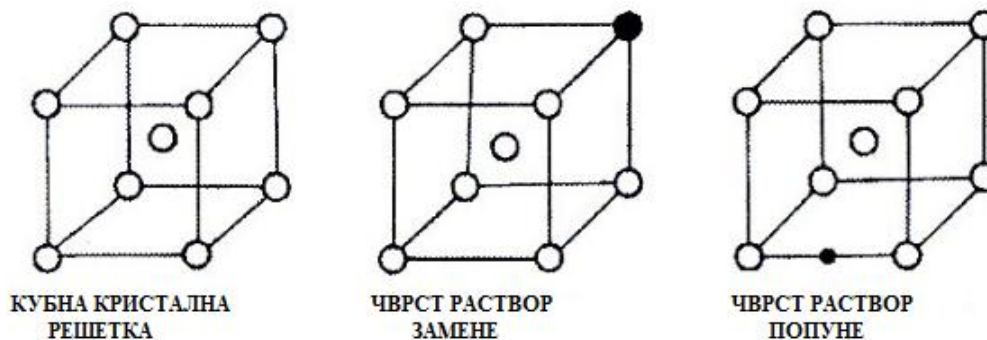


Слика 2.7. Структура: а) чистог метала, б) механичка мешавина са компонентама А и Б [38].

Својства легуре зависе од процентуалног учешћа појединих компонената и ближа су својствима оне компоненте чији је удео у структури већи. У процесу очвршћавања ових легуре долази до сегрегације (одвајања) компонената по тежини. Ова појава позната је још као зонална ликвација, а последица је изразитих разлика у температури очвршћавања појединих компонената, при чему најпре кристалишу компоненте које очвршћавају на вишим температурама, а затим кристалишу компоненте са нижом температуром кристализације.

### 2.3.2. Структура чврстих раствора

Метали имају својство да у састав своје решетке примају и атоме других елемената, услед чега настаје мешавина атома - чврст раствор. У зависности од тога како настају, чврсти раствори се деле на: чврсте растворе замене (супституције) и чврсте растворе попуне (интерстиције) приказане на сл. 2.8.



Слика 2.8. Врсте чврстог раствора [38].

Чврст раствор замене настаје када се у решетки атоми основног елемента замене атомима другог елемента. Растворљивост атома додатног елемента у основном елементу зависи од њихове сродности, од разлике атомских пречника, која мора бити мања од 14% и сродности физичко хемијских својстава елемента.

Чврст раствор попуне настаје када се атоми додатног елемента, услед малог пречника, смештају у међупросторе атомске решетке.

### 2.3.3. Структура хемијских једињења

Хемијска једињења настају спајањем два или више елемента, а одликују се:

- саставом који је изражен хемијском формулом,
- типом кристалне решетке, која се разликује од решетке компонената од који је састављена легура,
- новим својствима и
- кристализацијом на истој температури као код чистих метала.

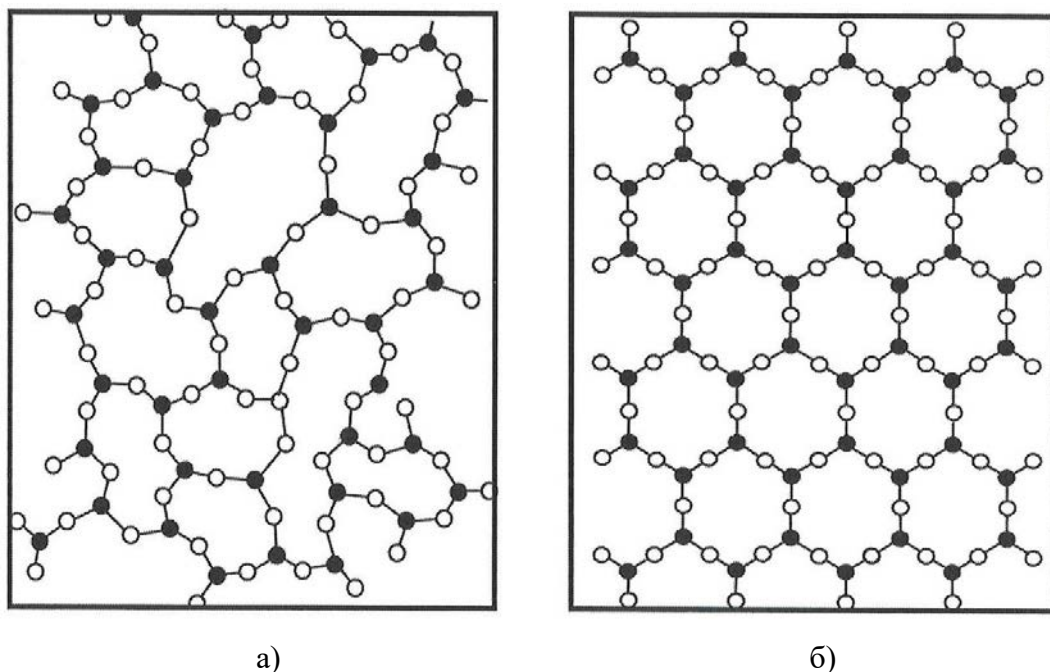
Компоненте које учествују у образовању хемијских једињења могу бити све из групе метала, или комбинација метала са металоидима или метала са неметалима, при чему између њих не мора да буде задовољен стехиометријски однос.

### 2.4. Основне карактеристике аморфног стања

Одсуство правилно распоређених атома у просторној решетки представља основно својство аморфног стања [1].

Непостојање уређености атома на даљину и постојање на близину карактерише макроскопску изотропност материјала са истим физичко механичким особинама у свим правцима.

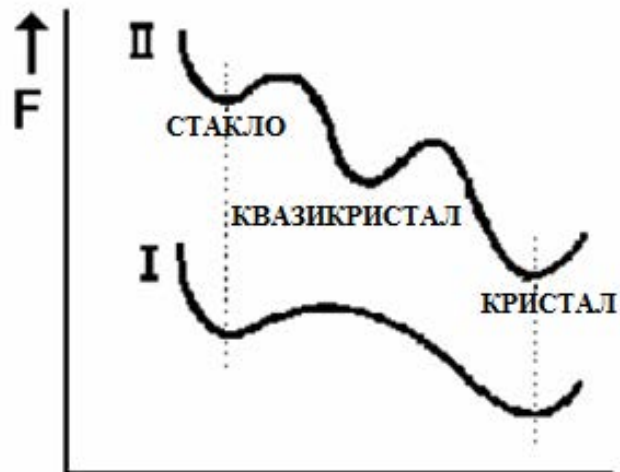
На сл. 2.9 је приказана уређеност атома за аморфну (сл. 2.9а) и кристалну (сл. 2.9б) структуру. У оба случаја се види да је сваки атом окружен са три суседна атома, тј. да атоми нису насумично распоређени у простору. Аморфно стање, као и кристално карактерише висок степен локалне уређености, атоми се налазе на приближно истој удаљености, као и углови који су међу њима скоро исти.



**Слика 2.9.** Шематски приказ распореда атома у материјалу: а) аморфна структура, б) кристална (хексагонална) структура [33].

Формирање аморфне или кристалне структуре условљено је термодинамичком нестабилношћу, која зависи од брзине хлађењу растопа. Слободна енергија ( $F$ ), аморфне структуре зависи од степена аморфности. Довођењем довољне количине слободне енергије аморфној структури, доведиће до вибрација атома и њихово померања у положаје са нижом енергијом, што узрокује формирање кристалне структуре. Постоје два начина за прелазак из аморфног стања у кристално стање (сл. 2.10):

- а) директан прелаз аморфно стање - кристално стање (I),
- б) индиректан прелаз аморфно стање - квазикристал - кристално стање (II).



**Слика 2.10.** Зависности промене слободне енергије (F) за две класе АМЛ: (I) директни прелаз аморфног стања у кристално стање, (II) прелаз стакластог у квазикристално а затим у кристално стање [39].

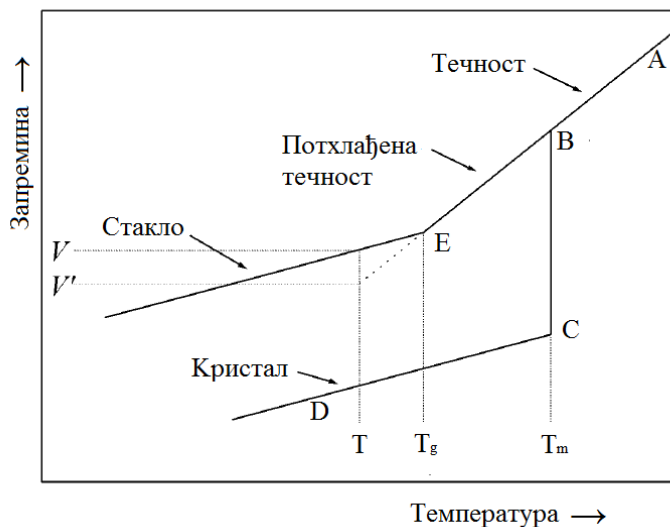
АМЛ су због својих изузетних магнетних, електричних и механичких својстава нашле примену у више грана технике. Свој највећи развој доживеле су осамдесетих година двадесетог века. Интензиван развој АМЛ настављен је и крајем двадесетог и почетком овог века.

Најновија истраживања односе се како на нове системе и методе добијања, тако и на накнадне третмане (термичке, механичке, магнетне, ...) са циљем оптимизације њихових функционалних својстава. Нарочита пажња се посвећује методама одгревања, с обзиром да метастабилна структура АМЛ накнадним термичким третманом значајно мења низ физичких својстава (нпр. вискозност, Young-ов модул, специфичну електричну отпорност, ...).

Посебно треба истаћи значајан напредак у анализи утицаја састава легуре на кинетику формирања аморфне структуре, који је довео до развоја нове технологије брзог хлађења растопа ливењем у бакарне калупе (СМС - Cooper Mold Casting) [5-8].

Снижавањем температуре течности испод температуре топљења ( $T_m$ ) могуће је настајање кристалне или аморфне структуре. Промена запремине са променом температуре приказана је на сл. 2.11.

Након хлађења од почетног стања А, запремина ће се равномерно смањивати  $A \rightarrow B$ . Уколико је брзина хлађења мала и уколико су нуклеуси присутни, доћи ће до кристализације на температури топљења  $T_m$ . Запремина ће се нагло смањити од  $B \rightarrow C$ , након тога са падом температуре чврсто тело се скупља дуж  $C \rightarrow D$ .



Слика 2.11. Зависност запремине ( $V$ ) од температуре ( $T$ ) у течном, потхлађеном, стаклом и кристалном стању [41].

Уколико је брзина хлађења довољно велика, кристализација се не одвија на температури  $T_m$ . Запремина потхлађене течности се смањује дуж  $B \rightarrow E$ . На температури остакљавања  $T_g$  зависност запремине од температуре доживљава значајну промену у нагибу и наставља да иде готово паралелно са дужи  $C \rightarrow D$  која представља скупљање кристалне форме. Дакле, на температури испод  $T_g$  материјал постаје стакло. Локација тачке  $E$  ( $T_g$ ) варира са брзином хлађења, тако да је подесно назвати је пре интервалом фазних трансформација него фиксном тачком. На температури  $T_g$  вискозитет материјала је око  $10^{14}$  Pa·s [40].

На температури нешто нижој од  $T_g$ , запремина  $V$  наставиће полако да опада и достићи ће равнотежни ниво  $V'$  на испрекиданој линији која представља благи наставак дужи скупљања  $B \rightarrow E$  потхлађене течности (сл. 2.11).

Остала својства стакла у близини  $T_g$  мењају се у зависности од времена [41]. Процес када стакло постиже стабилније стање познат је као релаксација. Изнад температуре  $T_g$  није примећена зависност од времена. Као резултат ефеката релаксације, својства стакла зависе у извесном степену од брзине хлађења и температуре одгревања нарочито у интервалу фазних трансформација.

Као што се види на сл. 2.11 промена запремине одвија се континуирано (испрекидано). Како се стакласти прелаз постиже и како систем одступа од равнотеже, нагиб  $V$  се мења и остаје константан испод  $T_g$ , при чему  $V$  прати вредност за добијање



стакла. На истим температурама нагиб који представља однос V-T за добијање стакла, приближно је исти као и за добијање кристала.

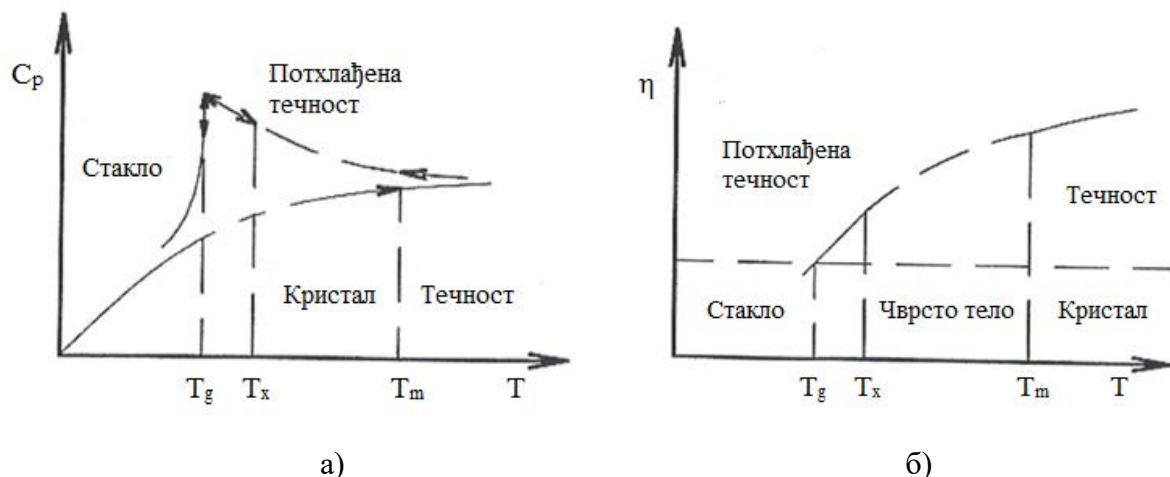
## 2.5. Методе добијања аморфних металних легура (АМЛ)

АМЛ могу се добити следећим методама:

- а) напаравањем аморфних филмова у вакууму (CVD - Chemical Vapour Deposition),
- б) распршивањем метала помоћу високо енергетских атома инертног гаса,
- в) бомбардовањем површине метала високо енергетским јонима,
- г) брзим хлађењем растопа на ротирајућем диску,
- д) брзим хлађењем растопа у бакарном калупу,
- ђ) механичким легирањем.

Методе (а) и (б) су базиране на насумичном слагању атома на хладној подлози, док се у методи (в) атоми "замрзавају" у распореду сличном оном код течности.

Снижавањем температуре растопа испод температуре топљења  $T_m$  могуће је настајање кристалне или аморфне структуре. За добијање аморфне металне легуре састава метал - неметал потребно је остварити одговарајућу брзину хлађења растопа до температуре ниже од температуре формирања стакла  $T_g$  (сл. 2.12а и 2.12б).

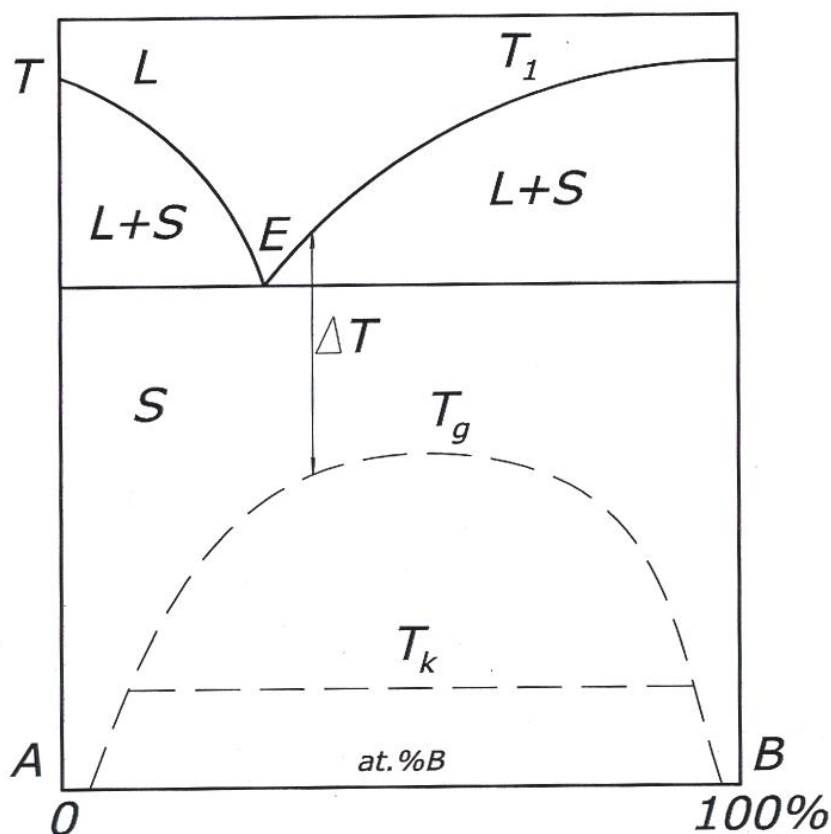


Слика 2.12. а) Зависност промене специфичне топлоте при константном притиску  $C_p$  и б) вискозности  $\eta$  од температуре код аморфних металних легура [42].

Уколико није остварена потребна брзина хлађења на температури  $T_x$  долази до кристализације растопа. На температури формирања стакла  $T_g$  могуће је постићи и обрнути прелазак стакло - потхлађена течност. Ова прелазна температура одређује се при карактеристичној вредности промене специфичне топлоте при константном притиску  $C_p$  (сл. 2.12а) или вискозности  $\eta$  (сл. 2.12б). На овој температури метална стакла могу прећи у потхлађене течности без кристализације [37].

При датој брзини хлађења растопа могуће је формирање аморфне структуре ако је температурни интервал  $\Delta T$  између ликвидус криве ( $T_1$ ) и криве која ограничава стакласто стање  $T_g$  довољно мали сл. 2.13.

Ово је један од разлога да се код састава блиског еутектичком (E) најчешће формирају аморфне легуре на бази прелазних метала (A) и неметала (B). При добијању аморфних филмова (CVD метод) температура кондензовања  $T_k$  је знатно испод  $T_g$ , па је могуће постојање аморфног стања дуж целог опсега у којем лежи хоризонтална линија  $T_k$  [37].



**Слика 2.13.** Фазни дијаграм бинарног система (A - метал, B - неметал), L - течна фаза, S - чврста фаза, E - еутектичка тачка,  $T_g$  - температура остакљавања,  $T_1$  - температура ликвидуса,  $T_k$  - температура кондезовања [42]

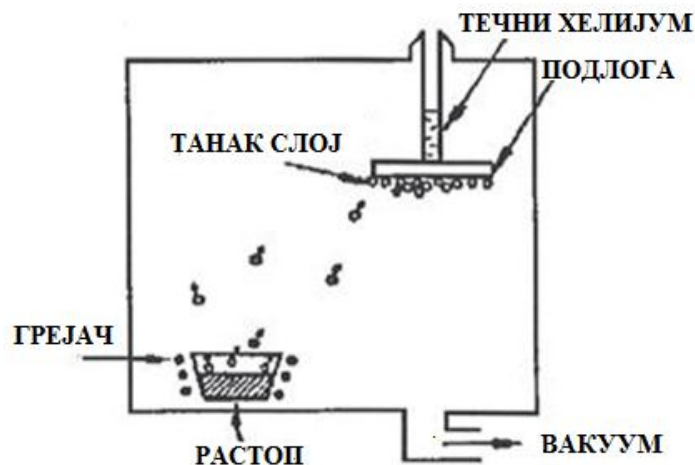
У табели II су дати експериментални подаци за  $T_g$  и  $T_x$  неких бинарних аморфних легура.

**Табела II.** Температуре остакљивања  $T_g$  и кристализације  $T_x$  неких бинарних аморфних легура [42].

Легура	$T_g$ [K]	$T_x$ [K]
$Au_{81}Si_{19}$	290	280
$Pd_{83}Si_{17}$	632	645
$Ni_{80}P_{20}$	620	600
$Pt_{80}P_{20}$	485	483
$Zr_{70}Pd_{30}$	680	690
$Cu_{60}Zr_{40}$	740	760
$Fe_{83}B_{17}$	-	700
$Fe_{83}P_{17}$	-	640

### 2.5.1. Напаравање аморфних филмова у вакууму

Чисте метале (без примеса) у аморфном стању је могуће добити једино коришћењем ове методе. Добијање аморфне структуре напаравањем аморфних филмова добијају се танки слојеви дебљине од 0,1  $\mu m$  - 10  $\mu m$ . Принцип рада уређаја за напаравање танких слојева на хладну подлогу приказан је на сл. 2.14.

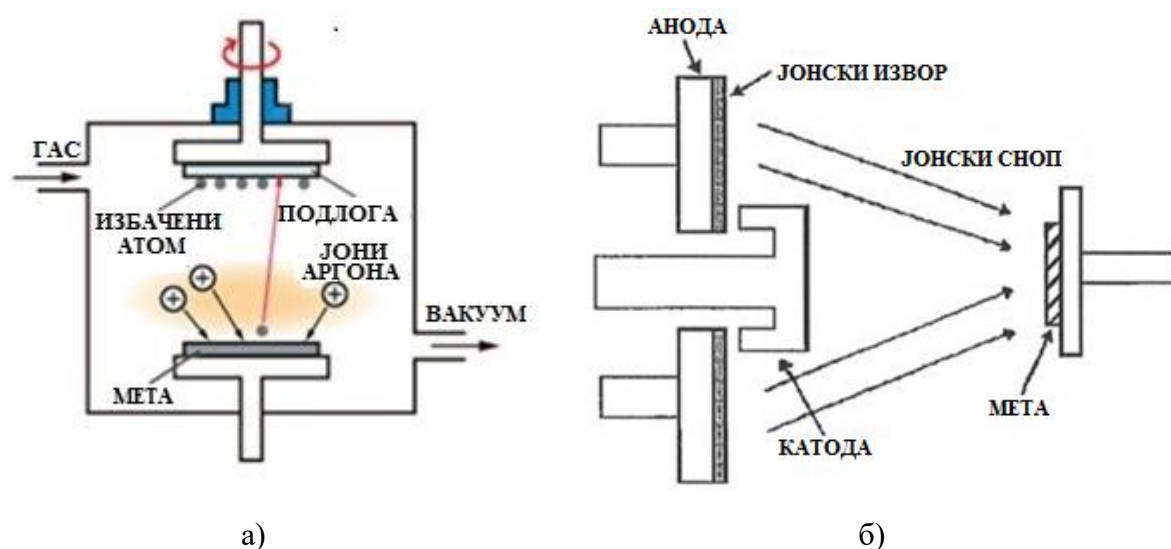


**Слика 2.14.** Принцип рада уређаја за напаравање аморфних филмова у вакууму на хладну подлогу [39].

У комори где је остварен висок вакуум, атоми растопљеног метала се кондензују на хладној подлози (силицијум или стакло) чија је температура 4,2 К (течни хелијум) или 77 К (течни азот).

### 2.5.2. Распршивање метала помоћу високо енергетских атома инертног гаса

Метална стакала која се најчешће добијају поступком катодног распршивања су легуре ретких земаља (Sm, La, Ce, Gd, Tb, ...) и прелазних метала (Fe, Cr, Ni, Co, ...). Код овог поступка атоми се одстрањују са површине изворног материјала ударом брзих јона инертног гаса, а затим се депонују на подлогу (сл. 2.15а). Нешто модификованија варијанта је представљена на сл. 2.14б, где се високоенергетским јонима "бомбардује" кристална легура која након третмана у површинском слоју (око 1 mm) има аморфну структуру.



Слика 2.15. Распршивање метала помоћу високо енергетских атома инертног гаса  
а) уређај за катодно распршивање, б) уређај за јонско бомбардовање [39].

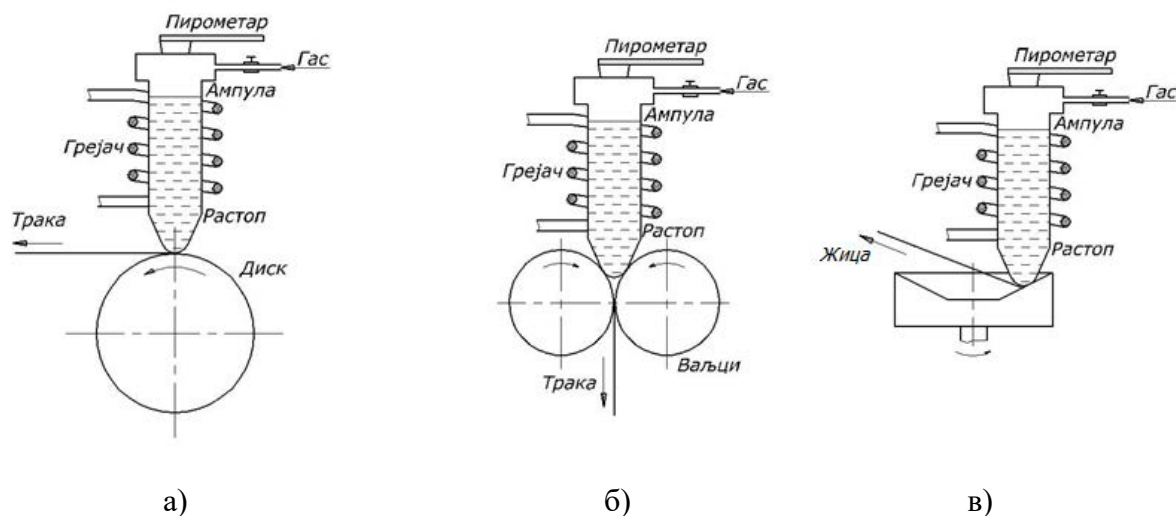
У пракси се најчешће израђују слојеви Co-Zr (магнетно-меки) и Sm-Co (магнетно-тврди). Усавршавањем ових технологија дошло је до формирања вишеккомпонентног система Fe-Cu-Nb-Si-B у облику танких слојева, а са магнетним својствима сличним аморфним тракама истог састава [43].

### 2.5.3. Добијање аморфних металних легура брзим хлађењем растопа на ротирајућем диску

Брзим хлађењем растопа методом *Melt-spinning* могу се добити аморфне металне траке и аморфне металне жице. Топљење материјала и довођење до температуре више

од температуре топљења изводи се VF (високо фреквентним) грејачем. Температура растопа контролише се пирометром, а истопљени метал из ампуле истискује се инертним гасом кроз дизну на ротирајући метални диск који има улогу да брзо одведе топлоту и омогући добијање аморфног материјала. Овај поступак развио је Duwez 1960. године на Калифорнијском Институту за технологију, формирајући прву аморфну траку  $Au_{75}Si_{25}$ .

На сл. 2.16 шематски су приказани уређаји за брзо хлађење растопа, којима је могуће добити аморфне траке (а,б) и аморфне жице (в).



**Слика 2.16.** Шематски приказ уређаја за брзо хлађење истиснутог растопа:

а) на ротирајући диск, б) између два ваљка, в) на ротирајући цилиндар [39].

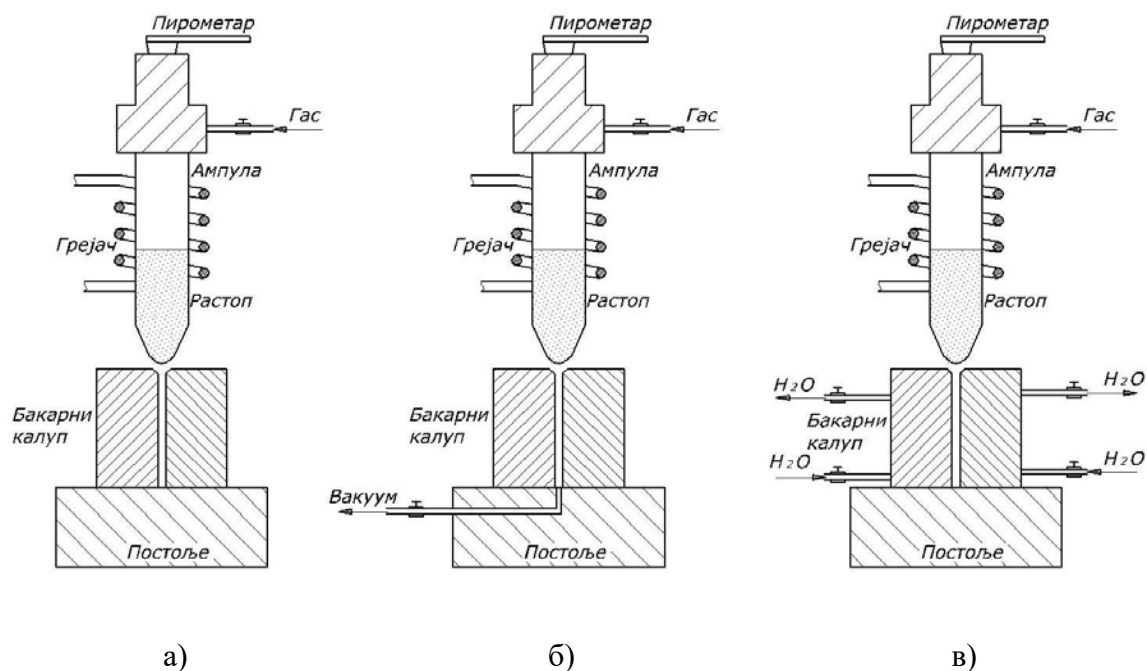
а) Истопљена легура из ампуле се истискује кроз дизну пречника од 0,5 mm до 1 mm под притиском инертног гаса од 0,2 bar до 0,5 bar, пада на спољашњу површину диска, која је најчешће од бакра или челика. Да би се остварила велика брзина хлађења од  $10^5$  K/s -  $10^9$  K/s која је потребна за добијање траке у аморфном стању, потребно је да дужина контакта траке и диска буде 20 cm - 50 cm и брзина ротације диска од 20 m/s - 60 m/s што омогућава најпре очвршћавање растопа и формирање траке, после чега долази до одвајања са површине.

б) Истопљена легура - растоп под притиском пада између два ротирајућа ваљка, који делују један на други малим притисцима, након чега се формира трака. На овај начин је остварено двострано хлађење (бољи је контакт између растопа и површине диска), али је време хлађења краће и управљање процесом теже.

в) Истопљена легура се истискује на унутрашњу површину ротирајућег цилиндра, који услед центрифугалне силе држи растоп на површини диска и омогућава неопходан контакт којим се достиже брзина хлађења од око  $10^8$  K/s, која је неопходна за добијање аморфне структуре жице.

#### 2.5.4. Добијање аморфних металних легура брзим хлађењем растопа у бакарном калупу

На сл. 2.17 приказане су различите методе брзог хлађења растопа у бакарном калуп, којима је могуће добити аморфне одливке у облику ваљка.



**Слика 2.17.** Методе брзог хлађења растора: а) ињекционо ливење у бакарни калуп ("injection casting"), б) ливење усисавањем ("suction casting"), в) ливење у бакарни калуп хлађен водом ("drop casting into the water-cooled Cu mould") [44-46].

а) Истопљена легура из ампуле се под притиском око 800 mbar инертног гаса аргона истискује у бакарни калуп. Након очвршћавања легуре, калуп се отвара и вади изливени узорак који је попримио облик калупа.

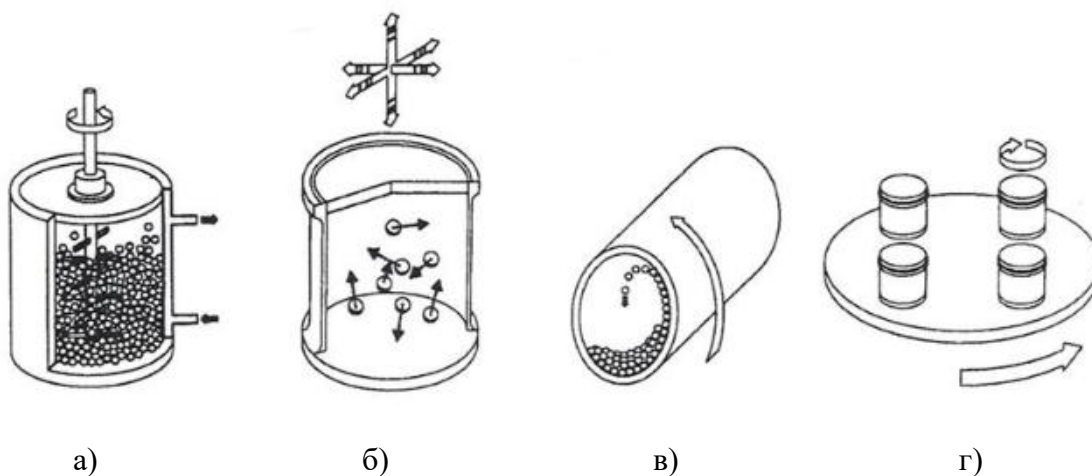
б) Истопљена легура из ампуле се под притиском од око 200 mbar - 500 mbar инертног гаса аргона истискује у бакарни калуп. Бакарни калуп или цела апаратура је под вакуумом од  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar. Након очвршћавања легуре, калуп се отвара и вади

изливени узорак, који је због оствареног вакуума боље попримио облик калупа него код ињекционог ливења.

в) Истопљена легура из ампуле се под притиском од око 200 mbar - 500 mbar инертног гаса аргона истискује у бакарни калуп. Бакарни калуп чине две половине које се хладе водом или се калуп налази потопљен у воду. Након очвршћавања легуре, калуп се отвара и вади изливени узорак. Ливење у бакарни калуп хлађен водом може да се изводи и под вакуумом.

### 2.5.5. Механичко легирање

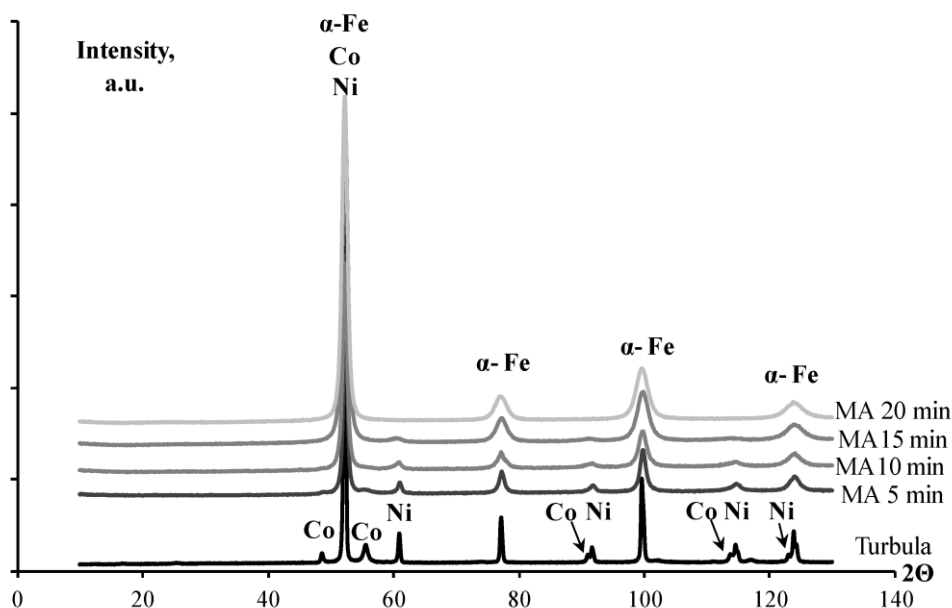
За разлику од метода брзог хлађења, ова метода не захтева растопљену легуру за добијање аморфних метала. Механичко легирање се врши млевењем металног праха у млиновима за механичко - хемијски третман. Овако добијене легуре могу имати аморфну, нанокристалну или микрокристалну структуру. На сл. 2.18 су приказани: а) ротациони млин, б) вибрациони млин, в) хоризонтални куглични млин и г) планетарни млин.



**Слика 2.18.** Шематски приказ млинова за механичко - хемијски третман: а) атрициони млин, б) вибрациони млин, в) хоризонтални куглични млин, г) планетарни млин [47].

Млинови су израђени од легираног челика, а млевење се врши у заштитној атмосфери аргона и на собној температури. Овако добијене легуре могу бити аморфне, нанокристалне или микрокристалне структуре.

На сл. 2.19 приказан је рендгенограм механички легираног праха легуре Fe-Co-Ni са различитим временом млевења [48]. Са повећањем времена млевења расте ширина пика што значи да је добијена структура са већим степеном аморфности.



Слика 2.19. Рендгенограми легуре Fe-Co-Ni добијени механичким легирањем у зависности од времена млевења [48].

## 2.6. Услови за повећање стабилности подхлађеног растопа

Развој емпиријских принципа синтезе аморфних масивних металних легура (*bulk metallic glasses*) и метода за оцену повећане склоности ка аморфизацији, омогућио је добијање легура са значајно смањеном критичном брзином хлађења растопа од неколико стотина K/s и повећаних максималних димензија одливка од око 12 mm - 16 mm у којима је могуће остварити аморфну структуру.

Код аморфних масивних металних легура евидентирано је постојање широког температурног интервала суперпотхлађене течности ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ), који најчешће износи неколико десетина степени [6-7]. За обезбеђивање овог услова неопходно је задовољити три емпиријска принцип сл. (2.20), установљена од стране истраживачке групе проф. Inoue-а [6, 7, 23] са Тохоку Универзитета - Јапан:

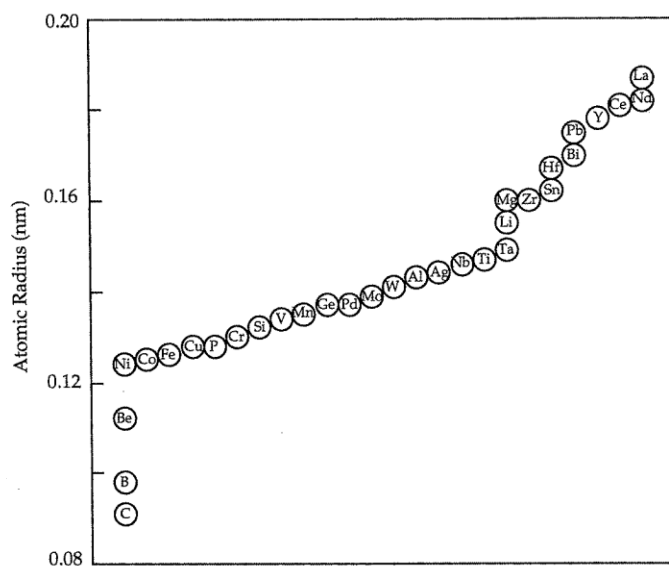
1. више од три градивна елемента у легури,
2. значајна разлика атомских радијуса основних градивних елемената у легури (сл. 2.20),
3. негативна топлота мешања између већине компоненти у легури (табела III).





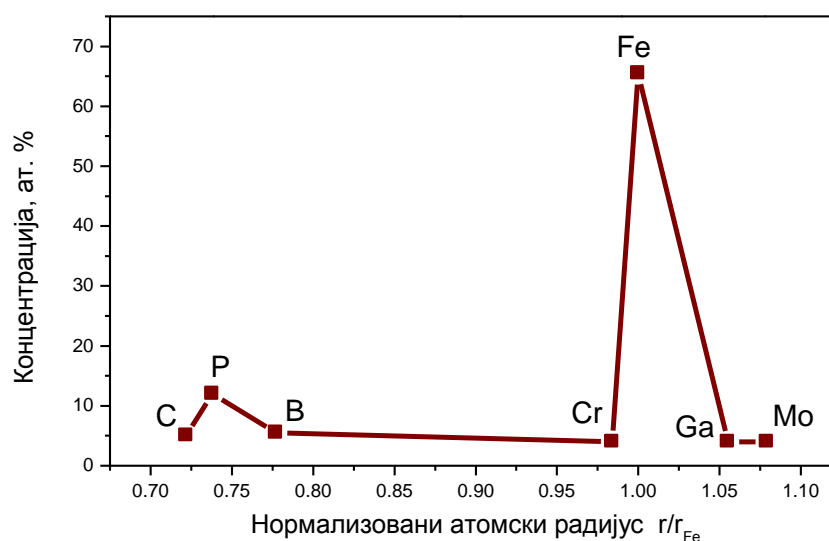
Слика 2.20. Основни емпиријски принципи за добијање метастабилних масивних металних легура са повећаном стабилношћу суперпотхлађене течности [49].

Граница растворљивости чврсте материје повезана је са локалним напрезањем на атомском нивоу, која је резултат разлике величине атома, као и валенце атома. Egami и Waseda испитивали су формирање стакла у 66 система, где су показали корелацију области између формирања стакла и неподударана запремина атома [50]. На сл. 2.21 приказани су атомски радијуси одређени из директно и брзо хлађених аморфних легура.



Слика 2.21. Атомски радијуси градивних елемената АМЛ [51].

Модел истраживања базиран на паковању атома у кристалној решетки предложио је Miracle [52], који је пронашао јасне "отиске" (fingerprints) који представљају зависност атомских радијуса од концентрације елемената код испитиваних система АМЛ. Овај модел пружа усмерење приликом избора односа елемената који се растварају и њихове концентрације. Коришћењем података [52] на сл. 2.22 приказан је однос између нормализованих атомских радијуса и концентрације градивних елемената за АММЛ састава  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$ .



Слика 2.22. Нормализовани атомски радијуси и одговарајуће концентрације градивних елемената легуре  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  [53].

Као и код Miracle-а главни градивни елемент Fe даје нормализовани атомски радијус једнак 1, а остала три градивна елемента налазе се око главног градивног елемента Cr на 0,98, Mo на 1,05 и Ga на 1,07, док се неметали (P и C) и металоид (B) налазе на P на 0,77, C на 0,73 и B на 0,72, тј. са знатно нижим вредностима радијуса у односу на главни градивни елемент, обзиром на улогу неметала да обезбеђују формирање аморфне структуре. Значајна разлика атомских радијуса основних градивних елемената у легури обезбеђује испуњење другог емпиријског принципа установљеног од стране професора Inoue-а.

На основу података за бинарне подсистеме [6] добијене су вредности енталпија мешања  $\Delta H_{\text{xy}}^{\text{mix}}$  [kJ/mol] бинарних подсистема рачунатих на бази Miedema за вишеккомпонентни систем Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B (табела III).

**Табела III.** Вредности енталпија мешања  $\Delta H_{xy}^{mix}$  [kJ/mol] бинарних подсистема рачунатих на бази Miedema макроскопског модела [53] на примеру вишекомпонентног метастабилног система: Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B [55].

	Fe	Cr	Mo	Ga	P	C	B
Fe		-1	-2	-2	-39,5	-50	-26
Cr	-1		0	-1	-49,5	-61	-31
Mo	-2	0		+7	-53,5	-67	-34
Ga	-2	-1	+7		-18,5	-33	+6
P	-39,5	-49,5	-53,5	-18,5		-4,5	+0,5
C	-50	-61	-67	-33	-4,5		-10
B	-26	-31	-34	+6	+0,5	-10	

Из табеле III. се види да у АММЛ систему Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B већина бинарних подсистема има негативне вредности енталпија мешања  $\Delta H_{xy}^{mix}$  чиме се обезбеђује да легура има широку област суперпотхлађене течности  $\Delta T_x$ , која најчешће износи неколико десетина степени Kelvin-a.

## 2.7. Однос између брзине хлађења, способности формирања стакла и дебљине узорка

Од прве синтезе аморфне фазе у систему Au-Si, брзим хлађењем 1960. године [1], до данас произведен је велики број аморфних легура.

У табели IV дат је хронолошки развој вишекомпонентних аморфних система на бази лантаноида (Ln) и прелазних метала (TM): Mg-Ln-TM [56], Ln-Al-TM [14], Ln-Ga-TM [14], који се могао добити у цилиндричном облику пречника до око 10 mm. Затим је остварен изузетан напредак у синтези и технологији добијања легура на бази цирконијума (системи Zr-Al-TM [57], Zr-Ti-TM-Be [12], Zr-(Ti,Nb,Pd)-Al-TM [58], са максималним дебљинама одливака од око 30 mm и паладијума Pd-Cu-Ni-P [13], са максималном дебљином одливка од око 75 mm.

Табела IV. Хронолошки развој система аморфних масивних металних легура, време појаве и њихове максималне димензије.

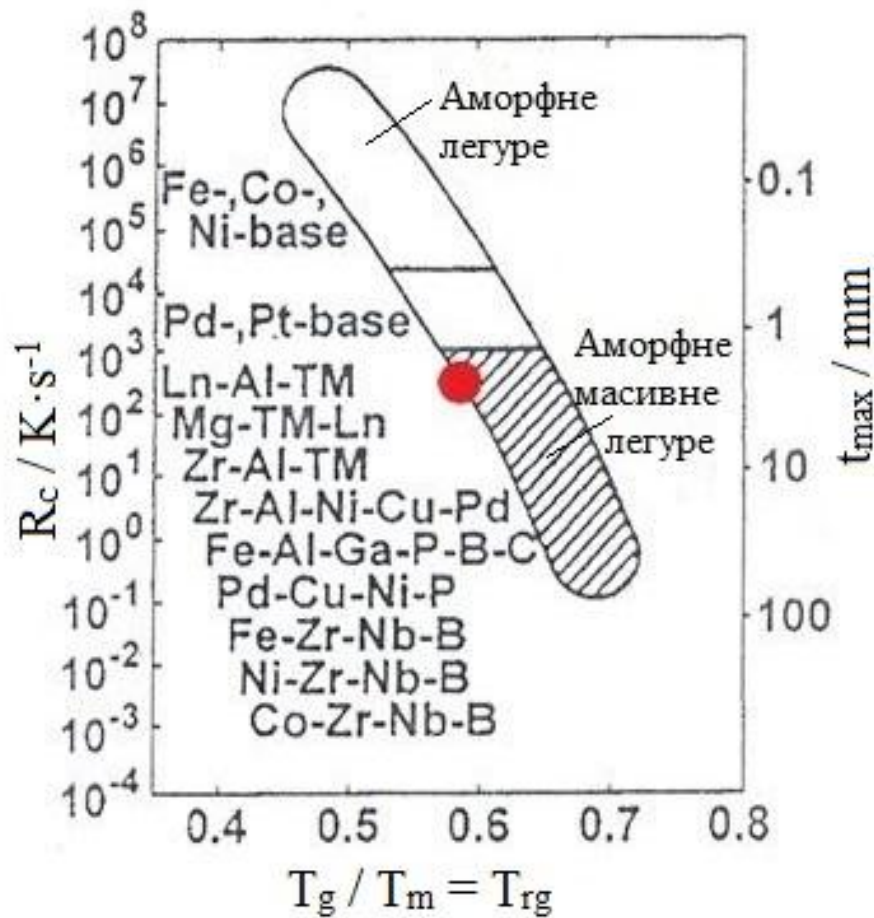
СИСТЕМИ АММЛ	Време појаве	Максималне димензије [mm]	Референца
Pd-M-Si (M= Cu,Ag,Au,Fe,Co,Ni)	1974	5	[62]
Pt-Ni-P	1975	10	[63]
Pd-Ni-P	1982	25	[64]
Mg-Ln-M (Ln-лантаноиди, M=Ni,Cu,Zn)	1988	10	[56]
Ln-Al-TM (TM=VI-VIII прелазни метали)	1989	10	[14]
Ln-Ga-TM	1989	10	[14]
Zr-Al-TM	1990	30	[57]
Zr-Ti-TM-Be	1993	25	[12]
Zr-(Ti,Nb,Pd)-Al-TM	1995	20	[58]
Pd-Cu-B-Si	1996	75	[62]
Pd-Cu-Ni-P	1996	75	[13]
Pd-Ni-Fe-P	1997	-	[65]
Ti-Ni-Cu-Sn	1998	6	[66]
Pd-Ni-Fe-P	1999	2	[67]
Cu-(Zr,Hf)-Ti	2001	5	[68]
Cu-(Zr,Hf)-Ti-(Y,Be)	2001	5	[69]
Cu-(Zr,Hf)-Al	2003	3	[70]
Y-Sc-Al-Co	2003	20	[71]
Cu-Zr	2004	2	[72]
Pt-Cu-Ni-P	2004	80	[73]
Pd-Pt-Cu-P	2007	50	[74]
Ti-Zr-Cu-Pd	2007	5	[74]

Напред наведене легуре имају снижену температуру остакљавања ( $T_g$ ) и широку област суперпотхлађене течности  $\Delta T_x$ , тако да им је потребна мала брзина хлађења да би се формирало стакло.

Основни параметри који утичу на способност формирања аморфне структуре су:

- смањење редуковане температуре остакљивања  $T_{rg} = T_g/T_m$ ,
- постојање широког температурног интервала суперпотхлађене течности  $\Delta T_x$  између температуре кристализације  $T_x$  и температуре остакљавања  $T_g$ .

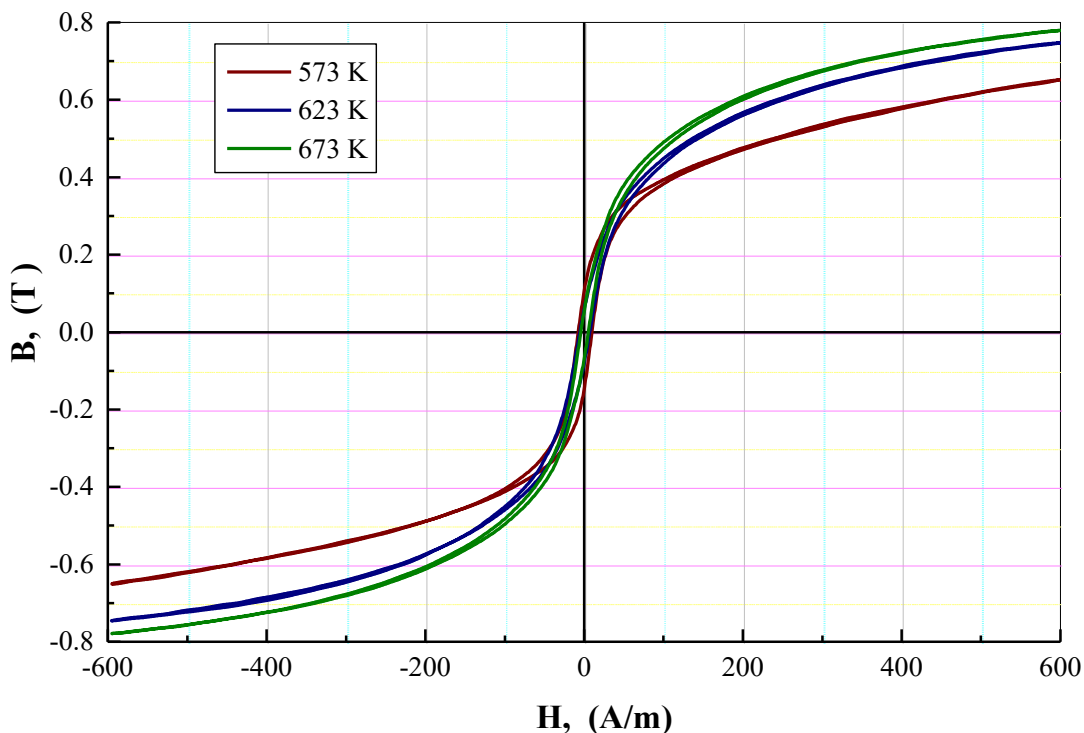
На сл. 2.23 приказан је однос између критичне брзине хлађења ( $R_c$ ), максималне дебљине узорка ( $t_{max}$ ) и редуковане температуре формирања аморфне структуре ( $T_{rg} = T_g/T_m$ ) код аморфних масивних металних легура на бази Fe, Co и Ni, које су развијене крајем прошлог и почетком овог века, заједно са АММЛ на бази Zr, Pd и Pt.



**Слика 2.23.** Однос између критичне брзине хлађења ( $R_c$ ), максималне дебљине узорка ( $t_{max}$ ) и редуковане температуре остакљивања  $T_{rg} = T_g / T_m$  [7]. Однос између  $R_c$ ,  $t_{max} = 3 \text{ mm}$  и  $T_{rg} = 0,56$  за легуру  $Fe-(Cr,Mo,Ga)-(P,C,B)$  означен је црвеном тачком.

Аморфне легуре на бази  $Fe$ ,  $Co$  и  $Ni$  имају велику критичну брзину хлађења при формирању аморфне фазе (око  $10^5$  до  $10^8 \text{ K/s}$ ), па им је самим тим ограничена максимална дебљина до испод  $100 \mu\text{m}$ .

АММЛ на бази  $Fe$ ,  $Co$  и  $Ni$  развијене крајем прошлог века  $Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge)$  [59],  $Fe-(Nb,Mo)-(Al,Ga)-(P,B,Si)$  [14],  $Fe-(Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb)-B$  [60], имају критичну брзину хлађења неколико стотина степени  $\text{K/s}$ , са максималним дебљинама одливака од око  $5 \text{ mm} - 6 \text{ mm}$ . Ове легуре најчешће припадају класи магнетно-меких материјала. Одликују се малим коерцитивним пољем ( $H_c < 100 \text{ A/m}$ ), великом максималном релативном магнетном пермабилношћу ( $\mu_{tm} > 10^4$ ) и малом површином хистерезисне петље, тј. малим магнетним губицима (сл. 2.24).

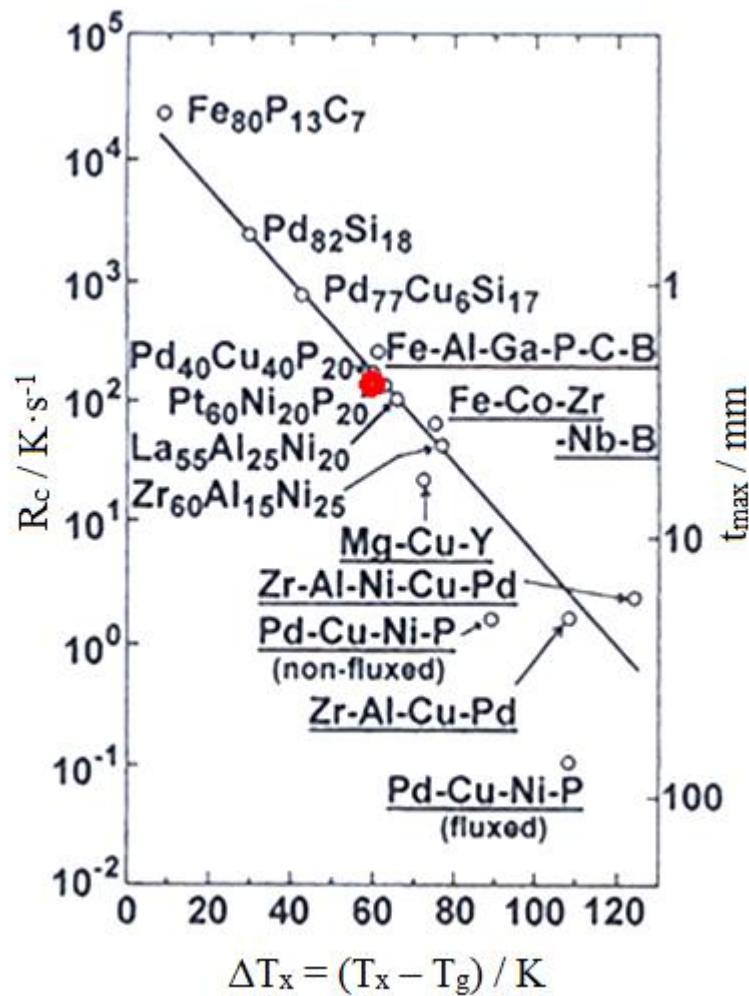


Слика 2.24. Криве хистерезиса магнетно меке аморфне легуре  $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_2\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4$  након једночасовног одгревања у пећи на 573, 623 и 673 К [61].

На сл. 2.25 приказан је однос између критичне брзине хлађења ( $R_c$ ), максималне дебљине узорка ( $t_{\max}$ ) и ширине области суперпотхлађене течности  $\Delta T_x$  за различите класе АММЛ.

Најнижа критична брзина хлађења  $R_c$  износи 0,1 К/с за легуру система Pd-Cu-Ni-P, а  $t_{\max}$  достиже вредности од око 75 mm [13]. Највећа вредност  $\Delta T_x$  износи 127 К за легуру на бази Zr-Al-Ni-Cu-Pd, а  $t_{\max}$  достиже вредности од око 30 mm. Постоји јасна тенденција повећања способности формирања стакла са повећањем  $T_{rg}$ .

За легуру система Fe-(Cr,Mo,Ga)-(P,C,B) однос између  $R_c$ ,  $t_{\max}$ ,  $T_g/T_m$  и  $\Delta T_x$  на сл. 2.23 и сл. 2.25 означен је црвеном тачком. Њу одликује мала брзина хлађења  $10^2$ - $10^3$  К/с, велика способност формирања стакла, смањена температура остакљавања ( $T_{rg} = T_g/T_m$ )  $\approx 0,56$  [16], и област суперпотхлађене течности од око ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ )  $\approx 57$  К [16], док је максимална дебљина ограничена на око 3 mm [29].



**Слика 2.25.** Однос између критичне брзине хлађења ( $R_c$ ), максималне дебљине узорка ( $t_{max}$ ) и ширине области суперпотхлађене течности  $\Delta T_x$  за различите класе АММЛ [7]. Однос између  $R_c$ ,  $t_{max}$  и  $\Delta T_x$  за легуру  $Fe-(Cr,Mo,Ga)-(P,C,B)$  означен је црвеном тачком.

Од прве синтезе АММЛ на бази  $Fe$ , коју су у систему  $Fe-Al-Ga-P-C-B$  1995. године извршили Inoue и сарадници до данас је синтетизован велики број легура на бази  $Fe$  максималне дебљине до 16 mm [75, 76].

У табели V дат је преглед система АММЛ на бази  $Fe$  пречника  $> 1$  mm, који су пронађени до данас, у којима је могуће формирати аморфну структуру.

Из табеле V јасно се може видети да се различити састав легура и критични пречници могу сврстати у две групе на основу додатих елемената. Прва група легура садржи  $Fe$  са додатком  $Al$  и  $Ga$  као главних легирајућих елемената и један или више неметала/металоида који имају пресудну улогу приликом формирања аморфне структуре. Другу

групу чине легуре Fe и металоида које садрже прелазне метале (TM) и/или лантаноиде (Ln) тј. Fe-TM/Ln-металоид чијим легирањем се повећава могућност за формирање стакла и добијање АММЛ пречника до 16 mm [86].

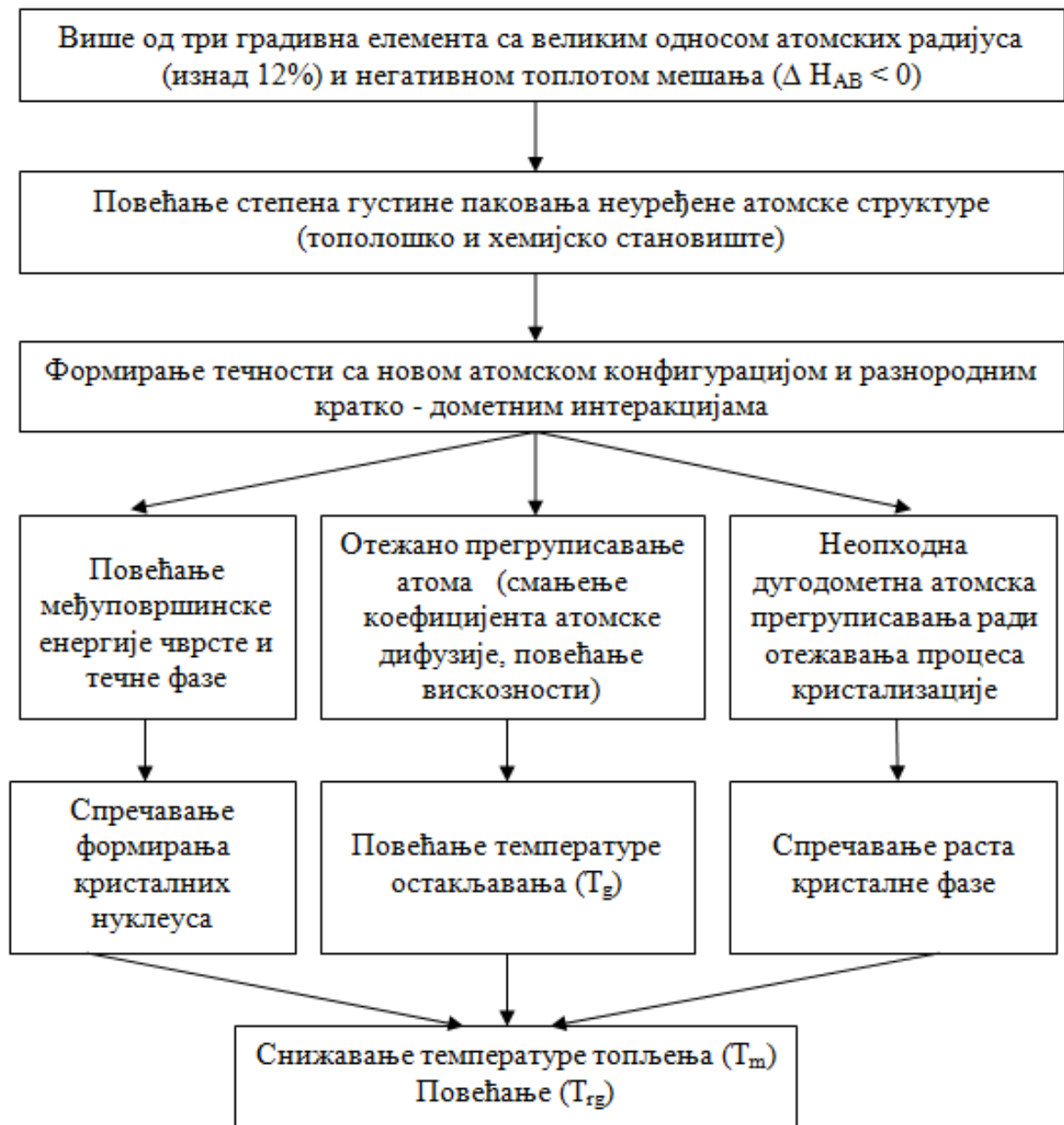
**Табела V.** Хронолошки развој феромагнетних система аморфних металних масивних легура на бази Fe, време појаве и њихове максималне димензије.

ГРУПА	ФЕРОМАГНЕТНИ СИСТЕМИ АММЛ	Време појаве	Максималне димензије [mm]	Референца
1	Fe-(Al,Ga)-(P,C,B)	1995	1	[77]
1	Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge)	1995	3	[78]
1	Fe-(Nb,Mo)-(Al,Ga)-(P,B,Si)	1995	3	[14]
1	Fe-(Cr,Mo)-(Al,Ga)-(P,C,B)	1996	-	[79]
1	Fe-(Co,Cr,Mo)-(Ga-Sb)-(P,C,B)	1999	4	[5]
1	Fe-Ga-(P,C,B,Si)	2000	1	[80]
2	Fe-(Zr,Hf,Nb)-B	1996	5	[60]
2	Fe-(Zr,Hf,Nb,Ta)-B	1997	6	[81]
2	Fe-(Nb,Cr,Mo)-(C,B)	1999	4	[82]
2	Fe-Ga-(Cr,Mo)-(P,C,B)	1999	4	[5]
2	Fe-(Cr,Mo)-(C,B)	2001	-	[82]
2	Fe-(B,Si)-Nb	2002	1	[83]
2	Fe-Mn-Cr-Mo-C-B	2003	4	[84]
2	Fe-Cr-(Ln,Y)-Mo-C-B	2004	12	[85]
2	Fe-(Co,Cr,Mo)-(C,B)-Y	2005	16	[86]
2	Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Tm	2006	10	[87]
2	Fe-Cr-Mo-P-C-B	2007	3	[88]
2	Fe-Cr-Mo-Mn-C-B-Y	2007	5	[89]
2	Fe-(Si,B,P)	2008	2-5	[90]
2	Fe-Mo-P-C-B	2009	3-6	[91]
2	Fe-Cr-Co-Mo-C-B-Y	2013	4	[92]

На бази претходно описаних резултата и разматрања, механизам за стабилизацију металних подхлађених растопа и формирање аморфних масивних металних легура стакала је приказан на сл. 2.26.

Легуре које задовољавају три емпиријска правила, која се односе на њихове компоненте могу имати специфичну атомску конфигурацију која се знатно разликује од атомске конфигурације обичних аморфних легура. Аморфна структура може имати велику међуповршинску енергију чврсто - течности и мали коефицијент атомске дифузије. На овај начин добија се висока стабилност потхлађене течности, што омогућава формирање аморфних масивних металних легура.

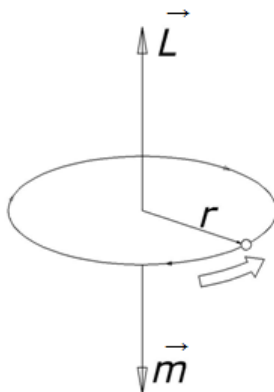




Слика 2.26. Шема механизма повећања стабилности подхлађених течности код АММЛ [93].

## 2.8. Магнетна својства

Сви материјали у извесном степену поседују магнетне својства. Одређена магнетна својства материјала су последица електронске структуре материјала, тј. кретања електрона по затвореним орбитама око језгра атома сл.2.27.



Слика 2.27. Кретање електрона око језгра атома.

Свака електронска орбита је аналогна кружној струјној контури, која се описује одговарајућим магнетним моментом ( $\vec{m}$ ), који је повезан са орбиталним моментом импулса електрона ( $\vec{L}$ ) релацијом:

$$\vec{m} = -\left(\frac{e}{2m_e}\right) \cdot \vec{L} \quad , \quad (2.1)$$

где је:  $m_e$  - маса електрона,  $e$  - његово наелектрисање.

У анализи магнетног поља, стање у материјалу се описује вектором магнетизације  $\vec{M}$ , који је дефинисан релацијом:

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{m}}{dV} \quad , \quad (2.2)$$

где је:  $\vec{m}$  - магнетни момент [ $A/m^2$ ],  $dV$  - јединична запремина.

Магнетно поље које потиче од магнетних момената атома у материјалу описује се вектором магнетизације  $\vec{M}$ , који је везан са вектором магнетног поља  $\vec{H}$  и вектором магнетне индукције  $\vec{B}$  изразом:

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad , \quad (2.3)$$

где је:  $\mu_0$ - магнетна пермеабилност вакуума  $4\pi \cdot 10^{-7}$  (H/m)

На основу израза 2.3 магнетна индукција је:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) , \quad (2.4)$$

У вакууму је  $\vec{M} = 0$  , па постоји проста веза:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} , \quad (2.5)$$

Вектор магнетне индукције се може изразити и преко магнетне суцептибилности:

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \cdot \mu_r \vec{H} = \mu \vec{H} , \quad (2.6)$$

где је:  $\chi$  - магнетна суцептибилност,  $\mu_r$  - релативна магнетна пермеабилност,  $\mu$  - апсолутна магнетна пермеабилност.

Апсолутна магнетна пермеабилност  $\mu$  има исту физичку природу као  $\mu_0$ .

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) = \mu_0 \cdot \mu_r , \quad (2.7)$$

$\mu_r$  - је неименован број и за све магнетне материјале, сем за дијамагнетике је већа од 1:

$$\mu_r = 1 + \chi = \mu / \mu_0 , \quad (2.8)$$

У зависности од релативне вредности магнетне пермеабилности (пропустљивости) материјале делимо на:

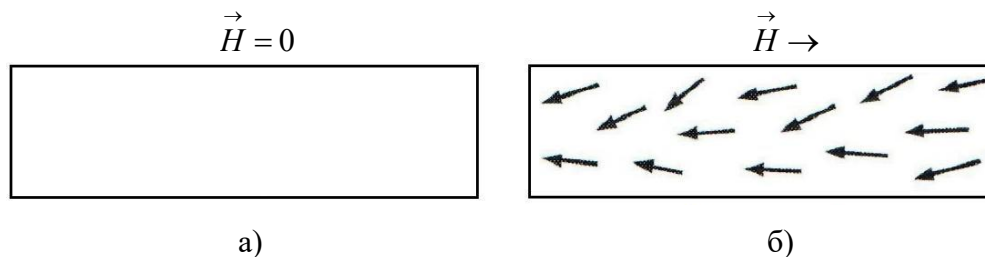
- дијамагнетне материјале ( $\mu_r < 1$ ),
- парамагнетне материјале ( $\mu_r > 1$ ),
- феромагнетне материјале ( $\mu_r \gg 1$ ),
- антиферомагнетике и
- феримагнетике.

Дијамагнетици и парамагнетици припадају материјалима са slabим магнетним уређењем. Феромагнетици, антиферомагнетици и феримагнетици припадају материјалима са jakim магнетним уређењем.

### 2.8.1. Дијамагнетици

Дијамагнетици у одсуству спољашњег магнетног поља немају магнетне диполне моменте (сл.2.28а). У присуству спољашњег магнетног поља  $\vec{H}$  , у атомима долази до

индукције магнетног момента, који према Lenz-овом правилу имају супротан смер од спољашњег магнетног поља и делимично га компензују, (сл. 2.28б).

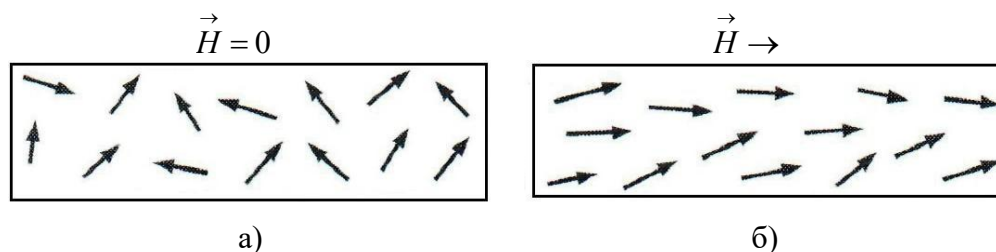


**Слика 2.28.** Распоред диполних магнетних момената дијамагнетика: а) у одсуству спољашњег магнетног поља ( $\vec{H} = 0$ ), б) у присуству спољашњег магнетног поља ( $\vec{H} \neq 0$ ) [94].

### 2.8.2. Парамагнетици

Парамагнетици имају атоме са ненултим равнотежним магнетним моментом, који међу собом слабо интерагују. У одсуству спољашњег магнетног поља, магнетни моменти атома су хаотично оријентисани, услед термичких утицаја, због чега је вектор магнетизације једнак нули (сл. 2.29а).

Уношењем парамагнетика у спољашње магнетно поље, магнетни моменти атома се делимично усмеравају у правцу и смеру спољашњег поља (сл. 2.29б). Због тога парамагнетици теже уласку у област јачег магнетног поља (насупротив дијамагнетцима). Овом ефекту се супроставља топлотно, хаотично преоријентисавање магнетних дипола, које је утолико израженије уколико је температура материјала виша. Зато магнетна пермеабилност парамагнетика опада са повећањем температуре ( $T \uparrow, \chi \downarrow$ ).



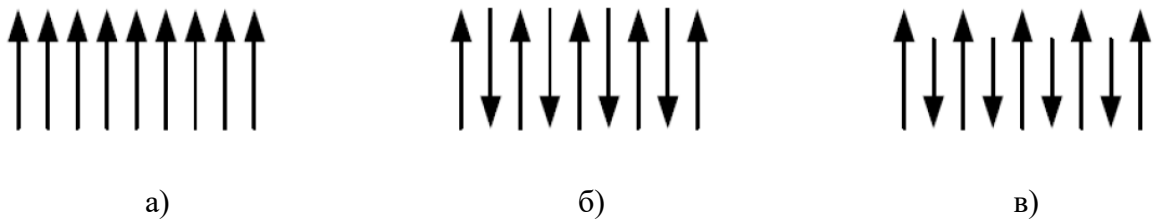
**Слика 2.29.** Распоред диполних магнетних момената парамагнетика: а) у одсуству спољашњег магнетног поља ( $\vec{H} = 0$ ), б) у присуству спољашњег магнетног поља ( $\vec{H} \neq 0$ ) [94].

### 2.8.3. Феромагнетици

Феромагнетни материјали имају јако изражена магнетна својства, што значи да је магнетна пермеабилност велика и позитивна. Основна карактеристика феромагнетика је да у одсуству спољашњег магнетног поља постоји спонтано магнетно уређење, услед постојања некомпензованих магнетних момената атома.

Код антиферомагнетних материјала (сл. 2.30б) суседни магнетни диполи атома су супротно орјентисани и у суми се међусобно поништавају, па ови материјали немају спонтану магнетизацију ( $\vec{M}_s = 0$ ).

Феромагнетни (сл. 2.30а) и феримагнетни (сл. 2.30в) материјали имају неишчезавајућу спонтану магнетизацију ( $\vec{M}_s \neq 0$ ), чак и у одсуству спољашњег магнетног поља, због чега су од великог практичног значаја.



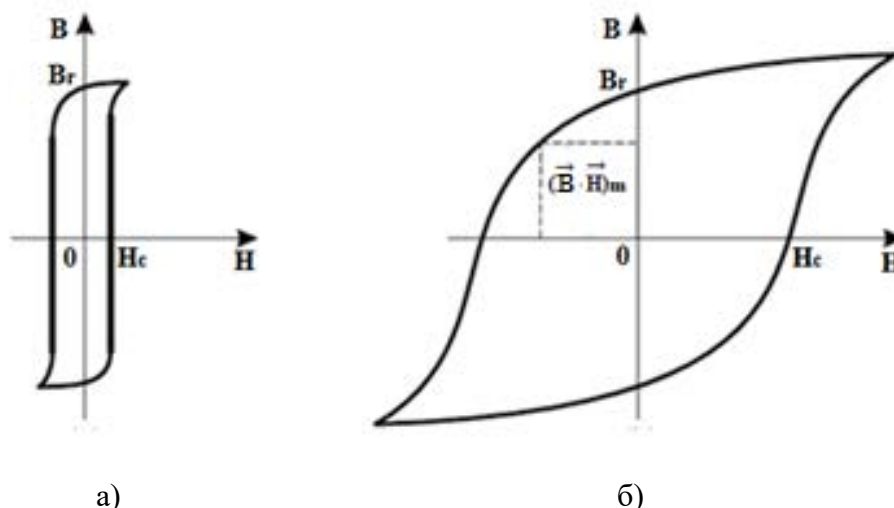
Слика 2.30. Приказ величина и смера интерагујућих магнетних момената:

а) феромагнетика, б) антиферомагнетика и в) феримагнетика [94].

Под дејством спољашњег магнетног поља  $\vec{H}$  феромагнетици и феримагнетици показују нелинеарно и неповратно намагнетисавање и размагнетисавање, где је зависност магнетне индукције од примењеног магнетног поља описана хистерезисном петљом зависности  $\vec{M}(\vec{H})$ .

Ови материјали загревањем на температурама вишим од Curie-еве температуре ( $T_c$ ) губе јако магнетно уређење и прелазе у парамагнетно стање са slabим магнетним уређењем, у коме нема спонтане магнетизације.

Према облику хистерезисне петље  $\vec{B}(\vec{H})$ , магнетни материјали се деле на магнетно меке (хистерезисна петља је мање површине) и магнетно тврде (хистерезисна петља је веће површине).



Слика 2.31. Облик хистерезисне петље за: а) магнетно меке материјале  
б) магнетно тврде материјале [94].

Магнетно меки материјали имају узану хистерезисну петљу (коерцитивно поље  $H_c < 100 \text{ A/m}$ ), мале губитке услед мале површине хистерезиса, велику магнетну пермеабилност, лако се и јако магнетишу, али се лако и размагнетишу, о чему говори ширина хистерезисне петље. Код магнетно меких материјала уколико је максимална релативна магнетна пропустљивост ( $\mu_m$ ), већа уколико је хистерезисна петља усправнија, а њена површина мања. Користе се за израду језгара за електромагнете трансформаторе, генераторе, магнетне меморије...

Да би се смањили и губици услед вихорних струја индукованих у језгрима електричних уређаја, захтевају се што веће вредности специфичне електричне отпорности ( $\rho$ ) магнетно меких материјала. Овај услов ефикасно испуњавају аморфне легуре и у тој чињеници се огледа њихова предност у односу на кристалне магнетне легуре.

Магнетно тврди материјали имају широку хистерезисну петљу, велико коерцитивно поље ( $H_c > 100 \text{ A/m}$ ), тешко се магнетишу, али када се једном намагнетишу остају трајно намагнетисани и тако постају стални магнети.

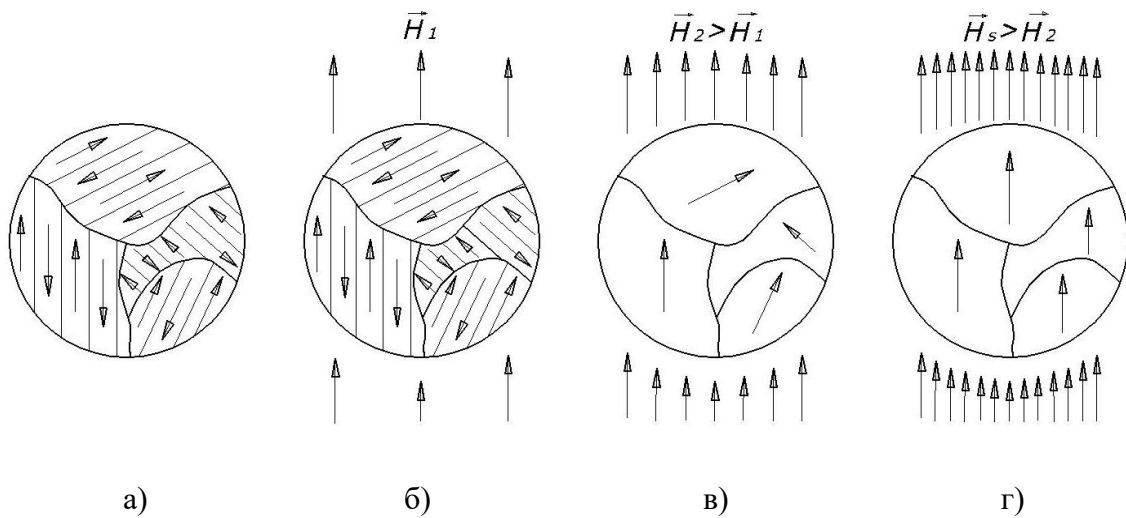
Магнетно тврди материјали се користе за израду сталних магнета, јер је површина хистерезисне петље сразмерна магнетној енергији материјала. Најзначајнији параметар који их карактерише је енергетски производ  $\vec{B} \cdot \vec{H}$ , који одговара тачки у другом квадранту зависности магнетне индукције од магнетног поља  $\vec{B}(\vec{H})$  са максималним производом  $(\vec{B} \cdot \vec{H})_m$ .

Осим овог производа, изразито важна је и величина коерцитивно поље ( $\vec{H}_c$ ), одређено пресечном тачком хистерезисне петље са апсцисом, као и величина реманентне магнетне индукције ( $\vec{B}_r$ ), одређена пресечном тачком хистерезисне петље са ординатом.

## 2.9. Физичке основе и својства јаког магнетног уређења

Феромагнетни материјали имају поликристалну структуру састављену од густо распоређених монокристалних зрна произвољне оријентације.

Свако кристално зрно састоји се од неколико домена оријентисаних у правцу осе лаког магнећења и без присуства спољашњег магнетног поља  $\vec{H}_0$ . Средња магнетизација је једнака нули  $\vec{M} = 0$  (сл. 2.32а).



**Слика 2.32.** Оријентација доменске структуре у примењеном магнетном пољу:

а) у одсуству магнетног поља, б) у присуству слабог магнетног поља  $\vec{H}_1$  [94].

Када се феромагнетни материјал изложи дејству спољашњег магнетног поља, чији се интензитет постепено повећава, долази до промене величине и оријентације магнетних домена. Довођењем слабог спољашњег магнетног поља  $\vec{H}_1$ , домени се постепено оријентишу у смеру спољашњег магнетног поља почињу да расту на рачун других домена померањем доменских зидова (сл. 2.32б).

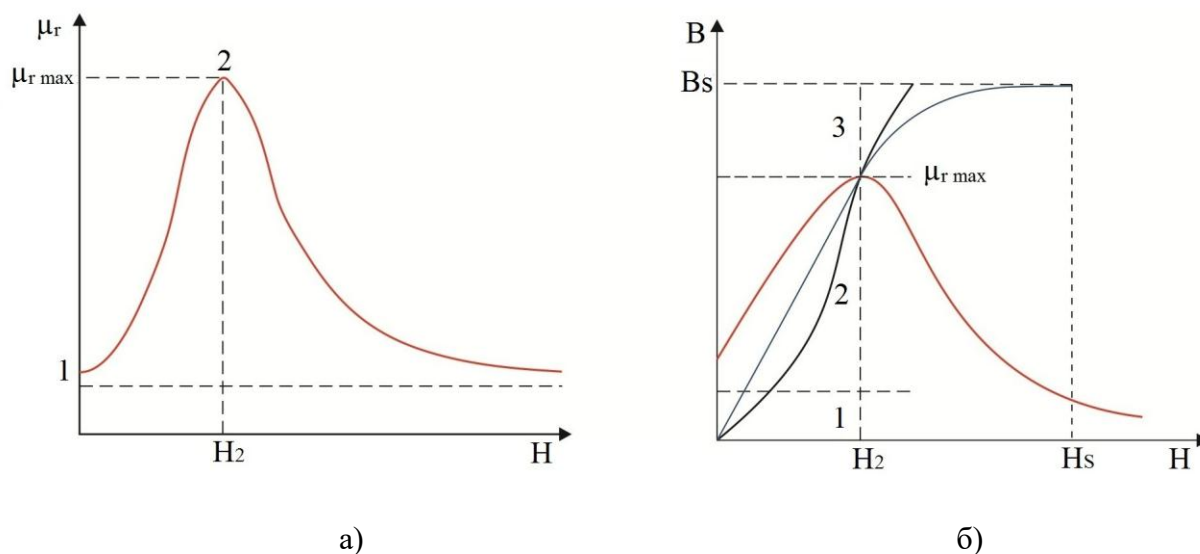
При смањењу спољашњег магнетног поља, домени се враћају у првобитну форму и оријентацију, јер овај корак намагнетисања није повезан са померањем доменских зидова, па је процес магнећења у slabим пољима реверзибилан.

Са даљим повећањем поља  $\vec{H}_2$  доменски зидови се све више померају, наилазећи при томе на дефекте у кристалном зрну, који се супростављају даљем померању доменских зидова.

Да би се савладао утицај дефеката, доменски зид мора добити довољно велику енергију од спољашњег магнетног поља. Укидањем спољашњег магнетног поља дефекти у зрну могу ометати повратак доменских зидова у првобитан положај, па је даљи процес намагнећења са пољем већим од  $H_2$  иреверзибилан сл. 2.32в.

При даљем повећању спољашњег магнетног поља услед поклапања смера оријентације домена са примењеним магнетним пољем  $\vec{H}_s$  долази до магнетизације засићења  $\vec{M}_s$  (сл. 2.32г).

Дијаграм зависности магнетне пермеабилности од примењеног магнетног поља код феромагнетика приказан је на сл. 2.33а.



Слика 2.33. Дијаграм зависности: а) релативне промене магнетне пермеабилности  $\mu_r$  од примењеног магнетног поља  $\vec{H}$ , б) промене релативне магнетне пермеабилности и првобитна крива магнећења [95].

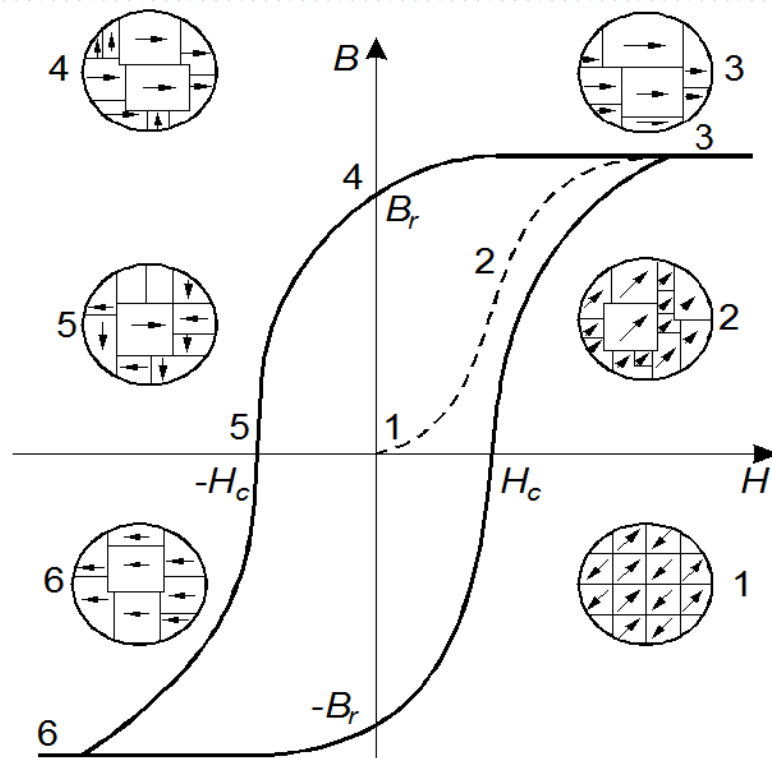
При малим вредностима јачине примењеног магнетног поља  $\vec{H}$ , пермеабилност  $\mu$  је скоро независна од јачине примењеног поља, што је последица чињенице да је при



тим вредностима јачине магнетног поља, зависност између магнетизације и јачине магнетног поља линеарна [82]. Максимална магнетна пермеабилност је при јачини поља  $\vec{H}_2$ .

Након проласка кроз максимум магнетна пермеабилност опада, да би на крају имала минималну вредност када је феромагнетик намагнетен до засићења.

Крива магнетнења описује процес магнетнења феромагнетног материјала у једносмерном магнетном пољу, али пошто већина уређаја користи наизменичну струју која ствара променљиво магнетно поље то ће се и понашање материјала посматрати у наизменичном магнетном пољу, преко хистерезисне петље приказане на сл. 2.34.



**Слика 2.34.** Хистерезисна петља  $\vec{B}(\vec{H})$  и крива првобитног магнетнења (1-2-3), са шематским изгледом оријентације и величине домена у карактеристичним тачкама (1- 6) [96].

Нагиб криве у тачки 1 приказан на сл.2.34 одговара почетној релативној магнетној пермеабилности  $\mu_r$ , а нагиб у тачки 2 максималној релативној магнетној пермеабилности при вредности поља  $\vec{H}_2$ .

После укидања магнетног поља  $\vec{H}$  зидови домена се не враћају у првобитну позицију, тако да многи домени остају оријентисани блиско претходно присутном пољу, при чему крива магнећења испољава хистерезисно понашање, а материјал остаје намагнетисан и при потпуном уклањању спољашњег поља  $\vec{H}$ .

Заостала магнетна индукција при потпуном уклањању спољашњег магнетног поља назива се реманентна магнетна индукција  $\vec{B}_r$ , при чему се материјал понаша као стални магнет (тачка 4).

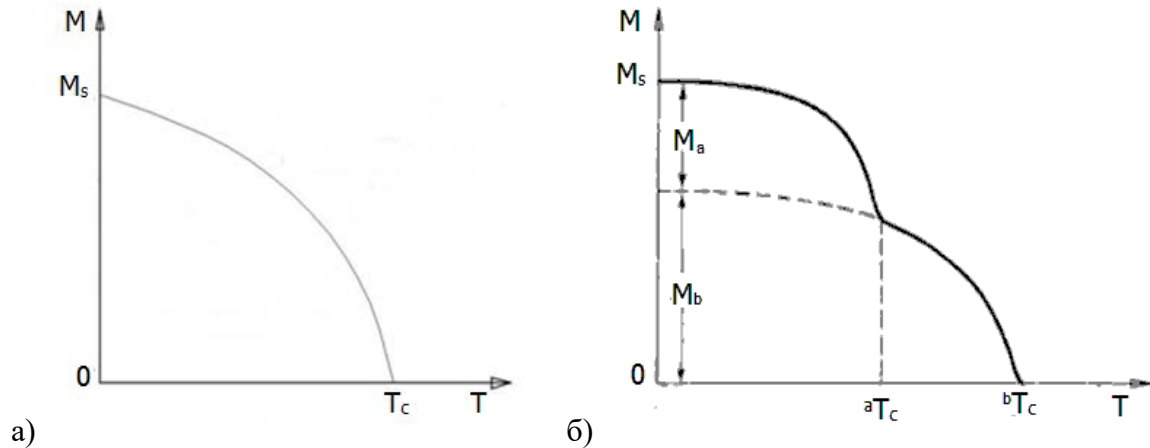
При поновној примени поља  $\vec{H}$ , али супротно оријентисаног од првобитног, зидови домена ће расти и оријентисати се у супротном смеру. Магнетно поље, при коме се зидови домена поново хаотично оријентишу и међусобно поништавају дефинишемо као коерцитивно поље или коерцитивна сила  $H_c$  (тачка 5).

Даљим повећањем спољашњег магнетног поља намагнетисање постаје негативно, а код довољно јаког поља у супротном смеру материјал улази у засићење. Да би се процес магнећења завршио, јачину спољашњег магнетног поља морамо смањити на нулу ( $\vec{H}=0$ ) и тада имамо негативну реманентну - заосталу магнетну индукцију  $-\vec{B}_r$ .

При непрекидној промени смера спољашњег магнетног поља  $\vec{H}$ , тачке  $\vec{B} = f(\vec{H})$  описују хистерезисну петљу. Карактеристика ове петље је да показује заостајање процеса демагнетисања од смањења спољашњег магнетног поља. То заостајање говори нам да се енергија коју је стекао материјал при намагнетисању не губи у потпуности при демагнетисању. Величина енергије у току једног циклуса је пропорционална површини описане хистерезисне петље.

## 2.10. Термичка стабилност аморфних масивних металних легура (АММЛ)

Као што се види на сл. 2.35 магнетизација  $M$  опада са порастом температуре и нестаје на Curie-евој температури  $T_c$ . Када температура феромагнетика достигне или превазиђе Curie-еву температуру, материјал губи своју преосталу магнетизацију и постаје парамагнетик. Испод Curie-еве температуре, магнетни моменти су усмерени и материјал је феромагнетик.



Слика 2.35. Зависност магнетизације  $M$  од температуре  $T$  за а) једнофазни феромагнетни систем, б) двофазни феромагнетни систем [129]

На ниским температурама магнетизацију  $M$  можемо написати као [97].

$$M(T) = M(0) \cdot (1 - C \cdot T^{3/2} - K \cdot T^{5/3} - \dots), \quad (2.10)$$

где је  $M(0)$  магнетизација на 0 K, а  $C$  и  $K$  су константе.

У многим случајевима једначина (2.10) одговара експерименталним подацима за врло ниске температуре и температуре од  $(0,6-0,8) \cdot T_c$  [98].

На вишим температурама магнетизација се може описати следећом релацијом [99-100]:

$$M(T) = M(0) \cdot (1 - T / T_c)^\beta \quad (2.11)$$

где је  $\beta$  Heisenberg-ова константа  $\beta = 0,36$ .

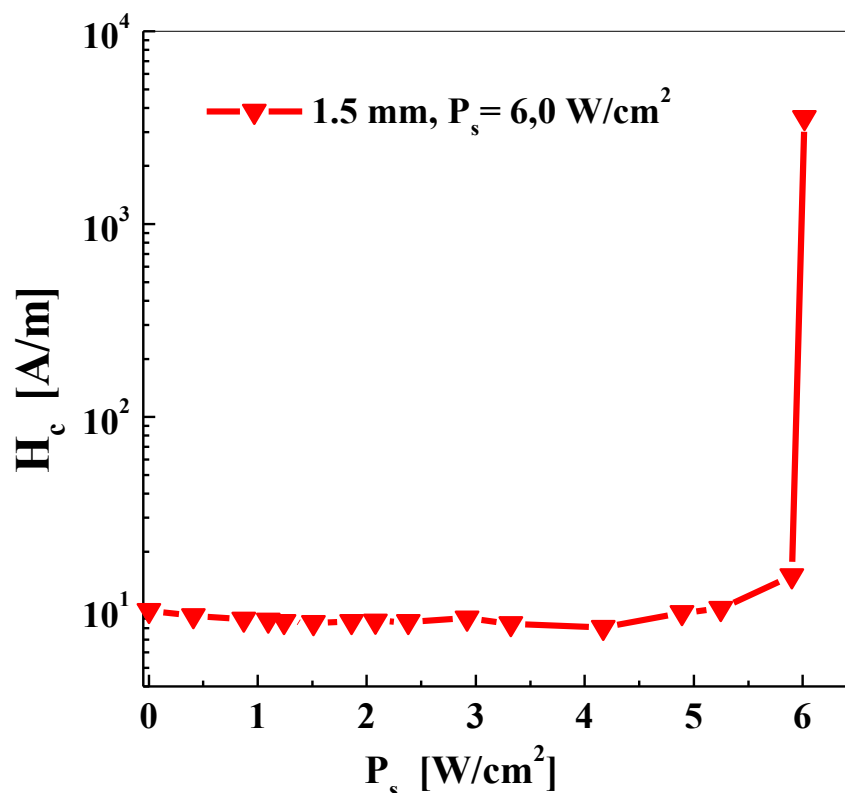
АММЛ на бази Fe предмет су значајног научног интересовања због својих изузетних физичких, механичких и структурних својстава. Својства АММЛ значајно зависе од термичког или комбинованог термомагнетног третмана чијом применом се може добити материјал побољшаних карактеристика, а као последица трансформације полазне аморфне структуре.

Непосредно после ливења узорка, у аморфној структури постоје напрезања, што је последица нехомогене брзине хлађења при очвршћавању растопа. Одгревање узрокује смањење слободне запремине, густине хаотично распоређених дислокација и механичких микронапрезања у узорку.

Ради постизања оптималних функционалних својстава АММЛ неопходно је познавање термичке стабилности и механизма процеса релаксације и кристализације,

чијом применом се може добити материјал побољшаних карактеристика, а као последица трансформације полазне аморфне структуре.

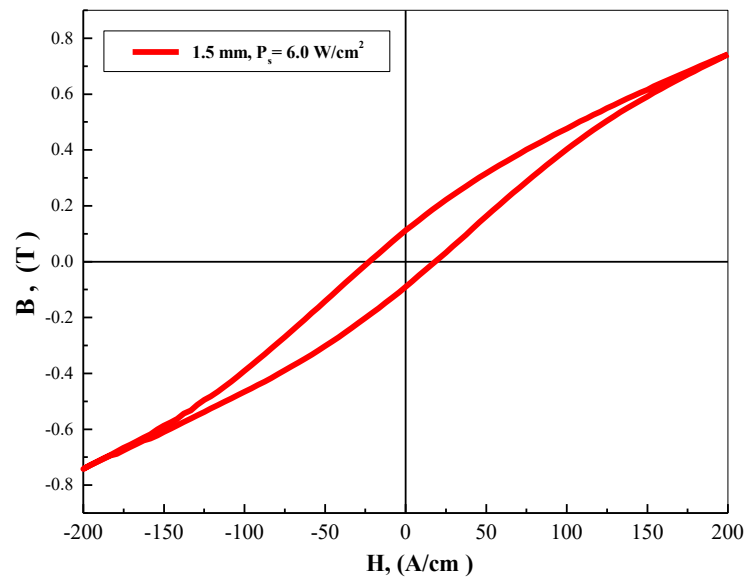
Промена коерцитивног поља  $H_c$  за узорак АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm након одгревања струјним импулсима ( $P_s = 6,0 \text{ W/cm}^2$ ) приказана је на сл. 2.36.



**Слика 2.36.** Утицај одгревања на коерцитивно поље  $H_c$  за узорак АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm одгреван струјним импулсима ( $P_s = 6,0 \text{ W/cm}^2$ ) [16].

Након довођења високе енергије загревања ( $P_s = 6,0 \text{ W/cm}^2$ ) у трајању од 60 s, услед процеса нуклеације и раста кристалних зрна уочава се пораст  $H_c$  од преко два реда величине [16]. Добијени резултати су у сагласности са резултатом XRD анализе узорка легуре  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm одгреваног струјним импулсима ( $P_s = 6,0 \text{ W/cm}^2$ ) [16,101].

Утицај одгревања на изглед хистерезисне петље је приказан на сл. 2.37.



Слика 2.37. Крива хистерезиса узорка легуре  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm одгреваног струјним импулсима ( $P_s = 6,0 \text{ W/cm}^2$ ) [16].

На сл. 2.37 је приказана крива хистерезиса узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm одгреваног струјним импулсима ( $P_s = 6,0 \text{ W/cm}^2$ ) на којој се уочава значајан пораст коерцитивности  $H_c \approx 20 \text{ A/cm}$ , као последица интензивне кристализације [16, 101].

## 2.11. Примена аморфних масивних металних легура (АММЛ)

Због својих специфичних својстава већ четврту деценију аморфне металне легуре су предмет основних и примењених истраживања многих лабораторија у целом свету. АММЛ на бази гвожђа су предмет научног истраживања због својих изузетних физичких, хемијских и структурних својстава, а комерцијално су интересантне јер су углавном јефтиније од других врста аморфних масивних металних легура. Током последње две деценије развијен је читав низ нових легура различитог састава које поседују јединствену комбинацију физичко-хемијских својстава као што су одлична магнетно мека својства, велика тврдоћа и повећана корозиона отпорност [102-106].

Напред наведена својства су поред могућности контроле функционалних својстава (било изменом састава легуре, било накнадним термомагнетним и

термомеханичким третманима) главни разлози све чешће замене кристалних легура са аморфним металним легурама [107-112].

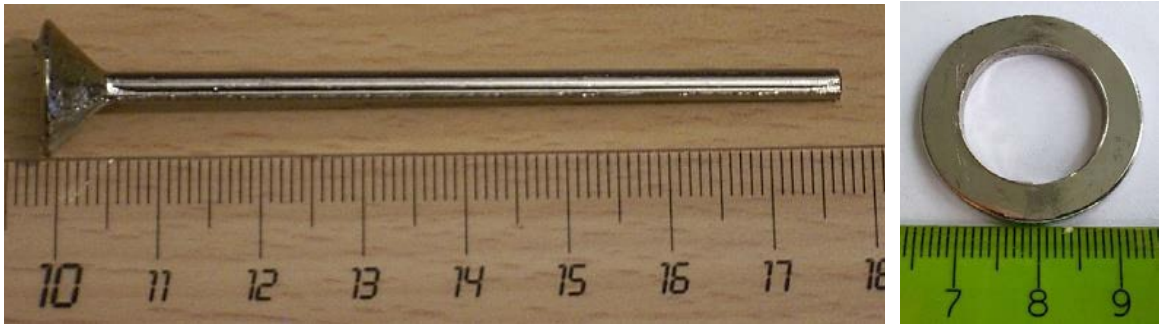
Систем АММЛ Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B се проучава због комбинације одличних магнетно меких карактеристика и побољшаних механичких својстава у односу на друге системе на бази гвожђа [113-115].

Најинтензивнији развој аморфних магнетних материјала којим су обрађивана теоријска, технолошка и питања примене аморфних материјала био је осамдесетих година XX века (од стране тада највећих светских произвођача Allied Corp. - USA, Vacuumsmelze GmbH - Germany, Hitachi Metals Ltd. и Unitika Co. Japan, као и института из Русије и Украјине). Данас највећи светски произвођачи аморфних трака за трафо језгра на бази Fe (FeSiB) су Кинеске компаније (Huzhou Careful Magnetism., Ltd, Suzhou Bomu Information Technology Co. Ltd, Foshan Teeyo Technology Co, Ltd).

Широке могућности примене АММЛ на бази 3-d прелазних метала (Fe, Ni, Co) у електротехничким уређајима као што су: магнетни сензори, трансформатори, пригушнице, линије кашњења, магнетна квачила, и многи други су последица јединствене комбинације магнетних и електричних својстава:

- a) магнетно-меке карактеристике хистерезисне петље,
- b) високе вредности специфичне електричне отпорности и њена температурна стабилност.

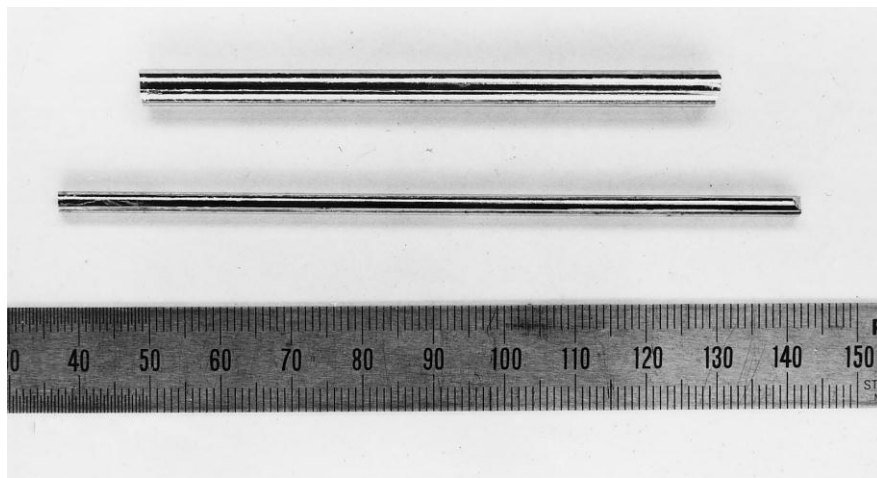
Одличне магнетно-меке карактеристике аморфних легура резултат су одсуства микроструктурних дефеката (граница зрна, пора...) што има за последицу ниске вредности магнетокристалне анизотропије. Процес магнетисања је олакшан било да се одвија ширењем магнетних домена, било ротацијом вектора магнетизације. Материјали са високим односом  $B_r/B_s$  се користе за: магнетне појачаваче, филтре, ферорезонантне стабилизаторе, магнетне модулаторе. Синтеза АММЛ на бази Fe омогућила је добијање торусних узорака, који се користе као језгра калемова дебљине од око 1,5 mm до 2 mm, директним ливењем растопа легуре у бакарне калупе (сл. 2. 38).



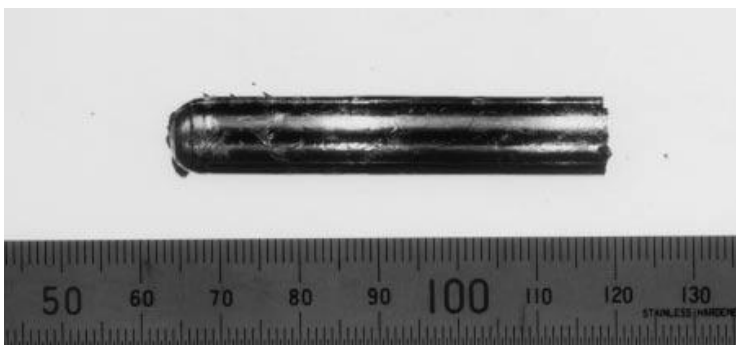
а)

б)

**Слика 2.38.** Одливци легуре магнетно меке АММЛ  $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7,5}B_{2,5}Si_2$ : а) пречника 4 mm и дужине 75 mm, б) торус димензија 29x19x2 mm [44].



**Слика 2.39.** Одливци АММЛ  $Fe_{61}Co_7Zr_{10}Mo_5V_2B_{15}$  пречника од 3 mm до 5 mm, ливени у Cu калуцу [7].



**Слика 2.40.** Одливак АММЛ  $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Tm_2$  пречника 10 mm и дужине од 50 mm, ливен у Cu калуцу [87].



**Слика 2.41.** Одливак АММЛ  $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  пречника 16 mm [86].





а)

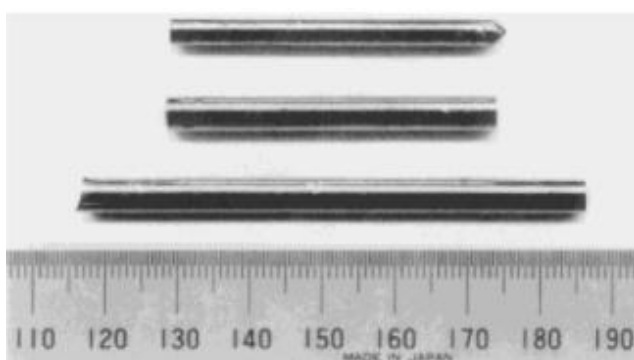


б)

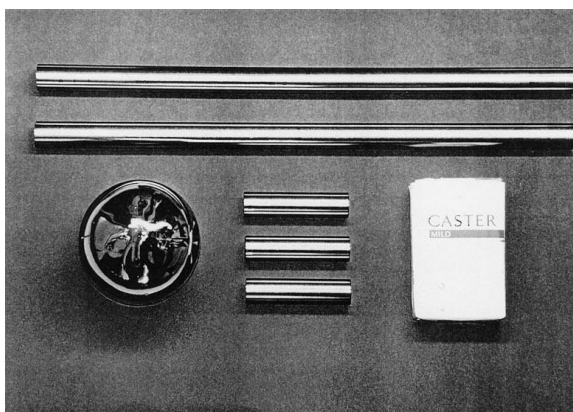
Слика 2.42. Одливци АММЛ на бази цирконијума (материјали са побољшаним механичким својствима): а) опрема за голф, електро навлаке, метална роба за оптику, шипке пречника 12 mm [116], б) одливци ваљка, цеви, зупчаника и микрозупчаника [117].



Слика 2.43. Одливци АММЛ Ti-Zr-Cu-Pd-Sn ливени у Cu калуцу пречника  $D_{\max} = 12$  mm [118].



Слика 2.44. Одливци АММЛ састава  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{29}\text{Ti}_9\text{Y}_2$  пречника 3 mm, 4 mm и 5 mm, ливени у Cu калуцу [74].



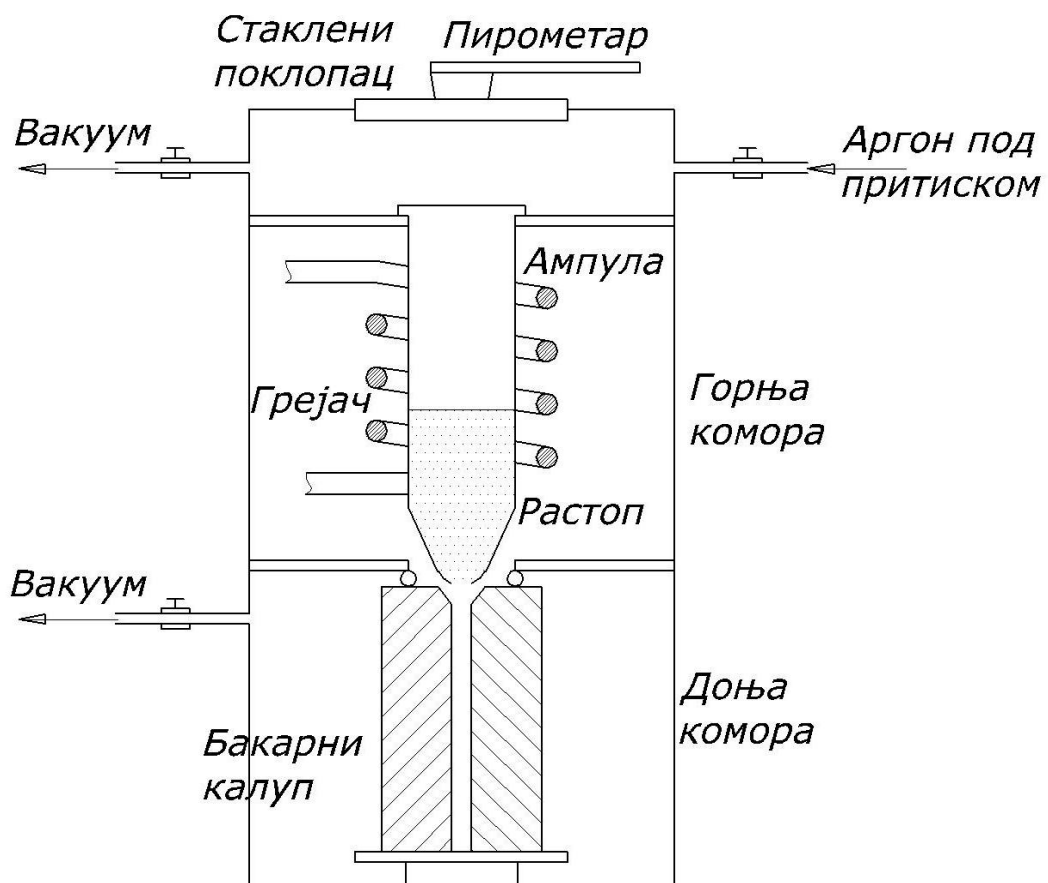
Слика 2.45. Одливци АММЛ састава  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  и  $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$ , цилиндричне шипке пречника 75 mm и висине 80 mm и цилиндричне траке пречника 17 mm и дужине 120 mm [7].



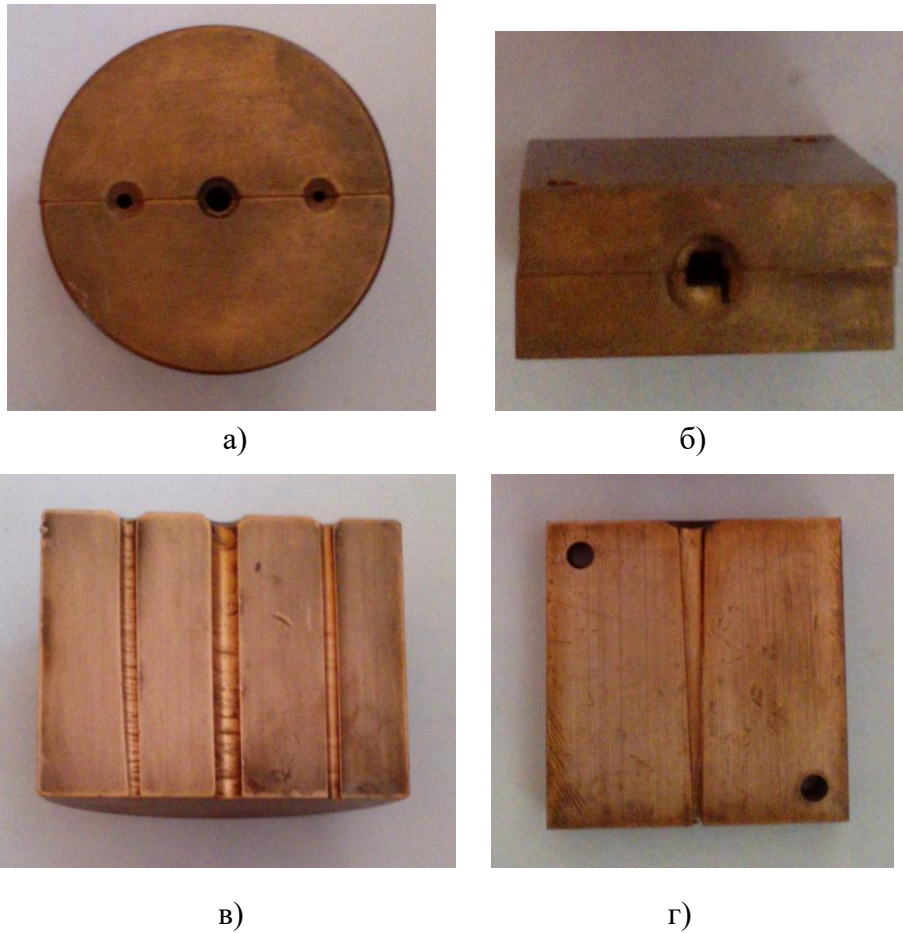
### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

#### 3.1 Ливење аморфних масивних металних легура

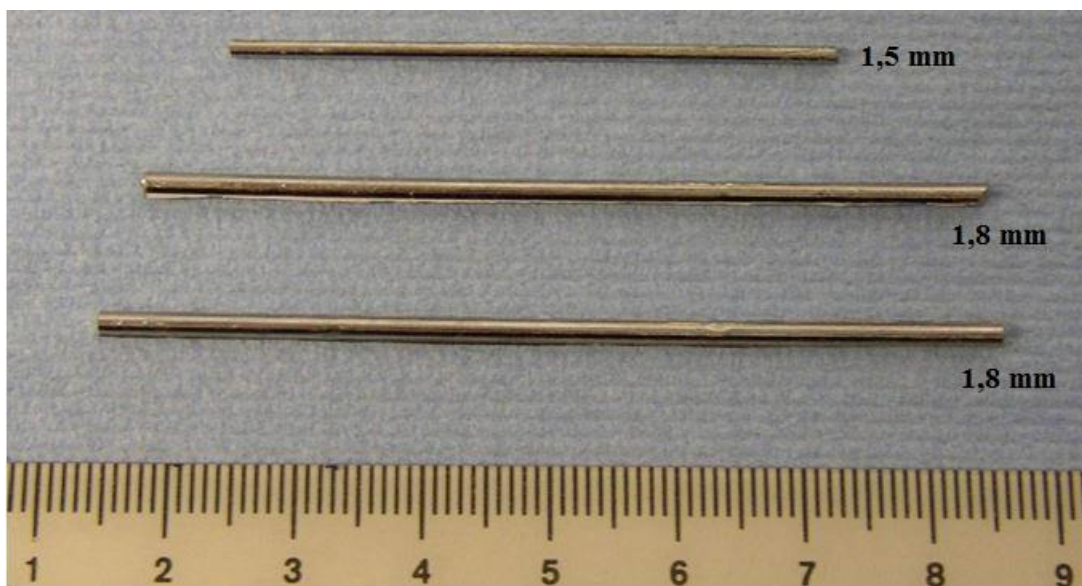
Вишекомпонентна мастер легура састава  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  добијена је индукционим топљењем предлегура Fe-B, Fe-C, Fe-Ga и Fe-P, чистих елемената Мо, Cr, Fe и кристалног В. Предлегура Fe-P добијена је најпре механичким легирањем праха Fe и аморфно црвеног P у вибрационом млину, а потом је прах хладно пресован, након чега је индукционим топљењем добијена предлегура. Одливци у облику ваљка пречника 1,5 mm и 1,8 mm и дужине до око 70 mm добијени су ливењем у бакарним калупима у заштитној атмосфери аргона.



Слика 3.1. Шематски приказ уређаја за топљење [40].



Слика 3.2. Бакарни калуп за ливење АММЛ: а) ваљак - попречни пресек, б) конус - попречни пресек, в) ваљак - уздужни пресек, г) конус - уздужни пресек.



Слика 3.3. Изглед одливака АММЛ састава  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ .

## 3.2. Методе испитивања аморфних металних легура

### 3.2.1. Диференцијална термијска анализа (DTA)

Под термичком анализом подразумевају се методе којима се испитују промене физичких параметара система услед промене температуре. Највећу примену имају диференцијална термијска анализа (DTA), диференцијална сканирајућа калориметрија (DSC) и термогравиметрија (TG).

Диференцијална термијска анализа (DTA) је термичка анализа при којој се температура узорка упоређује са температуром инертног еталона (референтни узорак најчешће  $Al_2O_3$ ) приликом загревања или хлађења под једнаким условима.

DTA анализа се спроводи у циљу утврђивања карактеристичних температура на којима се одигравају процеси у чврстом стању. Трансформације су праћене ослобађањем или апсорпцијом топлоте, као последица различитих физичких или хемијских процеса у узорку које су праћене и променама енталпије. Као резултат током експеримента добија се разлика температура узорка и инертног еталона.

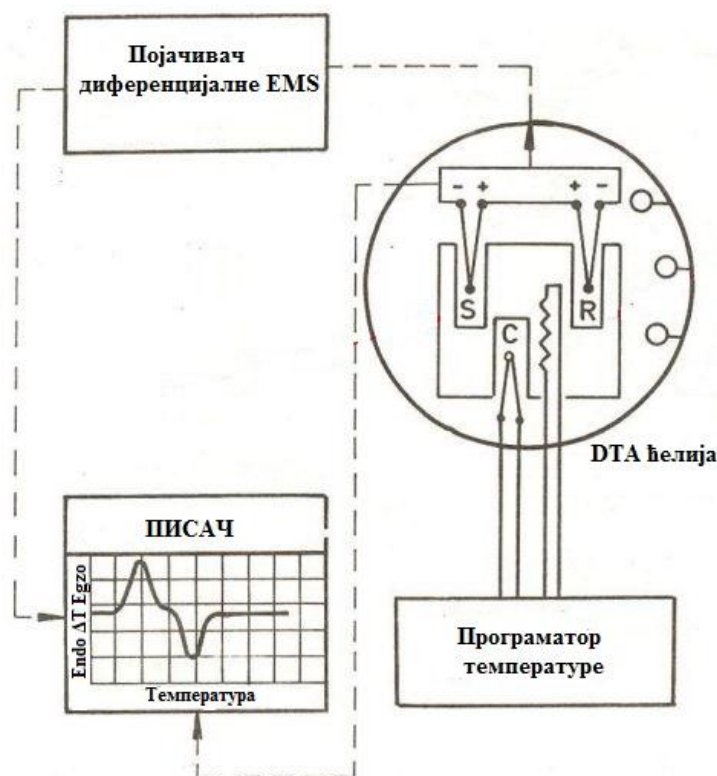
Температуре узорка (S) и еталона (R) морају бити исте све док не дође до неког напред наведеног термичког процеса. Када у узорку започне процес праћен променом енталпије појављује се температурна разлика између узорка и еталона.

$$\Delta T = T_S - T_R . \quad (3.1)$$

Ова разлика  $\Delta T$  изазива појаву термоелектромоторне силе (TEMS) између два извода начињеног од легура хромела - алумела (или платина - родијум за  $T > 1400$  K).

На сл. 3.4 приказан је пресек основног дела DTA ћелије, коју чине узорак (S), еталон (R) и контролни термопар (C), којим се мере и програмирано прате промене температуре ћелије.

Промене топлотног капацитета у току загревања се региструју отклоном од базне линије, а егзотермни и ендотермни процеси као пикови на одговарајућу страну од базне линије (у случају већине термијских уређаја, егзотермни на горе, а ендотермни на доле).



Слика 3.4. Шема уређаја за DTA анализу [119].

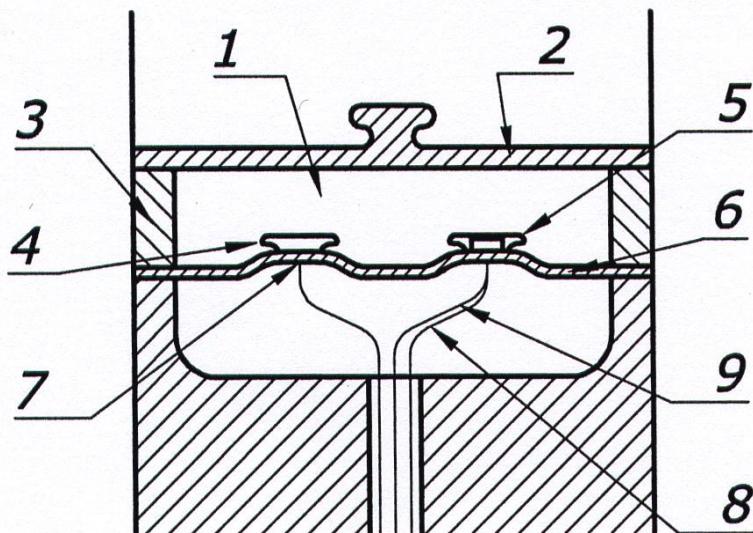
DTA испитивања рађена су на термијском уређају SHIMADZU 50 DTA у заштитној атмосфери азота, Институт техничких наука САНУ - Београд. Приликом снимања DTA криве, најчешће се програмирају брзина загревања и почетна и коначна температура. Накнадним коришћењем програма за израчунавање енталпије процеса из површине пика израчунате су вредности одговарајућих енталпија [120].

### 3.2.2. Диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC)

Диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC) је метода испитивања термичких својстава супстанци на бази разлике топлотног флукса ка узорку и ка еталону приликом њиховог истовременог загревања.

На сл. 3.5 приказан је пресек основног дела DSC ћелије. Узорак (4) и еталон (5) су смештени на диску од константана (7) (легура никла и бакра) на уздигнутим кружним платформама. За централни део платформе испод узорка заварен је танак извод од хромела (8), а за централни део платформе испод еталона заварен је извод од хромела (8) и извод од алумела (9) који чине термопар за мерење температуре, тј.

програмирано повећање температуре ћелије. Носећи диск је ивицом ослоњен на сребрни цилиндрични блок (3) са сребрним поклопцем (2).



Слика 3.5. DSC ћелија [121].

У сребрни блок уграђен је електрични грејач за програмирано загревање ћелије. Захваљујући високој тоplotној проводљивости сребра, температура је у току експеримента врло хомогена по читавој запремини ћелије. Топлота се са зидова сребрног цилиндра преноси на диск, и то прво на његове крајеве, а затим ка центру. При томе се равномерно загревају узорак и еталон захваљујући симетричном распореду у ћелији.

Када у узорку започне процес праћен променом енталпије појављује се температурска разлика између узорка и еталона. Ова разлика изазива појаву термоелектромоторне силе (TEMS) између два извода од хромела, јер спој хромел - константан (диск) - хромел представља заправо два термопара хромел - константан везана диференцијално, од којих један мери температуру узорка, а други еталона.

Заостајање температуре узорка у односу на еталон (због ендотермног процеса) појачава, док предњачење (због егзотермног процеса) смањује флуks топлоте ка узорку. С обзиром на константност геометрије и погодан начин припреме узорка, мноштво фактора који утичу на тоplotни флуks, а који се поклапају са факторима који утичу на DSC криву, учињени су константним. Стога температурне разлике између узорка и еталона и тоplotног флуksа ка еталону влада строга пропорционалност, која омогућује

да се на бази претходне калибрације уређаја температурска разлика између узорка и еталона приказује на у - оси писача у јединицама топлотног флукса ( $dQ/dt$ , где је Q топлота, а t време). Топлотни флукс се наноси у функцији температуре или времена.

Промене топлотног капацитета у току загревања се региструју отклоном од базне линије, а егзотермни и ендотермни процеси као пикови на одговарајућу страну од базне линије (у случају већине термијских уређаја, егзотермни на горе, а ендотермни на доле).

DSC анализе рађене су на термијском уређају SHIMADZU 50 DSC у заштитној атмосфери азота. Приликом снимања DSC криве програмирају се брзина загревања и почетна и коначна температура. Накнадним коришћењем програма за израчунавање енталпије процеса из површине пика израчунате су вредности одговарајућих енталпија [120].

Површина пика DSC криве S директно је сразмерна одговарајућој промени енталпије H:

$$H = K \frac{S}{m} \quad (3.2)$$

где је: K - калибрациони коефицијент, S - површина пика и m - маса узорка

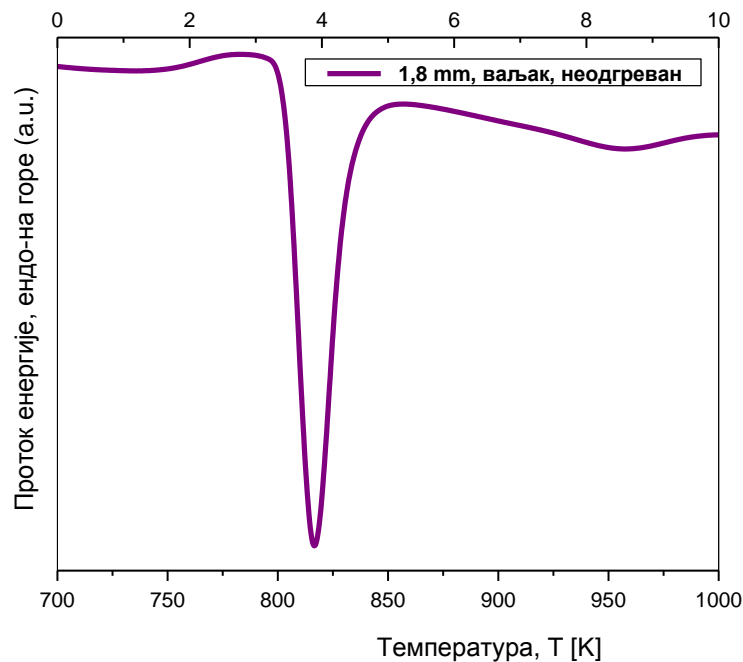
С обзиром да је површина пика:

$$S_o = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt = Q, \quad (3.3)$$

следи да је калибрациони коефицијент K (тј. константа ћелије) бездимензионална величина.

Брзина загревања у нашим експериментима износила је од 5 K/min до 40 K/min, почетне и коначне температуре загревања су износиле 293 K и 993 K, а сви експерименти су извођени у атмосфери азота. Калибрациони коефицијент је претходно био одређен мерењем површине пика регистрованог приликом топљења одређене количине индијума познате вредности топлоте топљења. На сл. 3.6 приказана је карактеристична DSC крива за аморфне масивне металне легуре.





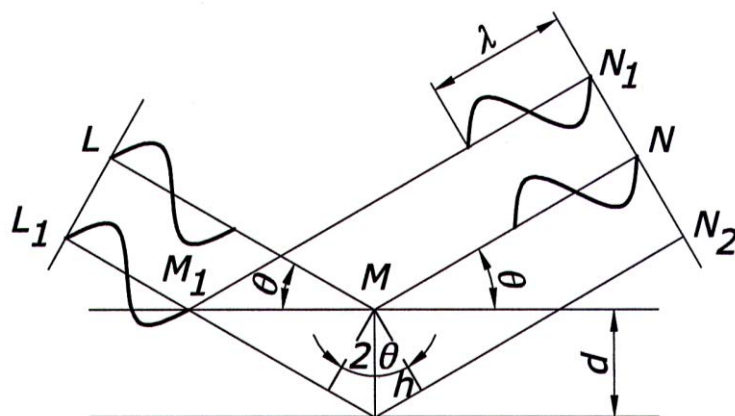
Слика 3.6. DSC крива за аморфну масивну металну легуру састава  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  [122].

### 3.2.3. Рендгеноструктурна анализа (XRD)

Рендгеноструктурна анализа полазног узорка и структурне трансформације настале након вишеструких одгревања су извођене на уређају PHILIPS PW-1050 са  $\lambda_{Cu_{k\alpha}}$  зрачењем. Идентификација кристалних фаза се врши на основу Bragg-овог закона (сл. 3.7) [123]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.4)$$

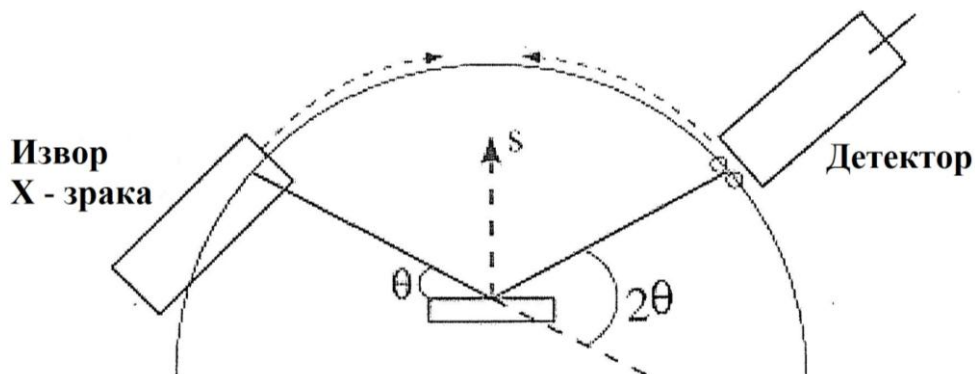
где је:  $n$  - редни број дифракционог максимума,  $\lambda$  - таласна дужина  $X$  - зрака (у нашем случају то је била  $Cu-K_{\alpha}$  линија са таласном дужином од 0,15416 nm),  $d$  - међураванско растојање у кристалној решетци између којих долази до конструктивне интерференције од електронских облака атома у чворним позицијама расејаних  $X$  - таласа, а  $\theta$  је карактеристичан угао дифракције дефинисан као угао између упадног  $X$  - зрака и паралелних кристалографских равни са којих долази до конструктивног расејања зрачења (дифракциони максимум).



Слика 3.7. Извођење Bragg-овог принципа конструктивне интерференције дифрактованих таласа [123].

X - зраци које ствара електронски сноп у судару са анодним материјалом у рендгенској цеви, падају на узорак и тада долази до дифракције ових зрака на кристалној структури узорка. Дифрактовано зрачење региструје детектор осетљив на рендгенске зраке и даје квалитативне резултате у складу са својствима узорка. Таква својства могу бити, на пример, хемијски састав присутних фаза или физичка својства као што је аморфност. Узорак се заједно са носачем (у нашем случају, носач је био направљен од монокристалног силицијума ради редуковања шума) ротира константном брзином.

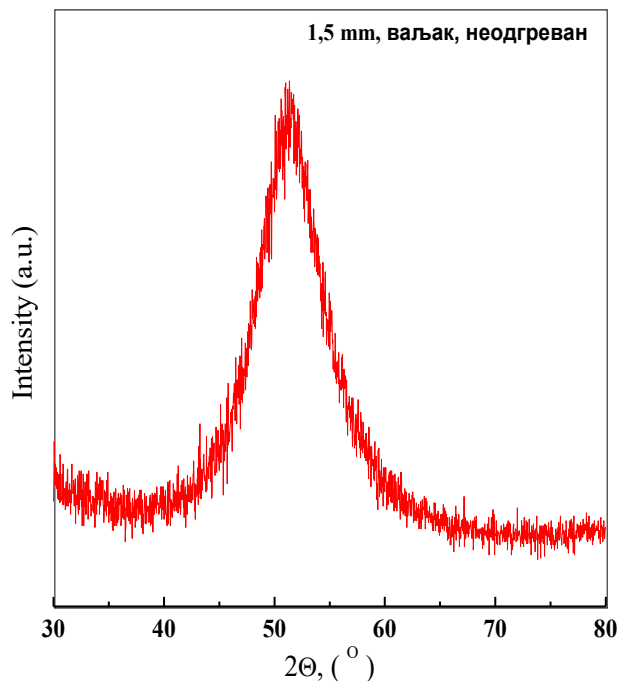
Површина узорка треба да буде што је могуће равнија и у равни са назначеним нивоом на носачу. Апроксимација идеално равне површине узорка на носачу је тим боља што је фокусирајући круг већег пречника. Угао дифракције  $2\theta$  у тачки где се налази детектор је угао који заклапа правац дифрактваног снопа у односу на правац примарног упадног снопа ( сл. 3.8).



Слика 3.8. Путања рендгенског снопа у дифрактометру Bragg-ове геометрије [123].



На сл. 3.9 приказан је један типичан дифрактограм, који је добијен као резултат рендгеноструктурне анализе АММЛ за узорак легуре  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  у облику ваљка пречника 1,5 mm.



**Слика 3.9.** XRD дијаграм АММЛ за полазни узорак  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  у облику ваљка пречника 1,5 mm [122].

Брзина скенирања, која представља корак којим се мења угао упадног снопа подељен са временом задржавања детектора ради прикупљања дифрактованог зрачења, је износила  $0,05^\circ/3s$ , а снимање је вршено у опсегу угла дифракције  $2\theta$  од  $10^\circ$  до  $90^\circ$ , што је угаоно подручје у коме се јављају сви главни дифракциони пикови очекиваних, потенцијално присутних кристалних фаза ове испитиване легуре.

### 3.2.4. Мерење магнетних својстава

#### 3.2.4.1. Мерење магнетне пермеабилности

За мерење магнетне пермеабилности магнетних материјала коришћена је модификована Faraday-ева метода.

Принцип мерења се састоји у томе да се у нехомогено магнетно поље унесе узорак и измери магнетна сила која на њега делује [124, 125]. Нехомогеност поља мора да буде таква да је производ поља и његове промене по вертикалној оси константан:

$$H \cdot \frac{dH}{dz} = \text{const.} \quad (3.5)$$

Овај услов се постиже посебном конструкцијом полова сталног магнета или коришћењем калема за формирање градијента магнетног поља. Када је магнетно поље успостављено, поред силе земљине теже на узорак делује и додатна магнетна сила у смеру градијента поља.

$$F = \chi_m \cdot m \cdot \mu_0 \cdot H \cdot \frac{dH}{dz} \quad (3.6)$$

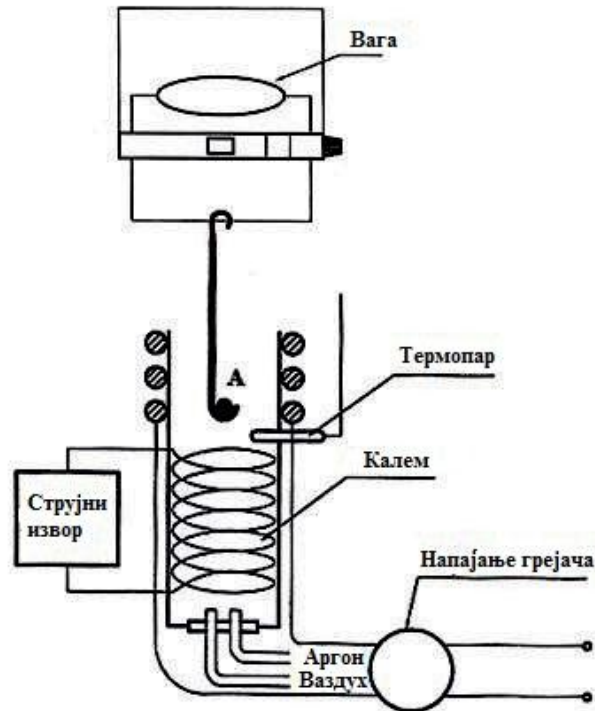
где је:

- $F = \Delta m \cdot g$  - сила којом нехомогено магнетно поље делује на узорак у одређеној тачки поља (тачка "А" на сл. 3.10),
- $m$  - маса узорка,
- $\mu_0$  - магнетна пермеабилност вакуума,
- $H$  - јачина магнетног поља на месту узорка,
- $\frac{dH}{dz}$  - градијент магнетног поља.

На сл. 3.10 приказана је шема уређаја за мерење релативне промене магнетне силе по модификованој Faraday-евој методи (Faraday-ева вага) која се налази у Лабораторији за савремене материјале ФТН у Чачку.

Уређај као извор нехомогеног магнетног поља користи соленоид дужине 370 mm, унутрашњег пречника 36 mm на који је намотано 1020 навојака. Соленоид је прикључен на извор константне струје (у експерименту интензитет једносмерне струје је износио  $I = 8\text{A}$ ).

Јачина магнетног поља  $H$  у тачки "А" у нивоу горње базе, на осу вертикално постављеног соленоида, где су постављани узорци (пречника 1,5 mm и 1,8 mm, и дужине 3 mm) износила је  $H = 10 \text{ kA/m}$ , а градијент магнетног поља  $dH/dz$  износио је  $4,7 \cdot 10^5 \text{ A/m/m}$ .



Слика 3.10. Шема уређаја за мерење магнетне силе Faraday-евом методом (Лабораторија за савремене материјале ФТН - Чачак) [126].

Брзина загревања узорка током испитивања износила је 20 K/min. Промена масе узорка ( $\Delta m = F/g$ ) са и без магнетног поља мерена је на електронској ваги Sartorius - 2462 осетљивост  $10^{-7}$  N.

#### 3.2.4.2. Мерење коерцитивног поља

Испитивање промене коерцитивног поља  $H_cJ$  у зависности од температуре грејања испитивана је на уређају Koercimat 1.095  $H_cJ$  - Forster у Предузећу Воксал - Ужице.

Koercimat 1.095 са калемом (сл. 3.11) је компактни мерни уређај за одређивање јачине коерцитивног поља феромагнетних материјала. Јачина коерцитивног поља је једна од најбитнијих величина којима се карактеришу феромагнетни материјали и зависна је од природе и структуре материјала. За мерење коерцитивне силе  $H_c$  коришћено магнетно поље до око 200 kA/m. Узорак се ставља на означеном месту на држачу узорка, који обезбеђује, да се узорак увек уноси на предвиђену позицију за мерење у калему.



Слика 3.11. Уређај Forster - Коерсимат 1.095 Н<sub>CJ</sub>, Воксал - Ужице.

Узорак се у калему магнетише до засићења помоћу поља  $\vec{H}$ . Након постизања магнетног засићења ( $J_s$ ), полако се магнетно поље  $\vec{H}$  које делује на узорак смањује до нуле. Пошто су јачина поља намагнетисања и време, у којем се ово поље редукује до нуле подесиви, може се намагнетисање извести у најкраћем могућем времену, а да у узорку не настају знатне вртложне струје које могу осетљиве узорке делимично размагнетисати.

Код  $\vec{H} = 0$  у узорку заостаје одређени магнетизам који наставља да делује на Коерсимат сонду. Да би се магнетисање узорка довело до нуле, мора се узорак изложити одређеној јачини супротног поља. Величина јачине супротног поља означава се као јачина коерцитивног поља ( $J_{Hc}$ ).

### 3.2.5. Испитивање термичког коефицијента линеарног ширења

Испитивање промене димензија узорка - дилатације у зависности од температуре одгревања вршено је на дилатометру Vöhr Gerätebau Тип 802 s, Институт техничких наука САНУ - Београд.

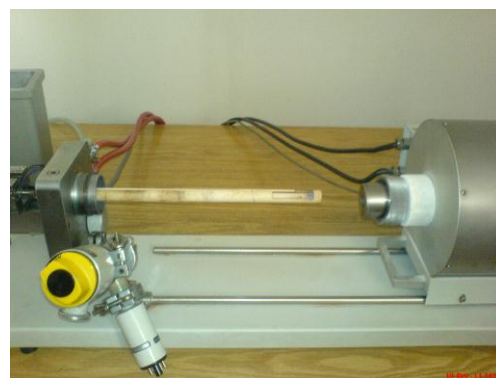
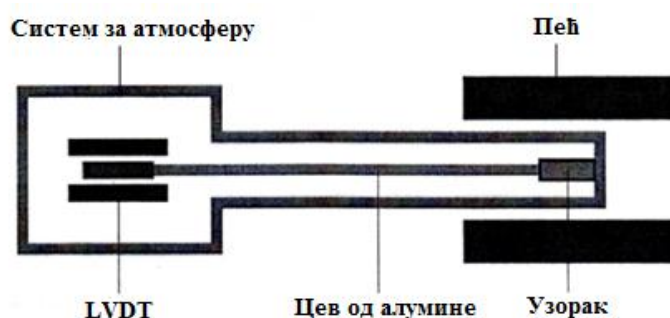
Дилатација узорака АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm и 1,8 mm и дужине око 4 mm мерена је за два различите брзине загревања (5 K/min и 20 K/min) од собне температуре до 1100 K.

Температурна зависност релативне промене дужине узорака  $\Delta l/l_0$  у функцији температуре дефинише се једначином:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad (3.9)$$

где је:  $\Delta l$  - промена дужине ( $\Delta l = l - l_0$ ),  $l$  - промена дужине на температури  $T$ ,  $l_0$  - почетна дужина узорка на референтној температури,  $\Delta l/l_0$  - релативна промена дужине,  $\alpha$  - термички коефицијент линеарног ширења и  $\Delta T$  - разлика температура ( $\Delta T = T - T_0$ ),  $T_0$  - референтна температура.

На слици 3.12 је приказана шема дилатометарског уређаја. Узорак је постављен тако да се ослања на граничник мерног уређаја са једне стране, а са друге стране на цев од алумине која крутом везом преноси померај у линерани варијабилни претварач помераја који га претвара у електрични сигнал.



Слика 3.12. Дилатометар Vöhr Gerätebau Тип 802 s, ИТН САНУ - Београд.

Узорак се загрева у пећи која је повезана са системом који омогућава контролу атмосфере. Уобичајени експеримент се одвија тако да се бележи сигнал помераја и

температуре заједно са карактеристичним временом док пећ загрева узорак. Ово омогућује добијање сета података са по три карактеристичне вредности величина времена, температуре и помераја за свако појединачно мерење извршено у одређеним временским интервалима од почетка експеримента.

Дилатограми који су снимљени за испитиване узорке АММЛ представљају релативну промену вредности димензија  $\Delta l/l_0$  узорка облика цилиндра одређене по осци висине цилиндра, а у функцији температуре. Уобичајено је такође да се резултати представљају и као први извод функције промене димензија по времену у функцији температуре. Нагле промене димензија на таквим дијаграмима добијају облик пикова па је одређивање карактеристичних температура лакше уочити и окарактерисати.

### **3.2.6. Механичка испитивања**

#### **3.2.6.1. Испитивање тврдоће и микротврдоће**

На металографски припремљеним узорцима мерена је тврдоћа и микротврдоћа по методи Vickers. Прво је вршено сечење одливака брусном плочом дебљине 0,6 mm због формирања узорака дужине 3 mm - 5 mm за испитивања уздужних и попречних пресека. Узорци су потом затапани у смоли на апарату за пресовање узорака Prontopress - 2 у Фабрици резног алата Чачак, где је обављено и припремање површине затопљеног узорка брушењем и полирањем. На водобрусном папиру гранулације 220, 320, 400, 600 и 800 вршено је брушење, а потом су узорци механички полирани на платну DUR, MOL и NAP коришћењем дијамантске пасте гранулације 7  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$  и 1  $\mu\text{m}$ . На овај начин је добијена одговарајућа површина за даља механичка и металографска испитивања.

Испитивање тврдоће вршено је у ФРА - Чачак на апарату Reichert Briviskop 187,5 Н са оптерећењем  $F = 9,81 \text{ N (HV}_1)$  у трајању од 15 s. Испитивање микротврдоће вршено је у фабрици аутомобилских делова ФАД Горњи Милановац на апарату Zwick 3212 (D - 7900), са оптерећењем од  $F = 1,961 \text{ N (HV}_{02})$





Слика 3.13. Апарат за пресовање узорака Prontopress - 2, ФРА - Чачак.



Слика 3.14. Апарат за мерење тврдоће методом HV Raichert, Briviskop 187,5 Н ФРА - Чачак.



а)



б)

Слика 3.15. Апарат за мерење микротврдоће: а) Leitz - Durimet 2, ФРА - Чачак, б) Zwick, 3212 (D-7900), ФАД - Г. Милановац

### 3.2.7. Структурна испитивања

#### 3.2.7.1. SEM анализа

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) користи узано фокусиран електронски сноп који прелази преко површине посматраног објекта и потом детектује образац који детектују електрони еластично расејани од објекта. Од ових образаца формира се увећан лик објекта.

Микроструктура узорка праћена је на уређају JSM-5300 JEOL (сл. 3.16) којим се при увећању од 10 до 300 000 пута испитује величина и облик честица, уз могућност постизања резолуције од неколико nm.

Испитивани узорци су снимани при различитим увећањима која су дата на самим микрографијама. Напон убрзања електрона на SEM-у износио је 30 kV.



**Слика 3.16.** Скенирајући електронски микроскоп JSM-5300 JEOL.

За испитивање на SEM-у неопходно је да се узорак напари танким слојем угљеника (10 nm), злата или неког другог метала да би се елиминисало нагомилавање негативног наелектрисања на испитиваној површини узорка, која скретањем примарних и емитованих електрона може довести до губитка слике.

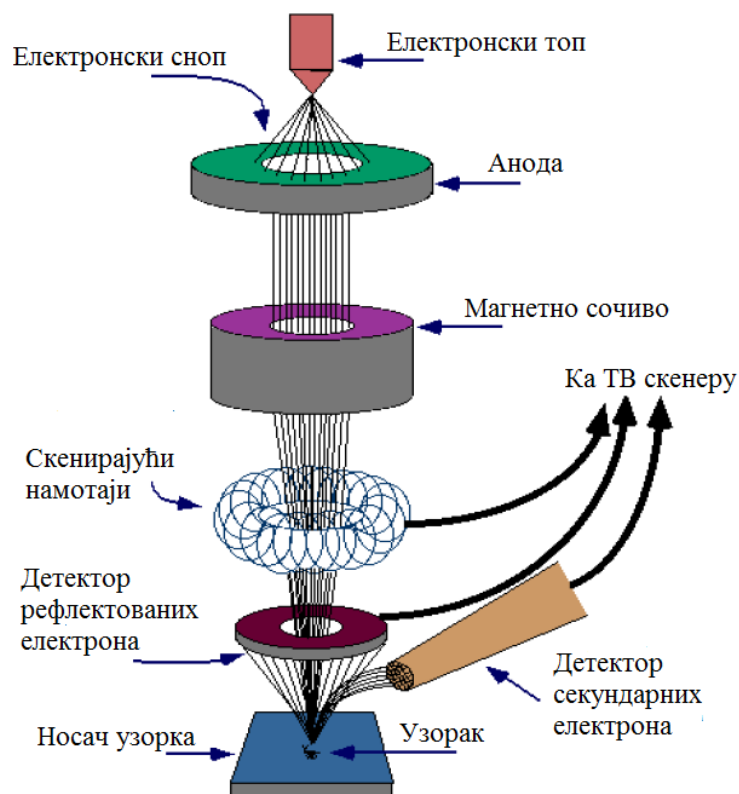
Сви SEM уређаји се састоје од извора електрона (електронски топ) који ствара сноп електрона који се усмерава на површину узорка, а резолуција и дубина продирања



(неколико nm до неколико  $\mu m$ ) зависе од напона убрзања, материјала узорка и величине спота (пресек снопа електрона на месту додира са узорком).

Електрони којима се бомбардује узорак зову се примарни електрони и изазивају емитовање електрона из узорка, (тзв. секундарни електрони) који се доводе на детектор а потом се преведе у сигнал. Упадни електрони, који се враћају или као примарно уназад расејани или као секундарно расејани се користе за испитивање површине. Секундарни електрони су ниских енергија (мање од 50 eV), тако да они који су настали неколико нанометара испод површине узорка могу изаћи ван и бити детектовани.

Током скенирања површине примарни електрони интерагују са атомима мете узорка уз емитовање секундарних електрона. Побуђени атоми се враћају у своје основно стање емитујући X - зраке који се региструју у систему за формирање слике површине узорка тј. микрографије. У случају да мерни систем поседује и додатак за EDS (Energy Dispersive X-ray Analysis-EDS) анализу могућу је спровести и детекцију концентрације неког елемента мете. На основу измереног комплетног спектра енергије емитованих X - зрака (са резолуцијом од 70 eV до 130 eV) могуће је добити хемијски састав испитиваног узорка.

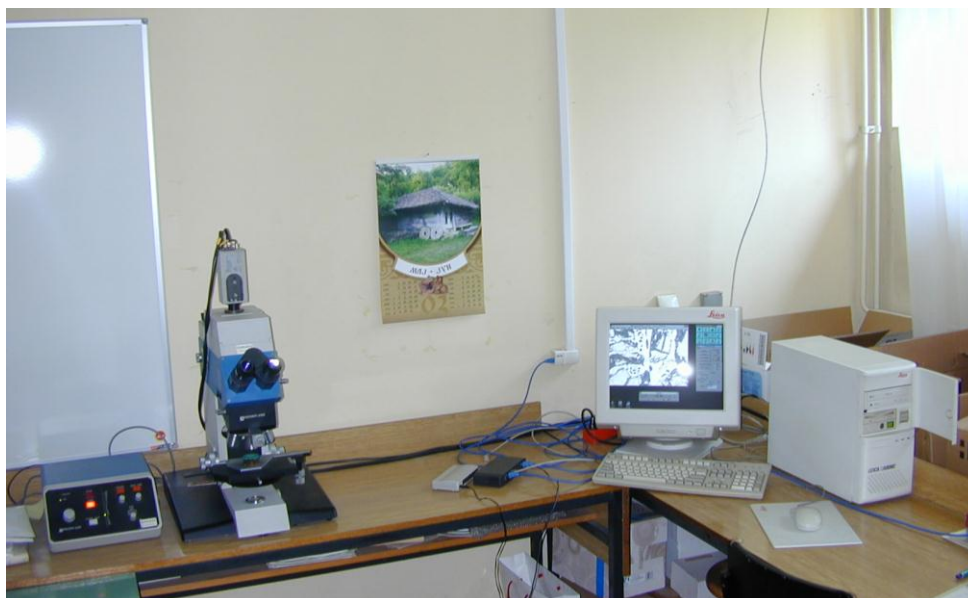


Слика 3.17. Шематски опис рада SEM-а [127].

### **3.2.7.2. Испитивање микроструктуре оптичком микроскопијом**

Микроструктурна анализа рађена је на Факултету техничких наука у Чачку у Лабораторији за савремене материјале на оптичком микроскопу POLIVAR MET фирме REICHERT са аутоматским уређајем за анализу слике LEICA Q 500 MC, приказаном на сл. 3.18. Испитивање микроструктуре је вршено на узорцима на којима је предходно мерена тврдоћа и микротврдоћа. За развијање микроструктуре - нагризање коришћена је 10% HNO<sub>3</sub>.

Добијена микроструктура је фотографисана при увећању од 20, 50, 100, 200, 500 и 1000 пута.



**Слика 3.18.** Микроскоп POLIVAR MET/REICHERT са аутоматским уређајем за анализу слике LEICA Q 500 MC (Лабораторија за савремене материјале ФТН - Чачак).

## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 4.1. Резултати диференцијално термијске анализе (DTA)

Диференцијалном термијском анализом дефинисана је температурна област термичке стабилности аморфне структуре и температурна област процеса кристализације АММЛ састава  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  при различитим брзинама загревања.

Резултати DTA анализе полазних узорака пречника 1,5 mm и 1,8 mm загреваних од собне до унапред одређене температуре на уређају - SHIMADZU 50, у заштитној атмосфери азота, при брзини загревања од 5 K/min, 10 K/min и 20 K/min приказани су на DTA термограмима сл. 4.1 и 4.2.

На термограмима је могуће издвојити три прелаза и то:

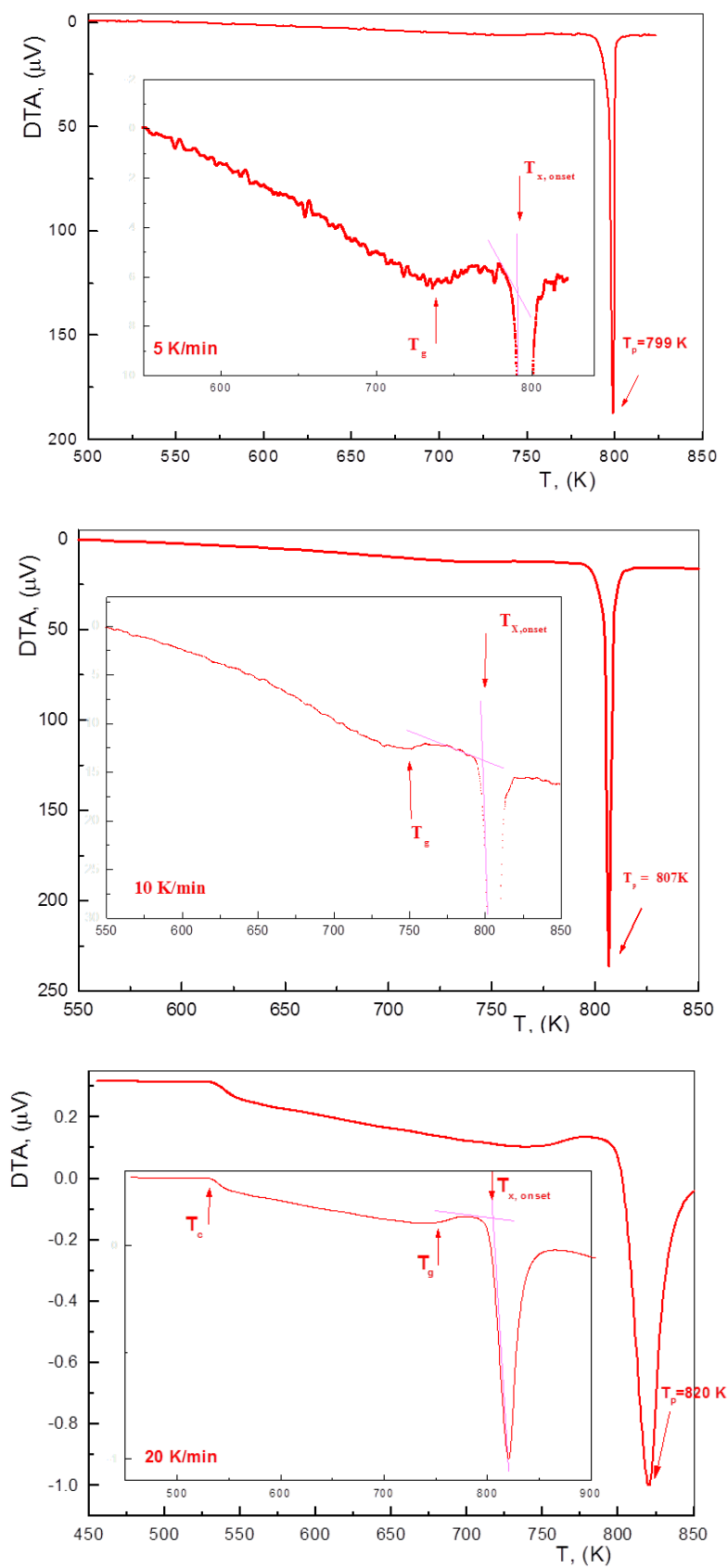
1. Прелаз из аморфног стања у стање суперпотхлађене течност означен као температура остакљавања ( $T_g$ ).
2. Прелаз аморфне структуре у кристалну означен као температура кристализације ( $T_x$ ).
3. Област суперпотхлађене течности ( $\Delta T_x$ ), тј. област између температуре остакљавања ( $T_g$ ) и температуре кристализације ( $T_x$ ) [16, 19, 113].

На добијеним термограмима одређени су температурни интервали кристализације легуре са температурама врха егзомаксимума ( $T_p$ ).

На основу добијених резултата по Kissinger-овој методи одређене су вредности енергије активације ( $E_a$ ) процеса кристализације, као и константе брзине процеса кристализације  $k_x$  за узорке пречника 1,5 mm и 1,8 mm.

#### 4.1.1. Резултати DTA анализе узорака АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ пречника 1,5 mm

На сл. 4.1 су приказани DTA термограми узорака пречника 1,5 mm АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , загреваних у температурном интервалу од 293 K до 873 K, брзинама од 5 K/min, 10 K/min и 20 K/min.



Слика 4.1. DTA термограми узорка АММЈ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{V}_{5,5}$  пречника 1,5 mm загреваних брзинама од 5 K/min, 10 K/min и 20 K/min.

Анализом термограма узорака пречника 1,5 mm приказаних на сл. 4.1 може се закључити да у широком температурном интервалу од температуре остакљавања ( $T_g$ ) до температуре почетка кристализације ( $T_x$ ) легура има веома широку област суперпотхлађене течности ( $\Delta T_x$ ), праћену егзотермним процесом кристализације. Висока вредност за  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = 51 \div 57$  K) је поуздан индикатор високе термичке стабилности суперпотхлађене течности у односу на процес кристализације.

Сви приказани ДТА термограми показују присуство једног егзотермног пика узрокованог процесом кристализације легуре. Почетак процеса кристализације се одвија, у зависности од брзине загревања, од 790 K за узорак загреван брзином 5 K/min до 807 K за узорак загреван брзином 20 K/min. Облик, висина максимума и положаји пикова се мењају и померају ка вишим температурама са повећањем брзине загревања, што указује на значајан утицај брзине загревања на процес структурне релаксације и кристализације који се том приликом одигравају.

У табели VI су дата термичка својства узорака АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ : температура остакљавања ( $T_g$ ), температура кристализације ( $T_x$ ), област суперпотхлађене течности ( $\Delta T_x$ ) и температура врха егзо пика ( $T_p$ ) за три различите брзине загревања.

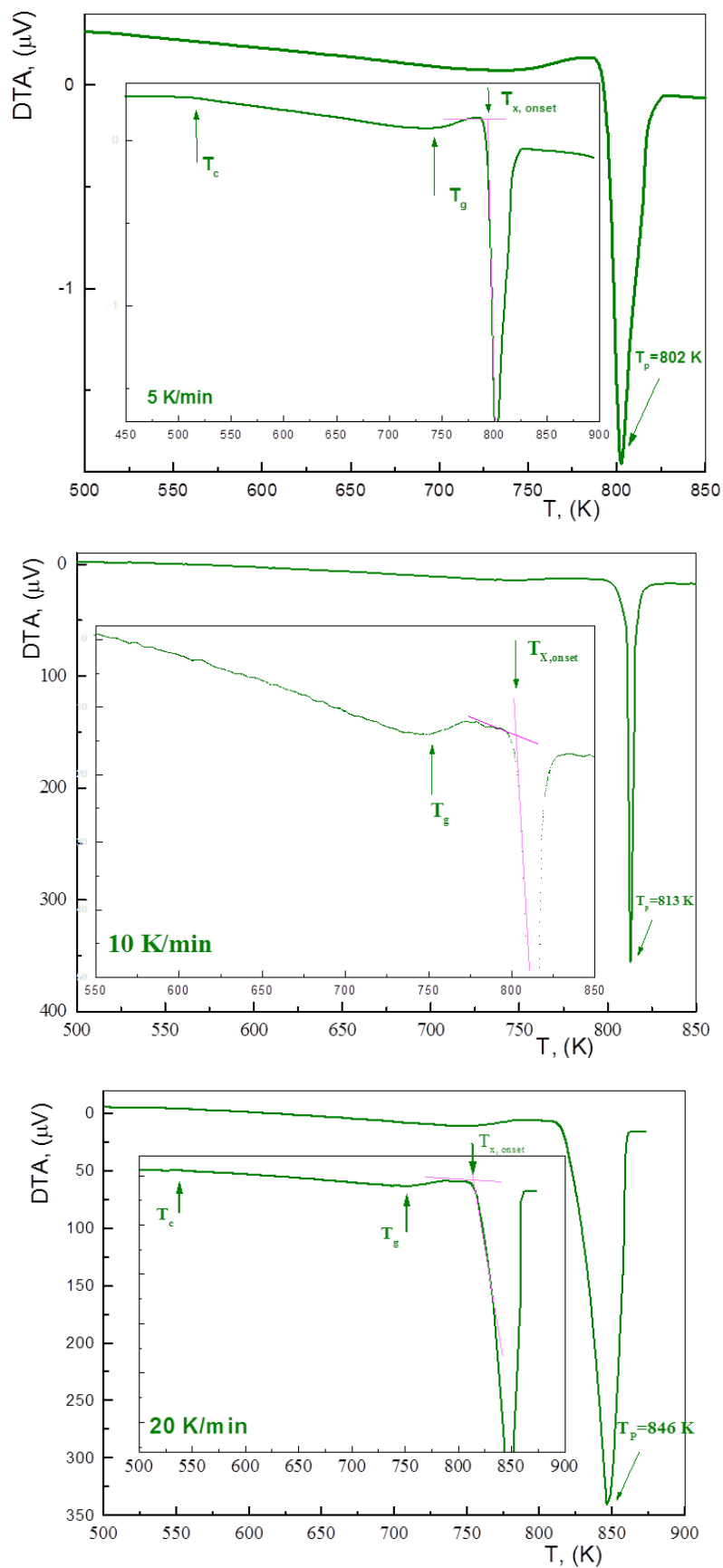
**Табела VI.** Термичка својства узорака АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm загреваних брзинама од 5 K/min, 10 K/min и 20 K/min.

$\beta$ [K/min]	$T_x$ [K]	$T_g$ [K]	$\Delta T_x$ [K]	$T_p$ [K]
5	790	737	53	799
10	798	747	51	807
20	807	750	57	820

Сиге-ева температура ( $T_c$ ) се чита на позицији ендотермног "λ - пика"  $T_c = 532$  K за узорак загреван брзином 20 K/min.

#### 4.1.2. Резултати ДТА анализе узорака АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ пречника 1,8 mm

На сл. 4.2 су приказани ДТА термограми узорака пречника 1,8 mm АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  загреваних у температурном интервалу од 293 K до 873 K, брзинама од 5 K/min, 10 K/min и 20 K/min.



Слика 4.2. ДТА термограми узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  пречника 1,8 mm загреваних брзинама од 5 K/min, 10 K/min и 20 K/min.

Анализом термограма узорака пречника 1,8 mm приказаних на сл. 4.2 може се закључити да узорак легуре пречника 1,8 mm, као и узорак пречника 1,5 mm у широком температурном интервалу ( $\Delta T_x$ ) има широку област суперпотхлађене течности, праћену егзотермним процесом кристализације. Висока вредност за  $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = 51 \div 60$  K), је поуздан индикатор високе термичке стабилности суперпотхлађене течности у односу на процес кристализације.

Сви приказани ДТА термограми показују егзотермну термичку стабилност легуре у целом температурном интервалу, са присуством једног егзо пика узрокованог процесом кристализације легуре. Почетак процеса кристализације се одвија, у зависности од брзине загревања, од 794 K за узорак загреван брзином 5 K/min до 813 K за узорак загреван брзином 20 K/min. Са повећањем брзине загревања узорка легуре, облик, висина и положаји пикова се мењају и померају ка вишим температурама, што указује на значај утицаја брзине загревања на процесе који се одигравају током процеса релаксације и кристализације.

У табели VII су дата термичка својства узорака АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ : температура остакљавања ( $T_g$ ), температура кристализације ( $T_x$ ), област суперпотхлађене течности ( $\Delta T_x$ ) и температура врха егзо - пика ( $T_p$ ) за три различите брзине загревања.

**Табела VII.** Термичка својства узорака АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,8 mm загреваних брзинама од 5 K/min, 10 K/min и 20 K/min.

$\beta$ [K/min]	$T_x$ [K]	$T_g$ [K]	$\Delta T_x$ [K]	$T_p$ [K]
5	794	742	52	802
10	802	751	51	813
20	813	753	60	846

Curie-ева температура ( $T_c$ ) се чита на позицији ендотермног "л - пика", који се креће од  $T_c = 517$  K за узорак загреван брзином 5 K/min до  $T_c = 532$  K за узорак загреван брзином 20 K/min.

### 4.1.3. Кинетички параметри процеса кристализације

Најчешћа подела метода за одређивање кинетичких параметара термичких процеса је у зависности од тога да ли су експериментални подаци добијени при једној или различитим брзинама загревања. Метода Kissingera [120] је заснована на различитим брзинама загревања током ДТА експеримената, тј. спада у групу метода неизотермске кинетике.

Процес кристализације узорака АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  испитиван је неизотермском ДТА методом у атмосфери азота, при брзинама загревања од 5 K/min, 10 K/min и 20 K/min у интервалу од собне температуре до 873 K. За прорачун кинетичких параметара процеса кристализације су коришћене вредности температура кристализације ( $T_x$ ), у функцији брзине загревања ( $\beta = dT/dt$ ) описаних једначином:

$$\frac{\beta}{T_x^2} = \frac{Z \cdot R}{E_a} \cdot e^{-E_a/R \cdot T_x}, \quad (4.1)$$

где је  $E_a$  - енергија активације,  $Z$  - фреквентни фактор процеса,  $R$  - универзална гасна константа. Логаритмовањем горње једначине добија се:

$$\ln \frac{\beta}{T_x^2} = \ln \frac{Z \cdot R}{E_a} - \frac{E_a}{R \cdot T_x}, \quad (4.2)$$

чиме је добијена права  $\ln(\beta/T_x^2)$  у функцији  $1/T_x$ , чији је коефицијент правца вредности  $E_a/R$ . Даљим рачуном се из првог члана једначине добија вредност фреквентног фактора  $Z$ . Коначно, константа брзине процеса кристализације  $k$  добија се из једначине:

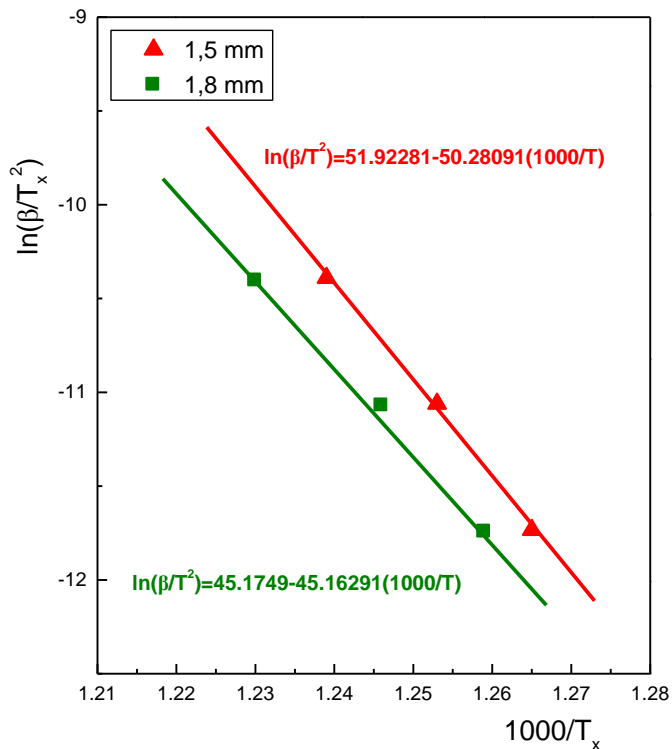
$$k(T_x) = Z \cdot e^{-E_a/R \cdot T_x}, \quad (4.3)$$

На основу експерименталних резултата приказаних у табелама VI и VII на дијаграму сл. 4.3 приказана је зависност  $\ln(\beta/T_x^2)$  од  $1000/T_x$  за три различите брзине загревања узорака пречника 1,5 mm и 1,8 mm. Из нагиба правих са сл. 4.3 према једначини (4.2) добијене су вредности енергија активације при кристализацији узорака. За узорке пречника 1,5 mm енергија активације износи  $E_a = 418,03 \text{ kJ/mol}$  а за узорке пречника 1,8 mm  $E_a = 375,48 \text{ kJ/mol}$ . Прорачуном према једначинама правих одређене су и вредности за фреквентни фактор кристализације узорака пречника 1,5 mm  $Z_1 = 1.783 \cdot 10^{27} \text{ min}^{-1}$  и за узорак пречника 1,8 mm је  $Z_2 = 1,876 \cdot 10^{24} \text{ min}^{-1}$ .

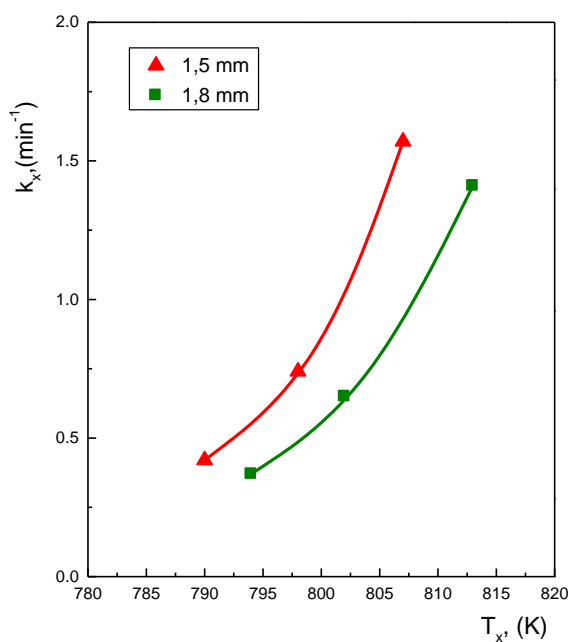
На основу резултата за фреквентне факторе и енергије активације, добијених из нагиба правих приказаних на сл. 4.3, према једначини (4.3), одређене су константе



брзине процеса кристализације  $k_x$  за узорке пречника 1,5 mm и 1,8 mm. На дијаграму сл. 4.4 приказане су температурне зависности брзине процеса кристализације за узорке пречника 1,5 mm и 1,8 mm.



Слика 4.3. Зависност  $\ln(\beta/T_x^2)$  од  $1000/T_x$  за узорке пречника 1,5 mm и 1,8 mm.



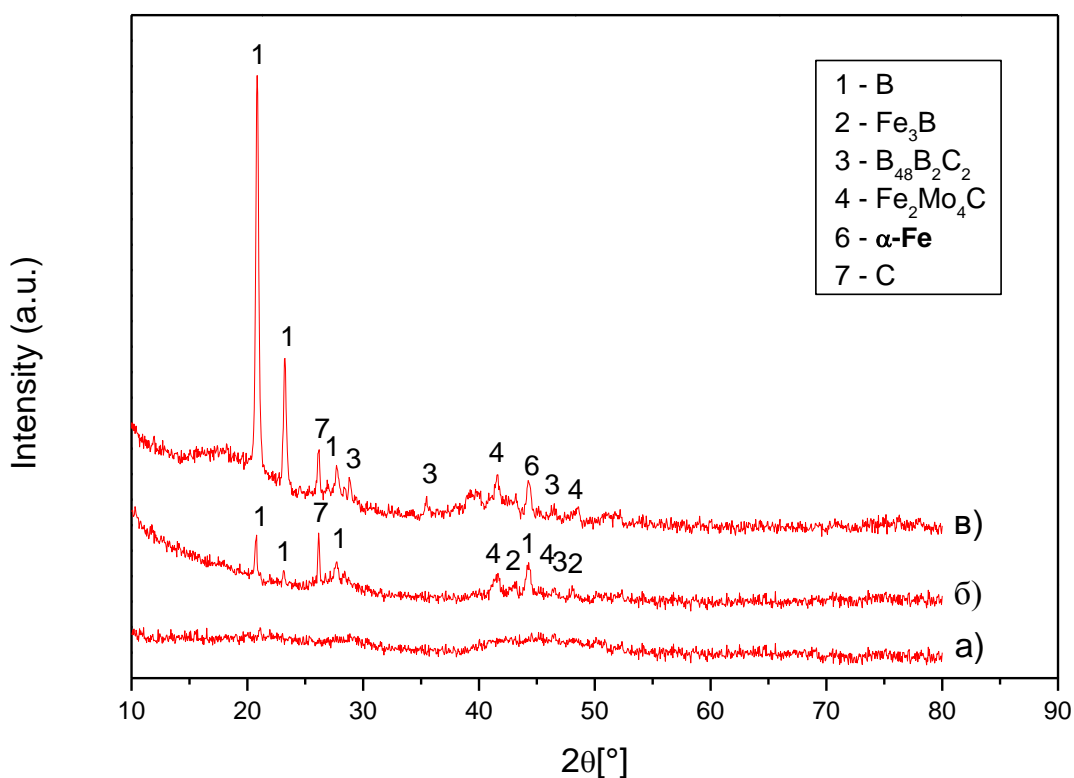
Слика 4.4. Температурна зависност константе брзине процеса кристализације  $k_x$  за узорке пречника 1,5 mm и 1,8 mm.

## 4.2. Рендгенско - дифракциона анализа (XRD)

Структура полазних узорака АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  пречника 1,5 mm и 1,8 mm и структурне трансформације настале након одгревања испитиване су XRD анализом на уређају PHILIPS PW-1050, таласне дужине X - зрачења од  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,1541$  nm.

### 4.2.1. Резултати XRD анализе узорака пречника 1,5 mm

На дијаграму сл. 4.5 су приказани рендгенограми узорака АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  пречника 1,5 mm: а) полазног узорка, б) загреваног до 873 K, в) загреваног до 993 K. Брзина загревања узорака је била 10 K/min.



Слика 4.5. Рендгенограми узорака АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  пречника 1,5 mm, а) полазног узорка, б) загреваног до 873 K, в) загреваног до 993 K.

Анализом рендгенограма полазног узорка (сл. 4.5а) може се закључити да нема изражених дифракционих пикова, што значи да је ливењем добијена аморфна структура.

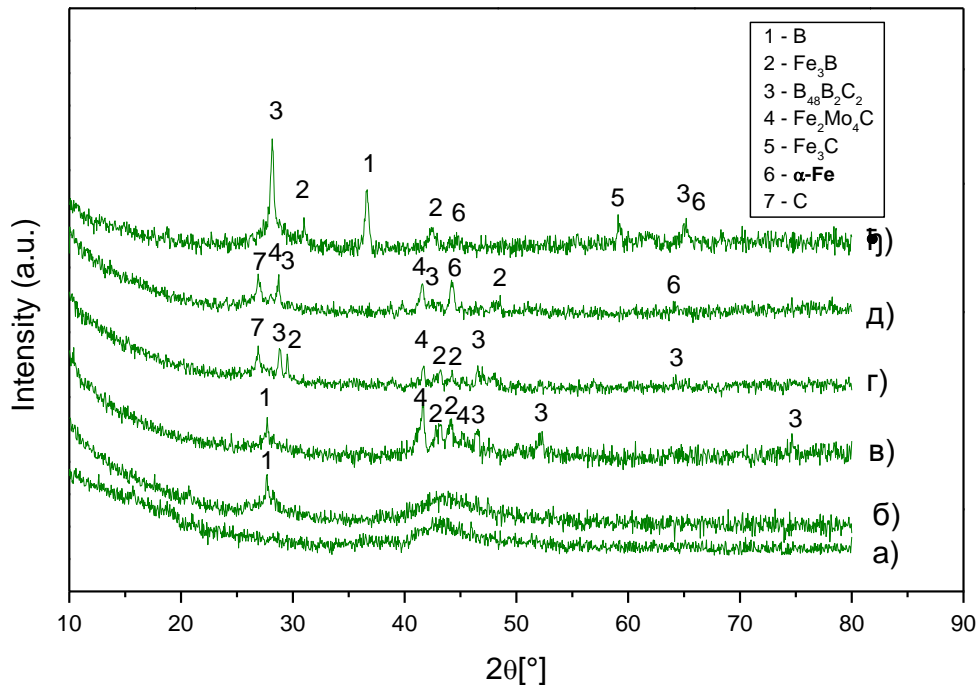
На рендгенограму узорка загреваног до 873 K (сл. 4.5б) поред изражених рефлексија бора В и угљеника С, који су вероватно последица нехомогености приликом

топљења предлегуе, имамо и појаву слабих дифракционих пикова насталих кристализацијом аморфне фазе, која је довела до формирања једињења као што су:  $Fe_3B$ ,  $Fe_2Mo_4C$  и  $B_{48}B_2C_2$ .

На рендгенограму узорка загреваног до 993 К (сл. 4.5в) рефлексије бора В и угљеника С су знатно израженије у односу на узорак загреван до 873 К (сл. 4.5б). Истовремено интензитет осталих дифракционих пикова незнатно се повећао уз истовремену промену фазних односа у легури, нестанак једињења  $Fe_3B$ , повећање удела једињења  $B_{48}B_2C_2$  и формирање кристалне фазе  $\alpha$ -Fe.

#### 4.2.2. Резултати XRD анализе узорка пречника 1,8 mm

На дијаграму сл. 4.6 су приказани рендгенограми полазног узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,8 mm као и узорка који су загревани током испитивања ДТА анализом (једно загревање) и узорка који су одгревани (вишеструко загревање са задржавањем на максималној температури у трајању од  $\tau = 10$  min) током испитивања магнетне пермеабилности. Брзина грејања узорка је 20 K/min.



Слика 4.6. Рендгенограми узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , пречника 1,8 mm: а) полазног узорка, б) загреваног до 673 К, в) загреваног до 873 К, г) одгреваног на 908 К, д) одгреваног на 923 К и њ) одгреваног на 973 К.

Анализом рендгенограма приказаних на сл. 4.6 може се закључити да на рендгенограму полазног узорка (сл. 4.6а) нема изражених дифракционих пикова, што значи да је ливењем добијена аморфна структура.

Рендгенограм загреваног узорка до 673 К, приказан на сл. 4.6б је врло сличан рендгенограму полазног узорка приказаног на сл. 4.6а. Из истог се види да нема изражених кристалних фаза, а слабе рефлексије бора В, које се уочавају вероватно су последица нехомогености система приликом топљења предлегуре. Напред извршена анализа показује да узорак испитиване легуре загреван до температуре 673 К још увек задржава аморфну структуру.

Рендгенограм узорка легуре загреван до 873 К, приказан на сл. 4.6в показује појаву слабих дифракционих пикова који потичу од неколико једињења као што су:  $\text{Fe}_3\text{V}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$  и  $\text{V}_{48}\text{B}_2\text{C}_2$ .

Рендгенограм узорка легуре који је одгреван на 908 К, приказан на сл. 4.6г показује повећање удела кристалних фаза  $\text{Fe}_3\text{V}$  и  $\text{V}_{48}\text{B}_2\text{C}_2$  у односу на узорак легуре загреван до 873 К, уз истовремено детектовање С уместо В.

Рендгенограм узорка легуре који је одгреван на 923 К, приказан на сл. 4.6д, показује да је врло сличан рендгенограму узорка одгреваног на 908 К, приказаног на сл. 4.6г. Нема знатније промене интензитета дифракционих пикова, удео  $\text{Fe}_3\text{V}$  знатно је смањен, и дошло је до формирања кристалне фазе  $\alpha\text{-Fe}$ .

Рендгенограм узорка легуре који је одгреван на 973 К, приказан на сл. 4.6ђ показује појаву интензивних дифракционих пикова уз истовремену промену фазних односа у легури, нестанак једињења  $\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$ , повећање удела једињења  $\text{Fe}_3\text{V}$  и настанак новог једињења на бази гвожђа  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Поређењем рендгенограма приказаних на сл. 4.6 може се закључити да полазни узорак легуре има аморфну структуру. Рендгенограми узорака на којима је испитивана магнетна пермеабилност током вишеструких одгревања имају израженије дифракционе пикове узроковане кристализацијом аморфне фазе [22, 24], што је довело до формирања више интерметалних једињења као што су:  $\text{Fe}_3\text{V}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$  и  $\text{V}_{48}\text{B}_2\text{C}_2$  [16,18,19].

Са порастом температуре загревања и одгревања интензитет дифракционих пикова се вишеструко повећавао, уз истовремену промену фазних односа у легури и настанак нових једињења на бази гвожђа.

### **4.3. Резултати термомагнетних мерења нормализоване магнетне пермеабилности**

За термомагнетна мерења коришћена је модификована Faraday-ева метода, којом су испитиване промене нормализоване магнетне пермеабилности у температурном интервалу од собне (293 K) до унапред одређене максималне температуре одгревања (после сваког одгревања узорак је хлађен до собне температуре).

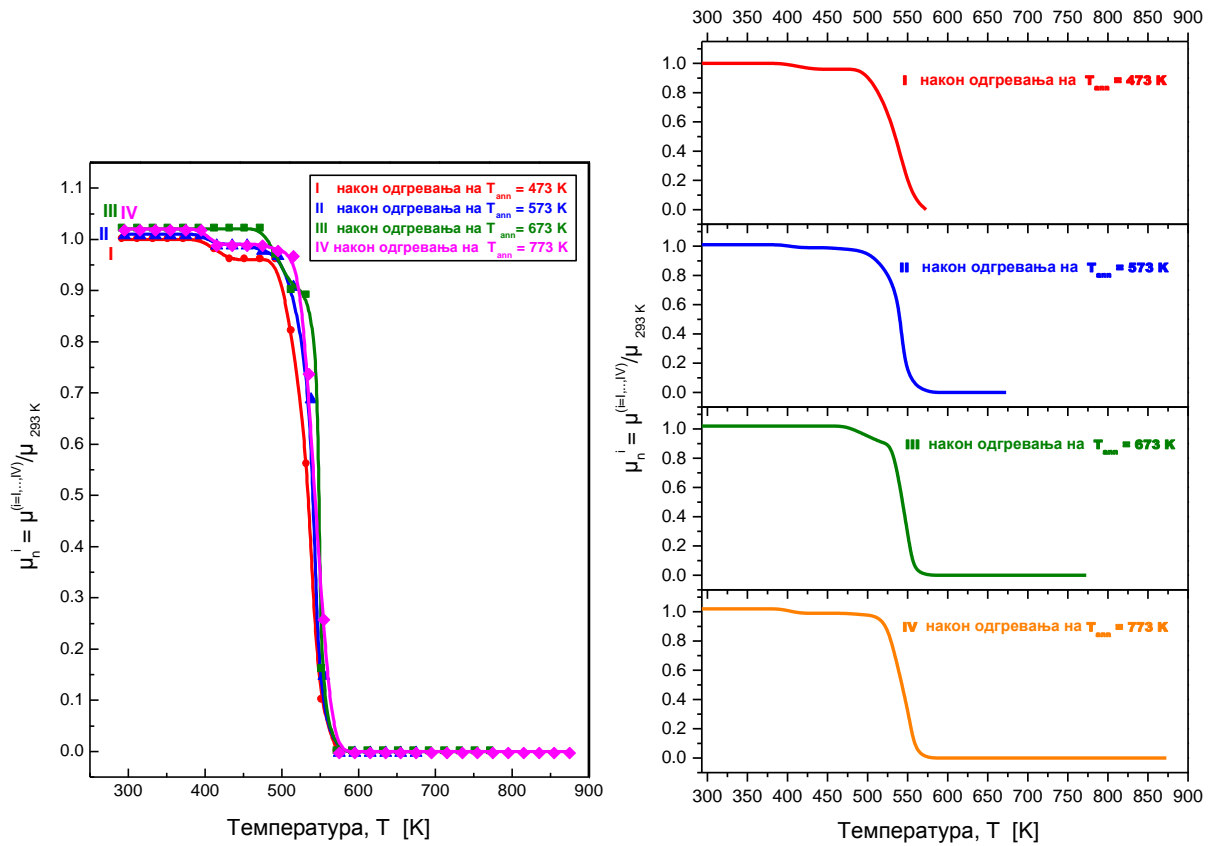
Одгревање узорка је спроведено у више суксецивних циклуса (грејање узорка брзином од 20 K/min до жељене температуре а затим одгревање на достигнутој максималној температури у трајању од  $\tau = 10$  min). Максимална температура одгревања узорка током испитивања магнетне пермеабилности у примењеном магнетном пољу износила је 873 K, док је за одгревања на вишим температурама без примењеног магнетног поља коришћена коморна пећ са заштитном атмосфером аргона.

#### **4.3.1. Резултати мерења нормализоване магнетне пермеабилности узорка пречника 1,5 mm**

Нормализована магнетна пермеабилност  $\mu_n^i = \mu^{(i=I,\dots,VIII)}/\mu_{293K}$  узорка пречника 1,5 mm АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  је испитивана кроз осам суксецивних циклуса одгревања  $i = I, \dots, VIII$ . Јачина примењеног магнетног поља при мерењу износила је  $H = 10$  kA/m. Добијене температурне зависности нормализоване магнетне пермеабилности су дате на сл. 4.7 и 4.8.

Након одгревања на 473 K није дошло до промене почетне вредности нормализоване магнетне пермеабилности  $\mu_{293K}$ , што значи да се нису десиле структурне промене које узрокују промену магнетне пермеабилности, а легура губи феромагнетна својства на температури  $T_c = 552$  K (крива I сл. 4.7).

Након одгревања на 573 K и хлађења до собне температуре дошло је до незнатног раста нормализоване магнетне пермеабилности за 1% од почетне вредности  $\mu_{293K}$ . Curie-ева температура се незнатно повећала, тако да легура губи феромагнетна својства на  $T_c = 554$  K (крива II).

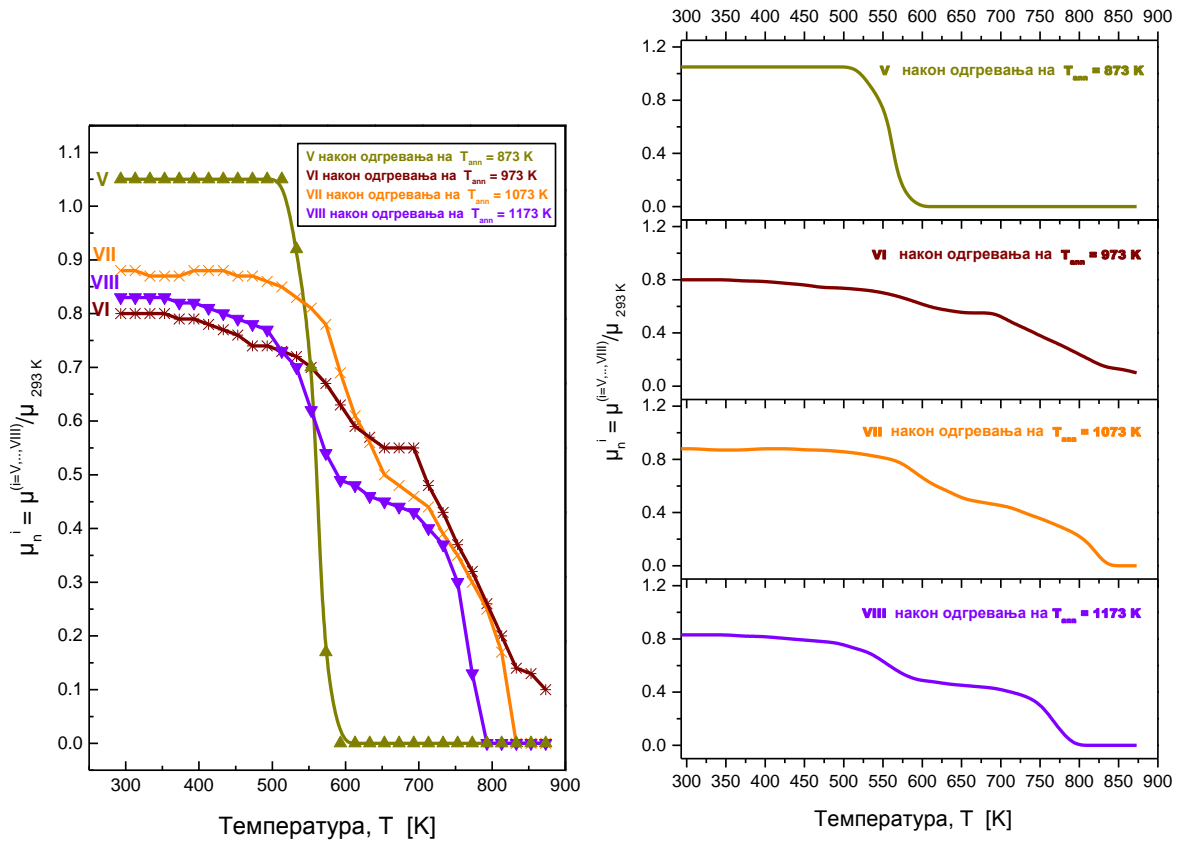


**Слика 4.7.** Температурна зависност нормализоване магнетне пермеабилности  $\mu_n^i = \mu^{(i=I...IV)}/\mu_{293K}$  за узорак пречника 1,5 mm AMML  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  након прва четири циклуса одгревања ( $i= I, II, III, IV$ )

Након одгревања на 673 K дошло је до повећања нормализоване магнетне пермеабилности охлађеног узорка и иста је већа за 2% од почетне пермеабилности  $\mu_{293K}$ , а Curie-ева температура се незнатно повећала ка  $T_c = 556$  K (крива III). Повећање магнетне пермеабилности након одгревања на 573 K и 673 K узроковано је процесом структурне релаксације аморфне фазе.

Након одгревања на 773 K није дошло до раста магнетне пермеабилности у односу на предходно одгревање, а магнетна својства легура губи на температури  $T_c = 563$  K, тј. Curie-ева температура се померила ка вишим температурама (крива IV).

Након одгревања на 873 K дошло је до раста магнетне пермеабилности и она је већа за 5% у односу на почетну вредност  $\mu_{293K}$ . Магнетна својства легура губи на температури  $T_c = 583$  K, тј. Curie-ева температура је наставила да расте (крива V сл. 4.8)



**Слика 4.8.** Температурна зависност нормализоване магнетне пермеабилности  $\mu_n^i = \mu^{(i=V,\dots,VIII)}/\mu_{293\text{ K}}$  за узорак пречника 1,5 mm AMML  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  након петог, шестог, седмог и осмог ( $i=V, VI, VII$  и  $VIII$ ) циклуса одгревања.

Повећање нормализоване магнетне пермеабилности и код овог одгревања узроковано је даљим интензивирањем процеса структурне релаксације, која је довела до смањења заосталих механичких напрезања, смањења густине дефеката и смањења слободне запремине у узорку легуре. На овај начин систем прелази из мање стабилног у више стабилно стање. Истовремено, смањење напрезања и слободне запремине при структурној релаксацији омогућава већу покретљивост зидова магнетних домена што додатно доприноси порасту магнетне пермеабилности. Након одгревања на 973 K (крива VI) дошло је до пада магнетне пермеабилности за 20% од почетне вредности  $\mu_{293\text{ K}}$  што је узроковано кристализацијом аморфне фазе.

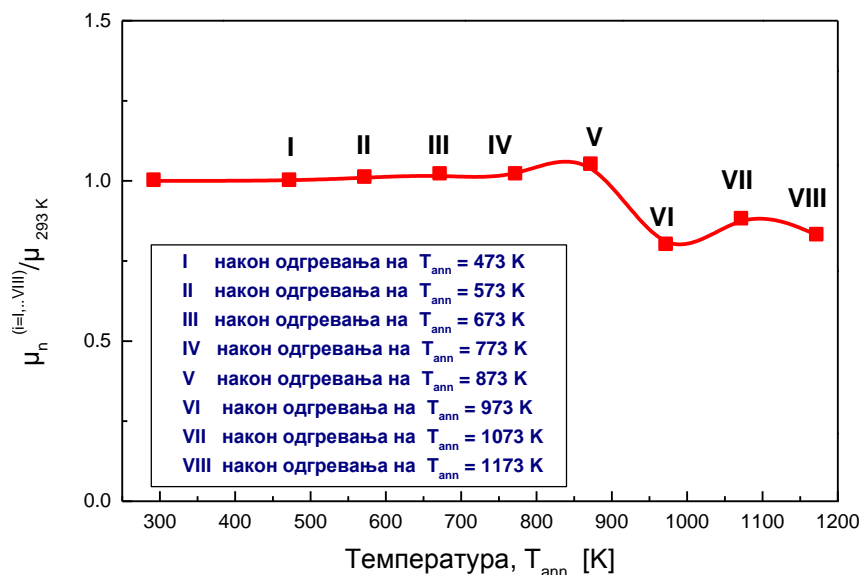
У току загревања до 1073 K (крива VII) долази до даљег пада нормализоване магнетне пермеабилности као и померања Curie-еве температуре ка вишим температурама. Обзиром да је регистрован почетак процеса кристализације температура 633 K се може дефинисати као Curie-ева температура  $^aT_c$  аморфне фазе. При даљем загревању интензивира се процес кристализације аморфне фазе формирањем

феромагнетних једињења  $\text{Fe}_3\text{V}$  и  $\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$  (резултат XRD анализе сл. 4.5б). Температура 833 К може се узети као Curie-ева температура  $^{\circ}\text{T}_c$  кристалне фазе [129, 130].

Након одгревања на 1073 К (крива VII) магнетна пермеабилност охлађеног узорка била је мања за 12% од почетне вредности  $\mu_{293\text{K}}$ , а Curie-ева температура аморфне фазе током овог загревања износила је  $^{\circ}\text{T}_c = 653$  К. Даљим загревањем услед кристализације, промене фазног састава и формирања нове кристалне  $\alpha$ -Fe фазе (резултати XRD анализе сл. 4.5в), Curie-ева температура се померила ка вишим температурама, тако да је Curie-ева температура кристалне фазе  $^{\circ}\text{T}_c = 813$  К.

Након одгревања на 1173 К (крива VIII) магнетна пермеабилност охлађеног узорка је мања за 17% од почетне вредности  $\mu_{293\text{K}}$ , што значи да се смањила у односу на претходно одгревање услед даље кристализације. Прва Curie-ева температура током овог загревања померила се ка нижим температурама и износила је  $^{\circ}\text{T}_c = 593$  К, а Curie-ева температура кристалне фазе  $^{\circ}\text{T}_c = 773$  К. Претходно наведени резултати у сагласности су са резултатима термомагнетних мерења добијеним током испитивања исте АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  струјним импулсима, где је потврђено да се са повећањем снаге грејања Curie-ева температура како аморфне, тако и кристалне фазе помера ка вишим температурама [16].

Промене нормализоване магнетне пермеабилности и Curie-еве температуре од температуре одгревања су приказане на сл. 4.9 и 4.10.

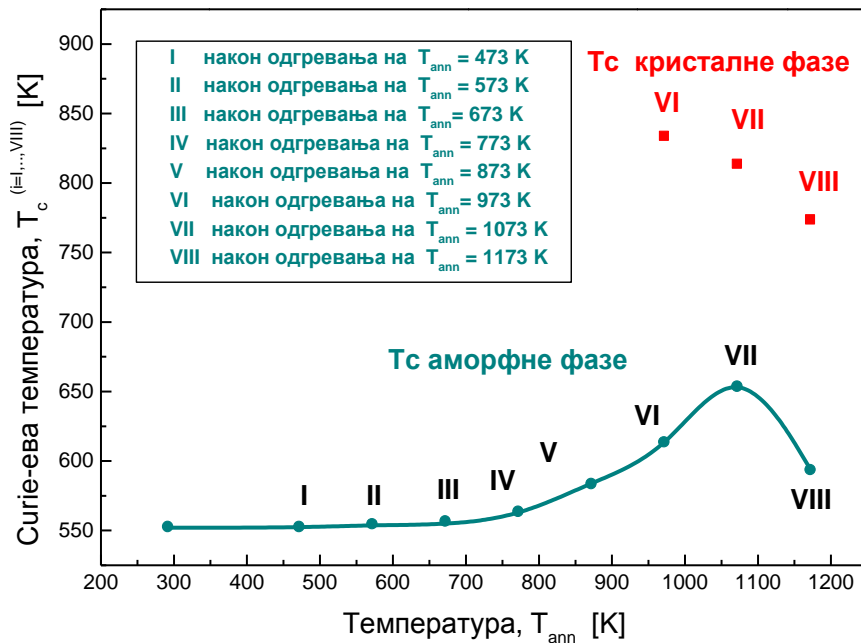


**Слика 4.9.** Зависност нормализоване магнетне пермеабилности (након одгревања узорка)  $\mu_n^{i(i=I,\dots,VIII)} / \mu_{293\text{K}}$  од температуре одгревања за осам циклуса одгревања истог узорка пречника 1,5 mm АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$ .



Анализом резултата приказаних на сл. 4.9 може се закључити да се нормализована магнетна пермеабилност током процеса релаксације повећала и након оптималне температуре одгревања на  $T_{ann} = 873$  К већа је за 5% од почетне вредности. При даљем повећању температуре одгревања нормализована магнетна пермеабилност се смањује као последица кристализације.

Резултати одређивања Curie-еве температуре приказани на сл. 4.10 показују да процес структурне релаксације утиче на померање Curie-еве температуре од око 2 К након одгревања на 573 К и 673 К, до 7 К након одгревања на 773 К. Након одгревања на 873 К Curie-ева температура померила се за 20 К ка вишој температури.



**Слика 4.10.** Зависност Curie-еве температуре  $T_c$  ( $T_c^{i(i=I,\dots,VIII)/T}$ ) од температуре одгревања за аморфну фазу (I-VIII)  $^aT_c$  и кристалну фазу (VI, VII и VIII)  $^cT_c$  истог узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ .

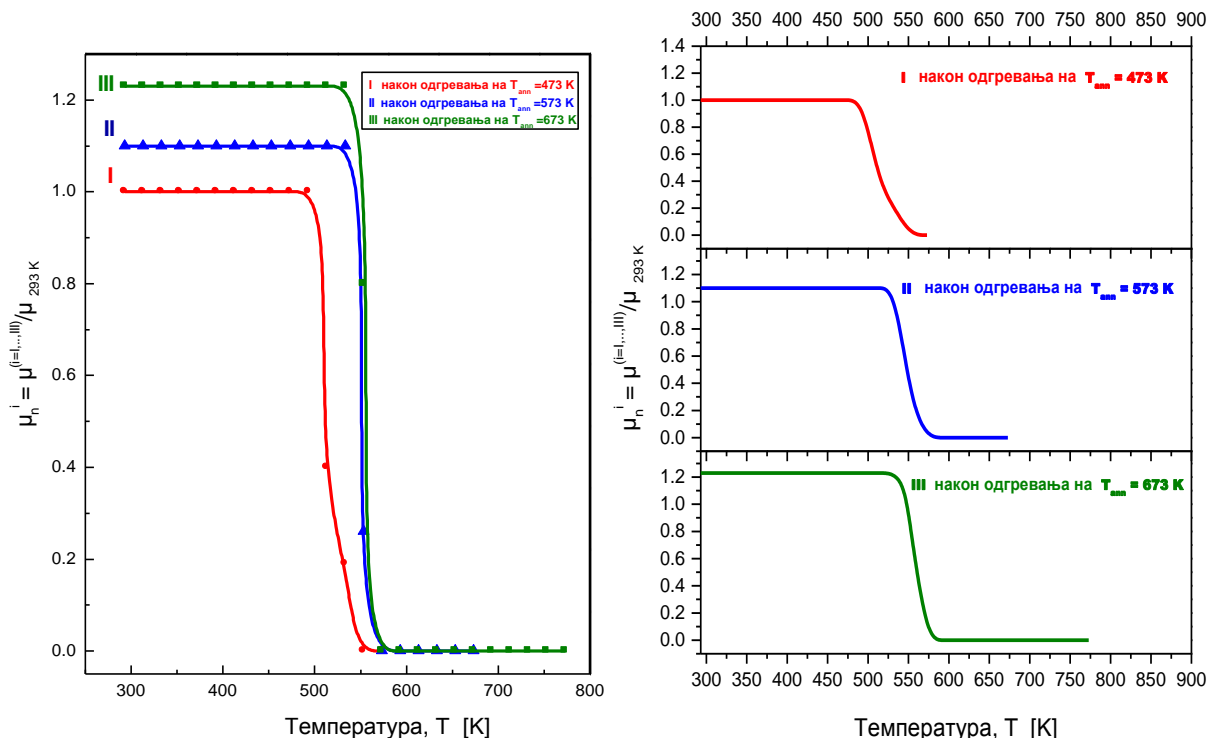
Током одгревања на температурама од 973 К и вишим, долази до знатног померања Curie-еве температуре аморфне фазе према вишим температурама. Услед процеса кристализације и формирања феромагнетних једињења  $Fe_3B$ ,  $Fe_2Mo_4C$  и  $\alpha$ -Fe фазе, евидентиран је двофазни систем који садржи преосталу аморфну фазу и еволуиралу кристалну фазу са одговарајућим Curie-евим температурама.

### 4.3.2. Резултати мерења нормализоване магнетне пермеабилности узорка пречника 1,8 mm

Нормализована магнетна пермеабилност  $\mu_n^i = \mu^{(i=I,\dots,VI)}/\mu_{293K}$  узорка пречника 1,8 mm АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  је испитивана кроз шест сукцесивних циклуса одгревања  $i = I,\dots,VI$ . Јачина примењеног магнетног поља при мерењу износила је  $H = 10$  kA/m. Добијене температурне зависности нормализоване магнетне пермеабилности су дате на сл. 4.11 и 4.12.

Након одгревања на 473 K није дошло до промене почетне вредности нормализоване магнетне пермеабилности  $\mu_{293K}$ , што значи да се нису дешавале структурне промене које узрокују промену магнетне пермеабилности, а вредност Curie-еве температуре износила је  $T_c = 543$  K (крива I сл. 4.11).

Након одгревања на 573 K и хлађења до собне температуре дошло је до повећања нормализоване магнетне пермеабилности за 10% од почетне вредности  $\mu_{293K}$ , а Curie-ева температура износила је  $T_c = 553$  K, тј. за 10 K се померила ка вишим температурама (крива II).

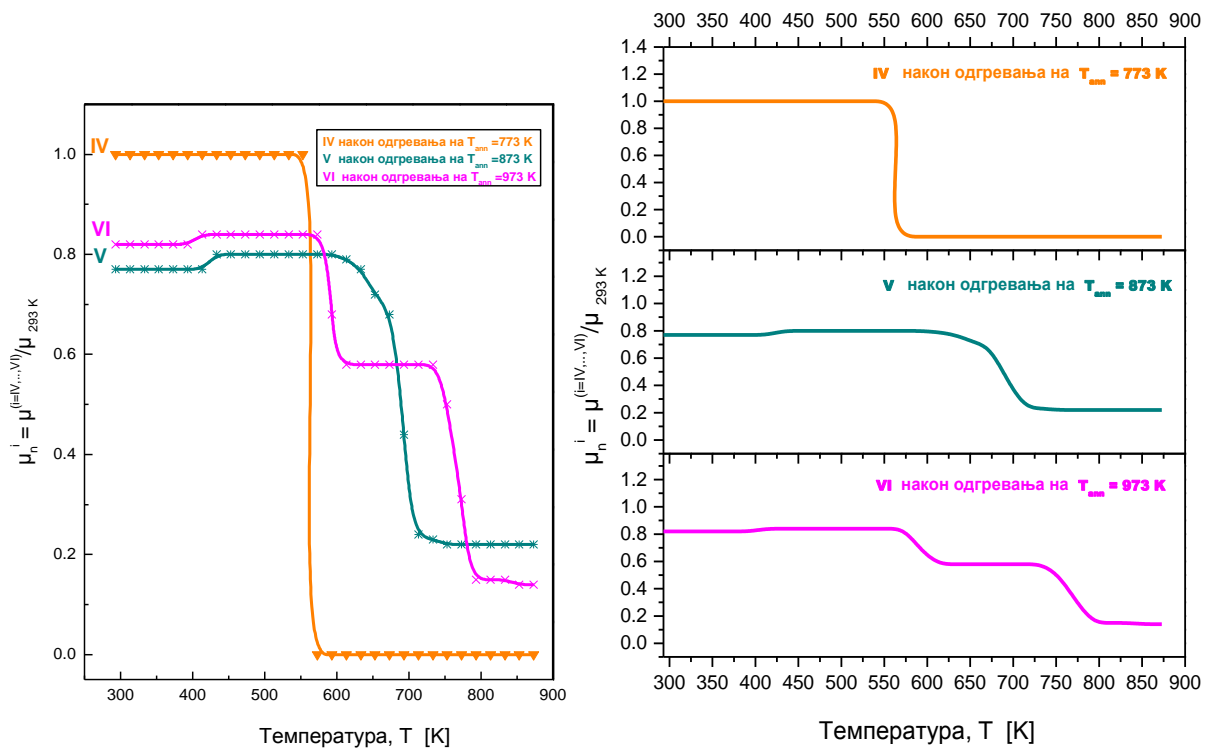


Слика 4.11. Температурна зависност нормализоване магнетне пермеабилности  $\mu_n^i = \mu^{(i=I,\dots,III)}/\mu_{293K}$  за узорак пречника 1,8 mm АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  након прва три циклуса одгревања ( $i = I, II, III$ )

Након одгревања на 673 К нормализована магнетна пермеабилност већа је за 23% од почетне вредности  $\mu_{293K}$ , а Curie-ева температура се незнатно повећала тако да легура губи феромагнетна својства на температури  $T_c = 558$  К (крива III).

Повећање магнетне пермеабилности после сваког одгревања узроковано је интензивирањем процеса структурне релаксације, који је довео до смањења заосталих механичких микро напрезања, смањења густине дефеката и смањења слободне запремине у узорку легуре. Истовремено систем прелази из мање стабилног у више стабилно структурно стање.

Након одгревања на 773 К (крива IV сл. 4.12) нормализована магнетна пермеабилност опала је за 23% у односу на пермеабилност пре овог одгревања, тј. вратила се на почетну вредност  $\mu_{293K}$ , а Curie-ева температура незнатно се повећала ка вишим температурама и износи  $T_c = 562$  К.



**Слика 4.12.** Температурна зависност нормализоване магнетне пермеабилности  $\mu_n^i = \mu^{(i=IV,\dots,VI)} / \mu_{293K}$  за узорак пречника 1,8 mm АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  након четвртог, петог и шестог ( $i = IV, V$  и  $VI$ ) циклуса одгревања.

Након одгревања на 873 К (крива V) нормализована магнетна пермеабилност узорка опала је за 23% од почетне вредности  $\mu_{293K}$ , а легура задржава феромагнетна својства у целом температурном интервалу.

Пад нормализоване магнетне пермеабилности охлађеног узорка за око 23% након одгревања на 773 К и за још 23% након одгревања на 873 К узрокован је процесом кристализације и формирањем једињења  $Fe_3V$  и  $Fe_2Mo_4C$  што је потврђено XRD анализом (сл. 4.5в).

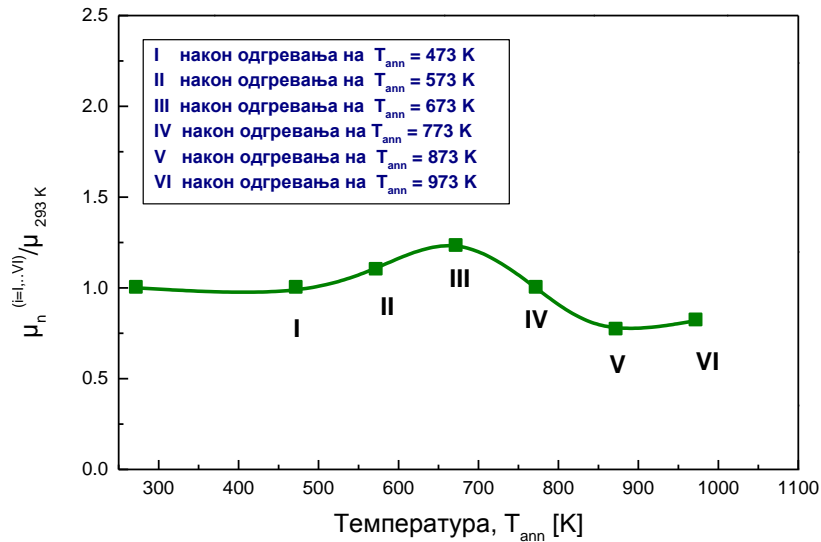
У току загревања до 973 К (крива V) због стабилне кристалне структуре настале при одгревању на 873 К магнетна пермеабилност има незнатан раст од температуре 393 К а на 713 К опала је за 78% од почетне вредности  $\mu_{293K}$  (сл. 4.12). Овим загревањем Curie-ева температура померила се ка вишим температурама за око 150 К и износила је  $T_c = 713$  К. Ова температура 713 К може се идентификовати као Curie-ева температура  $T_c$  аморфне фазе.

Након одгревања на температури 973 К (крива VI) нормализована магнетна пермеабилност се повећала за 5% у односу на претходно одгревање тј. мања је за 18% од почетне вредности. Раст магнетне пермеабилности охлађеног узорка након одгревањана 973 К за око 5% у односу на претходно одгревање узрокован је растом кристалних зрна што обезбеђује већу покретљивост зидова магнетних домена и њихово боље усмерење у примењеном магнетном пољу.

У току загревања до 973 К (крива VI) магнетна пермеабилност има незнатан раст на 373 К да би од 573 К до 613 К услед даље кристализације и промене односа кристалних фаза опала за 42% од почетне вредности. Температура 613 К може се узети као Curie-ева температура  $T_c$  аморфне фазе. Даљим загревањем узорка од 733 К до 793 К услед даље кристализације, промене фазног састава у легури и формирања новог једињења  $Fe_3C$  и нове кристалне  $\alpha$ -Fe фазе (сл. 4.5ђ), нормализована магнетна пермеабилност опала је за 86 % од почетне вредности, а температура 793 К може се узети као Curie-ева температура  $T_c$  кристалне фазе.

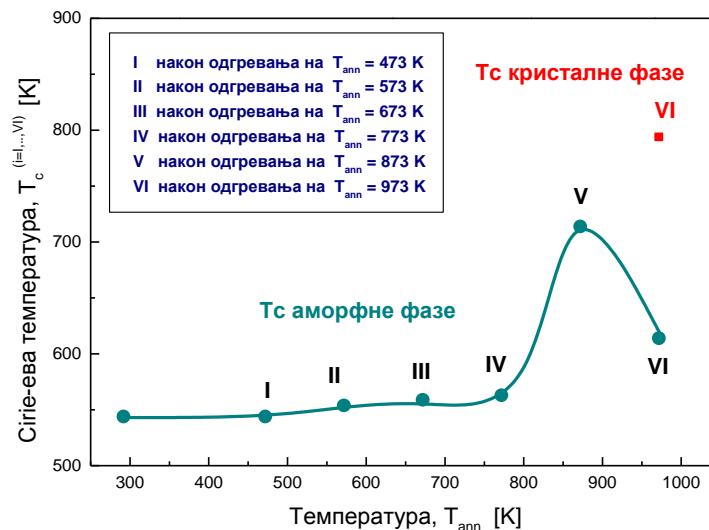
И ови резултати су у сагласности са резултатима XRD анализе (4.6ђ) и резултатима термомагнетних мерења АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  одгреване вишеструким струјним импулсима [16].

Промене нормализоване магнетне пермеабилности и Curie-еве температуре од температуре одгревања су приказане на сл. 4.13 и 4.14.



**Слика 4.13.** Зависност нормализоване магнетне пермеабилности (након одгревања узорка)  $\mu_n^{i(i=L,...,VI)}/\mu_{293 K}$  од температуре одгревања за шест циклуса одгревања истог узорка пречника 1,8 mm АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ .

Анализом резултата приказаних на сл. 4.13 може се закључити да се максимална нормализована магнетна пермеабилност узорка постиже након одгревања легуре на температури  $T_{ann} = 673 K$ , што показује да узорак има потпуно релаксирану аморфну структуру, која обезбеђује максималну покретљивост зидова магнетних домена. Након тога нормализована магнетна пермеабилност опада до  $T_{ann} = 873 K$  услед процеса кристализације, да би након одгревања на  $T_{ann} = 973 K$ , незнатно порасла.



**Слика 4.14.** Зависност Сигије-еве температуре  $T_c$  ( $T_c^{i(i=L,...,VI)}/T_{max}$ ) од температуре одгревања за аморфну фазу (I-VI) и кристалну фазу (VI) истог узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ .

Резултати мерења Curie-еве температуре приказани на сл. 4.14 показују да процес структурне релаксације утиче на померање Curie-еве температуре од око 10 K након одгревања на 573 K, а након одгревања на 673 K и 773 K за око 5 K, тј. 4 K.

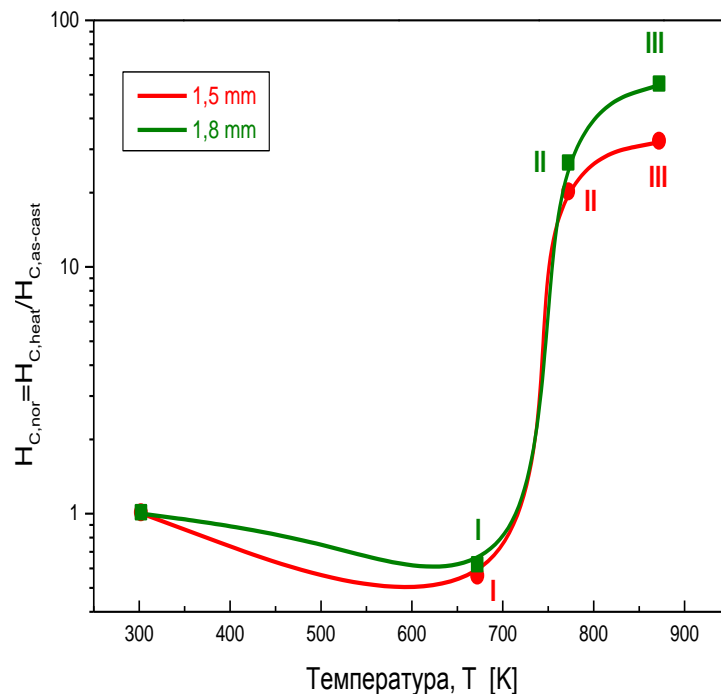
Током загревања до 873 K долази до знатног померања Curie-еве температуре  ${}^aT_c$  аморфне фазе према вишим температурама и она износи  ${}^aT_c = 713$  K.

Након одгревања на  $T_{\text{ann}} = 973$  K услед процеса кристализације и формирања феромагнетних једињења  $\text{Fe}_3\text{V}$  и  $\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$  као и  $\alpha\text{-Fe}$  фазе (резултати XRD анализе сл. 4.5ђ), дошло је до померања Curie-еве температуре  ${}^aT_c$  аморфне фазе и Curie-еве температуре  ${}^cT_c$  кристалне фазе према нижим температурама.

#### 4.4. Мерење коерцитивне силе ( $H_cJ$ )

Магнетна својства узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  пречника 1,5 mm и 1,8 mm су испитивана и мерењем коерцитивне силе  $H_cJ$  пре и након одгревања на уређају Koerzimat 1.097  $H_cJ$  - Foerster.

На сл. 4.15 су приказане промене нормализоване коерцитивности  $H_{c,\text{nor}}$  испитиване у зависности од температуре загревања.



Слика 4.15. Промене нормализоване коерцитивности  $H_{c,\text{nor}}$  у зависности од температуре загревања за испитиване узорке АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$

Након загревања на температури 673 К регистровано је смањење нормализоване вредности коерцитивног поља, тј.  $H_{c,nor} < 1$ . Том приликом одиграли су се процеси уређења ближе атомске структуре и отклањање заосталих напрезања. Ове структурне промене обезбедиле су бољу покретљивост зидова магнетних домена што је узроковало мање вредности коерцитивног поља за око 40% у односу на незагревани - полазни узорак.

Код узорака загреваних до температура изнад 773 К уочен је пораст нормализоване коерцитивности  $H_{c,nor}$ . Тада почиње процес нуклеације кристалних зрна што узрокује пораст нормализоване коерцитивности  $H_{c,nor}$ , што је у складу са резултатима истраживања магнетних својстава АММЛ система Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge) [29]. Наиме, кристална зрна се понашају као центри "пининга" магнетних домена и на тај начин отежавајући процес магнећења, доводе до погоршавања магнетно - меких карактеристика [101].

#### 4.5. Дилатометријска анализа

Дилатација узорака АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , пречника 1,5 mm и 1,8 mm мерена је за две различите брзине загревања 5 K/min и 20 K/min до око 200 K изнад температуре кристализације на дилатометру Vöhr Gerätebau 802 s, у Институту техничких наука САНУ - Београд.

На узорцима је испитивана температурна зависност релативне промене дужине узорка  $\Delta l/l_0$  која је за случај линеарне зависности  $\Delta l/l_0$  од Т дефинисана једначином:

$$\Delta l / l_0 = \alpha \cdot \Delta T, \quad (4.4)$$

где су:  $\Delta l$  - апсолутна промена дужине,  $l_0$  - почетна дужина узорка,  $\Delta l/l_0$  - релативна промена дужине,  $\alpha$  - термички коефицијент линеарног ширења и  $\Delta T$  - разлика температура ( $\Delta T = T - T_0$ ).

У случају када у појединим температурним интервалима егзистира линеарна зависност термичког ширења од температуре, коефицијент термичког ширења може се одредити као коефицијент правца линеарне зависности према једначини:

$$\alpha = \frac{\Delta(\Delta l / l_0)}{\Delta T} \quad (4.5)$$

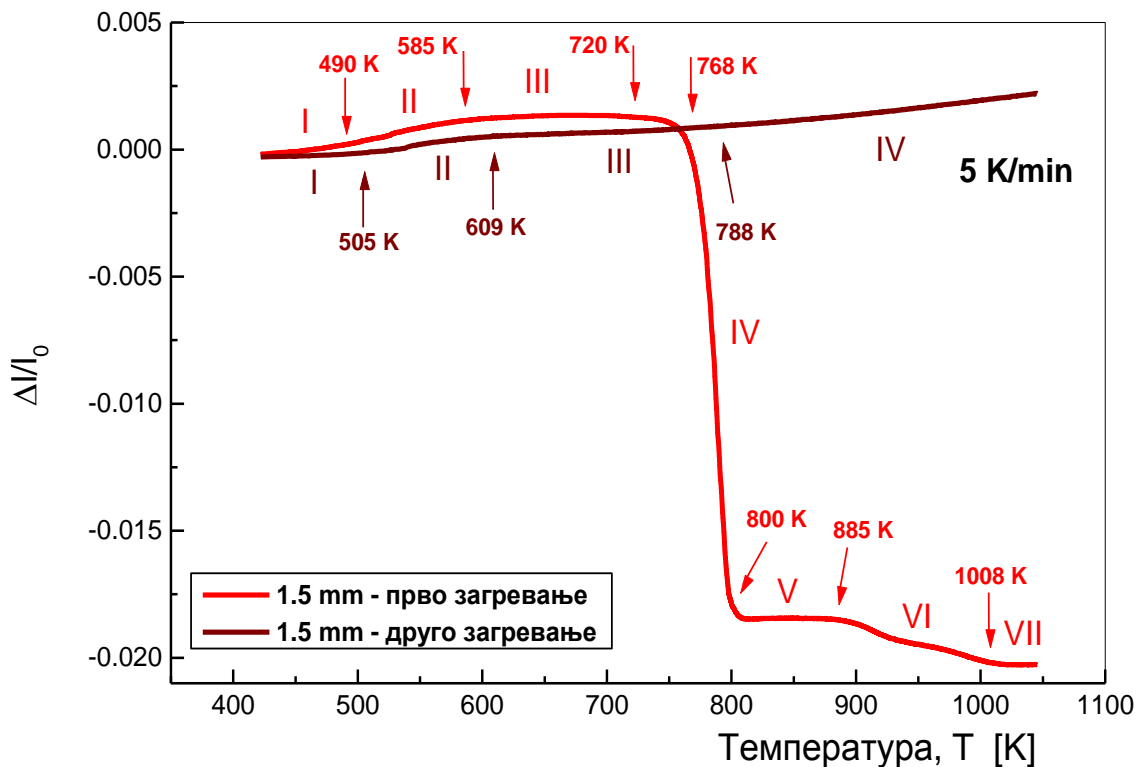
Коефицијент термичког ширења  $\alpha$  може се, такође, одредити у било којој тачки криве која приказује зависност  $\Delta l/l_0$  од  $T$ , тј. одређује се диференцирањем криве дилатације по температури:

$$\alpha = \frac{d(\Delta l/l_0)}{dT} \quad (4.6)$$

Вредност првог извода по температури се онда приказује као  $\alpha(T)$ , коефицијент термичког ширења у функцији температуре  $\alpha(T) = (d(\Delta l/l_0)/dT)$ .

#### 4.5.1. Дилатометријска анализа узорка АММЛ $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$ , пречника 1,5 mm

На сл. 4.16 су приказани дијаграми релативне промене дужине узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  пречника 1,5 mm током првог и другог загревања брзином 5 K/min.



Слика 4.16. Релативна промена дужине узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  пречника 1,5 mm током првог и другог загревања у функцији температуре.



Анализом зависности релативне промене дужине узорка легуре пречника 1,5 mm од температуре током првог загревања приказане на сл. 4.16 може се видети да у појединим температурним интервалима егзистирају линеарне зависности различитих нагиба. Помоћу коефицијената праваца правих израчунати су термички коефицијенти линеарног ширења за те интервале. За детаљнију анализу структурних промена током загревања температурна област у којој су вршена мерења термичког ширења узорка може се поделити на седам температурних интервала.

У почетном температурном интервалу термички коефицијент линеарног ширења узорка је веома мали и износи  $\alpha_1 = 2,16 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ . Због велике брзине хлађења током добијања легуре је присутан велики проценат слободне запремине. Стога током загревања иако расте амплитуда топлотних вибрација атома, она незнатно узрокује ширење узорка, што значи да се у овом температурном интервалу не догађају значајније структурне промене.

У другом температурном интервалу од 490 K до 585 K термички коефицијент линеарног ширења износи  $\alpha_2 = 9,92 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Топлотно ширење узорка у овом температурном интервалу узроковано је процесом структурне релаксације. При томе долази до смањења густине дефеката и величине присутних микронапрезања, што омогућава нагло повећање амплитуда топлотних вибрација током загревања и пораст термичког ширења. У овом температурном интервалу на коефицијент термичког ширења доминантни утицај има смањење микронапрезања и анихилација дефеката уз смањење слободне запремине у легури.

У трећем температурном интервалу од 585 K до 720 K термички коефицијент линеарног ширења је знатно мањи у односу на претходни - други температурни интервал и износи  $\alpha_3 = 1,03 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . У овом температурном интервалу према резултатима ДТА анализе завршава се процес структурне релаксације. Након овог интервала започиње температурна област суперпотхлађене течности  $\Delta T_x$  (сл. 4.1) у којој су структурне промене су знатно успореније.

Интензивна измена термичког коефицијента ширења дешава се у четвртном температурном интервалу од 768 K до 800 K термички коефицијент линеарног ширења је негативан и износи  $\alpha_4 = -5,57 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ . Нагло скраћење узорка у овом температурном интервалу узроковано је прелазом аморфне фазе у кристалну. Овај резултат је у потпуној сагласности са резултатима XRD анализе за овај узорак при брзини загревања од

5 K/min (сл. 4.5б).

У петом температурном интервалу од 800 К до 885 К термички коефицијент линеарног ширења узорка је позитиван и износи  $\alpha_5 = 1,76 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Ширење узорка узроковано је повећањем амплитуда топлотних вибрација при чему нема значајнијих структурних промена које би ометале топлотно ширење.

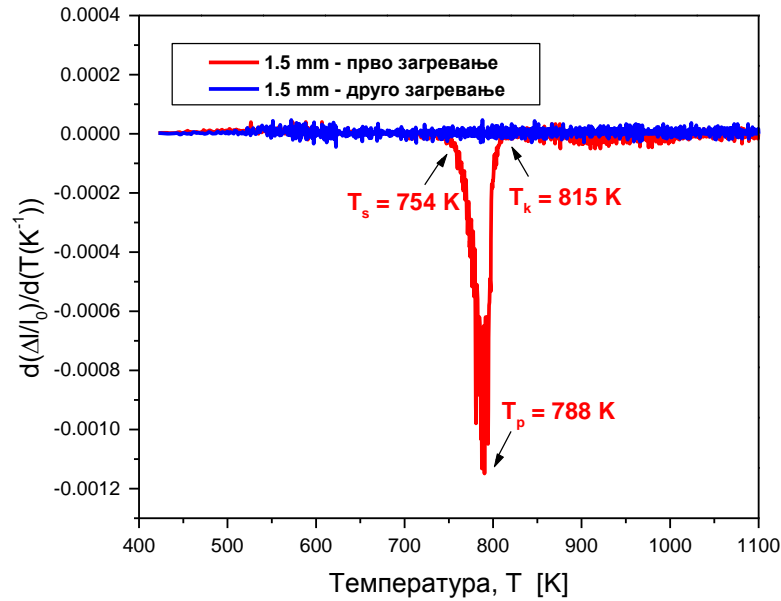
У шестом температурном интервалу од 885 К до 1008 К термички коефицијент линеарног ширења је негативан и износи  $\alpha_6 = -1,59 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ . Скраћење узорка у овом температурском интервалу је узроковано кристализацијом преосталог дела аморфне фазе и повећањем удела кристалне фазе што је у корелацији са резултатима XRD анализе слика 4.5в.

У седмом температурном интервалу од 1008 К до 1045 К термички коефицијент линеарног ширења је позитиван и износи  $\alpha_7 = 2,70 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

Током другог загревања узорка сл. 4.16 температурна област у којој су вршена мерења термичког ширења узорка подељена је на четири температурна интервала.

У првом температурном интервалу термички коефицијент линеарног ширења износи  $\alpha_{1C} = 2,06 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . У другом температурном интервалу од 505 К до 609 К регистровано је повећање вредности термичког коефицијента линеарног ширења и он износи  $\alpha_{2C} = 3,88 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Након првог одгревања у узорку и даље егзистирају дефекти и микронапрезања тако да се са повећањем температуре интензивирају процеси њихове анихилације чиме се увећава и ефекат линеарног ширења. У трећем температурном интервалу од 609 К до 788 К дошло је до смањења термичког коефицијента линеарног ширења  $\alpha_{3C} = 2,25 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , јер се не догађају значајније структурне промене, које утичу на промену истог. У четвртном температурном интервалу од 788 К до 1045 К регистровано је даље повећање вредност термичког коефицијента линеарног ширења који износи  $\alpha_{4C} = 4,97 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

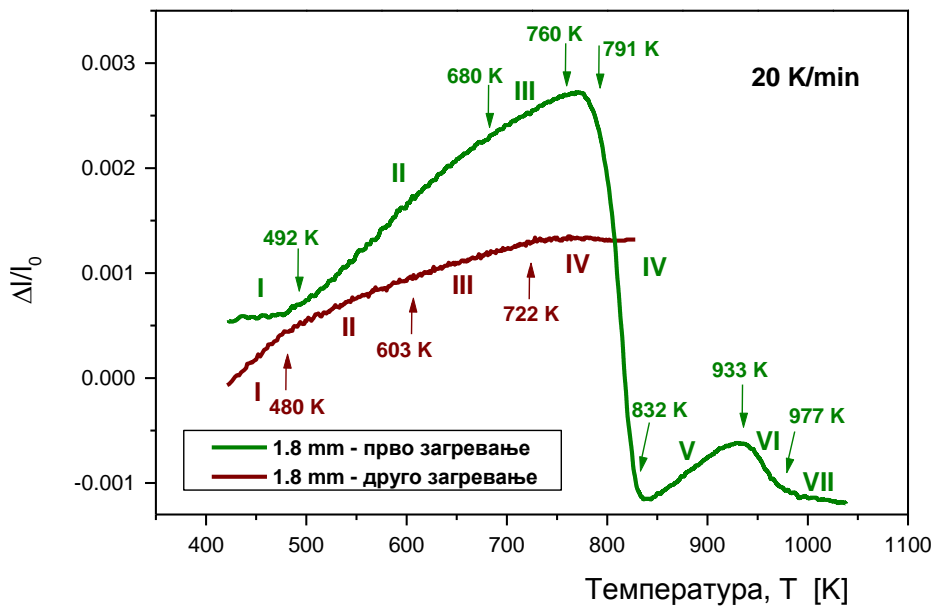
На сл. 4.17 приказани су коефицијенти линеарног ширења узорка у функцији температуре током првог и другог загревања. Током првог загревања добијен је изражени пик наглог смањења димензија услед већ уочене егзотермне реакције процеса кристализације (слика 4.1 и 4.16) који се одвија у температурном интервалу ( $\Delta T_{kr}$ ), ( $\Delta T_{kr} = T_k - T_s = 815 K - 754 K = 61 K$ ), што је у задовољавајућој корелацији са резултатима DTA анализе. Током другог загревања добијена је скоро константна вредност термичког коефицијента линеарног ширења као резултат завршеног процеса кристализације.



Слика 4.17. Коefицијенти термичког ширења узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm током првог и другог загревања.

#### 4.5.2. Дилатометријска анализа узорка АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , пречника 1,8 mm

На сл. 4.18 су приказани дијаграми релативне промене дужине узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , пречника 1,8 mm током првог и другог загревања брзином 20 K/min.



Слика 4.18. Релативна промена дужине узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,8 mm током првог и другог загревања у функцији температуре.

Анализом зависности релативне промене дужине узорка легуре од температуре током првог загревања приказане на сл. 4.18 може се уочити да у појединим температурним интервалима егзистира линеарна зависност  $\Delta l/l_0$  са различитим термичким коефицијентом линеарног ширења. Из односа  $\frac{\Delta(\Delta l/l_0)}{\Delta T}$  одређени су термички коефицијенти линеарног ширења у појединим температурним интервалима. За анализу структурних промена у узорку током загревања, температурна област у којој су вршена мерења термичког ширења узорка може се поделити на седам температурних интервала.

У почетном температурном интервалу термички коефицијент линеарног ширења узорка је најмањи и износи  $\alpha_1 = 2,03 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Мала вредност термичког коефицијента линеарног ширења показује да се у овом температурном интервалу не догађају значајније структурне промене које утичу на термичко ширење узорка.

У другом температурном интервалу од 492 К до 680 К термички коефицијент линеарног ширења је знатно већи и износи  $\alpha_2 = 8,38 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Ширење узорка у овом температурном интервалу узроковано је процесом структурне релаксације. У току релаксације систем прелази из мање стабилног у више стабилно енергијско стање уз смањење микронапрезања. То обезбеђује топлотне вибрације са већом амплитудом што узрокује повећање термичког коефицијента линеарног ширења. Пораст термичког коефицијента линеарног ширења у овом интервалу наводи на закључак да због мање брзине хлађења током ливења и микроструктуре са нижим степеном аморфности узорак легуре пречника 1,8 mm садржи мањи проценат слободне запремине па на вредност термичког коефицијента линеарног ширења доминантан утицај има смањење микронапрезања. Овај резултат је у корелацији са резултатима термомагнетних мерења за овај узорак (сл. 4.11 и сл. 4.12) [128].

У трећем температурном интервалу од 680 К до 760 К термички коефицијент линеарног ширења је мањи и износи  $\alpha_3 = 5,25 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . У овом температурном интервалу према резултатима ДТА анализе и термомагнетних мерења [128] завршава се процес структурне релаксације. Након овог интервала започиње температурна област суперпотхлађене течности  $\Delta T_x$  (сл. 4.1) где су структурне промене успореније.

У четвртом температурном интервалу од 791 К до 832 К термички коефицијент линеарног ширења је негативан и износи  $\alpha_4 = -8,02 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ . Негативна вредност термичког коефицијента линеарног ширења и његова за ред величине већа вредност,

узроковани су успореним процесом кристализације дела аморфне фазе у узорку. Овај резултат је у потпуној корелацији са резултатима ДТА анализе и термомагнетних мерења [128]. У приближно истом температурном интервалу на термограму на слици 4.2в јавља се интензиван егзопик узрокован процесом кристализације аморфног дела фазе у узорку. У петом температурном интервалу од 832 К до 933 К термички коефицијент линеарног ширења узорка је позитиван и износи  $\alpha_5 = 4,53 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Ширење узорка узроковано је повећањем амплитуда топлотних вибрација при чему нема значајнијих структурних промена које би утицале на топлотно ширење.

У шестом температурном интервалу од 933 К до 977 К термички коефицијент линеарног ширења је поново негативан и износи  $\alpha_6 = -1,01 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ . То је последица кристализације преосталог дела аморфне фазе и формирања нових једињења као што су:  $Fe_3B$ ,  $Fe_3C$  и  $B_{48}B_2C_2$  што је у сагласности са резултатима XRD анализе узорка одгреваног на 973 К (слика 4.6ђ).

У седмом температурном интервалу од 973 К до 1045 К термички коефицијент линеарног ширења је негативан и износи  $\alpha_7 = -1,53 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

Током другог загревања узорка (сл. 4.18) температурна област у којој су вршена мерења термичког ширења узорка подељена је на четири температурна интервала.

У првом температурном интервалу велики термички коефицијент линеарног ширења  $\alpha_{1C} = 6,43 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , узрокован је смањењем микронапрезања генерисаних током хлађења узорка након првог загревања и повећањем амплитуда топлотних вибрација током загревања.

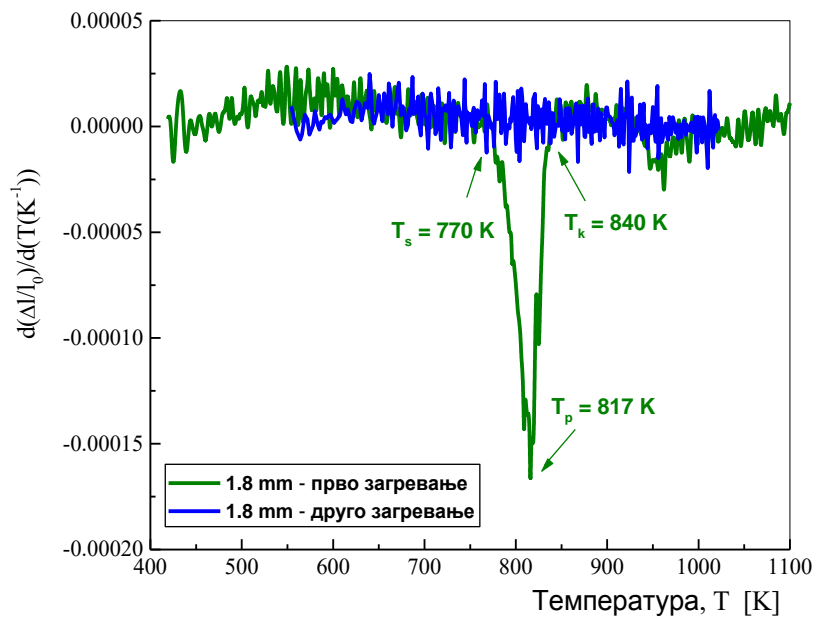
У другом температурном интервалу од 480 К до 603 К регистровано је смањење вредности термичког коефицијента линеарног ширења и он сада износи  $\alpha_{2C} = 4,22 \cdot 10^{-6} K^{-1}$

У трећем температурном интервалу од 603 К до 722 К дошло је до даљег смањења термичког коефицијента линеарног ширења  $\alpha_{3C} = 2,85 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

У четвртном температурном интервалу од 722 К до 828 К регистровано је даље смањење вредност термичког коефицијента линеарног ширења који износи  $\alpha_{4C} = 1,88 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ .

Смањење термичког коефицијента линеарног ширења у другом, трећем и четвртном интервалу узроковани су даљом термичком стабилизацијом структуре узорка, па на топлотно ширење узорка доминантан утицај има само топлотно дејство.

На сл. 4.19 приказани су први изводи промене дужине узорка у функцији температуре током првог и другог загревања. Може се видети да при првом загревању имамо изражени пик скупљања узорка у области температуре кристализације који се налази у температурном интервалу ( $\Delta T_{kr}$ ), ( $\Delta T_{kr} = T_k - T_s = 840 \text{ K} - 770 \text{ K} = 70 \text{ K}$ ), што је у задовољавајућој корелацији са резултатима DTA анализе. При другом загревању због завршене кристализације добијена је константна вредности термичког коефицијента линеарног ширења.



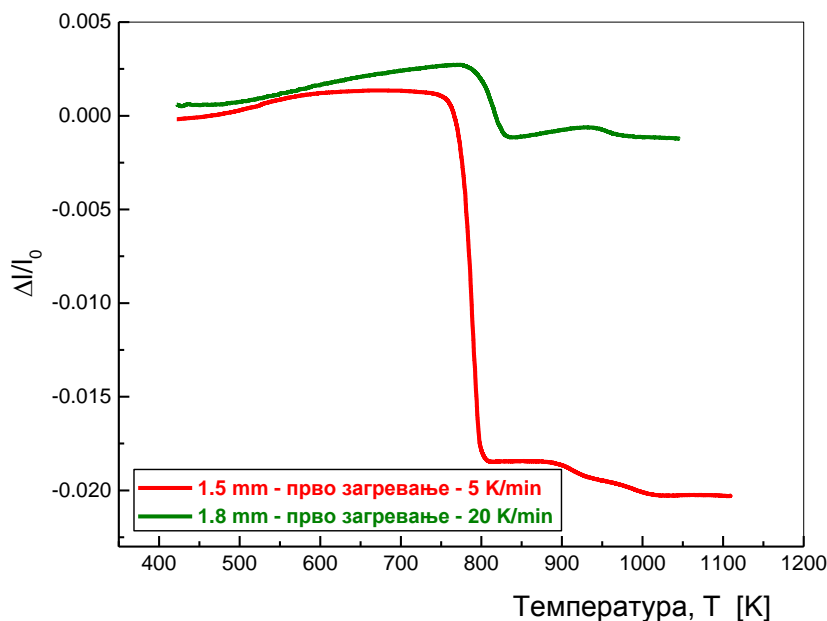
**Слика 4.19.** Коефицијент термичког ширења узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$  пречника 1,8 mm током првог и другог загревања.

Велики број АММЛ на бази гвожђа поседује тзв. *инвар* ефекат (*инвар* од *invariable-инваријабилно*) с обзиром да не показују велике промене дилатације са температуром (било да се ради о ширењу или скупљању). За многе примене АММЛ ово је управо веома пожељно својство јер говори о температурској стабилности дате компоненте / направе. Најпознатија *инвар* легура је легура гвожђа и никла  $\text{FeNi}_{36}$  (или  $64\text{FeNi}$ , 64% гвожђа и 36% никла) чији је коефицијент термичког ширења  $\alpha$  само  $1.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  ( $1.2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) у температурском интервалу  $t \in (20 \text{ }^\circ\text{C} \div 100 \text{ }^\circ\text{C})$ . Током 2018. године публиковани су резултати обимног истраживања дилатације више система АММЛ на бази гвожђа  $\text{FeSiPCBM}$  ( $M=\text{Mo}, \text{Cu}$ ),  $(\text{Fe},\text{Co})\text{BSiNb}$ ,  $\text{FeNiPC}$  и  $\text{FeMoPCB}$  [131] за које је  $\alpha \in [(5 \div 13) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}]$ .

У овој дисертацији узорак испитиване АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm има највећи коефицијент термичког ширења  $\alpha_2 = 9,92 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  док узорак легуре пречника 1,8 mm има највећи коефицијент термичког ширења  $\alpha_2 = 8,38 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Ове вредности су истог реда величине као код напред наведених АММ система на бази гвожђа и испитивану легуру сврставају међу *инвар* легуре што је чини додатно интересантном за бројне примене (прецизни инструменти, клипови мотора, антимагнетни уређаји... [76, 132]).

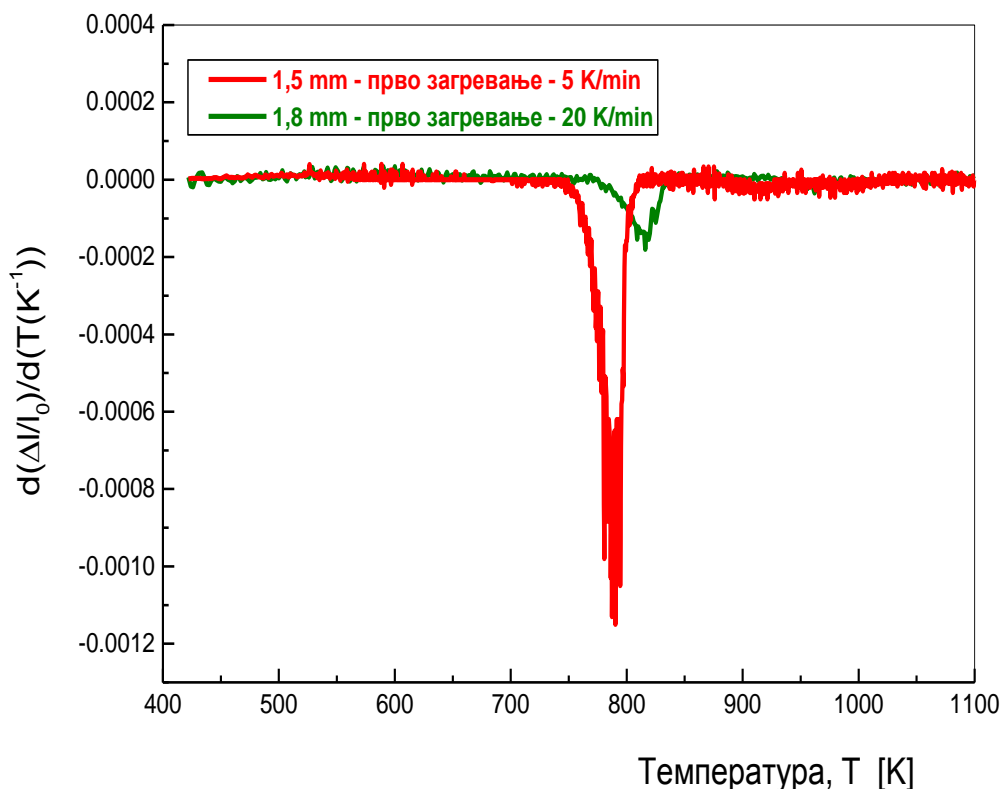
#### 4.5.3. Упоредни дијаграм дилатометријске анализе узорака пречника 1,5 mm и 1,8 mm АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$

На сл. 4.20 приказани су упоредни дијаграми релативне промене дужине узорак пречника 1,5 mm (5 K/min) и 1,8 mm (20 K/min). Из упоредног дијаграма закључујемо да је издужење узорка у температурном интервалу од собне до температуре кристализације веће код узорка пречника 1,8 mm (20 K/min) и чији је почетак процеса кристализације померен ка вишим температурама у односу на узорак пречника 1,5 mm (5 K/min).



Слика 4.20. Релативне промена дужине узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , пречника 1,5 mm и 1,8 mm у функцији температуре током првог загревања.

То је евидентно и на сл. 4.21 где су дати упоредни дијаграми коефицијената термичког ширења, тј. код узорка пречника 1,5 mm приметан је знатно интензивнији пик, а почетак кристализације померен је ка нижим температурама у односу на узорак пречника 1,8 mm чији је пик, знатно мањи, а почетак кристализације налази се на нешто вишим температурама. Овај резултат поново је потврдио чињеницу да је степен аморфности узорка пречника 1,5 mm већи него код узорка пречника 1,8 mm.



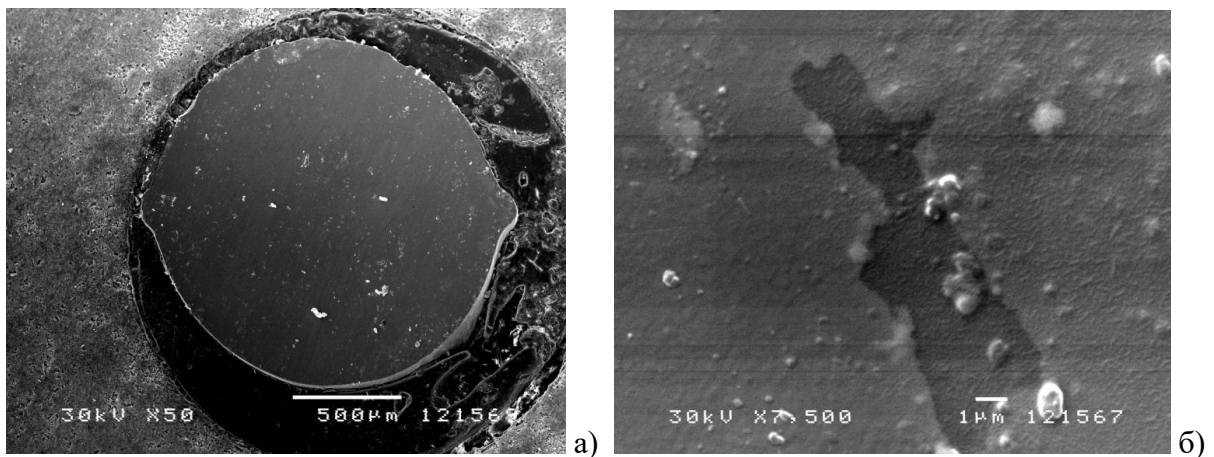
**Слика 4.21.** Упоредни приказ коефицијената термичког ширења у функцији температуре за узорке АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm и 1,8 mm током првог загревања.



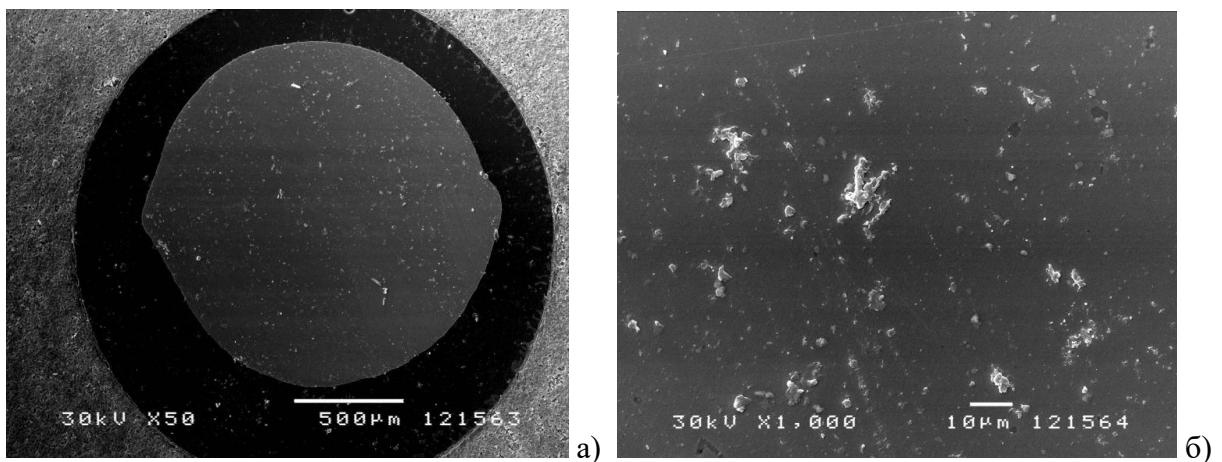
#### 4.6. Резултати микроструктурне анализе добијени скенирајућом електронском микроскопијом (SEM)

Микроструктуре испитиваних узорака пречника 1,5 mm и 1,8 mm АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  након DTA анализе су испитане и SEM анализом на уређају JSM-5300 JEOL. Скенирајуће електронске микрографије узорака добијене су након загревања две групе узорака: а) узорак загреван до 773 K, брзином 40 K/min. и б) узорак загреван до 873 K, брзином 10 K/min.

##### 4.6.1. Резултати SEM анализе узорка пречника 1,5 mm



Слика 4.22. Скенирајуће електронске микрографије узорка пречника 1,5 mm загреваног до 773 K, брзином 40 K/min: а) увећање 50 X и б) увећање 7500 X.



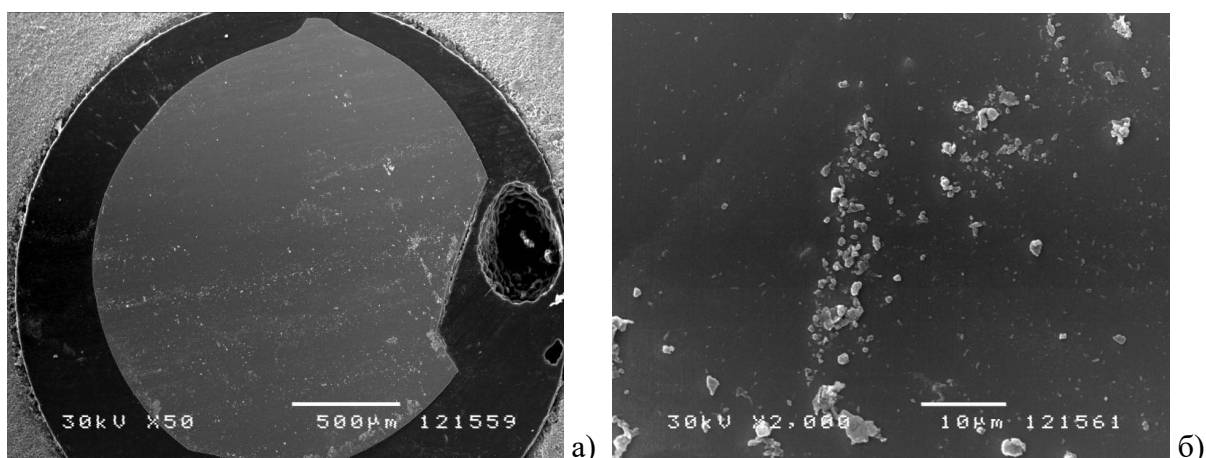
Слика 4.23. Скенирајуће електронске микрографије узорка пречника 1,5 mm загреваног до 873 K, брзином 10 K/min: а) увећање 50 X и б) увећање 1000 X.

Анализа SEM микрографија показује да је у аморфној матрици након загревања узорка до 773 К, (сл. 4.22а и 4.22б) дошло до делимичне кристализације, што је резултирало формирање мањег броја зрна величине до око 1  $\mu\text{m}$ .

Анализа узорка загреваног до 873 К (сл. 4.23а и 4.23б) показује нешто интензивнију кристализацију у аморфној матрици и формирање већег броја зрна углавном сферног облика величине око 1  $\mu\text{m}$ , као и одређен број зрна неправилног облика величине 5  $\mu\text{m}$  ÷ 10  $\mu\text{m}$ . Ови резултати су у сагласности са резултатима XRD анализе (сл. 4.6б и сл. 4.6в) где је као резултат кристализације уочена појава слабих дифракционих пикова једињења:  $\text{Fe}_3\text{B}$ ,  $\text{V}_{48}\text{B}_2\text{C}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$ .

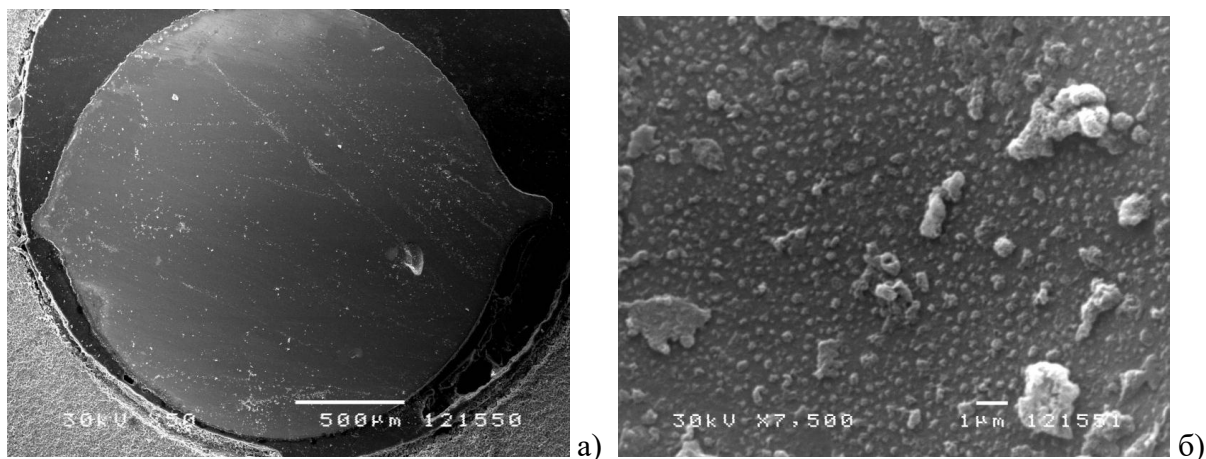
#### 4.6.2. Резултати SEM анализе узорка пречника 1,8 mm

Анализа SEM микрографија показује да је код узорка загреваног до 773 К, (сл. 4.24а и 4.24б) дошло до делимичне кристализације структуре; у аморфној матрици формиран је већи број зрна величине 0,5  $\mu\text{m}$  ÷ 1,5  $\mu\text{m}$ , као и одређен број зрна неправилног облика величине 2  $\mu\text{m}$  ÷ 5  $\mu\text{m}$ .



Слика 4.24. Скенирајуће електронске микрографије узорка пречника 1,8 mm загреваног до 773 К, брзином 40 К/min: а) увећање 50 X и б) увећање 2000 X.

Узорак загреван до 873 К, (сл. 4.25а и 4.25б) показује интензивну кристализацију у аморфној матрици формирањем великог броја хомогено распоређених зрна углавном сферног облика величине од 0,15  $\mu\text{m}$  ÷ 0,75  $\mu\text{m}$ , као и одређен број зрна неправилног облика величине 1,5  $\mu\text{m}$  ÷ 3,5  $\mu\text{m}$ .



**Слика 4.25.** Скенирајуће електронске микрографије узорка пречника 1,8 mm загреваног до 873 K, брзином 10 K/min: а) увећање 50 X и б) увећање 7500 X.

Анализа SEM микрографија показује кристализацију аморфне матрице, која је знатно интензивнија код узорка загреваног до 873 K, што је у сагласности са резултатима добијеним XRD анализом (сл. 4.6в), где је као резултат кристализације уочена појава дифракционих пикова једињења:  $Fe_3B$ ,  $B_{48}B_2C_2$  и  $Fe_2Mo_4C$ .

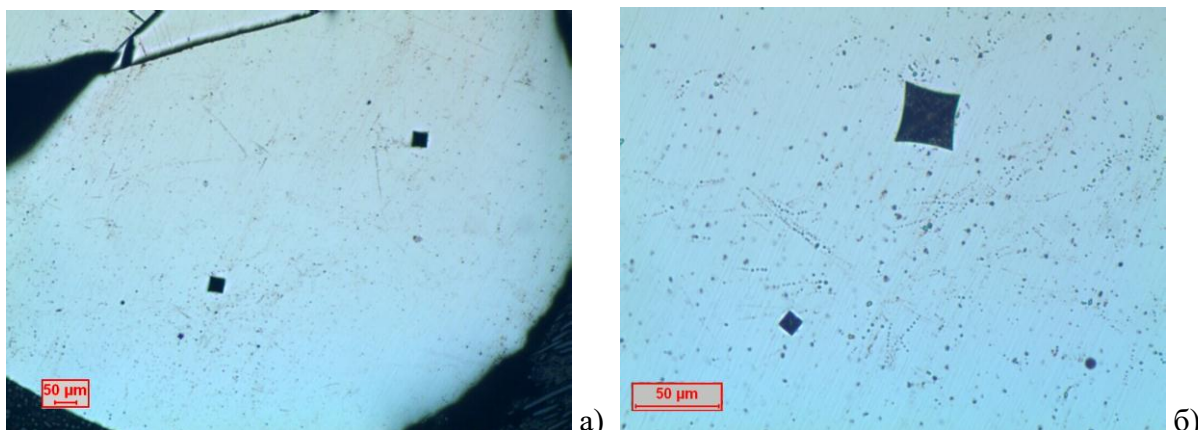
Широка расподела облика и величине зрна је у складу са микроструктурама других АММЛ на бази гвожђа Fe-Co-Zr-Mo-W-B, Fe-Cr-Mo-Ga-C [19, 24], као и испитивањем легуре Fe-Cr-Mo-Ga P-C-B [113-115].

Поређењем резултата SEM анализе је утврђено да узорак пречника 1,5 mm загреван до 873 K, мање кристаличан, са мањим бројем и већом величином зрна у односу на узорак пречника 1,8 mm загреван до 873 K који показује интензивнију кристализацију, са већим бројем и мањом величином зрна.

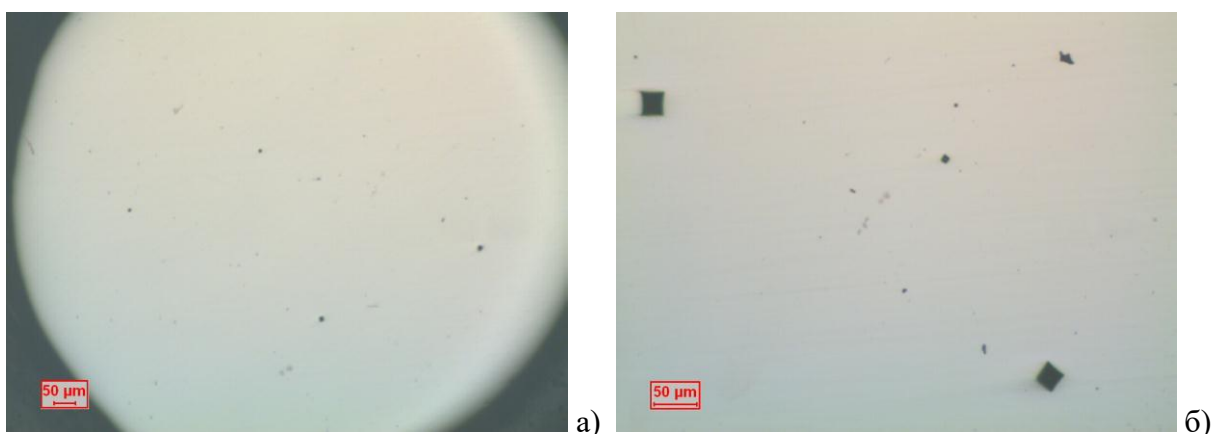
## **4.7. Микроструктурна анализа и испитивање тврдоће и микротврдоће ( $HV_1$ и $HV_{0,2}$ )**

### **4.7.1. Резултати микроструктурне анализе и испитивања механичких својстава узорка АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ пречника 1,5 mm**

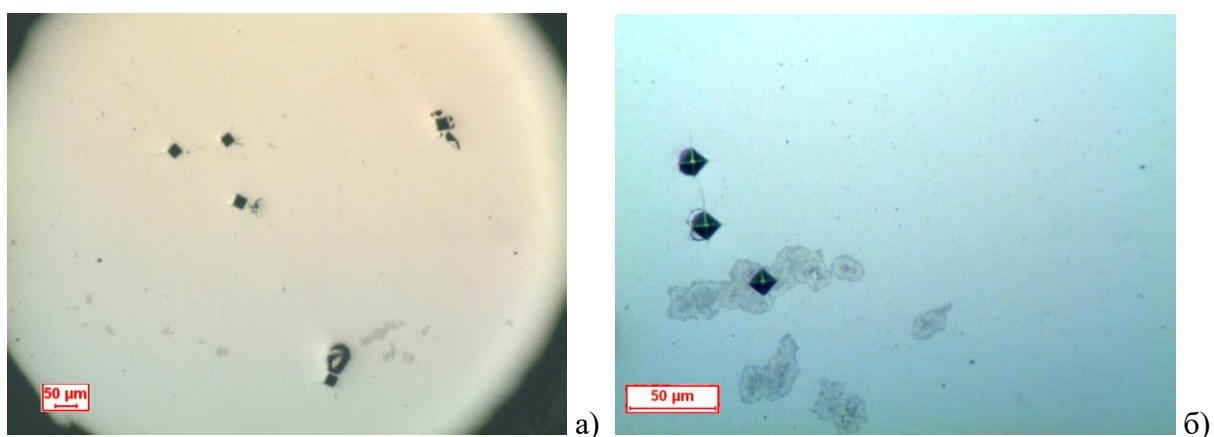
На сликама 4.26 до 4.34 су приказане микроструктуре испитиваних узорка и измерене вредности тврдоће ( $HV_1$ ) и микротврдоће ( $HV_{0,2}$ ), а у Табели VIII. су дате квантитативне вредности за све испитиване узорке.



Слика 4.26. Микроструктура, тврдоћа и микротврдоћа неодреганог узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{V}_{5,5}$ , пречника 1,5 mm: а) увећање X 50, б) увећање X 200.



Слика 4.27. Микроструктура, тврдоћа и микротврдоћа узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{V}_{5,5}$ , пречника 1,5 mm загреваног до  $T_{\text{max}} = 773$  K при брзини загревања 40 K/min: а) увећање X 50, б) увећање X 100.



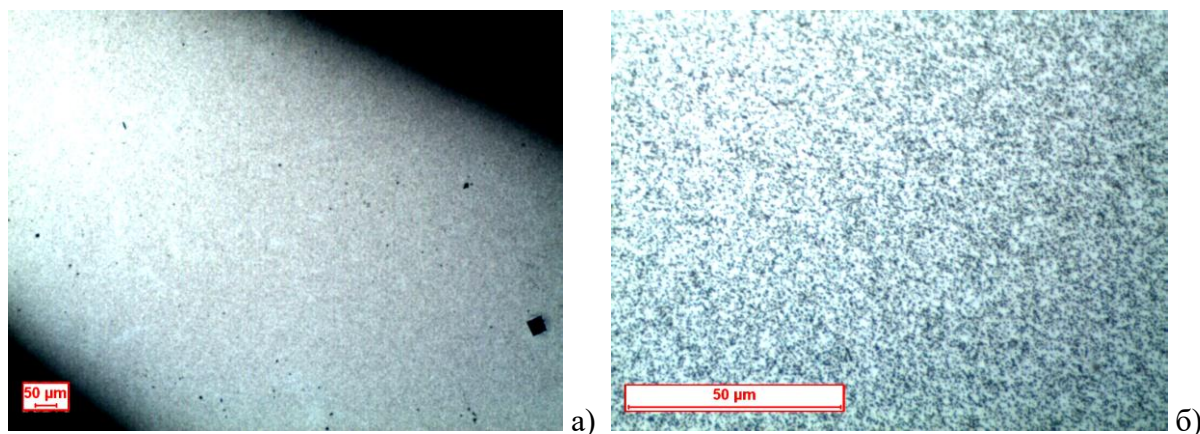
Слика 4.28. Микроструктура тврдоћа и микротврдоћа узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{V}_{5,5}$ , пречника 1,5 mm, загреваног до  $T_{\text{max}} = 873$  K при брзини загревања 10 K/min: а) увећање X 50, б) увећање X 200.

Код неодреганог узорка (сл. 4.26) добијена је нехомогена аморфна структура по целој запремини узорка. Измерена средња вредност тврдоће је око 713 HV<sub>1</sub>. Резултати мерења микротврдоће по попречном пресеку се међусобно разликују и имају вредности од 805 ÷ 841 HV<sub>0,2</sub> што је узроковано нехомогеном структуром по целој запремини узорка.

Код узорка загреваног до T<sub>max</sub> = 773 К брзином од 40 К/мин (сл. 4.27) одиграо се процес релаксације аморфне структуре па је постигнуто повећање тврдоће до око 769 HV<sub>1</sub>, а вредност микротврдоће остала је непромењена и креће се од 805 ÷ 841 HV<sub>0,2</sub>.

У узорку који је загреван до T<sub>max</sub> = 873 К брзином од 10 К/мин (сл. 4.28) дошло је до уређења атомске структуре на близину, што је узроковало повећање тврдоће до око 846 HV<sub>1</sub>. Микротврдоћа узорка након овог загревања има вредност од 888 ÷ 927 HV<sub>0,2</sub> што је такође последица уређења атомске структуре на близину. У областима у којима је регистрован прелазак аморфне фазе у кристалну регистрована је микротврдоћа од око 1084 HV<sub>0,2</sub>, што је последица формирања једињења као што су: Fe<sub>3</sub>B, Fe<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>C и B<sub>48</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (сл. 4.5).

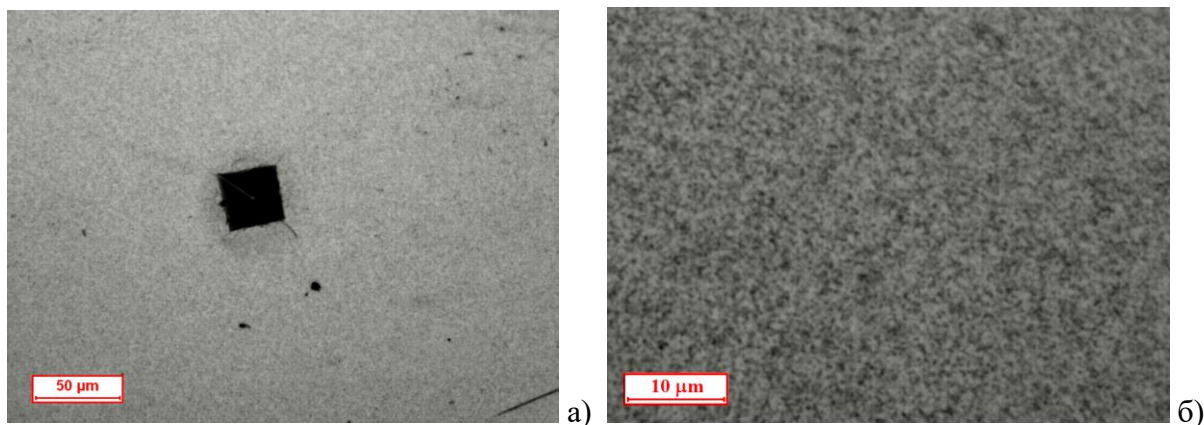
Код загреваног узорка до T<sub>max</sub> = 993 К брзином 10 К/мин (сл. 4.29) дошло је до формирања нанокристалне структуре, а тврдоћа узорка порасла је до 858 HV<sub>1</sub>.



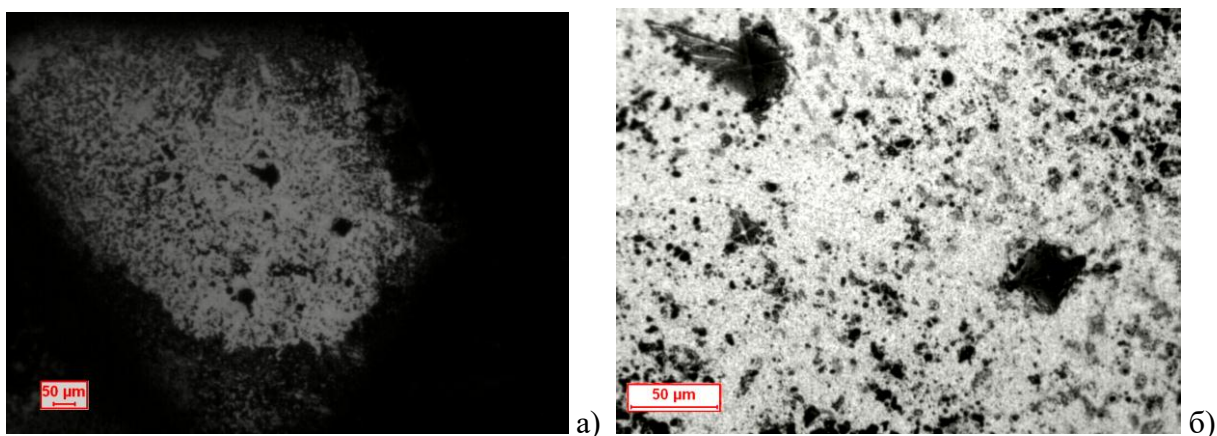
**Слика 4.29.** Микроструктура и тврдоћа узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , пречника 1,5 mm, загреваног до T<sub>max</sub> = 993 К при брзини загревања од 10 К/мин:

а) увећање X 50, б) увећање X 500.





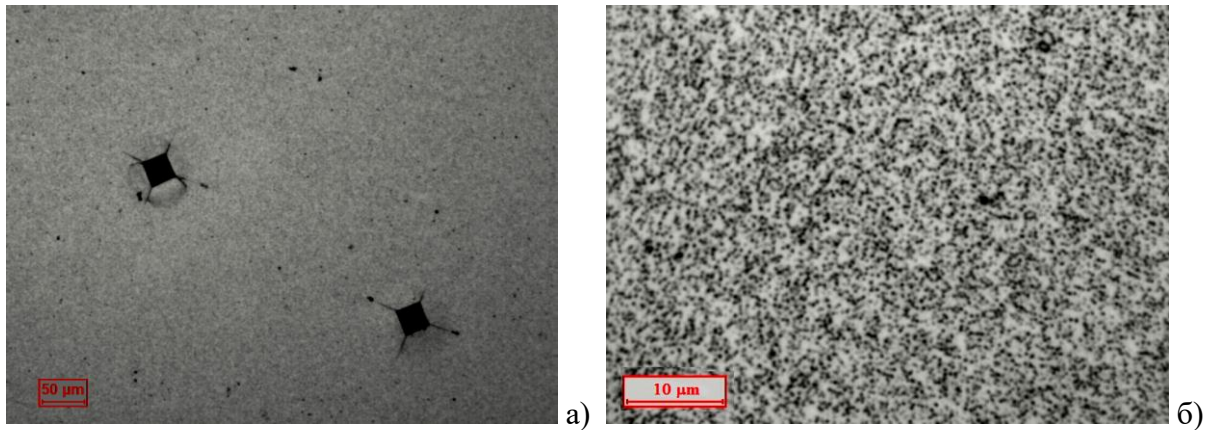
Слика 4.30. Микроструктура и тврдоћа узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$ , пречника 1,5 mm, загреваног до  $T_{\text{max}} = 1028$  K при брзини загревања 20 K/min: а) увећање X 200, б) увећање X 1000.



Слика 4.31. Микроструктура, тврдоћа и микротврдоћа узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$ , пречника 1,5 mm, одгреваног на  $T_{\text{max}} = 1073$  K: а) увећање X 50, б) увећање X 200.

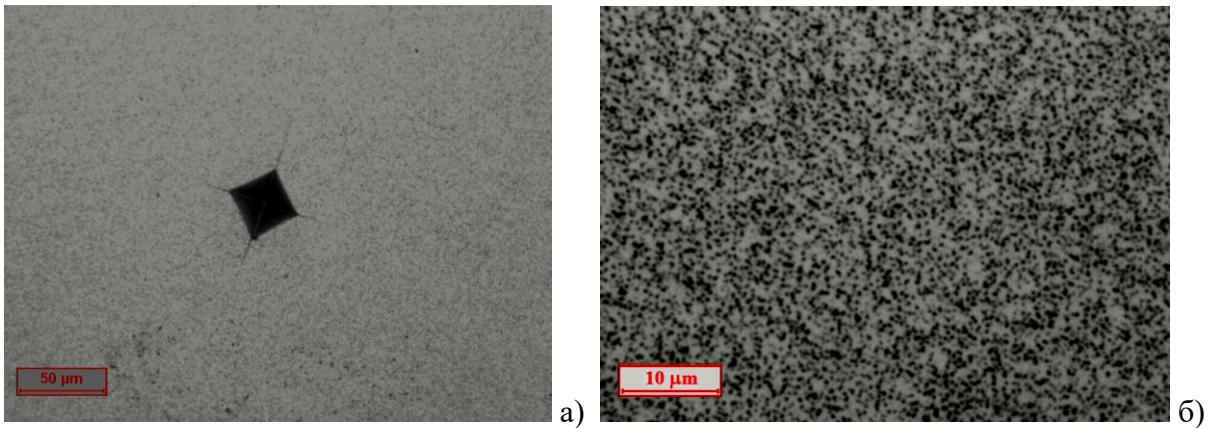
Узорак код кога је испитивана дилатација загревањем два пута до  $T_{\text{max}} = 1028$  K брзином од 20 K/min (сл. 4.30) такође има формирану нанокристалну структуру, а тврдоћа узорка је нешто нижа и износи  $808 \text{ HV}_1$ .

Код узорка код кога је испитивана магнетна пермеабилност вишеструким одгревањем до  $T_{\text{max}} = 1073$  K брзином од 20 K/min (сл. 4.31) дошло је до кристализације аморфне фазе и формирања микрокристалне структуре. Вишеструким одгревањем постигнуто је повећање тврдоће до око  $1108 \text{ HV}_1$  и микротврдоће до  $1027 \text{ HV}_{0,2}$ .



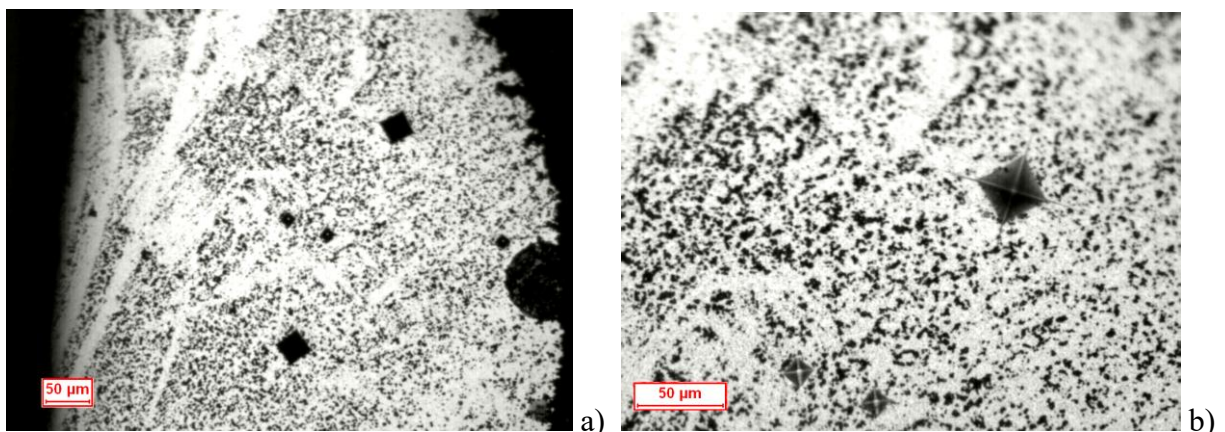
**Слика 4.32.** Микроструктура и тврдоћа узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5V_{5,5}$ , пречника 1,5 mm, загреваног до  $T_{max} = 1123$  K при брзини загревања од 5 K/min:

а) увећање X 100, б) увећање X 1000.



**Слика 4.33.** Микроструктура и тврдоћа узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5V_{5,5}$  пречника 1,5 mm, загреваног до  $T_{max} = 1155$  K при брзини загревања 10 K/min:

а) увећање X 200, б) увећање X 1000.



**Слика 4.34.** Микроструктура тврдоћа и микротврдоћа узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5V_{5,5}$ , пречника 1,5 mm, одгреваног на  $T_{max} = 1173$  K:

а) увећање е X 100, б) увећање X 200.

Код узорка код кога је испитивана дилатација загревањем два пута до  $T_{\max} = 1123$  К брзином од 5 К/мин (сл. 4.32) дошло је до формирања нанокристалне структуре, а тврдоћа узорка порасла је до 1066 HV<sub>1</sub>.

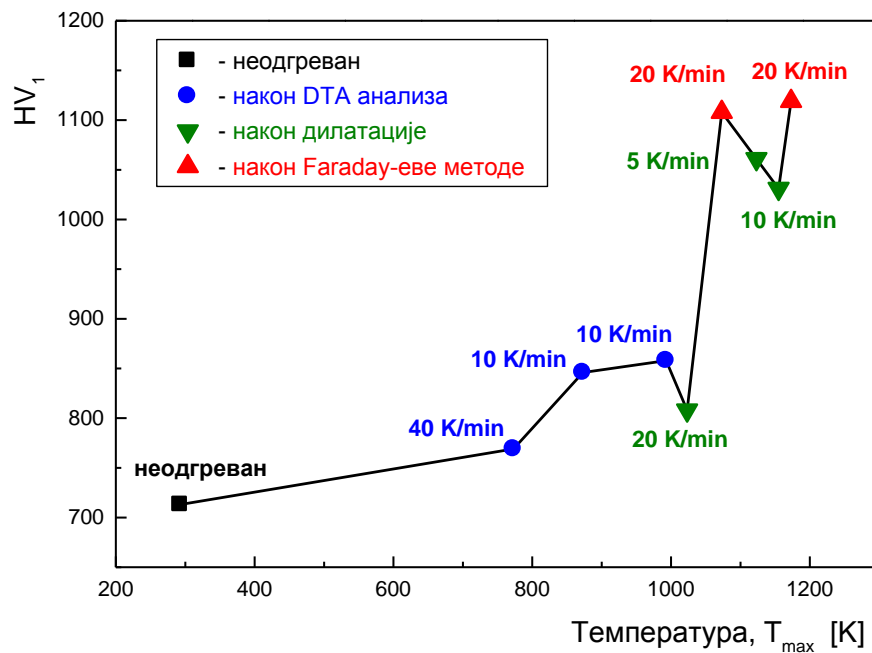
Узорак код кога је испитивана дилатација загревањем два пута до  $T_{\max} = 1155$  К брзином од 10 К/мин (сл. 4.33) такође има формирану нанокристалну структуру, а тврдоћа узорка због веће брзине загревања је нешто нижа и износи 1031 HV<sub>1</sub>. Нижа вредност тврдоће узрокована је мањим степеном кристализације аморфне фазе услед повећања брзине загревања.

У узорку код кога је испитивана магнетна пермеабилност вишеструким одгревањем до  $T_{\max} = 1173$  К брзином од 20 К/мин (сл. 4.34), услед кристализације аморфне фазе и формирања једињења дошло је до повећања тврдоће до око 1108 ÷ 1119 HV<sub>1</sub> и микротврдоће до 1027 HV<sub>0,2</sub>.

**Табела VIII.** Структурна анализа и измерене вредности тврдоће и микротврдоће узорка АММЛ Fe<sub>65,5</sub>Cr<sub>4</sub>Mo<sub>4</sub>Ga<sub>4</sub>P<sub>12</sub>C<sub>5</sub>V<sub>5,5</sub> пречника 1,5 mm, (неодгреваног, загреваног различитим брзинама до унапред одређене  $T_{\max}$  и одгреваног на  $T_{\max}$ ).

Пречник узорка (mm)	Слика	Пресек	Увећање	Температура [ $T_{\max}$ ]	Микроструктура	Тврдоћа HV <sub>1</sub>	Микротврдоћа HV <sub>0,2</sub>
1,5	4.24	а попречни	X 50	неодгреван (полазни узорак)	аморфна	713	805-841
		б попречни	X 200				
	4.25	а попречни	X 50	773/40 К/мин (DTA)	аморфна	769	805-841
		б попречни	X 100				
	4.26	а попречни	X 50	873/10 К/мин (DTA)	аморфна и кристална	846	ам. фаза 888-927 кр. фаза 1084
		б попречни	X 200				
	4.27	а уздужни	X 50	993/10 К/мин (DTA)	нанокристална	858	—
		б уздужни	X 500				
	4.28	а уздужни	X 200	1028/20 К/мин (дилатација)	нанокристална	808	—
		б уздужни	X 1000				
	4.29	а попречни	X 100	1073/20 К/мин (пермеабилност)	кристална	1108	1027
		б попречни	X 200				
	4.30	а попречни	X 100	1123/5 К/мин (дилатација)	нанокристална	1066	—
		б попречни	X 1000				
	4.31	а попречни	X 200	1155/10 К/мин (дилатација)	нанокристална	1031	—
		б попречни	X 1000				
4.32	а попречни	X 100	1173/20 К/мин (пермеабилност)	кристална	1108-1119	1027	
	б попречни	X 200					





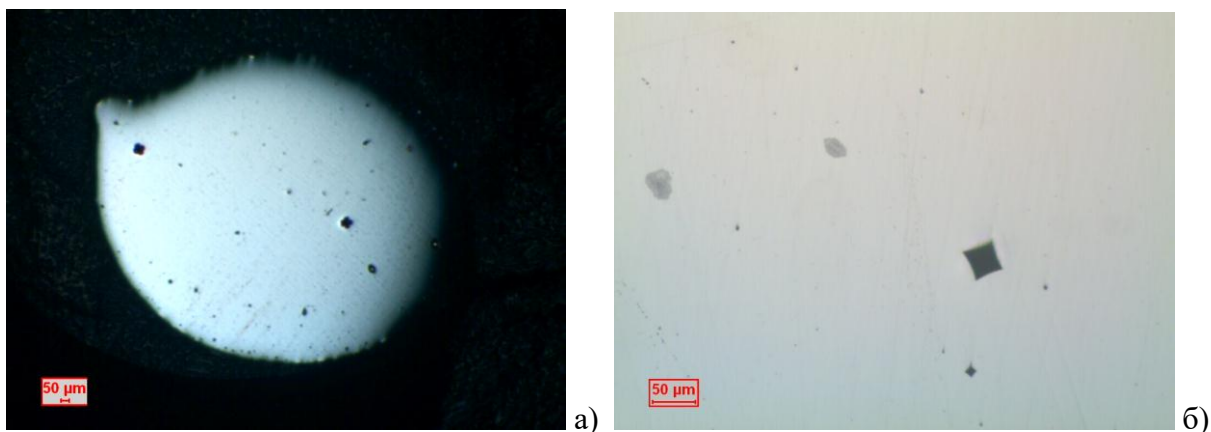
Слика 4.35. Зависност тврдоће од максималне температуре загревања код узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm.

На основу резултата измерених тврдоћа приказаних на сл. 4.35 може се закључити да мања брзина загревања и већи број загревања истог узорка дају већу тврдоћу ( $HV_1$ ) испитиваног узорка легуре. Узорци на којима је испитивана магнетна пермеабилност вишеструким одгревањем узорка има већу тврдоћу ( $HV_1$ ) у односу на узорке на којима је испитивана дилатација иако су загревани на вишим температурама и мањом брзином.

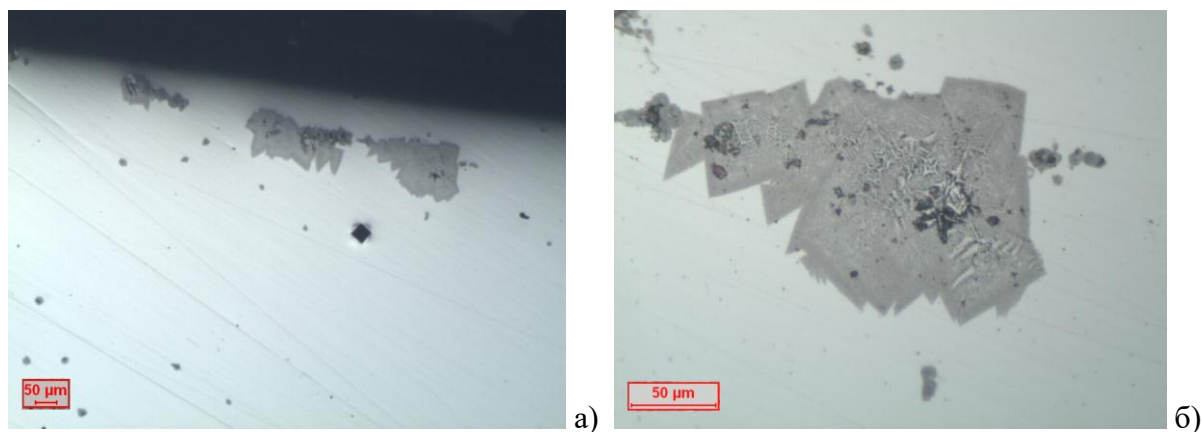
#### 4.7.2. Резултати микроструктурне анализе и испитивања механичких својстава узорка АММЛ $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , пречника 1,8 mm

На сликама 4.36 до 4.42 су приказане микроструктуре испитиваних узорка и измерене вредности тврдоће ( $HV_1$ ) и микротврдоће ( $HV_{0,2}$ ), а у Табели IX. су дате квантитативне вредности за све испитиване узорке.

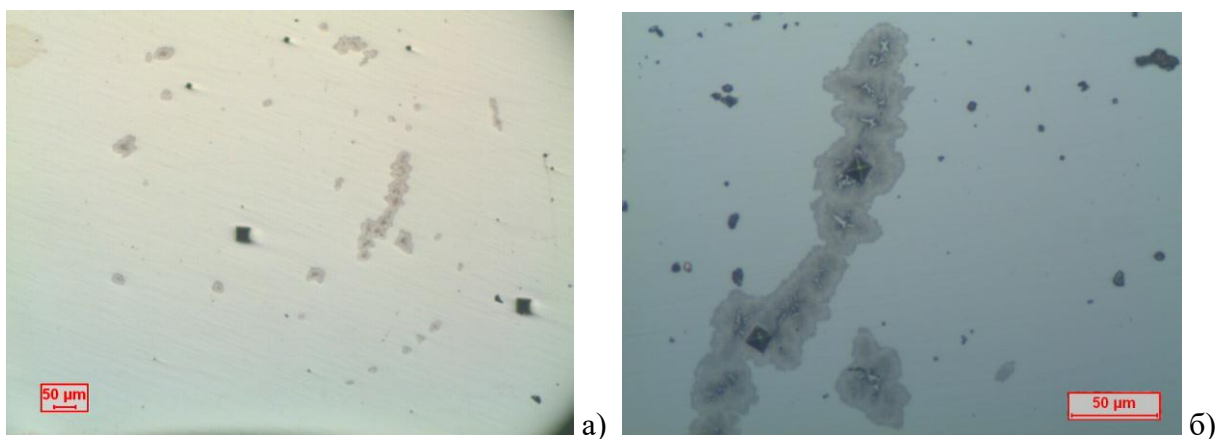
Код неодгреваног узорка (сл. 4.36) формирана је нехомогена аморфна структура по целој запремини узорка. Измерена средња вредност тврдоће аморфне структуре је око 713  $HV_1$  а микротврдоће од око 762  $HV_{0,2}$ .



Слика 4.36. Микроструктура, тврдоћа и микротврдоћа неодреваног узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{V}_{5,5}$ , пречника 1,8 mm: а) увећање X 20, б) увећање X 100.



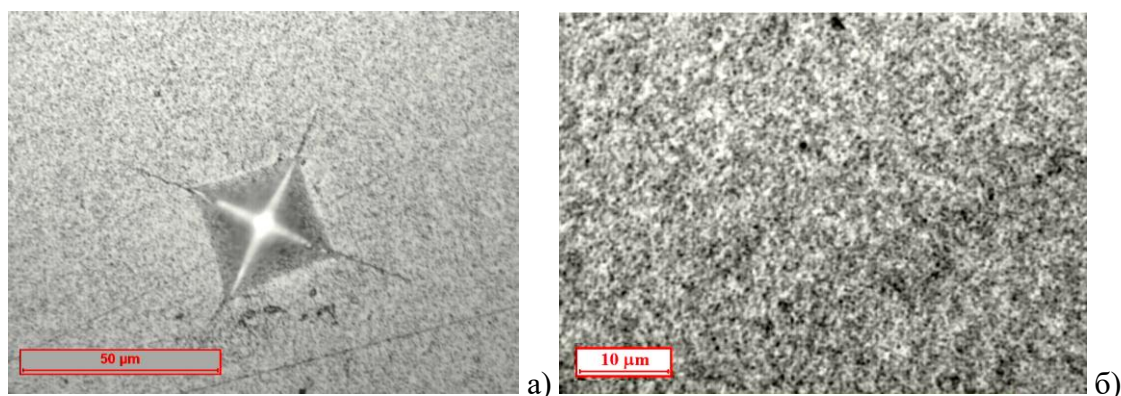
Слика 4.37. Микроструктура и тврдоћа узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{V}_{5,5}$ , пречника 1,8 mm, загреваног до  $T_{\text{max}} = 673$  K при брзини загревања 5 K/min: а) увећање X 50, б) увећање X 200.



Слика 4.38. Микроструктура, тврдоћа и микротврдоћа узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{V}_{5,5}$ , пречника 1,8 mm, загреваног до  $T_{\text{max}} = 773$  K при брзини загревања 40 K/min: а) увећање X 50, б) увећање X 200.

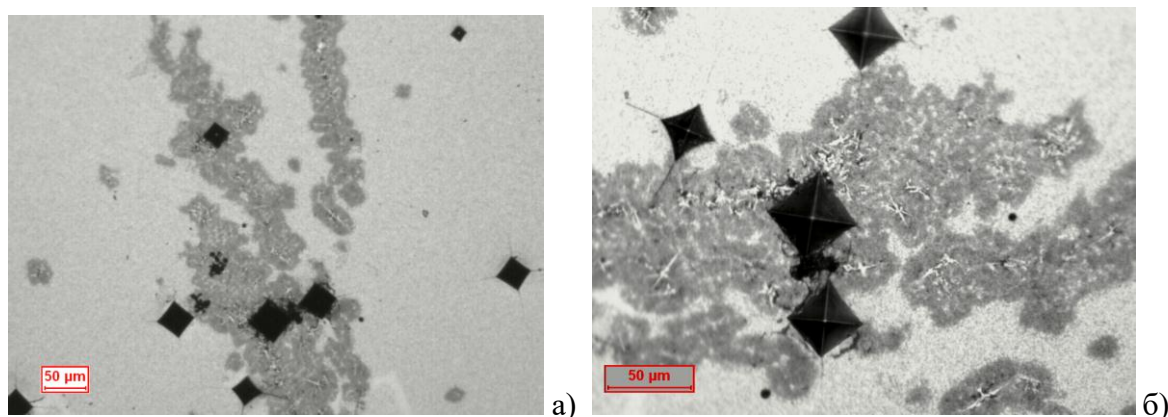
Код узорка загреваног до  $T_{max} = 673$  К брзином од 5 К/мин (сл. 4.37) није дошло до значајније кристализације аморфне структуре, тако да је постигнуто незнатно повећање тврдоће од око 727 HV<sub>1</sub>. Код узорка загреваног до  $T_{max} = 773$  К брзином од 40 К/мин (сл. 4.38) дошло је до значајне кристализације аморфне фазе. Измерена вредност тврдоће аморфне структуре износила је 785 HV<sub>1</sub>, а микротврдоће од 822 ÷ 841 HV<sub>0,2</sub> што је последица уређења аморфне структуре на близину. У области у којој је дошло до преласка аморфне фазе у кристалну дошло је до повећања тврдоће од 985 ÷ 1017 HV<sub>0,2</sub>.

Код узорка код кога је испитивана дилатација загревањем два пута до  $T_{max} = 948$  К брзином од 10 К/мин (сл. 4.39) тврдоћа узорка порасла је до 1086 HV<sub>1</sub>, што је узроковано формирањем наноструктуре.



**Слика 4.39.** Микроструктура и тврдоћа узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , пречника 1,8 mm, загреваног до  $T_{max} = 948$  К при брзини загревања 10 К/мин: а) увећање X 500, б) увећање X 1000.

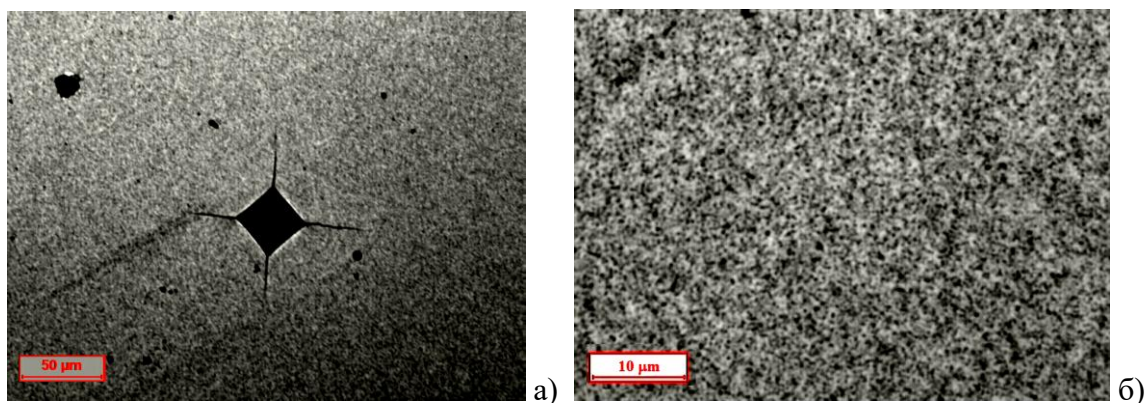
Код узорка код кога је испитивана магнетна пермеабилност вишеструким одгревањем до  $T_{max} = 973$  К брзином од 20 К/мин (сл. 4.40) уочавају се површине са потпуно аморфном и потпуно кристалном структуром.



**Слика 4.40.** Микроструктура, тврдоћа и микротврдоћа узорка пречника 1,8 mm АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$ , одгреваног на  $T_{max} = 973$  К: а) увећање X 100, б) увећање X 200

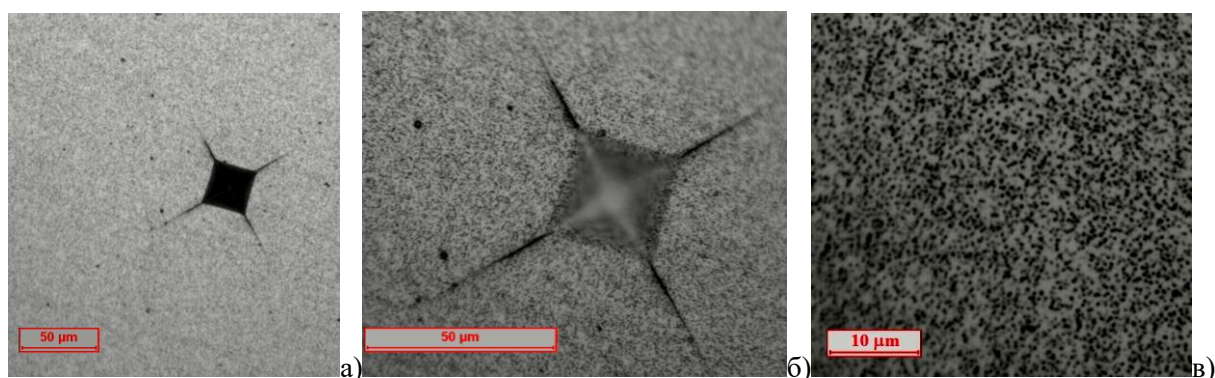


Измерена тврдоћа аморфне структуре порасла је на  $1119 \text{ HV}_1$ , а микротврдоћа је опала на  $766 \text{ HV}_{0,2}$ . Микротврдоћа кристалне фазе опала је на око  $341 \text{ HV}_{0,2}$  [122, 128]. Узорак код кога је испитивана дилатација загревањем два пута до  $T_{\text{max}} = 1049 \text{ K}$  брзином од  $20 \text{ K/min}$  (сл. 4.41) има формирану нанокристалну структуру, а тврдоћа узорка због веће брзине загревања је нешто нижа и износи  $1012 \text{ HV}_1$  [22].



**Слика 4.41.** Микроструктура и тврдоћа узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$ , пречника  $1,8 \text{ mm}$ , загреваног до  $T_{\text{max}} = 1049 \text{ K}$  при брзини загревања  $20 \text{ K/min}$ : а) увећање  $\times 200$ , б) увећање  $\times 1000$ .

Код узорка код кога је испитивана дилатација загревањем два пута до  $T_{\text{max}} = 1150 \text{ K}$  брзоном од  $20 \text{ K/min}$  (сл. 4.42) дошло је до формирања нанокристалне структуре, а тврдоћа узорка порасла је до  $1031 \text{ HV}_1$ .

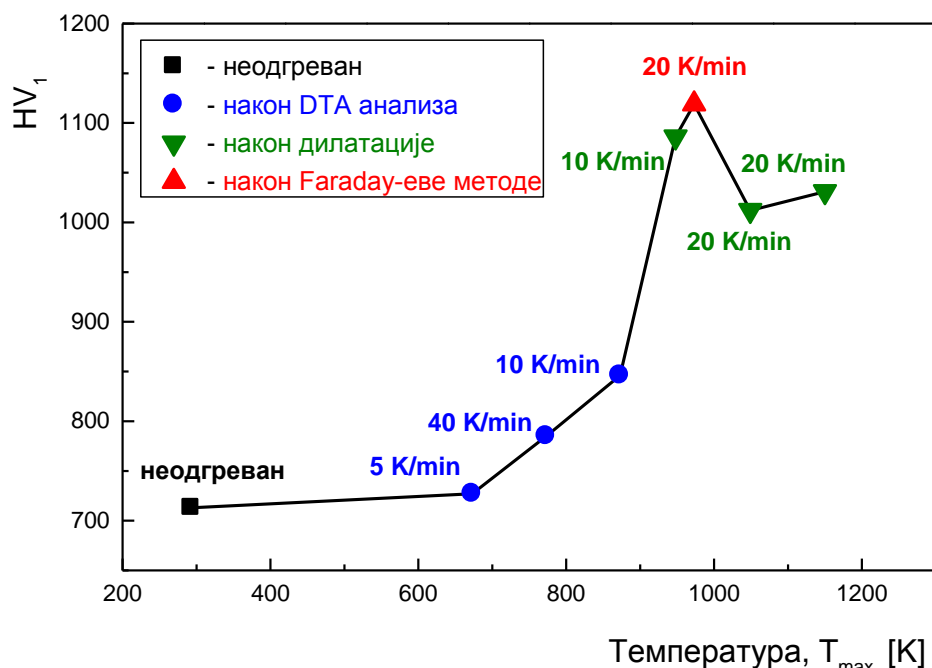


**Слика 4.42.** Микроструктура и тврдоћа узорка АММЛ  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$ , пречника  $1,8 \text{ mm}$ , загреваног до  $T_{\text{max}} = 1150 \text{ K}$  при брзини загревања  $20 \text{ K/min}$ : а) увећање  $\times 200$ , б) увећање  $\times 500$ , в) увећање  $\times 1000$ .

На основу резултата измерених тврдоћа приказаних на сл. 4.43 може се закључити да код узорка на коме је вишеструким одгревањем испитивана магнетна пермеабилност има већу тврдоћу ( $\text{HV}_1$ ) у односу на узорке на којима је испитивана

**Утицај термичких третмана на функционална својства аморфне масивне металне легуре  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$**

дилатација иако су загревани на вишим температурама и при истој брзини загревања од 20 K/min [16, 113, 122, 128].



**Слика 4.43.** Зависност тврдоће од максималне температуре загревања код узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,8 mm.

**Табела IX.** Структурна анализа и измерене вредности тврдоће и микротврдоће узорка АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,8 mm, (неогреваног, загреваног различитим брзинама до унапред одређене  $T_{max}$  и одгреваног на  $T_{max}$ ).

Пречник узорка (mm)	Слика	Пресек	Увећање	Температура [ $T_{max}$ ]	Микроструктура	Тврдоћа HV <sub>1</sub>	Микротврдоћа HV <sub>0,2</sub>
1,8	4.34	а попречни	X 20	неогреван (полазни узорак)	аморфна и кристална	713	762
		б попречни	X 100				
	4.35	а уздужни	X 20	673/5 K/min (DTA)	аморфна и кристална	727	—
		б уздужни	X 200				
	4.36	а уздужни	X 20	773/40 K/min (DTA)	аморфна и кристална	785	ам. фаза 822-841 кр. фаза 985-1017
		б уздужни	X 200				
	4.37	а попречни	X 500	948/10 K/min (дилатација)	нанокристална	1086	-
		б попречни	X 1000				
	4.38	а уздужни	X50	973/20 K/min (пермеабилност)	аморфна и кристална	1119	ам. фаза 766 кр. фаза 341
		б уздужни	X 200				
4.39	а попречни	X 200	1049/20 K/min (дилатација)	нанокристална	1012	—	
	б попречни	X 1000					
4.40	а уздужни	X500	1150/20 K/min (дилатација)	нанокристална	1031	—	
	б уздужни	X1000					

## 5. ЗАКЉУЧАК

- У овој докторској дисертацији су приказани резултати истраживања извршених на аморфној масивној металној легури АММЛ састава  $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$ , добијеној технологијом хлађења растопа у бакарним калупима (одливци пречника 1,5 mm и 1,8 mm).
- На добијеним одливцима испитиван је утицај топлотног дејства током одгревања на термичку стабилност легуре поступком вишеструких термичких третмана, и то на температурама испод и изнад температуре кристализације, при брзинама загревања од 5 K/min, 10 K/min и 20 K/min.
- Термијском анализом узорака пречника 1,5 mm утврђено је да у широком температурном интервалу ( $\Delta T_x$ ) од температуре остакљавања ( $T_g$ ) до температуре почетка кристализације ( $T_x$ ), легура има широку температурску област суперпотхлађене течности, која у зависности од брзине грејања износи од 53 K (при 5 K/min) до 57 K (при 20 K/min). Термограми за све три брзине загревања показују један егзотермни пик узрокован процесом кристализације легуре. Почетак процеса кристализације се помера у зависности од брзине загревања од 790 K (при 5 K/min) до 807 K (при 20 K/min). Curie-ева температура аморфне фазе ( $^aT_c$ ) је очитана на позицији ендотермног  $\lambda$ -пика  $^aT_c = 532$  K (при 20 K/min).

Анализом узорака пречника 1,8 mm утврђено је да ширина температурне области суперпотхлађене течности, износи од 52 K (при 5 K/min) до 60 K (при 20 K/min). Сви термограми имају један егзотермни пик узрокован процесом кристализације. Почетак процеса кристализације се помера зависно од брзине загревања од 794 K (при 5 K/min) до 813 K (при 20 K/min). Curie-ева температура аморфне фазе износи  $^aT_c = 517$  K (при 5 K/min) и  $^aT_c = 532$  K (при 20 K/min).

Утврђено је да температура остакљавања ( $T_g$ ), температура почетка кристализације ( $T_x$ ), ширина температурне области суперпотхлађене течности ( $\Delta T_x$ ), Curie-ева температура ( $T_c$ ), облик, висина максимума пика и температура егзомаксимума, не зависе само од брзине загревања, већ и од пречника испитиваних узорака. За исту брзину загревања код узорака мањег пречника (1,5 mm) напред наведени параметри додатно су померени ка нижим температурама (и обрнуто код узорака већег пречника (1,8 mm)). Ова померања

ка нижим температурама узрокована су већим процентом аморфне фазе код узорака мањег пречника добијених при већој брзини хлађења растопа.

- Прорачуном кинетичких параметара процеса кристализације неизотермском методом Kissingera, која је заснована на различитим брзинама загревања током DTA експеримената, добијене су вредности енергија активације кристализације  $E_{a(1,5\text{ mm})} = 418,03\text{ kJ/mol}$ , и  $E_{a(1,8\text{ mm})} = 375,48\text{ kJ/mol}$ .
- XRD анализом неодгреваних узорака легуре пречника 1,5 mm и 1,8 mm добијени су дифрактограми без формираних оштрих пикова карактеристичних за кристалну легуру, тј. изливени узорци имају претежно аморфну структуру.

Анализом рендгенограма узорака пречника 1,5 mm након загревања до 873 K (при 10 K/min) идентификовани су слаби дифракциони пикови настали кристаллизацијом аморфне фазе формирањем једињења:  $\text{Fe}_3\text{B}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$  и  $\text{B}_{48}\text{V}_2\text{C}_2$ . Након загревања до 993 K интензитет дифракционих пикова је знатно већи у односу на предходно загревање.

Анализом рендгенограма узорака пречника 1,8 mm након загревања до 673 K нема појаве дифракционих пикова, тј. легура је задржала аморфно стање. Рендгенограм узорка загреван до 873 K, показује појаву слабих дифракционих пикова који потичу од више кристалних једињења:  $\text{Fe}_3\text{B}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$  и  $\text{B}_{48}\text{V}_2\text{C}_2$ .

Рендгенограми узорака који су одгревани на 908 K, 923 K и 973 K показује повећање интензитета дифракционих пикова већ еволуираних кристалних једињења. Са повећањем температуре поред повећања интензитета дифракционих пикова, дошло је и до појаве новог једињења  $\text{Fe}_3\text{C}$  и фазе  $\alpha\text{-Fe}$ .

- Термомагнетним мерењима испитана је зависност магнетне пермеабилности од температуре одгревања током вишеструких одгревања узорака пречника 1,5 mm и 1,8 mm од собне (293 K) до унапред одређене температуре (при 20 K/min) са задржавањем по достизању максималне температуре у трајању од  $\tau = 10\text{ min}$

Код узорка пречника 1,5 mm процес релаксације је завршен одгревањем узорка на 873 K при чему је максимална измерена пермеабилност већа за 5% у односу на почетну вредност  $\mu_{293\text{ K}}$ . Након одгревања на 973 K магнетна пермеабилност охлађеног узорка је мања за 20% у односу на почетну вредност  $\mu_{293\text{ K}}$ , што је узроковано кристаллизацијом аморфне фазе. Након одгревања на 1073 K магнетна пермеабилност је мања за 12% у односу на почетну вредност

$\mu_{293K}$ , а након одгревања на 1173 К магнетна пермеабилност охлађеног узорка је мања за 17% од почетне вредности, тј. смањила се у односу на претходно одгревање услед даље кристализације.

Код узорка пречника 1,8 mm максимална магнетна пермеабилност постигнута је након одгревања на 673 К и већа је за 23% од почетне вредности  $\mu_{293K}$ . Повећање пермеабилности после сваког одгревања узроковано је интензивирањем структурне релаксације, која доводи до смањења заосталих механичких напрезања, смањења густине дефеката, тј. слободне запремине. Након одгревања узорка на 773 К магнетна пермеабилност опала је за 23% у односу на пермеабилност пре овог одгревања, тј. вратила се на почетну вредност  $\mu_{293K}$ , а након одгревања на 873 К опала је за 23% од почетне вредности  $\mu_{293K}$ .

Из напред наведеног закључено је да одгревањем узорка на 673 К аморфна структура узорка је релаксирана и остварена је максимална магнетна пермеабилност. Пад нормализоване магнетне пермеабилности након одгревања на 873 К је резултат кристализације. Након одгревања на 973 К нормализована магнетна пермеабилност охлађеног узорка је мања за 18% од почетне вредности  $\mu_{293K}$ , односно порасла је за 5% у односу на претходно одгревање на 973 К што је последица даљег раста кристалних зрна.

На основу анализираних резултата термомагнетних мерења може се закључити да су ови резултати у сагласности са резултатима DTA/XRD анализе.

Анализом зависности Curie-еве температуре од температуре одгревања за узорке пречника 1,5 mm и 1,8 mm утврђено је да процес структурне релаксације значајно утиче на померање Curie-еве температуре. Процес кристализације са формирањем феромагнетних једињења Fe<sub>3</sub>B, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>C и  $\alpha$ -Fe фазе утиче не само на померање Curie-еве температуре ка вишим вредностима, већ и на појаву Curie-еве температуре аморфне <sup>a</sup>T<sub>c</sub> и Curie-еве температуре кристалне фазе °T<sub>c</sub>.

- Магнетна својства узорка су испитивана и мерењем коерцитивне силе H<sub>c</sub>J неодгреваног узорка и након загревања до одређене температуре. Добијени резултати за узорке пречника 1,5 mm и 1,8 mm су у потпуној корелацији. Након загревања до температуре 673 К, код оба узорка регистровано је смањење нормализоване вредности коерцитивне силе H<sub>c,пор</sub>, < 1. Приликом загревања одиграли су се процеси ближег уређења атомске структуре и отклањање



заосталих напрезања. У новонасталој релаксираној аморфној структури зидови магнетних домена су покретљивији у примењеном магнетном пољу, па су вредности коерцитивног поља мање него код неодгреваног узорка. Загревањем изнад 773 K уочен је пораст коерцитивности услед нуклеације кристалних зрна.

- Термичка стабилност узорака легуре пречника 1,5 mm и 1,8 mm испитивана је и мерењем дилатације.

Анализом топлотног ширења легуре показано је да током првог загревања у температурном интервалу у коме се одвија процес структурне релаксације коефицијент термичког ширења је нешто већи код узорка пречника 1,5 mm ( $\alpha_2 = 9,92 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) у односу на узорак пречника 1,8 mm ( $\alpha_2 = 8,38 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) услед веће густине дефеката и микронапрезања због остварене веће брзине хлађења при ливењу узорка пречника 1,5 mm.

Истовремено показано је да прелазак аморфне фазе у кристалну узрокује негативан коефицијент термичког ширења који је већи код узорка пречника 1,5 mm и износи  $\alpha_4 = -5,57 \cdot 10^{-4} K^{-1}$  у односу на узорак пречника 1,8 mm где је измерена вредност коефицијента термичког ширења  $\alpha_4 = -8,02 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ . Током другог грејања код узорка пречника 1,5 mm и 1,8 mm у целом температурном интервалу регистрован је позитиван коефицијент термичког ширења као резултат завршеног процеса кристализације.

Показано је да је издужење у температурном интервалу од собне до температуре кристализације веће код узорка пречника 1,8 mm (при 20 K/min) а почетак кристализације је померен ка вишим температурама у односу на узорак пречника 1,5 mm (при 5 K/min). Код узорка пречника 1,5 mm приметан је знатно интензивнији пик.

На основу израчунатих вредности термичког коефицијента линеарног ширења за узорке АММЛ  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  пречника 1,5 mm и 1,8 mm може се закључити да су вредности истог реда величине као и код других АММ инвар легура на бази гвожђа, тако да се испитивана легура може сврстати међу легуре са инвар својством. С обзиром да су легуре са инвар ефектом термички стабилне тј. не показују велике промене димензија са променом температуре нашле су примену код израде прецизних инструмената, клипова мотора, антимагнетних уређаја ...

- SEM анализа вршена је након загревања узорака оба испитивана пречника до 773 K, брзином 40 K/min и до 873 K, брзином 10 K/min. Резултати анализе показују да је узорак пречника 1,5 mm загреван до 873 K (при 10 K/min) мање искристалисао, тј. са мањим бројем зрна и већом величином зрна за разлику од узорка пречника 1,8 mm који показује интензивнију кристализацију, са већим бројем зрна и мањом величином зрна.
- Структурном анализом утврђено је да неодгревани узорак пречника 1,5 mm има аморфнију структуру у односу на неодгревани узорак пречника 1,8 mm, а са повећањем температуре грејања повећава се и удео кристалне фазе. Узорци код којих је мерена магнетна пермеабилност након вишеструких одгревања изнад температуре кристализације имају формирану кристалну микроструктуру, а узорци код којих је мерена дилатација (грејани два пута) имају равномерно формирану нанокристалну структуру.

Експериментално је потврђено да структурне промене у легури под утицајем топлотног дејства узрокују трајне промене механичких својстава охлађеног узорка. Анализом тврдоће и микротврдоће утврђено је да одливени узорци пречника 1,5 mm и 1,8 mm имају скоро исту тврдоћу  $\sim 713 \text{ HV}_1$ . Са повећањем температуре грејања услед кристализације код оба узорка тврдоћа расте и већа је код узорака који су загревани мањом брзином. Поређењем тврдоће и микроструктуре закључено је да узорци који садрже већи удео кристалне фазе имају и већу тврдоћу (узорци вишеструко одгревани имају тврдоћу за око 57% већу у односу на неодгревани узорак).

## 6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] S.J. Takayama, "Amorphous structures and their formation and stability", *J. Mater. Sci.* vol. 11, pp. 164-185, 1976.
- [2] W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez, "Non-crystalline structure in solidified gold silicon alloys", *Nature*, vol. 187, pp. 869-870, 1960.
- [3] F. E. Luborsky "Amorphous Metallic Alloys", Butterworths, London, 1983.
- [4] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, "Glas forming ability of alloys" *J. Non-Cryst. Solids.*, vol. 473, pp. 156-158, 1993.
- [5] T. D. Shen, and R. B. Schwartz, "Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 49-51, 1999.
- [6] A. Takeuchi and A. Inoue, "Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys", *Mater. Trans. JIM*, vol. 41, pp. 1372-1378, 2000.
- [7] A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 279-306, 2000.
- [8] A. Inoue, "Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties" *Mater. Sci.Eng.*, vol. A226-228, pp. 357-363, 1997.
- [9] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, "Al-Ln-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region", *Mater. Trans. Japan, Inst. Metals.*, vol. 30, pp. 965-972, 1989.
- [10] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto, "New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility", *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 24, pp. 83-97, 1997.
- [11] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, "Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region", *Mater. Trans. Japan, Inst. Metals.*, vol. 27, pp. L2248-L2251, 1988.
- [12] A. Peker and W. L. Johnson, "A highly processable metallic glass  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ ", *Appl. Physics Lett.*, vol. 63, pp. 2342-2344, 1993.
- [13] A. Inoue, N. Nishiyama, T. Matsuda, "Preparation of bulk glassy  $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$  alloy of 40 mm in diameter by water quenching", *Mater. Trans. JIM*, vol. 37, pp. 181-184, 1996.

- [14] A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang, T. Masumoto, "Bulk La-Al-TM (TM=Transition Metal) amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method" *Mater. Trans. JIM*, vol. 34, pp. 351-358, 1993.
- [15] A. Inoue, T. Zhang, H. Koshiba, A. Makino, "New bulk amorphous Fe-(Co,Ni)-M-B (M = Zr,Hf,Nb,Ta,Mo,W) alloys with good soft magnetic properties", *J. Appl. Phys.* vol. 83, pp. 6326-6328, 1998.
- [16] N. Mitrović, S. Roth, M. Stoica, "Magnetic softening of bulk amorphous FeCrMoGaPCB rods by current annealing technique", *J. Alloys Compd.*, vol. 434-435, pp. 618-622, 2007.
- [17] S. F. Guo, Y. Y. Sun, J. Pan, L. Liu, "The effect of Hf substitution for Zr on glass forming ability and magnetic property of FeCoZrMoBAlY bulk metallic glasses", *J. Alloys Compd.*, vol. 458, pp. 214-217, 2008.
- [18] H.X. Li, S.L. Wang, S. Yi, Z.B. Jiao, Y. Wu, Z.P. Lu, "Glass formation and magnetic properties of Fe-C-Si-B-P-(Cr-Al-Co) bulk metallic glasses fabricated using industrial raw materials", *J. Magn. Mater.*, vol. 321, pp. 2833-2837, 2009.
- [19] J. Zhang, W. Wang, G. Li, H. Ma, J. Qin, X. Bian, "Correlation between microstructure and thermal dilation behavior of amorphous Fe-Co-Zr-Mo-W-B alloys", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 20, pp.71-77, 2010.
- [20] M. Stoica, R. Li, A.R. Yavari, G. Vaughan, J. Eckert, N.V. Steenberge, D.R. Romera "Thermal stability and magnetic properties of FeCoBSiNb bulk metallic glasses", *J. Alloys Compd.*, vol. 504S, pp. S123-S128, 2010.
- [21] M. Aykol, M. V. Akdeniz, A. O. Mekhrabov, "Solidification behavior, glass forming ability and thermal characteristics of soft magnetic Fe-Co-B-Si-Nb-Cu bulk amorphous alloys", *Intermetallics*, vol. 19, pp. 1330-1337, 2011.
- [22] J. Han, C. Wang, S. Kou, X. Liu, "Thermal stability, crystallization behavior, Vickers hardness and magnetic properties of Fe-Co-Ni-Cr-Mo-C-B-Y bulk metallic glasses", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 23, pp. 148-155, 2013.
- [23] T. Bitoh, A. Makino and A. Inoue, "Origin of low coercivity of Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge) bulk glassy alloys" *Mater. Trans. JIM* vol. 44, pp. 2020-2024, 2003
- [24] K. Werniewicz, U. Kuhn, N. Matter, B. Bartusch, J. Eckert, J. Das, L. Schultz, T. Kulik, "New Fe-Cr-Mo-Ga-C composites with high compressive strength and large plasticity" *Acta Mater.* vol. 55, pp. 3513-3520, 2007.

- [25] B. Movahedi, M.H. Enayati, C.C. Wong, "Study on nanocrystallization and amorphization in Fe-Cr-Mo-B-P-Si-C system during mechanical alloying" *Mater. Sci. Eng.*, vol. 172, pp. 50-54, 2010.
- [26] K. Amiya and A. Inoue, "Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Tm bulk metallic glasses with high strength and high glass-forming ability" *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 47, pp. 1615-1618, 2006.
- [27] R. Piccin, M. Baricco, P. Tiberto, N. Lupu, and H. Chiriac, "Thermal and magnetic properties in (FeBSi)NbY bulk glassy alloys", *IEEE Trans. Magn. MAG*, vol. 46, pp. 393-396, 2010.
- [28] A. Inoue, "Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties", *Mater. Sci. Eng.*, vol. 1, pp. 304-306, 2001.
- [29] M. Stoica, J. Degmova, S. Roth, J. Eckert, H. Grahl, L. Schultz, A.R. Yavari, A. Kvik, and G. Heunen, "Magnetic properties and phase transformations of bulk amorphous Fe-based alloys obtained by different techniques", *Mater. Trans.*, vol. 43, pp. 1966-1973, 2002.
- [30] M.F. Ashby, A.L. Greer, "Metallic glasses as structural materials", *Scripta Mater.*, vol. 54, pp. 321-326, 2006.
- [31] G. Jing, B. Xiufang, L. Tao, Z. Yan, T. Li, Z. Bo, S. Baoan "Formation and interesting thermal expansion behavior of novel Sm-based bulk metallic glasses", *Intermetallics*, vol. 15, pp. 929-933, 2007.
- [32] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2005).
- [33] <https://ironlady003.wordpress.com/2013/11/04/struktura-metala-i-legura-kristalna-resetka-metala/>
- [34] Р.П. Цветковић, О. Поповић, "Машински материјали I" Машински факултет Београд, 2012.
- [35] [https://sr.wikipedia.org/wiki/Braveova\\_re%C5%A1etka](https://sr.wikipedia.org/wiki/Braveova_re%C5%A1etka)
- [36] Херман Шуман, МЕТАЛОГРАФИЈА,(превод са немачког језика), Технолошко металуршки факултет, Београд 1981.
- [37] J. Schroers, "The superplastic forming of bulk metallic glasses," *JOM – J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 57, pp. 35-39, 2005.
- [38] Р.Р. Ћирић, "Познавање и примена материјала" Висока школа техничких струковних студија Чачак, 2008.

- [39] Н. Митровић, "Добијање и карактеризација аморфних легура", Монографије науке о материјалима бр.34, "Синтеза и карактеризација материјала", ЦМС - Београд, ТФ - Чачак, ст. 107-129, Београд - Чачак 1997.
- [40] M. Stoica, "Casting and characterization of Fe-(Cr,Mo,Ga)-(P,C,B) soft magnetic bulk metallic glasses" Dissertation, Fakultat Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden 2005.
- [41] A. Paul, "Chemistry of glasses", Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [42] S.H. Chen, A.H. Jackson, "Metallic Glasses", American Society for Metals, Metals Park, Ohio 1976, (ruski prevod "Metallicheskiye stekla", Metallurgija, Moskva), pp. 70-72, 1984.
- [43] N. Kataoka, T. Shima and H. Fujimori, "High frequency permeability of nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B single and multilayer films", *J.Appl.Phys.* vol.70, pp.6238-6240, 1991.
- [44] M. Stoica, "Fe-based bulk metallic glasses: alloy optimization, focused on understanding the influences of impurities on the glass formation" Politehnica University Timisoara, Romania, 2015.
- [45] T. Koziel, P. Matusiewicz, M. Kopyscianski, A.Z. Lipiec, "Estimation of the cooling rate in 3 mm suction-cast rods based on the microstructural features" *Metallurgy and Foundry Engineering*, vol. 39, pp. 7-14, 2013.
- [46] J.S.C. Jang, S.R. Jian, C.F. Chang, L.J. Chang, Y.C. Huang, T.H. Li, J.C. Huang, C.T. Liu, "Thermal and mechanical properties of the  $Zr_{53}Cu_{30}Ni_9Al_8$  based bulk metallic glass microalloyed with silicon" *J. Alloys Compd.*, vol. 478, pp. 215-219, 2009.
- [47] М.В. Здујић, "Механички третман неорганских материја" Институт техничких наука САНУ, Београд, вол.55, ст.191-206, 2001.
- [48] P. Loginov, D. Sidorenko, M. Bychkova, M. Petrzhik, F. Lavaskov, "Mechanical alloying as an effective way to achieve superior properties of Fe-Co-Ni binder alloy". *Metals* vol. 7, pp. 570-584, 2017.
- [49] A. Inoue, "Bulk amorphous alloys", Trans Tech Publications, Uetikon-Zurich, 1999.
- [50] T. Egami, Y. Waseda, "Atomic size effect on the formability of metallic glasses" *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 64, pp. 113-134, 1985.
- [51] L. Pauling, Theory of alloy phases, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1956.
- [52] D.B. Miracle, *Nature Materials*, vol.3, pp. 697-702, 2004.

- [53] Б. Чукић, Н. Митровић, А. Маричић, Б. Недељковић, М. Поповић, М. Стојка, "Утицај одгревања на магнетну пермеабилност, микроструктуру и тврдоћу аморфне легуре FeCrMoGaPCB " Зборник радова 57 Конференције ЕТРАН 2013, Златибор, 3-6 јун 2013. године, .НМ1.5. стр.1-5.
- [54] F. R. Boer and D. G. Pettifor, *Cohesion in Metals*, Elsevier Science Publishers B. V., 1988.
- [55] A. Takeuchi and A. Inoue "Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element", *Mater. Trans. JIM*, vol. 46, pp. 2817-2829, 2005.
- [56] A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, T. Masumoto, "Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method", *Mater. Trans. JIM*, vol. 33, pp. 937-945, 1992.
- [57] T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto, "Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co, Ni,Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100", *Mater. Trans. JIM*, vol. 32, pp. 1005-1010, 1991.
- [58] A. Inoue, T. Shibata, T. Zhang, "Effect of additional elements on glass transition behavior and glass formation tendency of Zr-Al-Cu-Ni alloys", *Mater. Trans. JIM*, vol. 36, pp. 1420-1426, 1995.
- [59] A. Inoue, J.S. Gook, "Fe-based ferromagnetic glassy alloys with wide supercooled liquid region", *Mater. Trans. JIM*, vol. 36, pp. 1180-1183, 1995.
- [60] A. Inoue, T. Zhang, H. Koshiba, A. Makino, "New bulk amorphous Fe-(Co,Ni)-M-B (M=Zr,Hf,Nb,Ta,Mo,W) alloys with good soft magnetic properties", *J. Appl. Phys.*, vol. 83, pp. 6326-6328, 1998.
- [61] S.N. Kane, N.S. Mitrović, A. Gupta, S. Roth, F. Mazaleyrat and J. Eckert, "Influence of Nb addition on structural and magnetic properties of FeNbAlGaPCB metallic glasses", *J. Mag. Mag. Mater.*, vol. 215-216 (2), pp.1461-1464, 2005.
- [62] H. Chen, "Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses", *Acta Metallurgica*, vol. 22, pp. 1505-1511, 2005.
- [63] H. Chen, J. Krause, E. Coleman, "Elastic constants, hardness and their implications to flow properties of metallic glasses", *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 18, pp. 157-171, 1975.

- [64] A.L. Drehman, A.L. Greer, D. Turnbull, "Bulk formation of a metallic glass Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>" *Appl. Physics Lett.*, vol. 41, pp. 716-717, 1982.
- [65] Y. He, T.D. Shen, R.B. Schwarz, "Bulk amorphous metallic alloys: synthesis by fluxing techniques and properties", *Metal. Mater. Trans. JIM*, vol. A 29, pp. 1795-1804, 1998.
- [66] A. Inoue, "Synthesis and properties of Ti-based bulk amorphous alloys with a large supercooled liquid region", *Mater. Sci. Forum.*, vol. 312-314, pp. 307-314, 1999.
- [67] T. Shen, Y. He, R. Schwarz, "Bulk amorphous Pd-Ni-Fe-P alloys: preparation and characterization", *J. Mater. Research*, vol. 14, pp. 2107-2115, 1999.
- [68] T. Zhang, K. Kurosaka, A. Inoue, "Thermal and mechanical properties of Cu-based Cu-Zr-Ti-Y bulk glassy alloys" *Mater. Trans.*, vol. 42, pp. 2042-2045, 2001.
- [69] A. Inoue, T. Zhang, K. Kurosaka, W. Zhang, "High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti-Be system", *Mater. Trans.*, vol. 42, pp. 1800-1804, 2001.
- [70] W. Zhang, A. Inoue, "Thermal stability and mechanical properties of Cu-Hf-Al base bulk glassy alloys with a large supercooled liquid region of over 100 K", *Mater. Trans.*, vol. 44, pp. 2346-2349, 2003.
- [71] F. Guo, S.J. Poon, G.J. Shiflet, "Metallic glass ingots based on yttrium", *Appl. Physics Lett.*, vol. 83, pp. 2575-2577, 2003.
- [72] D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W.L. Johnson, C. Garland, "Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series - Cu<sub>100-x</sub>Zr<sub>x</sub> (x = 34, 36, 38.2, 40 at.%) and mechanical properties of bulk Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> glass", *Acta Mater.*, vol. 52, pp. 2621-2624, 2004.
- [73] J. Schroers, W.L. Johnson, "Highly processable bulk metallic glass-forming alloys in the Pt-Co-Ni-Cu-P system", *Appl. Physics Lett.*, vol. 84, pp. 3666-3668, 2004.
- [74] A. Inoue, A. Takeuchi, "Recent development and application products of bulk glassy alloys" *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 2243-2267, 2011.
- [75] A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang, "Ferromagnetic bulk amorphous alloys", *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29A, pp. 1779-1793, 1998.
- [76] C. Suryanarayana, A. Inoue, "Iron-based bulk metallic glasses" *International Materials Reviews*, vol. 58, pp. 131-166, 2013.
- [77] A. Inoue, Y. Shinohara and J. S. Gook, "Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys by copper mold casting", *Mater. Trans. JIM*, vol. 36, pp. 1427-1433, 1995.



- [78] A. Inoue, J.S. Gook, "Fe-based ferromagnetic glassy alloys with wide supercooled liquid region", *Mater. Trans. JIM*, vol. 36 pp. 866-875, 1995.
- [79] A. Inoue, J.S. Gook, "Effect of additional elements (M) on the thermal stability of supercooled liquid in  $Fe_{72-x}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4M_x$  glassy alloys", *Mater. Trans. JIM*, vol. 37, pp. 32-38, 1996.
- [80] A. Inoue, A. Makino and T. Mizushima, "Ferromagnetic bulk glassy alloys", *J. Mag. Mag. Mater.*, vol. 215-216, pp.246-252, 2000.
- [81] A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi, "Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe-TM-B (TM5IV-VIII group transition metal) system", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, pp. 464-466, 1997.
- [82] S. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue, "New Fe-Cr-Mo-(Nb,Ta)-C-B glassy alloys with high glass-forming ability and good corrosion resistance", *Mater. Trans*, vol. 42, pp. 376-379, 2001.
- [83] B. L. Shen, H. Koshiba, H. M. Kimura and A. Inoue, "High strength and good soft magnetic properties of bulk glassy Fe-Mo-Ga-P-C-B alloys with high glass-forming ability", *Mater. Trans.*, vol. 41, pp. 1478-1481, 2000.
- [84] V. Ponnambalam, S. J. Poon, G. J. Shiflet, V. M. Keppens, R. Taylor and G. Petculescu, "Synthesis of bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 1131-1133, 2003.
- [85] V. Ponnambalam, S. J. Poon and G. J. Shiflet, "Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter", *J. Mater. Res.*, vol.19, pp. 1320-1323, 2004.
- [86] J. Shen, Q. J. Chen, J. F. Sun, H. B. Fan and G. Wang, "Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 151907-1 - 151907-3, 2005.
- [87] K. Amiya and A. Inoue, "Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Tm bulk metallic glasses with high strength and high glass-forming ability", *Mater. Trans.*, vol. 47, pp. 1615-1618, 2006.
- [88] X. Gu, S.J. Poon, G.J. Shiflet, M. Widom, "Ductility improvement of amorphous steels: Roles of shear modulus and electronic structure", *Acta Mater.*, vol. 56, pp. 88-94, 2007.
- [89] H. Fang, X. Hui, G. Chen, "Effects of Mn addition on the magnetic property and corrosion resistance of bulk amorphous steels", *J. Alloys Compd.*, vol. 464, pp. 292-295, 2008.

- [90] A. Makino, T. Kubota, M. Makabe, C. T. Chang and A. Inoue, "FeSiBP metallic glasses with high glass-forming ability and excellent magnetic properties", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. B148, pp.166-170, 2008.
- [91] M.D. Demetriou, G. Kaltenboeck, J.-Y. Suh, G. Garrett, M. Floyd, C. Crewdson, D.C. Hofmann, H. Kozachkov, A. Wiest, J.P. Schramm, "Glassy steel optimized for glass-forming ability and toughness", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, pp. 041907, 2009.
- [92] P. Tsai, A. Xiao, J. Li, J. Jang, J. Chu, J. Huang, "Prominent Fe-based bulk amorphous steel alloy with large supercooled liquid region and superior corrosion resistance", *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 94-98, 2013.
- [93] A. Inoue, "Amorphous and nanocrystalline materials" Springer-Verlag, Berlin Heideberg, vol. 3, pp. 1-51, 2001.
- [94] Д. Раковић, "Физичке основе и карактеристике електротехничких материјала" Академска мисао, Београд, 2014.
- [95] П. Осмокровић, "Електротехнички материјали" Академска мисао, Београд, 2003.
- [96] <https://www.scribd.com/document/324040479/06-Magnetic>
- [97] K. Handrich, S. Kobe, "Amorphe Ferro-und Ferrimagnetica" Akademie-Verlag Berlin, Germany, 1980.
- [98] S.M. Bhagat, M.L. Spano, K.V. Rao, "Temperature dependence of the magnetization in amorphous alloys", *J. Appl. Phys.* vol. 50, pp. 1580-1582, 1979.
- [99] S.N. Kaul, "Static critical phenomena in ferromagnets with quenched disorder" *J. Magn. Magn. Mat.* vol.53, pp. 5-53, 1985.
- [100] G. Herzer, "Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets" *IEEE Trans. on Magn.* vol.25, pp. 3327-3329, 1989.
- [101] N. Mitrović, S. Roth, J. Degmova, M. Stoica and J. Eckert, "Synthesis, structure and properties of iron-based glass-forming metallic alloys prepared by different processing", *Mater. Sci. Forum*, vol. 494, pp. 321-326, 2005.
- [102] H. Jian, W. Luo, Sh. Tao, M. Yan, "Mechanical and magnetic properties of  $(\text{Fe}_{72}\text{Mo}_4\text{B}_{24})_{100-x}\text{Tb}_x$  ( $x = 4, 5, 6, 7$  at. %) bulk glassy alloys", *J. Alloys Compd.*, vol. 505, pp. 315-318, 2010.
- [103] S.F. Guo, N. Li, C. Zhang, L. Liu, "Enhancement of plasticity of Fe-based bulk metallic glass by Ni substitution for Fe", *J. Alloys Compd.*, vol. 504, pp. 78-81, 2010.
- [104] M.S. Bakare, K.T. Voisey, K. Chokethawal, D.G. McCartney, "Corrosion behavior of crystalline and amorphous forms of the glass forming alloy  $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ ", *J. Alloys Compd.*, vol. 527, pp. 210-218, 2012.

- [105] G. Vlasak, P. Svec, P. Duhaj, "Application of isochronal dilatation measurements for determination of viscosity of amorphous alloys", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 304-306, pp. 472-475, 2001.
- [106] Q.G. Meng, S.G. Zhang, J.G. Li, X.F. Bian, "Dilatometric measurements and glass-forming ability in Pr-based bulk metallic glasses", *Scripta Mater.*, vol. 55, pp. 517-520, 2006.
- [107] G. Jing, B. Xiufang, L. Tao, Z. Yan, T. Li, Z. Bo, S. Baoan, "Formation and interesting thermal expansion behavior of novel Sm-based bulk metallic glasses", *Intermetallics*, vol. 15, pp. 929-933, 2007.
- [108] Q. Jing, R. P. Liu, G. Li, W. K. Wang, "Thermal expansion behavior and structure relaxation of ZrTiCuNiBe bulk amorphous alloy", *Scripta Mater.*, vol. 49, pp. 111-115, 2003.
- [109] N. Mattern, U. Kuhn, H. Hermann, S. Roth, H. Vinzelberg, J. Eckert, "Thermal behavior and glass transition of Zr-based bulk metallic glasses", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 351, pp. 375-377, 2004.
- [110] G. Li, Y.C. Li, Z.K. Jiang, T. Xu, L. Huang, J. Liu, T. Zhang, R.P. Liu, "Elasticity, thermal expansion and compressive behavior of  $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$  bulk metallic glass", *J. Non-Cryst. Mater. Solids.*, vol. 355, pp. 521-524, 2009.
- [111] H. Kato, H.S. Chen, A. Inoue, "Relationship between thermal expansion coefficient and glass transition temperature in metallic glasses", *Scripta Mater.*, vol. 58, pp. 1106-1109, 2008.
- [112] C. Su, Y. Niu, H. Li, G. Huang, X. Wang, "Thermal expansion behavior of amorphous Fe-Si-B alloys", *J. of Iron and Steel Research International*, vol. 18, pp. 74-78, 2011.
- [113] M. Stoica, J. Eckert, S. Roth, L. Schultz, A.R. Yavari and A. Kvick, "Casting and phase transformations of  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  bulk metallic glass", *J. Non-Cryst. Mater.* vol. 12, pp. 77-84, 2002.
- [114] M. Stoica, J. Eckert, S. Roth, Z.F. Zhang, L. Schultz, W.H. Wang, "Mechanical behavior of  $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  bulk metallic glass", *Intermetallics*, vol. 13, pp. 764-769, 2005.
- [115] M. Stoica, J. Eckert, S. Roth, A.R. Yavari, L. Schultz, " $Fe_{65,5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5,5}$  BMGs: Sample preparation, thermal stability and mechanical properties", *J. Alloys Compd.*, vol. 343-345, pp. 171-175, 2007.

- [116] D.C. Hofmann, "Bulk metallic glasses and their composites: a brief history of diverging fields", *J. Mater.* vol. 2013, Article ID 517904, pp. 1-8, 2013.
- [117] W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek, "Bulk metallic glasses", *Mater. Sci. Eng.*, vol. 44, pp. 45-89, 2004
- [118] A. Masood, "Funcional metallic glasses", Doktoral Thesis 2012, Royal Institute of Technology, Stochkolm, Sweden.
- [119] <http://www.agrif.bg.ac.rs/files/subjectfiles/705/Vesna%20Rakic%20predavanje%205%20TA%20Master-2012.pdf>
- [120] Ж.Д. Живковић, Б. Добовишек, "Диференцијално термијска анализа", Бор, 1984.
- [121] В. Ускоковић, "Синтеза нанокристалних никл-цинк ферита методом резервних мицела за примену у савременој електротехници", Магистарска теза, Технички факултет Чачак 2003.год.
- [122] N. Mitrović, B. Čukić, B. Jordović, S. Roth and M. Stoica "Microstructure and microhardness in current annealed  $Fe_{65.5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5.5}$  bulk metallic glass", *Mater. Sci. Forum*, Vol. 555, pp. 521-526, 2007.
- [123] H.P. Klug, L.E.Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials ", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc. (1974).
- [124] S. Djukić, V. Maričić, A. Kalezić-Glišović, L. Ribić-Zelenović, S. Randjić, N. Mitrović and N. Obradović, "The effect of temperature and frequency on magnetic properties of the  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$  amorphous alloy", *Science of Sintering*, Vol. 43, pp. 175-182, 2011.
- [125] A. S. Kalezić-Glisović, L. Novaković, A. M. Maričić, D. M. Minić, N. S. Mitrović "Investigation of structural relaxation, crystallization process and magnetic properties of the Fe-Ni-Si-B-C amorphous alloy" *Mater. Sci. Eng B.* vol. 131, pp. 45-48, 2006.
- [126] Б. Чукић, "Допринос синтези и карактеризацији аморфних масивних металних легура", Магистарска теза, Технички факултет Чачак 2007.
- [127] <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>
- [128] B. Čukić, N. Mitrović, A. Maričić, "Effect of heat treatment on structure and magnetic properties of  $Fe_{65.5}Cr_4Mo_4Ga_4P_{12}C_5B_{5.5}$  bulk amorphous alloys", *China Foundry*, vol. 14, pp. 59-63, 2017.
- [129] B.D. Cullity, C.D. Graham "Introduction to Magnetic Materials" IEEE PRESS, New York, 2011.

- [130] I. Baraban, M. Gorshenkov, N. Andreev, K. Chichay, V. Rodionova, "The role of structural properties on magnetic characteristics of glass-coated microwires" *J. Mag. Mater.*, vol. 459, pp.61-65, 2018.
- [131] Q. Hu, J.K. Wang, Y.H. Yan, S. Guo, S.S. Chen, D.P. Lu, J.Z. Zou, X.R. Zeng "Invar effect of Fe-based bulk metallic glasses", *Intermetallics*, vol. 93, pp. 318-322, 2018.
- [132] K. Russew, Lj. Stojanova "Glassy metals", Springer – Verlag Berlin Heidelberg, pp.217-241, 2016.