

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Miodrag V. Zdujić

**STRUKTURNE I TERMIJSKE  
KARAKTERISTIKE MEHANOHEMIJSKI  
TRETIRANIH METALNIH PRAHOVA**

doktorska disertacija

Beograd, 1995

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Miodrag V. Zdujić

**STRUCTURAL AND THERMAL  
CHARACTERISTICS OF  
MECHANOCHEMICALLY TREATED METAL  
POWDERS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 1995



## Apstrakt

U ovom radu je ispitivano dobijanje neravnotežnih struktura u metalima mehanohemijskim tretmanom. Strukturne i termijske karakteristike prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme mlevenja su ispitivane rendgenskom strukturnom analizom, diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom, diferencijalnom termijskom analizom, kao i skanirajućom i transmisionom elektronskom mikroskopijom. Eksperimentalni rezultati su diskutovani sa kinetičkog i termodinamičkog stanovišta.

Mehanohemijski tretmani, tj. mehaničko legiranje smeša čistih prahova aluminijuma i molibdena različitih početnih sastava (Al-0, 3, 10, 17, 20, 27, 50, 75 i 100 at.%Mo) su rađeni u horizontalnom kugličnom mlinu. U svim sličajevima mlevenje proizvodi nanokristalnu i/ili amorfnu strukturu. Tokom naknadnog termijskog tretmana, ovakvi metastabilni proizvodi lako reaguju obrazujući intermetalna jedinjenja:  $Al_{12}Mo$ ,  $Al_5Mo$ ,  $Al_4Mo$ ,  $Al_9Mo_3$  i  $AlMo_3$ .

Smesa prahova nikla i molibdena (Ni-50 at.%Mo) je mlevena u različitim tipovima mlinova. Mehaničkim legiranjem u horizontalnom kugličnom mlinu dobija se amorfna faza. U planetarnom i vibracionom mlinu, zbog veće energije mlevenja, dobija se neuređeno intermetalno jedinjenje.

Mehanohemijska reakcija amortizacije u oba ispitivana sistema je slična i odvija se u četiri stupnja: (i) obrazovanje veoma finog kompozitnog praha, (ii) obrazovanje čvrstog rastvora Al(Mo) ili Ni(Mo), (iii) transformacija presićenog čvrstog rastvora u amorfnu fazu i (iv) postepeno rastvaranje zaostalih kristalita molibdena u amorfnoj matrici.

**Ključne reči:** mehanohemijski tretman, mehaničko legiranje, mlevenje, reakcije u čvrstom stanju, nanokristalni materijali, amorfna faza, sistem Al-Mo, sistem Ni-Mo, intermetalna jedinjenja, metastabilne strukture

## Abstract

In this study the formation of non-equilibrium structures in metals by mechanochemical treatment has been investigated. The structural and thermal properties of powders mechanochemically treated for various milling times have been studied by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, differential thermal analysis, as well as scanning and transmission electron microscopy. The experimental results were discussed from kinetic and thermodynamic point of view.

Mechanochemical treatment, i.e. mechanical alloying of mixture of aluminium and molybdenum powders of various starting compositions (Al-O, 3, 10, 17, 20, 27, 50, 75 and 100 at.%Mo) was performed in a horizontal ball mill. In all cases milling produced nanocrystalline or/and amorphous structures. During subsequent heat treatment such metastable products easily react leading to the formation of intermetallic phases:  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_5\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_4\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  and  $\text{AlMo}_3$ .

Mixture of nickel and molybdenum powders (Ni-50 at.%Mo) was treated in various types of mills. Mechanical alloying in the horizontal ball mill yields an amorphous phase while in planetary and vibrating ball mill a disordered intermetallic compound was produced as a result of greater milling energies.

The formation of amorphous phase in both systems is similar and occurs in four stages: (i) formation of very fine composite powders, (ii) formation of solid solution either Al(Mo) or Ni(Mo), (iii) collapse of supersaturated solid solution into the amorphous phase and (iv) gradual dissolution of residual molybdenum crystallites into the amorphous matrix.

**Keywords:** mechanochemical treatment, mechanical alloying, milling, solid state reactions, nanocrystalline materials, amorphous phase, Al-Mo system, Ni-Mo system, intermetallics, metastable structures

Naučna oblast: hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: nauka o materijalima

PA 15549

1513423119

140. —

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET U BEOGRADU

Miodrag V. Zdujić

STRUKTURNE I TERMIJSKE KARAKTERISTIKE MEHANOHEMIJSKI TRETIRANIH  
METALNIH PRAHOVA

-Doktorska disertacija-



BEOGRAD, 1995.

Strukturne i termijske karakteristike mehanohemijski tretiranih  
metalnih prahova

Izvod - U ovom radu je ispitivano oblikovanje neravnotežnih struktura u metalima mehanohemijskim tretmanom. Strukturne i termijske karakteristike prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme zlečenja su ispitivane rendgenskom strukturnom analizom, diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom, diferencijalnom termijskom analizom, kao i skenirajućom i transmisionom elektronskom mikroskopijom. Eksperimentalni rezultati su diskutovani sa kinetičkog i termodinamičkog stanovišta.

Mentor: dr Dejan Poleti, van. prof.  
Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu

Članovi komisije: dr Dejan Skala, red. prof.  
Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu

dr Velimir Radmilović, van. prof.  
Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu

dr Ljiljana Karanović, van. prof.  
Rudarsko-geološki fakultet u Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

Datum promocije: \_\_\_\_\_



## Strukturne i termijske karakteristike mehanohemijски tretiranih metalnih prahova

Izvod - U ovom radu je ispitivano dobijanje neravnotežnih struktura u metalima mehanohemijским tretmanom. Strukturne i termijske karakteristike prahova mehanohemijски tretiranih različito vreme mlevenja su ispitivane rendgenskom strukturnom analizom, diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom, diferencijalnom termijskom analizom, kao i skanirajućom i transmissionom elektronskom mikroskopijom. Eksperimentalni rezultati su diskutovani sa kinetičkog i termodinamičkog stanovišta.

Mehanohemijски tretmani, tj. mehaničko legiranje smeša čistih prahova aluminijuma i molibdena različitih početnih sastava (Al-0, 3, 10, 17, 20, 27, 50, 75 i 100 at.%Mo) su rađeni u horizontalnom kugličnom mlinu. U svim sličajevima mlevenje proizvodi nanokristalnu i/ili amorfnu strukturu. Tokom naknadnog termijskog tretmana, ovakvi metastabilni proizvodi lako reaguju obrazujući intermetalna jedinjenja:  $Al_{12}Mo$ ,  $Al_5Mo$ ,  $Al_4Mo$ ,  $Al_8Mo_3$  i  $AlMo_3$ .

Smeša prahova nikla i molibdena (Ni-50 at.%Mo) je mlevena u različitim tipovima mlinova. Mehaničkim legiranjem u horizontalnom kugličnom mlinu dobija se amorfna faza. U planetarnom i vibracionom mlinu, zbog veće energije mlevenja, dobija se neuređeno intermetalno jedinjenje.

Mehanohemijска reakcija amorfizacije u oba ispitivana sistema je slična i odvija se u četiri stupnja: (i) obrazovanje veoma finog kompozitnog praha, (ii) obrazovanje čvrstog rastvora Al(Mo) ili Ni(Mo), (iii) transformacija presićenog čvrstog rastvora u amorfnu fazu i (iv) postepeno rastvaranje zaostalih kristalita molibdena u amorfnoj matrici.

Ključne reči: mehanohemijски tretman, mehaničko legiranje, mlevenje, reakcije u čvrstom stanju, nanokristalni materijali, amorfna faza, sistem Al-Mo, sistem Ni-Mo, intermetalna jedinjenja, metastabilne strukture



## Structural and thermal characteristics of mechanochemically treated metal powders

**Abstract** - In this study the formation of non-equilibrium structures in metals by mechanochemical treatment has been investigated. The structural and thermal properties of powders mechanochemically treated for various milling times have been studied by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, differential thermal analysis, as well as scanning and transmission electron microscopy. The experimental results were discussed from kinetic and thermodynamic point of view.

Mechanochemical treatment, *i.e.* mechanical alloying of mixture of aluminium and molybdenum powders of various starting compositions (Al-0, 3, 10, 17, 20, 27, 50,75 and 100 at.%Mo) was performed in a horizontal ball mill. In all cases milling produced nanocrystalline or/and amorphous structures. During subsequent heat treatment such metastable products easily react leading to the formation of intermetallic phases:  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_5\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_4\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  and  $\text{AlMo}_3$ .

Mixture of nickel and molybdenum powders (Ni-50 at.%Mo) was treated in various types of mills. Mechanical alloying in the horizontal ball mill yields an amorphous phase while in planetary and vibrating ball mill a disordered intermetallic compound was produced as a result of greater milling energies.

The formation of amorphous phase in both systems is similar and occurs in four stages: (i) formation of very fine composite powders, (ii) formation of solid solution either Al(Mo) or Ni(Mo), (iii) colaps of supersaturated solid solution into the amorphous phase and (iv) gradual dissolution of residual molybdenum crystallites into the amorphous matrix.

**Keywords:** mechanochemical treatment, mechanical alloying, milling, solid state reactions, nanocrystalline materials, amorphous phase, Al-Mo system, Ni-Mo system, intermetallics, metastable structures



## Predgovor

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivan je uticaj intenzivnog mlevenja na strukturne i termijske karakteristike metalnih prahova. Rad na ovoj problematici započet je 1988. godine na studijskom boravku autora na Fakultetu za nauku i tehnologiju metala (sada nosi naziv Fakultet za nauku i inženjerstvo energije), Kjoto univerziteta u Japanu (Department of Energy Science and Engineering, Kyoto University). U toku jednoipogodišnjih studija, rad se odvijao u okviru istraživanja sinteze neravnotežnih metalnih materijala mlevenjem. Po završetku boravka u Japanu rad na ovoj problematici je nastavljen u Institutu tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti u okviru projekta "Fizičko-hemijski procesi u homogenim i heterogenim sistemima" Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije.

Autor zahvaljuje dr Dejanu Poletiju, na nesebičnoj i dragocenoj pomoći tokom postupnih i, ponekad, mukotrpnih tumačenja eksperimentalnih rezultata. Dugotrajne diskusije, mnogobrojne sugestije i dobronamerne kritike bile su od velike koristi tokom pisanja ove disertacije.

Nesebičnu i svesrdnu pomoć pružili su dr Dejan Skala tokom termijske analize, dr Ljiljana Karanović tokom rendgenske strukturne analize i dr Kođiro Kobajaši, red. prof. Osaka univerziteta, tokom autorovog rada u Japanu. Svojim primedbama i sugestijama oni su doprineli da disertacija bude znatno poboljšana.

Veliki broj osoba je pomogao izradu ove doktorske disertacije i svima njima, autor, takode, duguje zahvalnost: dr Hideo Šingu, red. prof. Kjoto univerziteta; dr Vladimir Petrović, red. prof. Tehničkog fakulteta u Čačku Univerziteta u Kragujevcu; mr Čedomir Jovalekić, ist. sar. Centra za multidisciplinarne studije Univerziteta u Beogradu; mr Slavka Stanković, asistent Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu; mr Radovanka Čurčić, ist. sar. Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu.



## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PREGLED LITERATURE.....	7
2.1. Metastabilne strukture.....	7
2.2. Amorfní metalni materijali.....	14
2.2.1. Struktura.....	16
2.2.2. Dobijanje amorfnih metalnih materijala mlevenjem.....	18
2.2.3. Termijska stabilnost.....	24
2.3. Nanokristalni metalni materijali.....	28
2.4. Mlevenje.....	34
2.5. Mehaničko legiranje.....	37
2.6. Uticaj uslova mlevenja na mehanohemijske reakcije.....	41
2.7. Mehanohemijski pobuđeni model.....	48
3. KARAKTERISTIKE SISTEMA Al-Mo i Ni-Mo.....	57
4. EKSPERIMENTALNI RAD.....	63
5. REZULTATI.....	69
5.1. Mehanohemijski tretman Al-x at.%Mo (x=0, 3, 10, 17, 20, 27, 50, 75 i 100) prahova u horizontalnom kugličnom mlinu.....	69
5.1.1. Skanirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija....	69
5.1.2. Rendgenska strukturna analiza.....	74
5.1.3. Mikrotvrdoća.....	90
5.1.4. Termijska analiza.....	92
5.2. Mehanohemijski tretman Ni-50 at.%Mo praha u horizontalnom kugličnom mlinu.....	112
5.2.1. Rendgenska strukturna analiza i transmisiona elektronska mikroskopija.....	112
5.2.2. Termijska analiza.....	116
5.3. Mehanohemijski tretman Ni-50 at.%Mo praha u vibracionom i planetarnom mlinu.....	130
6. DISKUSIJA.....	135
6.1. Mehanohemijski tretirani Al-x at.%Mo prahovi.....	135

6.2. Mehanohemijski tretirani Ni-50 at.%Mo prahovi.....	146
6.3. Poređenje uslova mlevenja u mlinovima različitog tipa.....	152
7. ZAKLJUČAK.....	159
8. LITERATURA.....	165
9. PRILOZI.....	173
9.1. Prilog A: Mijedemin semiempirijski model energetskih efekata binarne metalne legure.....	173
9.2. Prilog B: Proračun dijagrama zavisnosti Gibsove energije binarne legure od sastava.....	177



## 1. UVOD

Mlevenje je važan postupak u tehnologiji obrade metalnih i keramičkih prahova. Njegova osnovna namena je promena veličine i oblika čestica, kao i homogenizacija, obično složenih, praškastih smeša koje će naknadno biti kompaktirane, na primer, presovanjem i sinterovanjem. Međutim, mlevenje može dovesti i do različitih fizičko-hemijskih i hemijskih promena materijala. Kada je ovo slučaj, mlevenje se može opisati kao *mehanohemijski tretman*, a reakcije izazvane unošenjem mehaničke energije se nazivaju *mehanohemijske reakcije*.

Otkriće da se mlevenjem smeše kristalnih prahova nikla i niobijuma dobija amorfan prah (Koch 1983) pobudilo je veliko interesovanje. Ubrzo je na ovaj način dobijen znatan broj amorfnih prahova (Schwarz 1985, Hellstern 1986, Dolgin 1986, Politis 1986). Sinteza amorfnih materijala mlevenjem polazne smeše kristalnih prahova metala se u literaturi često naziva i *mehaničko legiranje* - prema postupku, prvi put razvijenom krajem šezdesetih godina, za proizvodnju disperzno-ojačanih superlegura sa osnovom nikla (Benjamin 1970). Kod ovog procesa, uzastopnim lomljenjem i slepljivanjem čestica konstitutivnih prahova, obrazuju se kompozitne čestice veoma fine mikrostrukture. Daljim mlevenjem, u ovako obrazovanim kompozitima, se mogu odigravati različite mehanohemijske reakcije, koje u nekim slučajevima dovode do obrazovanja amorfne faze. Pokazano je da se mlevenjem, pored amorfnih, mogu sintetizovati i drugi *metastabilni materijali*, kao što su nanokristalne legure (Shingu 1988) i presićeni čvrsti rastvori (Shingu 1989). Nesmanjen interes postoji za tehniku mlevenja kao metode za sintezu



materijala neobičnih sastava ili kristalnih struktura.

Mlevenje je proces u čvrstom stanju, stoga se postupkom mehaničkog legiranja mogu dobiti materijali koji se ne mogu ili se teško dobijaju livenjem: legure elemenata visoke tačke topljenja, npr.  $\text{MoSi}_2$  (Schwarz 1992), legure elemenata čije se tačke topljenja znatno razlikuju, npr. Nb-Sn (Kim 1987) i legure međusobno nerastvornih elemenata, npr. Fe-Cu (Uenishi 1992).

Proces mehaničkog legiranja je samo jedna od mogućnosti mehanohemijskog tretmana; mlevenjem čistih metala (npr. Fe, Zr, Al, Cu) obrazuju se nanokristalni metali (Fecht 1990, Eckert 1992), dok mlevenje nekih intermetalnih jedinjenja (npr.  $\text{YCo}_3$ ,  $\text{NiTi}_2$ ) dovodi do njihove transformacije u amorfno stanje (Yermakov 1981, Schwarz 1986). Mehanohemijski tretman mlevenjem, naravno, nije ograničeno samo na metalne prahove već se primenjuje i na keramičke i polimerne materijale. Adolf Tiesen (Thiessen 1966) se može smatrati utemeljivačem sistematskog i naučnog istraživanja fenomena vezanih za uticaj mehaničke energije na čvrsta tela. Veliki broj rezultata istraživanja mehanohemijskog tretmana mlevenjem sprovedenih u svetu tokom niza godina sakupljen je u monografiji "Tribohemija" koja je objavljena 1984. godine (Heinicke 1984)\*.

*Mehanohemija* se definiše kao grana hemije koja proučava fizičkohemijske promene materije pod uticajem mehaničke energije (Heinicke 1984). Tribohemija, kao podoblast mehanohemije, proučava fizičkohemijske promene čvrstog tela pod uticajem mehaničke energije. Međutim, u ovom radu, neće se praviti terminološku razlika između mehanohemije i tribohemije a tretman prahova mlevenjem definiše se kao mehanohemijski tretman. Pod mehaničkim legiranjem podrazumeva se mehanohemijski tretman smeše dva ili više prahova.

Za mehanohemijski tretman prahova koriste se različiti tipovi mlinova:

---

\* Interesantno je primetiti da iako je objavljen veliki broj radova iz problematike dobijanja amorfnih i nanokristalnih materijala mlevenjem, ni jedan se ne poziva na postavke mehanohemije date u ovoj monografiji. Tako se neke tipične mehanohemijske reakcije, npr.  $\text{CuO} + \text{Ca} \rightarrow \text{Cu} + \text{CaO}$  (Schaffer 1990) nazivaju mehaničko legiranje.



vibracioni, atricioni, planetarni, tzv. horizontalni kuglični itd. Tokom procesa mlevenja odigravaju se brojni procesi na makroskopskom mikroskopskom i atomskom nivou: smicanje i lom čestica, obrazovanje i kretanje jednodimenzionih defekata u strukturi, plastična deformacija, lokalno zagrevanje, emisija elektrona itd. Glavna karakteristika mehanohemijskih procesa ja da se odigravaju u izrazito neravnotežnim uslovima. U trenutku udara kuglice o prah, prenos i rasipanje (disipacija) mehaničke energije je skoro trenutno. Pobudeno (ekscitovano) stanje traje veoma kratko i zaostaje "zamrznuta" - neuredena, metastabilna struktura. Kvantitativno opisivanje mehanohemijskih procesa je izuzetno teško, a mehanizmi mehanohemijskih reakcija su nedovoljno razjašnjeni. Zbog toga još uvek prevladava fenomenološki pristup istraživanju mehanohemijskih procesa.

Proizvodi mlevenja jako zavise od uslova mlevenja. Korišćenje različitih mlinova ili promena parametara mlevenja često rezultira u uočljivo različitim putevima mehanohemijskih reakcija (Weeber 1988a, Eckert 1988). Pored toga, za dostizanje određene strukture, potrebna vremena mlevenja u mlinovima različitog tipa se upadljivo razlikuju - nekada deset i više puta. Zbog nedovoljnog poznavanja fenomena mlevenja, pouzdano "podešavanje" uslova mlevenja pri prelasku rada sa jednog na drugi tip mlina u sadašnjem trenutku nije moguće. Takode, nije moguće sa sigurnošću predvideti krajnji proizvod mehanohemijskog tretmana odabranog materijala.

Predmet rada ove doktorske disertacije bilo je proučavanje mehanohemijskog tretmana metalnih prahova. Kao osnovni, izabran je sistem aluminijum-molibden, koji prema uvidu u literaturu nije do sada ispitivan. Ovaj sistem je zbog velike razlike temperatura topljenja aluminijuma i molibdena, nepodesan za ispitivanje konvencionalnim tehnikama livenja. Mehanohemijski tretman ovog sistema je izveden u širokom opsegu sastava polaznih prahova, uključujući i čiste prahove aluminijuma i molibdena. Pored sistema Al-Mo, radi poredenja uticaja karakteristika metala na mehanohemijske reakcije, ispitivan je i sistem Ni-Mo, sastava



Ni-50 at.%Mo\*. Zbog visokih temperatura topljenja konstitutivnih elemenata, ovaj sistem je, takođe, nepodesan za ispitivanje livenjem. Mehanohemijski tretman je izvršen u horizontalnom kugličnom mlinu, a radi što boljeg sagledavanja uticaja uslova mlevenja na mehanohemijske reakcije, prah Ni-50 at.%Mo, bio je mleven i u drugim tipovima mlinova tj. u vibracionom i planetarnom mlinu.

Cilj ove disertacije bio je detaljno upoznavanje pojava koje se odigravaju tokom mehanohemijskog tretmana odabranih čistih i dvokomponentnih metalnih prahova. Da bi se ovo postiglo izvršena je detaljna karakterizacija prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme mlevenja. Raščlanjeno, cilj ove teze je da se:

- 1) izvrši detaljna karakterizacija nastalih nanokristalnih i/ili amorfnih struktura,
- 2) ispita termijsko ponašanje mehanohemijski dobijenih prahova i da se ono poveže sa dobijenom strukturom,
- 3) okarakterišu intermetalna jedinjenja dobijena termijskim tretmanom mehanohemijskih prahova,
- 4) uspostavi mehanizam nastajanja uočenih struktura, posebno obrazovanja amorfne faze.
- 5) objasni uticaj konstitutivnih elemenata na kinetiku i mehanizam obrazovanja amorfne faze.
- 6) izračunavanjem Gibsovih energija prisutnih faza termodinamički objasne uočene reakcije.

Osnovna metoda kojom je praćena promena strukture prahova bila je rendgenska strukturna (XRD) analiza. Kao komplementarna metoda korišćena je diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC), a u nekim slučajevima radi ispitivanje uzoraka na višim temperaturama, i diferencijalna termijska analiza (DTA). Pored toga, za vizuelno analiziranje strukture prahova korišćena je skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM). Dodatne informacije o ponašanju prahova

---

\* Označava nominalni sastav 50 at.%Ni i 50 at.%Mo.

tokom mlevenja dobijene su merenjem mikrotvrdoće prahova. Hemijska analiza prahova je poslužila za definisanje stepena zaprljanosti prahova tokom mlevenja.

Fundamentalni aspekt ove teze je eksperimentalno ispitivanje mlevenja kao tehnike za sintezu metastabilnih materijala. S time u vezi, učinjen je napor da se objasne reakcije u čvrstom stanju, i to mehanički i termijski indukovane.

## 2. PREGLED LITERATURE

Tehnološki aspekt je sagledavanje mogućnosti proizvodnje određenih materijala postupkom mlevenja i naknadnim termijskim tretmanom. U konkretnom slučaju to su disperzno-ojačane aluminijumove legure i intermetalna jedinjenja, važni konstrukcioni materijali i nikel-molibdenske legure važni elektrokatalitički materijali.

U ovom poglavlju je značajan napredak u razvoju i proizvodnji metastabilnih materijala. U ovom poglavlju su opisane metastabilne materijale spadaju amorfni metali, presični čvrsti rastvori i amorfni materijali. Ove materijale karakteriše velika strukturalna raznovrsnost i energetska stanja koja su daleko od ravnotežnih. Razvoj tehnika, kao što su brzo hlađenje, kondenzacija, ozračivanje (iradijacija), kao i razumevanje razvoja strukture i kinetika, podatakli su istraživanja usmerena u pravcu sinteze, proučavanja i primene novih metastabilnih supstanci. Glavni prosci u ovoj oblasti učinjen je 1959. godine kada su Pol Djuve (Pol Duwez) i saradnici otkrili da je amorfne legure moguće dobiti brzim hlađenjem rastopa metala (Klement 1960).

Metastabilne strukture se prema svojoj prirodi mogu klasifikovati u tri grupe (Ludwig 1981): amorfne, presične i presične. Prva grupa kompozicionih metastabilnih struktura predstavljaju presični čvrsti rastvori. Strukturne (topološke) metastabilne strukture predstavljaju amorfne legure. Najbolje poznata metastabilna struktura je posredna uređena velika nepravilnost koja se na granici vrše i dislokacije.

Sinteza metastabilnih struktura se zasniva na principu "energiravanja" i "zamrzavanja" materijala. "Energiravanje" podrazumeva dovodjenje energije materijalu isparavanjem, rastvaranjem, ozračivanjem, plastičnom deformacijom ili zagrevanjem. "Zamrzavanje" je karakterisano brzinom









## 2. PREGLED LITERATURE

### 2.1. Metastabilne strukture

Poslednjih tridesetak godina postignut je značajan napredak u proizvodnji i proučavanju metastabilnih materijala. U nove metastabilne materijale spadaju *amorfni metali*, *presićeni čvrsti rastvori* i *nanokristalni materijali*. Ove materijale karakteriše velika strukturna raznovrsnost i energetska stanja koja su daleko od ravnotežnih. Razvoj tehnika, kao što su brzo hlađenje, kondenzacija, ozračivanje (iradijacija), kao i razumevanje razvoja strukture i kinetike, podstakli su istraživanja usmerena u pravcu sinteze, proučavanja i primene novih metastabilnih supstanci. Glavni proboj u ovoj oblasti učinjen je 1959. godine kada su Pol Djuvec (Pol Duwez) i saradnici otkrili da je amorfne legure moguće dobiti brzim hlađenjem rastopa metala (Klement 1960).

Metastabilne strukture se prema svojoj prirodi mogu klasifikovati u tri grupe (Turnbull 1981): *kompozicione*, *strukturne* i *morfološke*. Primer kompozicionih metastabilnih struktura predstavljaju presićeni čvrsti rastvori. Strukturne (topološke) metastabilne strukture predstavljaju amorfne legure. Morfološka metastabilnost je posledica unošenja velikih nepravilnosti kao što su granice zrna i dislokacije.

Sinteza metastabilnih struktura se zasniva na principu "*energizovanja*" i "*zamrzavanja*" materijala. "Energizovanje" podrazumeva dovođenje energije materijalu isparavanjem, rastvaranjem, ozračivanjem, plastičnom deformacijom ili zagrevanjem. "Zamrzavanje" je karakterisano brzinom





hlađenja. Ako je telo energizovano, na primer, ugrađivanjem (implantacijom) jona ili atoma, temperatura u implantiranom regionu ne mora biti najbolje definisana (ravnotežna temperatura je nepoznata) i u ovom slučaju zamrzavanje se može shvatiti kao uspostavljanje lokalne temperaturne ravnoteže koja prati ugrađivanje. Metode dobijanja metastabilnih struktura su prikazane u tab. 2.1.

Osnovni zahtev koji se postavlja pri dobijanju metastabilnih materijala *brzim hlađenjem tečnosti* su velike brzine hlađenja tokom prelaska materijala iz tečnog u čvrsto stanje reda  $10^6 \text{ K s}^{-1}$ . Da bi se mogle postići ovako velike brzine hlađenja uslov je da bar jedna dimenzija materijala bude oko  $50 \mu\text{m}$  ili manje. U slučaju dobijanja traka brzim hlađenjem mlaza rastopa na metalnom rotirajućem disku ("melt spinning" tehnika) to je debljina trake dok je kod raspršivanja to prečnik raspršene kapljice. Razvijeno je više tehnika brzog hlađenja, a njihov opis se može naći u literaturi (Savage 1984).

Dve najpoznatije tehnike *kondenzacije* tj. brzog hlađenja pare su termalna (gasna) depozicija i razbrizgavanje (spaterovanje). Kod termalne depozicije se struja atoma ili molekula generiše u visoko-vakuumskoj komori i deponuje na nekoj podlozi držanoj na veoma niskoj temperaturi. Na taj način kinetička energija atoma ili molekula nije dovoljna za njihovo uređivanje. Kod tehnike razbrizgavanja atomi sa mete željenog sastava se izbacuju bombardovanjem visoko-energetskim jonima inertnog gasa i deponuju na podlogu. Kondenzacijom su dobijene brojne amorfne legure, amorfni metali (Takayama 1976), kao i nanokristalni metali (Birringer 1989).

Dobijanje metastabilnih struktura *ozračivanjem* (iradijacijom) se sastoji od bombardovanja materijala odgovarajućim česticama kao što su visoko-energetski elektroni, joni plemenitih gasova (npr.  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Xe}^{2+}$ ,  $\text{Ar}^+$ ), ili brzi neutroni. Za razliku od brzog hlađenja tečnosti ili pare, ova metoda podrazumeva destabilizaciju kristalne strukture unošenjem defekata. Nadeno je da se ozračena površina materijala u mnogim slučajevima transformiše u amorfnu fazu. Amorfizovana su brojna binarna intermetalna jedinjenja (npr.  $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{CuTi}_2$ ,  $\text{NiTi}$ ,  $\text{RuZr}$ ,  $\text{RuTi}$ ,  $\text{FeTi}$ ,  $\text{CoTi}$ ), ali nije



TABELA 2.1. Metode dobijanja metastabilnih struktura (Turnbull 1981)

metoda	tehnika	brzina "zamrzavanja" (K s <sup>-1</sup> )
brzo hlađenje (kaljenje) tečnosti	-kaljenje rastopa na metalnoj podlozi	10 <sup>5</sup> - 10 <sup>8</sup>
	-raspršivanje	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>6</sup>
	-topljenje impulsnim laserom	do 10 <sup>13</sup>
kondenzacija gasova	-termalna depozicija	} 10 <sup>12</sup>
	-razbrizgavanje (spaterovanje)	
	-depozicija elektronskim snopom	
ozračivanje (iradijacija)	-bombardovanje česticama	} 10 <sup>12</sup>
	-mešanje snopom jona	
	-jonska implantacija	
reakcije u čvrstom stanju	-difuzioni parovi	-
	-razaranje rešetke vodonikom	-
mehanohemijski tretman	-mlevenje	?
	-valjanje	-

bilo moguće amorfizovati čvrste rastvore (Johnson 1986). Amorfizacija izazvana ozračivanjem je u vezi sa kritičnom gustinom i kretanjem defekata. Kada Gibsova energija kristalne faze sa defektnom strukturom postane veća nego slobodna energija amorfne faze, postaje moguć prelaz u amorfnu fazu. Kod mešanja zracima jona, dva kristalna metala obrazuju amorfnu leguru pomeranjem atoma izazvanim sudarom sa brzim jonima. Kako se pomeranje atoma odigrava u malim oblastima (oko 10 nm) i kako hlađenje traje oko 1 ns, to nema vremena za nukleaciju nove faze ili za pregrupisanje atoma. Na ovaj način dobijeni su amorfni materijali većeg broja parova metala: Ru-Ti, Ru-Zr, Ni-Mo, Au-Ti, Co-Au, Al-Nb (Johnson 1986). Jonska implantacija se



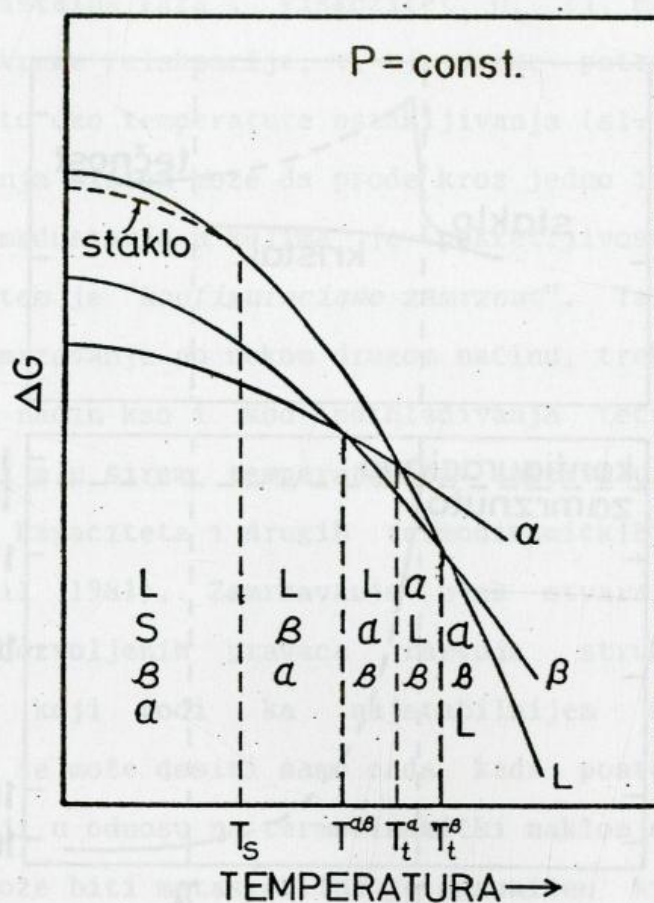
dešava kada bombardujući joni zaostaju u čvrstom telu.

Amorfne legure su dobijene i *reakcijama amorfizacije u čvrstom stanju*. Izotermiski tretman tankih višeslojnih filmova dva različita kristalna metala (difuzioni par) dovodi do obrazovanja homogene amorfne legure (Schwarz 1983). Prelaz iz kristalnog u amorfno stanje je prouzrokovan velikom sposobnošću difuzije jednog metala u drugi i nemogućnošću obrazovanja kristalne strukture. Na ovaj način amorfizovan je niz binarnih sistema (Ni-Hf, Ni-Zr, Ni-Ti, Co-Zr, Au-Y) (Johnson 1986). Amorfizaciju hidrogenovanjem su prvi put saopštili Džonson i saradnici (Yeh 1983). Oni su opazili da reakcija gasovitog vodonika sa kristalnim intrmetalnim jedinjenjem  $Zr_3Rh$  na relativno niskoj temperaturi dovodi do obrazovanja i rasta amorfne hidridne faze. Ova reakcija je objašnjena vrlo brzo difuzijom vodonika u jedinjenje i činjenicom da tokom difuzije Gibsova energija sistema mora da se poveća iznad one za amorfnu fazu.

Dobijanje amorfnih materijala mlevenjem predstavlja klasu *mehanički indukovane* amorfizacije. Mlevenjem su dobijeni presičeni čvrsti rastvori, amorfni i nanokristalni materijali. Proces amorfizacije mlevenjem biće detaljno razmatran u poglavlju 2.2.2, a o sintezi nanokristalnih materijala biće reči u poglavlju 2.3. Pored mlevenja, amorfizacija je postignuta i valjanjem folija dva kristalna metala (Atzmon 1985).

Za razumevanje obrazovanja metastabilne faze korisno je razmotriti dijagram Gibsove energije. Za jednokomponentni sistem ovaj dijagram daje promenu Gibsove energije,  $\Delta G$ , sa temperaturom i pritiskom za svaku relevantnu fazu. Na sl. 2.1, dat je šematski dijagram za konstantan pritisak gde  $\alpha$  i  $\beta$  predstavljaju dve kristalne modifikacije čvrstog tela dok L predstavlja tečnu fazu. Na bilo kojoj temperaturi stabilna faza je ona sa najnižom vrednošću Gibsove energije. Sve ostale faze su metastabilne. Na slici su označene oblasti hijerarhije faza rangirane prema njihovim vrednostima Gibsove energije. Ispod  $T_g$  tečnost postaje staklo (amorfno tj. nekristalno čvrsto telo). Fazna transformacija se dešava na  $T^{\alpha\beta}$ , dok se na  $T_t^\beta$ ,  $\beta$ -faza topi. Na  $T^{\alpha\beta}$  i  $T_t^\beta$  mogu da postoje dve faze, dok je na drugim temperaturama sistem jednofazan. Tačka  $T_t^\alpha$  označava



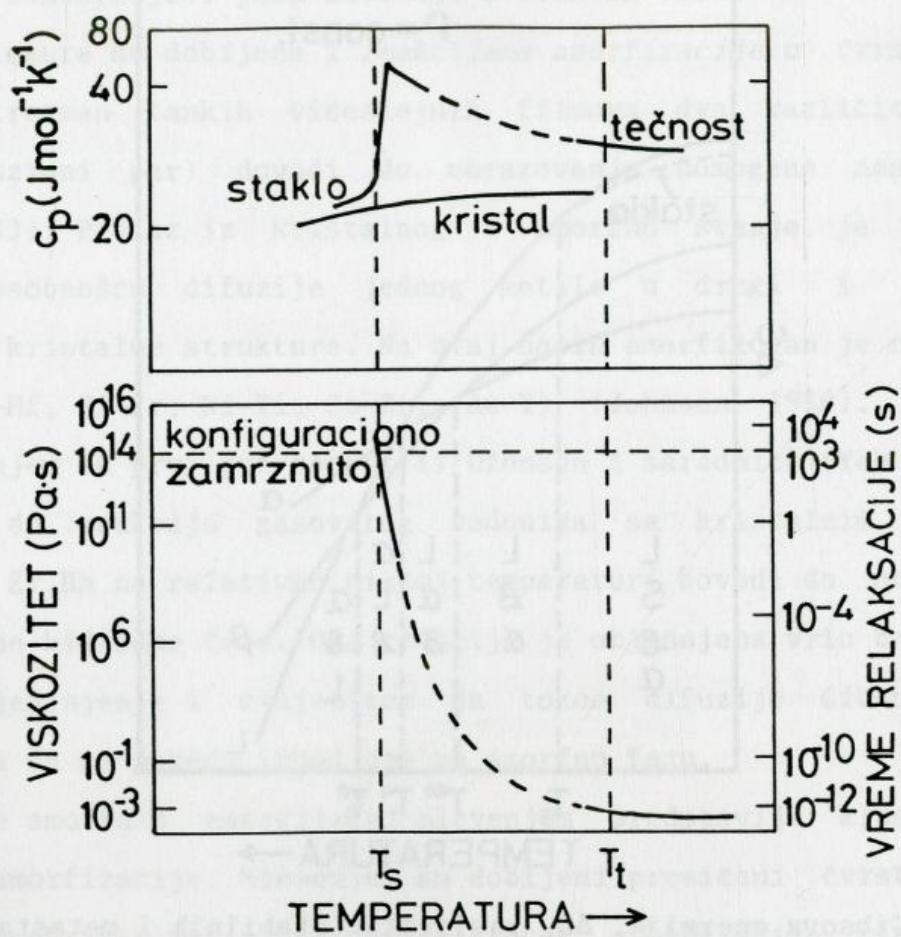


Slika 2.1. Gibsova energija,  $\Delta G$ , različitih stabilnih i metastabilnih faza jednokomponentnog sistema.

metastabilnu ravnotežu. Promenom pritiska  $T^{\alpha\beta}$  i  $T_t^{\beta}$  se mogu menjati. Smisao krive L ispod temperature topljenja leži u činjenici da se tečnosti mogu pothladiti znatno ispod temperature topljenja, a da ne dode do kristalizacije (Turnbull 1956). Trajanje ovako pothladenog stanja može biti dugo. Objašnjenje za ovo opažanje je u otporu pothladene tečnosti ka formiranju kristalnih nukleusa kritične veličine. Na temperaturama između  $T_t^{\beta}$  i  $T_s$  tečnost brzo dostiže stanje unutrašnje ravnoteže. Iako je tečnost metastabilna u odnosu na kristalno stanje, lokalna preuređenja konfiguracija atoma se dešavaju veoma brzo, pa se stoga entropija, entalpija i ostale termodinamičke veličine mogu definisati. Na taj način se mogu definisati krive Gibsovih energija neravnotežnih faza datih na







Slika 2.2. Termalne (toplotni kapacitet,  $c_p$ ) i reološke (viskozitet i vreme relaksacije) manifestacije konfiguracionog zamrzavanja (Turnbull 1981).

sl. 2.1. Ove krive predstavljaju metastabilna stanja konačnog veka trajanja. Važno je istaći da ne postoji diskontinuitet termodinamičkih veličina sa prelaskom faze iz stabilne u metastabilnu. Ista termodinamička merenja urađena za stabilne faze mogu se, u principu, izvesti i za metastabilne faze.

Prelaz tečnosti u staklo je praćen izraženim promenama fizičkih osobina (sl. 2.2). Uopšteno, toplotni kapacitet pothladene tečnosti je veći nego kristalnog stanja i ova razlika  $\Delta c_p$ , raste sa opadanjem temperature sve do temperature ostakljivanja,  $T_s$ , na kojoj  $\Delta c_p$  pada skoro na nulu (sl. 2.2). Zbog toga ispod temperature topljenja,  $T_t$ , pothladena tečnost ima veću



entropiju nego kristalna faza\*. Viskozitet,  $\eta$ , tj. mera otpora tečnosti promeni oblika i vreme relaksacije,  $\tau$ , tj. vreme potrebno za preuređenje atoma, znatno rastu oko temperature ostakljivanja (sl. 2.2).

Tokom zamrzavanja sistem može da prođe kroz jedno ili više metastabilnih ili nestabilnih međustanja u kojima je pokretljivost atoma velika. Na kraju procesa sistem je "konfiguraciono zamrznut". Turnbull smatra da bi konfiguraciono zamrzavanje po nekom drugom načinu, trebalo da se odigrava na suštinski isti način kao i kod pothlađivanja tečnosti, samo što se "zamrzavanje" odvija u širem temperaturnom intervalu, a prateće pojave promene toplotnog kapaciteta i drugih termodinamičkih veličina su manje izražene (Turnbull 1981). Zamrzavanje uvek otvara sistemu nekoliko termodinamičkih dozvoljenih pravaca razvoja strukture, uključujući, naravno, i onaj koji vodi ka najstabilnijem stanju. Obrazovanje metastabilne faze se može desiti samo onda kada postoji pravac koji je kinetički pogodniji u odnosu na termodinamički naklonjeniji. Opseg uslova pod kojima faza može biti metastabilna je ograničen kinetičkim faktorima, određenim nukleacijom i rastom i termodinamičkim ograničenjima, obično zvanim spinodale (tačke prevoja na dijagramu zavisnosti Gibsove energije od sastava tj.  $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$ ). Jednofazni materijal može dostići metastabilno stanje kada ništa drugo nije moguće osim obrazovanja nove faze (Cahn 1980). Još u devetnaestom veku hemičar Ostwald (Ostwald) je primetio da kada se neravnotežni sistem razvija kroz sekvence stanja progresivno nižih slobodnih energija sva moguća prelazna metastabilna stanja bi trebalo da se pojave tokom razvoja. Turnbull je ovo opažanje preformulisao precizirajući da bi sistem trebalo da se razvija prvenstveno kroz stanja najviših konfiguracionih entropija (tzv. pravilo koraka entropija). Tako je za

---

\*entropija pothlađene tečnosti je definisana izrazom  $S_t = \int_{T_s}^{T_t} C_{p,t} d(\ln T)$

a entropija kristalnog stanja izrazom  $S_k = \int_{T_s}^{T_t} C_{p,k} d(\ln T)$



raspravu mogućnost da ako je početno stanje daleko od ravnoteže, tada je nukleacija metastabilne faze u prednosti u odnosu na ravnotežnu zbog toga što su međufazna naprezanja manja nego kada bi se formirala stabilnija faza. Turnbull ukazuje na mogućnost da je kinetički najpogodniji put u razvoju mikrostrukture onaj koji zahteva najmanje kretanje i pregrupisanje atoma. Ipak, Džonson primećuje da opšta zapažanja još uvek ne daju odgovor na osnovno pitanje da li će se za dati sistem metastabilna faza pojaviti prilikom razvoja strukture (Johnson 1986).

Što se tiče sinteze metastabilnih struktura mehanohemijским tretmanom, Sena (Senna 1985) smatra da su za faznu transformaciju iz stabilne u metastabilnu fazu potrebni sledeći uslovi: (i) energija aktivacije za transformaciju je ostvarena pomoću mehaničke energije, (ii) "postojani" uslovi za novu fazu su dostignuti i (iii) rezultujuća metastabilna faza je "zamrzavajuća".

## 2.2. Amorfni metalni materijali

Odavno je poznato da materijali kao što su silikatna stakla i polimeri mogu da imaju amorfnu strukturu. Amorfna struktura se definiše postojanjem uredenosti samo na kratkim rastojanjima - slično tečnostima. Nasuprot tome, kristalna tela karakteriše uredenost na dugim rastojanjima sa jediničnom ćelijom koja se ponavlja. Saznanje da struktura nalik na tečnost može pod posebnim uslovima da se javi u metalima je skorašnje otkriće (Klement 1960)\*.

---

\* Treba reći da je još 1845. g., saopšteno otkriće amornog niklovog depozita nastalog dekompozicijom nikal-hipofosfatnog rastvora ali, u to vreme, mnogo pre otkrića rendgenskih zraka, siguran dokaz o amorfnoj strukturi nije mogao biti dat. Sto godina kasnije, dobijena je amorfna Ni-P legira redukcijom nikal-acetata ili sulfata natrijum-hipofosfatom. Godine 1954, kondenzacijom tečne faze na hladnoj podlozi dobijene su tanke folije Ga, Bi i Cu-Sn legure čija je struktura potvrđena difrakcijom rendgenskih zraka kao i difrakcijom elektrona.



Amorfni metalni materijali se takode nazivaju metalna stakla. Za razliku od oksidnih stakala, ovi materijali su neprozirni i u najvećem broju slučajeva nisu kruti. S druge strane, njihove osobine se razlikuju od polikristalnih metalnih materijala. Zbog svojih jedinstvenih mehaničkih, električnih, magnetnih i korozionih osobina amorfni metali predstavljaju veoma interesantnu klasu materijala (Chaudhari 1980).

Dobijen je veliki broj amorfni legura (Takayama 1976). Na osnovu hemijske klasifikacije konstitutivnih elemenata, amorfne metalne legure se mogu svrstati u dve osnovne grupe. Prva je poznata kao sistemi metal - semimetal. Ovi sistemi su najviše ispitivani zbog svog ranog otkrića, kao i zbog važnih tehnoloških osobina nekih od legura, npr:  $Au_{75}Si_{25}$ ,  $Pd_{80}Si_{20}$ ,  $Ni_{80}P_{20}$ ,  $Fe_{80}B_{20}$ ,  $Pt_{75}P_{25}$  itd. Amorfna faza je dobijana u relativno uskom opsegu sastava i to blizu duboke eutektike sa oko 10-30% semimetala. Drugu grupu predstavljaju sistemi prelaznih elemenata (Zr, Nb, Ta, Ti sa Fe, Co, Ni, Cu, Pd). Ovi elementi teže da obrazuju amorfne legure u širokom opsegu sastava. Ostale vrste amorfni legura predstavljaju kombinaciju prelaznih metala i lantanoida (npr. La-Al, La-Ga, Gd-Co).

Amorfni metalni materijali su dobijeni na više načina, po metodama datim u tab. 2.1. Brzo hlađenje tečnosti i kondenzacija gasova podrazumevaju "zaobilaznje" procesa kristalizacije brzim hlađenjem, dok ostale metode podrazumevaju razaranje i destabilizaciju kristalne strukture.

Predloženo je nekoliko kriterijuma za predviđanje težnje ka obrazovanju amorfne legure. To su sastav koji odgovara dubokom eutektikumu, pogodna elektronska konfiguracija, razlika elektronegativnosti, stabilizacija amorfne strukture semimetalom itd. Izgleda da nijedan pojedinačni parametar ne može na zadovoljavajući način da objasni uočeni opseg sastava amorfne legure. Čini se da je najvažniji parametar - razlika atomskih poluprečnika. Razlog za to leži u činjenici da je razlika atomskih poluprečnika u tesnoj vezi sa elektronskom strukturom, ravnotežnom kristalnom strukturom, toplotom obrazovanja intermetalnih jedinjenja itd., tj. svih onih poznatih faktora koji se smatraju važnim za stabilnost amorfno stanja (Liou 1987). Analizom uticaja lokalnih naprezanja kristalne



strukture binarnih čvrstih rastvora teorijski je ispitivana njihova stabilnost (Egami 1984); rastvor postaje topološki nestabilan kada koncentracija manjeg atoma A dostigne kritičnu koncentraciju  $C_A^*$  u matrici sastavljenoj od atoma B. Slično važi i za maksimalnu ili kritičnu koncentraciju atoma B u matrici atoma A. Tako se mogu dobiti jednačine koje predviđaju opseg sastava amorfno stanja ( $x_{\max} - x_{\min}$ ) za dati binarni sistem (Liou 1987):

$$x_{\max} \approx 1 - 0,07 \frac{r_A^3}{r_A^3 - r_B^3} \quad (2.1)$$

i:

$$x_{\min} \approx 0,09 \frac{r_B^3}{r_A^3 - r_B^3} \quad (2.2)$$

gde je  $x_{\max}$  - maksimalna koncentracija amorfne faze, tj. maksimalna koncentracija atoma A u matrici atoma B,  $x_{\min}$  - minimalna koncentracija amorfne faze,  $r_A$  - poluprečnik manjeg atoma i  $r_B$  - poluprečnik većeg atoma. Na osnovu analize eksperimentalnih rezultata za binarne sisteme Liu i Čien zaključuju da je kao uslov za obrazovanje amorfne faze potrebna minimalna razlika veličine konstitutivnih atoma 5% (Liou 1987). Ovaj uslov se ponekad naziva Egamijev kriterijum destabilizacije kristalne strukture.

### 2.2.1. Struktura

Amorfnu strukturu karakteriše činjenica da neposredna okolina atoma nije precizno određena, tj. postoji fluktuacija rastojanja i pravaca veza prvih susednih atoma. Nasuprot tome, kod kristalnih tela ravnotežni položaj svih atoma se može odrediti iz položaja samo nekoliko atoma u jediničnoj ćeliji. Celokupna struktura je tada periodično ponavljanje specificirane jedinične ćelije i kaže se da postoji uredenost na dugim rastojanjima. Kako amorfna čvrsta tela nemaju uredenost na dugim rastojanjima, njihova struktura se



opisuje kao statistička raspodela velikog broja različitih rasporeda (konfiguracija). Drugim rečima, uredenost kod amorfni čvrstih tela nije potpuno slučajna već postoji *uredenost na kratkim rastojanjima*. Dva tipa ove uredenosti postoje u amorfni materijalima (Cheng 1987): *topološka* i *kompoziciona (hemijska)*. Topološka uredenost na kratkim rastojanjima je okarakterisana srednjim brojem najbližih suseda,  $z$  (ili kordinacionim brojem) i srednjim rastojanjem ovih suseda od položaja referentnog atoma.

Za amorfne legure, odnos najbližih suseda ne mora odgovarati srednjem sastavu legure; može se desiti grupisanje ili razdvajanje raznorodnih atoma, što dovodi do tzv. kompozicione ili hemijske uredenosti na kratkim rastojanjima. Osnovni problem u vezi strukture amorfni čvrstog tela je potpuna karakterizacija uredenosti na kratkom rastojanju i uspostavljanje topoloških pravila koja je određuju. Kada se amorfni materijal ispituje rendgenskim zracima, na difraktogramu se pojavljuje osnovni široki pik (difrakcioni halo) i ponekad tri-četiri veoma slaba pika\*.

Analizom funkcije radijalne raspodele pokazano je da uredenost na kratkim rastojanjima postoji na rastojanju od oko 1,5 nm.

Struktura amorfni materijala dobijenih različitim metodama se bitno ne razlikuje. Na primer, amorfna legura  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  je dobijena metodama brzog hladenja tečnosti, mehaničkim legiranjem i ozračivanjem protonima (Lee 1988). Pokazano je da kod sva tri uzorka postoji uredenost na kratkim rastojanjima (oko 1,4 nm), a da je srednji broj atoma koji okružuju bilo Cu bilo Zr atome  $12,5 \pm 0,5$ .

---

\* Prvi korak ka interpretaciji rendgenskih difraktograma amorfni materijala obično podrazumeva njihovu matematičku transformaciju (Furijeova transformacija intenziteta difrakcione krive). Transformisana kriva se naziva funkcija radijalne raspodele (Kruh 1967). Funkcija radijalne raspodele daje srednju gustinu atoma u funkciji rastojanja od referentnog atoma.



### 2.2.2. Dobijanje amorfnih metalnih materijala mlevenjem

Dobijanje amorfnih metalnih legura mlevenjem predstavlja klasu mehanički indukovane amorfizacije. Saopštenje Koha i saradnika 1983. godine (Koch 1983) da se mlevenjem smeše kristalnih prahova Ni i Nb dobija amorfn legura pobudilo je veliki interes za ovaj način amorfizacije. Uočena su dva tipa amorfizacije kada se praškasti metalni sistem podvrgne mlevenju. Prvi je *mlevenje smeše kristalnih metalnih prahova*, kao u slučaju Ni i Nb, koji se naziva mehaničko legiranje. Do sada je veliki broj amorfnih sistema sintetizovan na ovaj način i to uglavnom binarni sistemi prelaznih metala (Schultz 1988, Weeber 1988). Drugi je *mlevenje intermetalnih jedinjenja*, koji se, da bi se pravila razlika od amorfizacije polazeći od zasebnih elemenata, ponekad naziva mehaničko mrvljenje (engleski: mechanical grinding). Jermakov i saradnici (Yermakov 1981, Yermakov 1982) su prvi saopštili da se kristalna intermetalna jedinjenja sistema Y-Co i Gd-Co amorfizuju tokom mlevenja. Ubrzo je mlevenjem amorfizovan veći broj intermetalnih jedinjenja kao što su  $Ni_{10}Zr_7$ ,  $NiZr_2$ ,  $Au_{11}La_9$ ,  $NiTi_2$  (Weeber 1988)\*.

Mehanizam amorfizacije ni u jednom slučaju nije dovoljno razjašnjen. Kod mlevenja smeše kristalnih prahova smatra se da se amorfizacija odvija reakcijama u čvrstom stanju na sličan način kao kod difuzionih parova. U početku mlevenja, uzastopnim slepljivanjem i lomljenjem čestica konstitutivnih prahova obrazuje se vrlo fini kompozitni prah sa veoma velikom međufaznom površinom između konstitutivnih elemenata. U ovako formiranim difuzionim parovima, reakcija amorfizacije se odigrava difuzijom. Defekti rešetke obrazovani velikim plastičnim deformacijama, kao i kratkotrajan porast temperature u trenutku udara kuglica olakšavaju

---

\* Pored metalnih sistema, amorfizacija mlevenjem je uočena i kod drugih supstanci:  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl,F)_2$ ,  $SiO_2$ ,  $AlO(OH)$ ,  $SiC$ ,  $CaC_2$  itd. (Hainicke 1984, s.252).

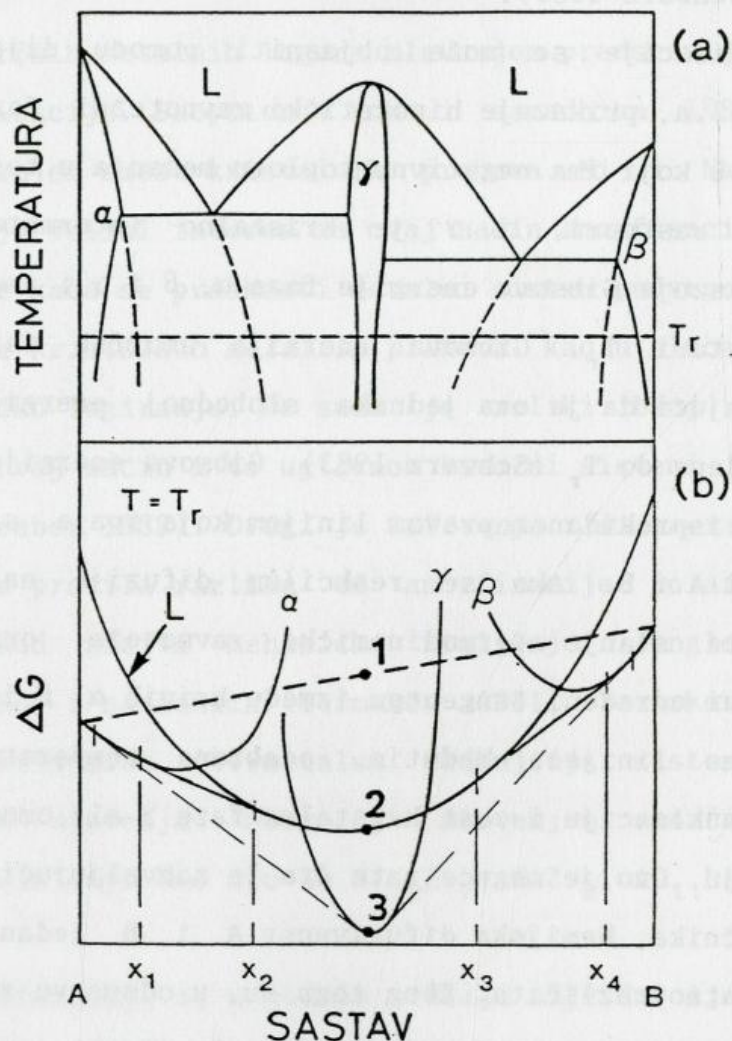


difuziju dovodeći do formiranja amorfne legure reakcijom amorfizacije u čvrstom stanju (Schwarz 1985).

Reakcija amorfizacije se može objasniti pomoću dijagrama datog na sl. 2.3. Slika 2.3.a, prikazuje hipotetički ravnotežni fazni dijagram za binarni sistem A-B koji ima negativnu toplotu mešanja u tečnom stanju. Faze  $\alpha$  i  $\beta$  su čvrsti rastvori, i  $\gamma$  je kristalno intermetalno jedinjenje. Slika 2.3.b, prikazuje Gibsove energije faza  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  i amorfne faze, L, na reakcionoj temperaturi  $T_r$ . Gibsova energija amorfne faze L se obično izračunava usvajajući da je ona jednaka slobodnoj energiji tečne legure hipotetički ohladene do  $T_r$  (Schwarz 1983). Gibsova energija početne smeše je predstavljena isprekidanom pravom linijom koja spaja slobodne energije čistih komponenti A i B. Ako se reakcijom difuzije na A/B međufaznim površinama dostiže stanje termodinamičke ravnoteže, onda će reakcioni proizvodi biti oni određeni tangentom između krivih  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  na sl. 2.3.b, (tanke isprekidane linije). Međutim, odabrana temperatura reakcije je suviše niska za nukleaciju i rast kristalne faze  $\gamma$  ali omogućava atomima A i B da se izmešaju. Ovo je moguće zato što je zahvaljujući razlici njihovih atomskih poluprečnika, hemijska difuzivnost A i B jedan u drugom i u amorfnoj fazi znatno različita. Zbog toga su, u odsustvu  $\gamma$  faze, reakcioni proizvodi određeni tangentama između  $\alpha$ ,  $\beta$  i L (tanke pune linije). Ove tangente predviđaju pet reakcionih proizvoda: kristalni čvrsti rastvor  $\alpha$  za  $0 < x < x_1$ , dvofazni proizvod  $\alpha(x_1)$  i L( $x_2$ ); jednofaznu amorfnu leguru L za  $x_2 < x < x_3$ ; dvofazni proizvod L( $x_3$ ) i  $\beta(x_4)$ ; i kristalni čvrsti rastvor  $\beta$  za  $x_4 < x < 1$ . Pokazalo se da ovakav termodinamički pristup na zadovoljavajući način predviđa reakcione proizvode mehanohemijskog tretmana smeše kristalnih prahova brojnih sistema (Weeber 1988).

Iz dijagrama Gibsove energije slede dve važne osobine metastabilnih legura dobijenih reakcijama u čvrstom stanju: (i) opseg koncentracija amorfne faze obrazovane reakcijom amorfizacije u čvrstom stanju je širok, kontinualan i koncentrisan je blizu ekvimolarnog sastava, (ii) opseg koncentracije početnih čvrstih rastvora  $\alpha$  i  $\beta$  dobijenih reakcijom





Slika 2.3. (a) Ravnotežni fazni dijagram binarnog sistema sa negativnom toplotom mešanja i (b) odgovarajući dijagram Gibsove energije,  $\Delta G$ , na temperaturi  $T_r$  (Schwarz 1989).

amorfizacije u čvrstom stanju može biti znatno veći nego opseg dobijen u ravnotežnim uslovima.

U tabeli 2.2, dat je pregled binarnih amorfni legura sintetizovanih mehaničkim legiranjem i to samo sistema kod kojih je ostvarena, uslovno rečeno, "potpuna" amorfizacija, tj. prah se sastoji samo iz amorfne faze bez prisustva kristalne faze/a. Kod ovog načina amorfizacije, najveći broj sintetizovanih amorfni sistema ima dve važne karakteristike: (i) dva



elementa imaju veliku negativnu energiju mešanja u amorfnom (tečnom) stanju i (ii) njihovi atomski poluprečnici se znatno razlikuju (zadovoljen je Egamijev kriterijum da se atomski poluprečnici razlikuju za više od 5%). Na osnovu ovoga sledi da je pogonska sila za reakciju amorfizacije smanjenje slobodne energije sistema (negativana toplota mešanja obezbeđuje pogonsku silu za reakciju), a kinetički preduslov je dovoljno brza difuzija jedne komponente u drugu. Međutim, pokazano je da se amorfizacija može odigrati i u sistemima koji ne zadovoljavaju ova dva kriterijuma. Kao što se iz tab. 2.2, može videti, sistem Fe-Mo karakteriše mala negativna toplota mešanja, dok je za sistem Al-Ti razlika atomskih poluprečnika samo 2%. Pored toga, amorfnu fazu je dobijena u sistemu Fe-W sa toplotom mešanja nula (Shen 1992) kao i u sistemima sa pozitivnom energijom mešanja. Tako su sintetizovane amorfne legure  $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$  gde je  $\Delta H_{\text{mix}} = +2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Lee 1991) i  $\text{Cu}_{30}\text{V}_{70}$  gde je  $\Delta H_{\text{mix}} = +5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Kuroda 1993). Ova opažanja navode na tvrdnju da amorfizacija mlevenjem ne mora da odgovara mehanizmu proste difuzije u čvrstom stanju, a da smanjenje slobodne energije početne smeše prahova ne mora da bude pogonska sila amorfizacije.

Amorfizacija intermetalnih jedinjenja Y-Co je objašnjena pretpostavkom pojavljivanja "visokih lokalnih temperatura" koje dovode do topljenja i brzog hlađenja (Yermakov 1981). Prema Hejniku (Hainicke 1984), odigravanje mehanohemijskih reakcija pod uticajem visokih lokalnih temperatura naziva se *model vrelih tačaka*. Drugi autori (Schwarz 1986) su kritikovali ovo objašnjenje smatrajući da se prilikom udara kuglica ne pojavljuju ovako visoke temperature. Umesto toga predložen je mehanizam akumulacije velikog broja strukturnih defekata koji destabilizuju kristalnu strukturu i transformišu je u amorfnu - metastabilno stanje.

Amorfizacija je rezultat "takmičenja" dva istovremena procesa: porasta neuređenosti kristalne strukture i oporavljanja. Ovaj mehanizam je donekle sličan amorfizaciji indukovanoj ozračivanjem. Razmatrajući dijagram Gibsove energije prikazan na sl. 2.3.b, sledi: da bi se amorfizacija odigrala polazeći od intermetalnog jedinjenja, Gibsova energija mora da poraste od stanja 3 do stanja 2. U ovome slučaju ne postoji hemijska energija



TABELA 2.2. Pregled amorfnih binarnih metalnih sistema dobijenih mehaničkim legiranjem

$A_x B_{x-1}$	$r_A$	$r_B$	$\Delta r/r_B$	$\Delta H_{mix}$	$x_{teor.}$	$x_{exp.}$	literatura
Al-Hf	1,43	1,67	14%	-40	0,24-0,88	0,50 <sup>†</sup>	Schwarz 1989
Al-Fe	1,43	1,28	10%	-11	0,32-0,82	0,17-0,33	Huang 1990
Al-Ta	1,43	1,49	4%	-19	—	0,30 <sup>†</sup> 0,50 <sup>†</sup>	E1-Eskandarany 1991 E1-Eskandarany 1992
Al-Ti	1,43	1,46	2%	-34	—	0,50-0,65	Itsukaichi 1993
Al-Zr	1,43	1,58	9%	-44	0,34-0,80	0,50 <sup>†</sup>	E1-Eskandarany 1992
Co-Nb	1,25	1,46	14%	-26	0,24-0,88	0,85 <sup>‡</sup>	Kimura 1988
Co-Ti	1,25	1,46	14%	-31	0,24-0,88	0,50 <sup>‡</sup> 0,80 <sup>‡</sup>	Dolgin 1986 Kimura 1988
Co-Zr	1,25	1,58	21%	-42	0,18-0,93	0,27-0,92 0,90 <sup>‡</sup>	Hellstern 1986 Hellstern 1988 Kimura 1988
Cu-Hf	1,27	1,67	24%	-24	0,16-0,94	0,30-0,70	Thompson 1988
Cu-Ti	1,27	1,46	13%	-18	0,26-0,86	0,10-0,87	Politis 1986
Cu-Zr	1,27	1,58	20%	-29	0,19-0,92	0,40 <sup>‡</sup> -0,60 <sup>■</sup> 0,50 <sup>†</sup>	Lee 1988 Jang 1988
Fe-Mo	1,28	1,39	8%	-2	0,41-0,75	0,50-0,70	Kuyama 1991
Fe-Zr	1,28	1,58	19%	-26	0,19-0,92	0,30-0,78 0,33 <sup>†</sup> , 0,67 <sup>†</sup>	Hellstern 1986, Hellstern 1988, Hellstern 1988a Ennas 1989
Ge-Nb	1,39	1,46	5%	-27	—	0,75 <sup>†</sup> 0,25 <sup>□</sup>	Politis 1985 Koch 1988, Kenik 1987
Nb-Sn	1,46	1,58	7%	-5	0,46-0,71	0,75 <sup>†</sup>	Koch 1985, Kim 1987
Ni-Hf	1,28	1,67	23%	-44	0,16-0,94	0,15-0,65	Thompson 1988
Ni-Nb	1,28	1,46	12%	-32	0,28-0,86	0,6 <sup>†</sup> 0,2-0,79	Koch 1983 Lee 1987
Ni-Sn	1,28	1,58	19	-22	0,19-0,92	0,75 <sup>•</sup>	Tiainen 1988
Ni-Ti	1,28	1,46	12%	-39	0,28-0,86	0,30 <sup>†</sup> -0,70 0,5 <sup>†</sup>	Schwarz 1985 Dolgin 1986, Enzo 1988



Ni-Zr	1,28	1,58	19%	-51	0,19-0,92	0,27-0,85	Hellstern 1986, Hellstern 1988 0,20-0,70 Petzoldt 1988 0,20-0,80 Mizutani 1990
Pd-Ti	1,37	1,46	7%	-72	0,52-0,67	0,15-0,58	Thompson 1985
Si-Pd	1,17	1,37	15%	-37	0,15-0,81	0,20 <sup>†</sup> 0,17 <sup>†</sup>	Politis 1988, Padella 1991 Nasu 1989

$r_A, r_B$  ( $10^{-10}$ m) – poluprečnik atoma konstituenata A i B (Smithells 1976, Liou 1987).

$\Delta H_{mix}$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) – toplota mešanja za ekvimolarnu tečnu leguru, izračunata prema Mijedeminom modelu (prilog A).

$x_{teor.}$  – predviđen opseg sastava amorfne legure, izračunat prema jed. 2.1 i 2.2 (Liou 1987).

$x_{exp.}$  – eksperimentalno dobijen opseg sastava legure.

† – ispitivani diskretni sastavi (amorfne legure se mogu dobiti i za druge sastave).

‡ – maksimalan sastav.

■ – za ispitivani opseg sastava 0,40-0,60.

□ – za ispitivani opseg sastava 0,25-0,67.

● – za ispitivani opseg sastava 0,6-0,8.

(negativna energija mešanja) kao pogonska sila. Tokom mlevenja hemijski sastav praha ostaje nepromenjen dok slobodna energija raste kao rezultat akumulacije hemijske neuređenosti i strukturnih defekata pod uticajem mehaničke energije (npr. do stanja iznad tačke 2). Stoga bi pogonska sila transformacije morala biti smanjenje ovako porasle Gibsove energije do Gibsove energije odgovarajuće amorfne faze (tačka 2). Međutim, ovakvom rezonovanju lišeno je teorijske osnove, pa je opravdano postaviti pitanje (Chen 1993): "Zašto bi polazna faza (intermetalno jedinjenje) skladištila više energije nego nastajuća faza (amorfna faza)?"



Na osnovu gore rečenog ponovo se vidi da mehanizam amorfizacije mlevenjem nije dovoljno jasan.

### 2.2.3. Termijska stabilnost

Toplotne osobine amorfnih metalnih materijala se mogu podeliti u dve kategorije: prva je povezana sa amorfnom strukturom, a druga je u vezi sa procesom kristalizacije. Amorfn materijali su, kao što je već rečeno, čvrsta tela sa "zamrznutom" strukturom tečnosti. Međutim, ova struktura nije u konfiguracionoj (unutrašnjoj) ravnoteži i teži da pređe u "idealno" metastabilno stanje sa nižom energijom. Ova *strukturna relaksacija* se odigrava na temperaturama koje omogućavaju pokretljivost atoma ili molekula, ali pri kojima ne dolazi do kristalizacije. Smatra se da je strukturna relaksacija posledica promene topološke i hemijske uredenosti na kratkim rastojanjima kao i smanjenja broja defekata (čija je struktura nepoznata). Iako fenomen strukturne relaksacije nije dovoljno jasan, uočeno je da se tokom strukturne relaksacije odvija niz promena fizičkih osobina: specifične toplote, električne provodnosti, magnetne anizotropije, Kirijeve temperature, difuzivnosti itd. (Chen 1983, Taylor 1988).

Amorfni materijali su metastabilni i stoga teže da se transformišu u stabilnije kristalno stanje. *Kristalizacija* je složena pojava koja se obično odvija u više stupnjeva, uključujući i intermedijarne - metastabilne kristalne faze. Proces kristalizacije je predmet brojnih istraživanja koja najčešće koriste diferencijalnu skanirajuću kalorimetriju (DSC) (Coleman 1976, Scott 1978, Buschow 1984, Criado 1987, Chen 1991). Brojni relevantni parametri se mogu dobiti iz DSC analize pri neizotermskom i izotermskom zagrevanju: temperatura i toplota kristalizacije, energija aktivacije kao i kinetički parametri transformacije amorfne faze.



Mera termijske stabilnosti amorfne legure je temperatura kristalizacije,  $T_x$ . Eksperimenti su pokazali da temperatura kristalizacije ne zavisi bitno od metode dobijanja amorfne legure. Nađeno je da se temperatura kristalizacije,  $T_x$ , brojnih binarnih legura može korelisati sa entalpijom obrazovanja vakancije (rupe),  $\Delta H_h$  (Buschow 1982):

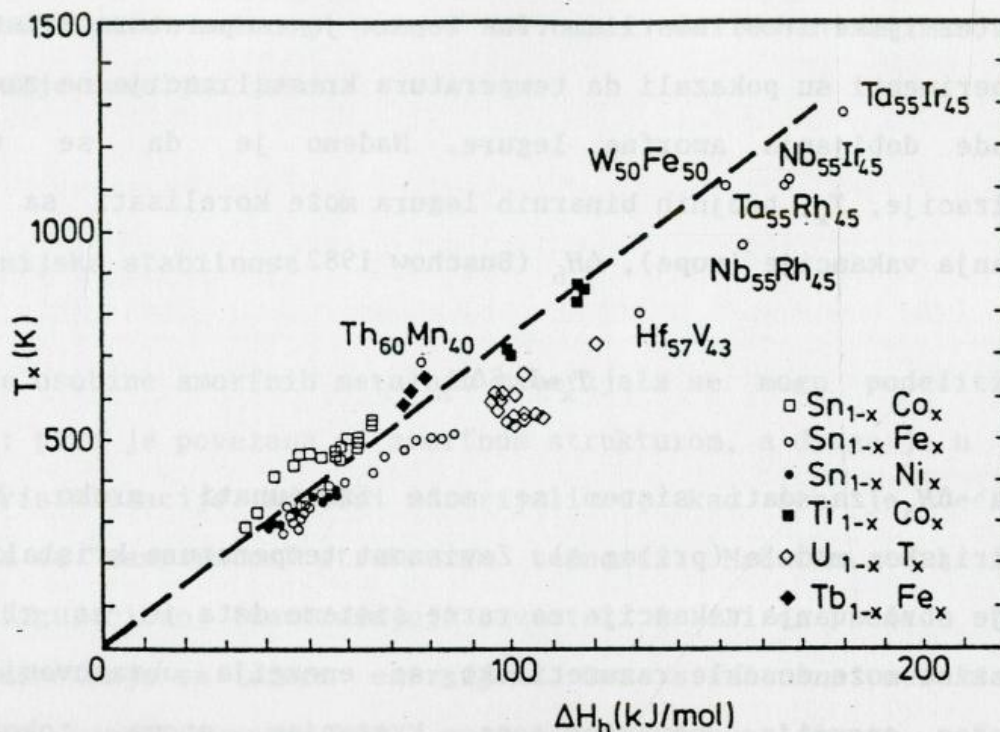
$$T_x \approx 7,5 \Delta H_h \quad (2.3)$$

Veličina  $\Delta H_h$  za dati sistem se može izračunati preko Mijedeminog semiempirijskog modela (prilog A). Zavisnost temperature kristalizacije od entalpije obrazovanja vakancije za razne sisteme data je na sl. 2.4. Ova zavisnost se može donekle razumeti ako se energija obrazovanja praznine shvati kao energija povezana sa kretanjem atoma tokom procesa kristalizacije. Ipak, čini se da fizički smisao uočene zavisnosti nije dovoljno jasan.

Na osnovu termodinamičkog modelovanja dijagrama zavisnosti Gibsove energije,  $\Delta G$ , prisutnih faza (amorfna faza, i čvrsti rastvori: fcc, bcc, hcp) od sastava, Mijedema (Miedema 1988) relativno visoke temperature kristalizacije nekih legura objašnjava činjenicom da  $\Delta G$  amorfne faze leži ispod one za čvrste rastvore. Zbog toga bezdifuziona transformacija u čvrsti rastvor nije moguća, početak kristalizacije je ometen i kristalizacija mora biti inicirana difuzijom na dugom rastojanju.

Za razumevanje kristalizacije, korisno je razmotriti hipotetički dijagram zavisnosti Gibsove energije od sastava za različite faze. Na sl. 2.5, je dat dijagram za slučaj Fe-B legura, gde su stabilne faze  $\alpha$ -Fe i  $Fe_2B$ , a metastabilna faze  $Fe_3B$  i amorfna legura. Ravnotežna tangenta je prikazana punom linijom, a moguća metastabilna ravnoteža je označena isprekidanom linijom. Shematski prikaz tri moguća načina transformacije je prikazan na sl. 2.6. Prelaz iz metastabilne-amorfne faze u kristalne faze može da se odvija po jednom od tri načina (Käster 1981):



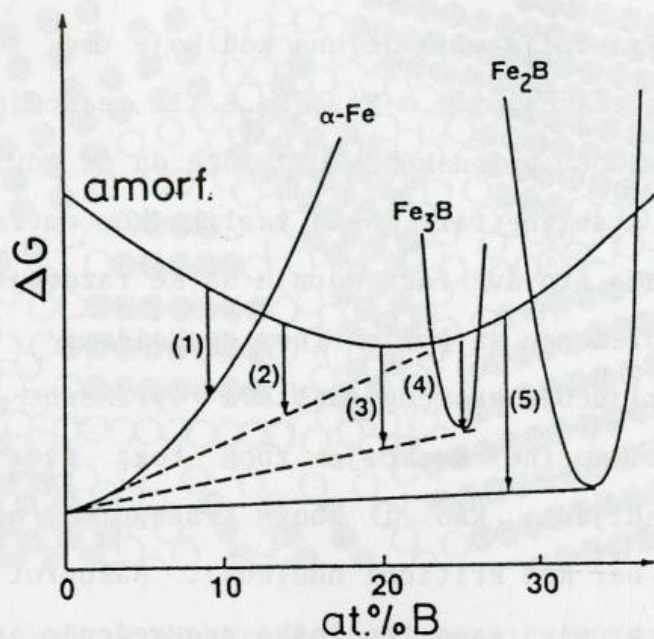


Slika 2.4. Temperatura kristalizacije,  $T_x$ , različitih amorfni legura u zavisnosti od entalpije obrazovanja vakancije veličine manjeg atoma,  $\Delta H_h$  (Buschow 1982).

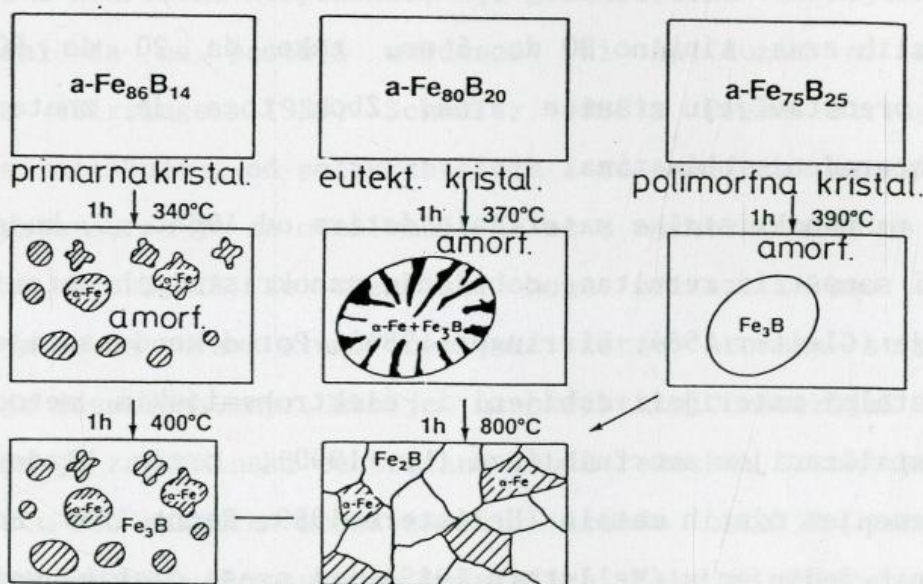
a) *Polimorfna kristalizacija* je ona kod koje amorfna faza kristališe bez promene sastava u presičeni čvrsti rastvor ili metastabilno ili stabilno kristalno jedinjenje. Ova reakcija može da se odvija u opsezima sastava bliskim čistim elementima ili jedinjenjima. Ako se tokom ove reakcije obrazuje presičena faza ona će se razložiti naknadnom precipitacijom (na sl. 2.5, reakcija 1: polimorfna kristalizacija u  $\alpha$ -Fe i reakcija 4: polimorfna kristalizacija u  $\text{Fe}_3\text{B}$ ).

b) *Primarna kristalizacija* je kristalizacija jedne faze praćena promenom sastava (reakcija 2: obrazovanje  $\alpha$ -Fe). Tokom ove reakcije amorfna faza će se obogaćivati borom sve dok se dalja kristalizacija ne zaustavi dostizanjem metastabilne ravnoteže između  $\alpha$ -Fe i amornog Fe-B. Ova amorfna matrica se kasnije (na višim temperaturama) može dalje transformisati po nekom od tri moguća načina. Dispergovana primarna kristalna faza može da





Slika 2.5. Hipotetički dijagram Gibsove energije,  $\Delta G$ , za različite faze sistema Fe-B. (1) Polimorfna kristalizacija u  $\alpha$ -gvožđe, (2) primarna kristalizacija u  $\alpha$ -gvožđe, (3) eutektoidna kristalizacija u  $\alpha$ -Fe+Fe<sub>3</sub>B, (4) polimorfna kristalizacija u Fe<sub>3</sub>B, (5) eutektoidna kristalizacija u  $\alpha$ -Fe+Fe<sub>2</sub>B (Köster 1981).



Slika 2.6. Šematski prikaz tipičnih reakcija kristalizacije amorfne legure Fe-B (Köster 1981).



deluje kao preferentni nukleus za naknadnu kristalizaciju amorfne matrice.

c) *Eutektoidna kristalizacija* je ona kod koje se istovremeno obrazuju dve ili više faza (reakcija 3:  $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}$  ili reakcija 5:  $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ ). Ova reakcija ima najveću pogonsku silu i može da se odvija u celom opsegu sastava između dve stabilne faze. Nema razlika koncentracije duž reakcionog fronta, ali zbog toga što dve faze moraju da se razdvoje ova reakcija je obično sporija u poređenju sa polimorfnom reakcijom.

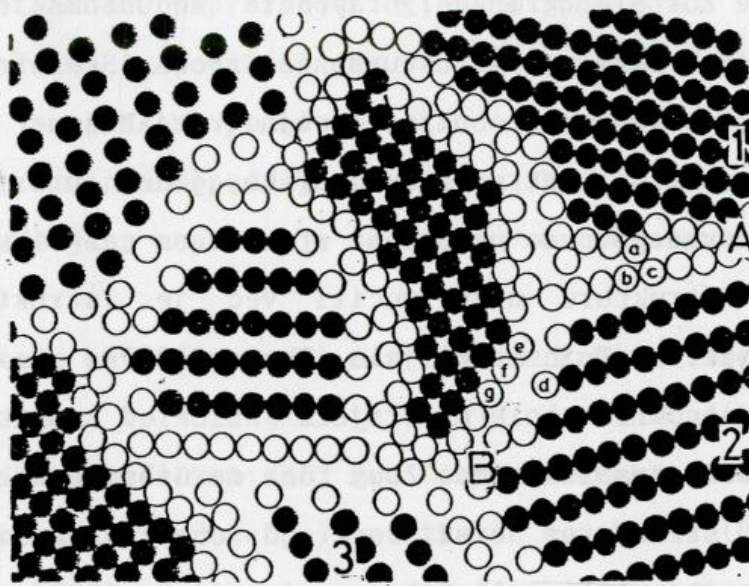
Reakcije koje uključuju promene sastava (primarne i eutektoidne) su složenije nego polimorfne reakcije zbog toga što kod njih postoji koncentracioni gradijent, kao i zbog transporta atoma duž znatnih rastojanja (velika bar kao kritični nukleus). Nasuprot njima, polimorfna transformacija podrazumeva samo topološko preuređenje atoma.

### 2.3. Nanokristalni metalni materijali

Nanokristalni materijali se definišu kao čvrsta tela koja se sastoje od veoma malih zrna, tipično 20 do 5 nm, tako da 20 do 50% zapremine materijala predstavljaju granice zrna. Zbog toga je znatan deo atoma smešten u neuređenim oblastima.

Interes za nanokristalne materijale datira od 1984. g., kada su Gleiter i saradnici saopštili rezultate dobijanja nanokristalnih materijala metodom kondenzacije (Gleiter 1984, Birringer 1984). Pored kondenzacije, do sada su nanokristalni materijali dobijeni i elektrohemijskim metodama (Hughes 1986), kristalizacijom amorfne faze (Lu 1990), brzim hladenjem (Savage 1984) i mlevenjem čistih metala (Hellstern 1989, Fecht 1990, Eckert 1992), intermetalnih jedinjenja (Hellstern 1989) ili smeša čistih metala (Shingu 1988). Dobijanje duktilne keramike (Karch 1987), materijala za skladištenje vodonika (Mütschele 1987) i legura međusobno nerastvorljivih elemenata (Uenishi 1992) samo su neke interesantne primene ove klase materijala.





Slika 2.7. Šematski prikaz nanokristalnog materijala (Birringer 1989).

Smatra se da su neobične osobine nanokristalnih materijala posledica posebne strukture granice zrna. Nanokristalne materijale sačinjavaju dve strukturne komponente: kristaliti (zrna) sa uredenošću na relativno dugim rastojanjima i neuređena komponenta, tj. granica zrna u kojima su atomi tako smešteni da ne postoji uredenost ni na dugim ni na kratkim rastojanjima (Birringer 1989, Schaefer 1988). Prema Biringeru ovakva struktura se razlikuje i od polikristalnih i od amorfni materijala istog hemijskog sastava, pa je za očekivanje da se i njihove osobine razlikuju. Nanokristalni materijali se shematski mogu prikazati kao na sl. 2.7. Pretpostavlja se da su svi atomi hemijski isti. Atomska struktura svih kristalita je identična, npr. ako je nanokristalni materijal gvožđe svi kristaliti imaju zapreminski centriranu kubnu rešetku. Struktura granica je različita zato što raspored atoma zavisi, između ostalih parametara, od međusobne orijentacije dva susedna kristalita. Kako je orijentacija između kristalita 1 i 2 (sl. 2.7) različita od one između kristalita 2 i 3 to se raspored atoma na granici A razlikuje od one na granici B. Drugim rečima, međuatomska rastojanja  $ab$ ,  $ac$  se razlikuju od rastojanja  $de$ ,  $df$ ,  $dg$ . Ako su kristaliti koji formiraju nanokristalni materijal nasumice orijentisani,



isto važi i za sve ostale granice; rapolodela međuatomskih rastojanja u granicama zrna (medukristalnoj strukturu) je široka (Schaefer 1988). Ipak, priroda medukristalne komponente nije dovoljno razjašnjena i istraživanja strukture granice zrna su kontradiktorna. Tako, jedni autori smatraju da je struktura granice zrna potpuno neuređena - nalik na gas (Wunderlich 1990) dok drugi takvu strukturu nisu uočili već je struktura kao kod krupnozrnastih polikristalnih materijala (Thomas 1990).

Metastabilnost nanokristalnih materijala potiče od znatnih strukturnih defekata, prvenstveno granica zrna. Zbog toga će Gibsova energija date faze sa nanokristalnom strukturom biti veća od one sa polikristalnom. Za jednokomponentni sistem (sl. 2.1) Gibsova energija npr. faze  $\alpha$ , koja je najstabilnija za  $T < T^{\alpha\beta}$ , prelaskom u nanokristalno stanje biće iznad ravnotežnog stanja prikazanog punom linijom. Dopunska Gibsova energija,  $\Delta G$ , nanokristalnih materijala povezana sa granicom zrna se približno može dati izrazom (Battezzati 1994):

$$\Delta G = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (2.4)$$

gde je  $\gamma$ - površinska energija,  $V_m$ - molarna zapremina i  $r$ - poluprečnik zrna.

Mlevenjem, tj. mehanohemijским tretmanom nanokristalna struktura se ne proizvodi klasterovanjem atoma kao u slučaju kondenzacije, već strukturnom dekompozicijom krupnozrne strukture kao posledica znatnih plastičnih deformacija. Za ovaj postupak tipično je smanjenje veličine kristalita tokom mlevenja. Krajnja veličina kristalita dostiže konstantnu vrednost i sa produženim mlevenjem ne dešava se dalje usitnjavanje. U početnim stupnjevima mlevenja, deformacija je lokalizovana unutar kliznih traka dislokacione ćelijske strukture. Produženim mlevenjem tj. daljom deformacijom, kristalna rešetka se lomi u nanokristalna zrna unutar tih kliznih traka, dajući nanokristalni prah sa potpuno slučajnom orijentacijom susednih zrna odvojenih granicama pod velikim uglovima (Fecht 1990). Naprezanja u rešetki rastu sa vremenom mlevenja, dostižu maksimalnu vrednost i u nekim slučajevima, nakon toga opadaju. Ova pojava se



objašnjava time da su naprezanje uglavnom posledica povećanja gustine dislokacija u zrnima, a ona opada sa smanjenjem veličine zrna. Trudo (Trudeau 1991) je za Ni-Mo prahove uočio da je maksimalno naprezanje u vezi sa maksimalnom brzinom opadanja veličine kristalita, a da je veliko smanjenje unutrašnjih naprezanja u vezi sa obrazovanjem nanometarskih kristalita.

Za čiste metale sa zapreminski centriranom kubnom (bcc) rešetkom: Cr, Fe, Nb, W, minimalna veličina kristalita je oko 9 nm, dok je za metale sa heksagonalnom (hcp) rešetkom: Hf, Zr, Co, Ru, (Fecht 1990) i Ti (Enzo 1989) oko 13 nm. Naprezanje (izduženje) rešetke Ru je oko 1% (Hellstern 1989) a Ti oko 2% (Enzo 1989). Za metale sa površinski centriranom kubnom (fcc) rešetkom: Al, Cu, Ni, Pd, Rh, Ir, minimalna veličina zrna je obrnuto proporcionalna temperaturi topljenja (Eckert 1992) i kreće se od 22 nm za Al do 6 nm za Ir dok su naprezanja od 0,2% za Al do 0,9% za Ir. Ipak, izgleda da parametri mlevenja bar delimično utiču na vrednost minimalne veličine zrna zbog istovremenog obrazovanja defekata i oporavljanja. Zagrevanjem posude mlina (do 300 °C) sintetizovana je nanokristalna Ti-5 at.%Cu legura sa manjom veličinom zrna nego kada se mlevenje izvodi na sobnoj temperaturi (Abe 1993). Ovo opažanje je objašnjeno pojavom veće segregacije Cu atoma u granicama zrna na većim temperaturama. Zbog toga je granica zrna termodinamički stabilnija i pospešeno je njeno formiranje.

Tokom mlevenja, smanjenje veličine zrna je praćeno povećanjem mehaničke energije "uskladištene" (nakupljene) u materijalu. Za čiste metale, vrednosti dopunske entalpije, izmerene diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom iznose od 1,0 do 7,4 kJ mol<sup>-1</sup> tj. od 6 do 43% entalpije topljenja (Fecht 1990, Eckert 1992). Nije potpuno jasno da li ova entalpija potiče od relaksacije naprezanja ćelije ili granice zrna.

Opažanje da se mlevenjem veličina kristalita ne može smanjivati do atomskog nivoa je objašnjeno (Hellstern 1989, Eckert 1992) primenom *modela ojačavanja materijala smanjenjem veličina zrna* tj. Hol-Pičovom (Hall-Petch) relacijom (Drobnjak 1986):



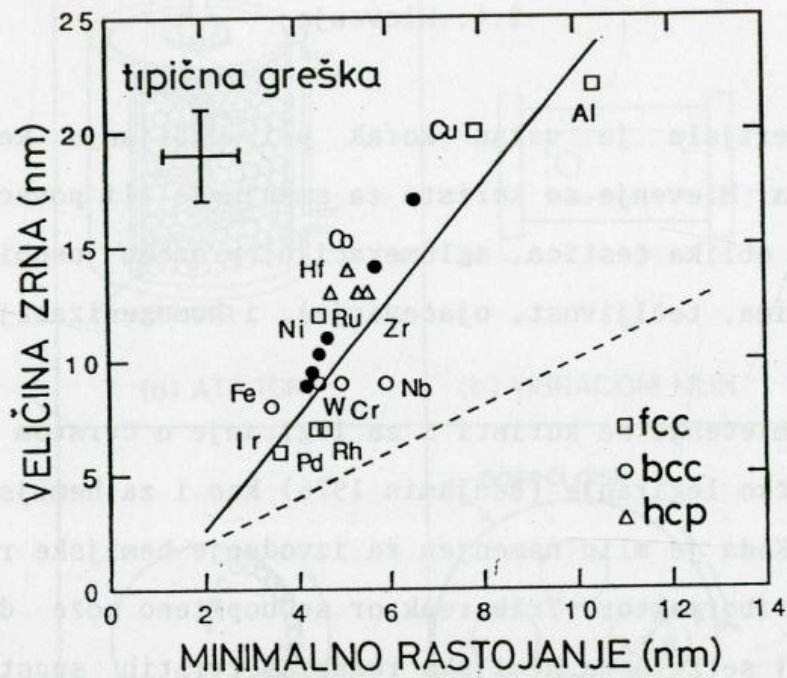
$$\sigma_y = \sigma_o + kd^{-1/2} \quad (2.5)$$

gde je  $\sigma_y$  - granica popuštanja,  $d$  - veličina zrna,  $\sigma_o$  i  $k$  - konstante za dati materijal. Ekstrapolacijom ove relacije ka nanokristalnim dimenzijama, Helstern je pokazao da su potrebna veoma velika naprezanja da bi se uspostavila plastična deformacija kretanjem dislokacija. Tako, usvajajući da je veličina kristalita,  $d=10$  nm, za tipične vrednosti  $k=0,5$  MN/m<sup>3/2</sup> i  $\sigma_o \approx 50$  MPa, može se pokazati da je potrebna minimalna granica popuštanja reda 5 GPa. Iako je primena ove relacije na nanokristalne materijale diskutabilna, Eckert smatra da ona važi sve dok zrna nanokristalnog materijala podnose nagomilavanje dislokacija (Eckert 1992). Ipak, pošto čvrstoća materijala ne može da raste beskonačno sa smanjenjem veličine zrna, najniža vrednost  $d$  koja može da podnese nagomilavanje dislokacija je određena ravnotežom odbojnih sila između dve ivične dislokacije i primenjene spoljne sile. Pokazano je da postoji približno linearna zavisnost krajnje veličine zrna i *kritičnog ravnotežnog rastojanja između dve ivične dislokacije*,  $L$ , (Eckert 1992a), koje se može izračunati iz izraza (Nieh 1991):

$$L = \frac{3Gb}{\pi(1-\nu)h} \quad (2.6)$$

gde je  $G$  - modul smicanja,  $b$  - Burgersov vektor,  $\nu$  - Poasonov koeficijent,  $h$  - tvrdoća materijala. Ova zavisnost daje donju granicu za veličinu zrna i pokazuje da mala veličina zrna onemogućava dalju plastičnu deformaciju kretanjem dislokacija, pa tako i dalje usitnjavanje zrna mlevenjem. Zavisnost minimalne veličine zrna od minimalnog rastojanja između dve dislokacije data je na sl. 2.8. Činjenica da eksperimentalne vrednosti veličine zrna leže iznad teorijskih (isprekidana linija) može da ukaže na pojavu da tokom mlevenja dolazi do oporavljanja materijala. Po ovome mehanizmu nastajanja nanokristalnih struktura mlevenjem, krajnja veličina zrna je određena minimalnom veličinom zrna koja može da podnese nagomilavanje dislokacija unutar zrna i brzinom oporavljanja (Eckert 1992a,





Slika 2.8. Minimalna srednja veličina zrna kod metalnih prahova (prazni simboli) i Cu-x at.%Fe prahova dobijenih mehanohemijskim tretmanom u zavisnosti od minimalnog rastojanja između dve dislokacije (Eckert 1992a).

1993). Na osnovu ovoga, izgleda da će odnos između akumuliranih defekata i brzine oporavljanja za svaki materijal ponaosob biti suštinska veličina koja određuje krajnje stanje materijala nakon mlevenja - nanokristalno ili amorfno. Stoga, eksperimentalno opažanje da se intermetalno jedinjenje AlRu ne amorfizuje, Helstern objašnjava pretpostavkom efikasnog atomskog preuređivanja tj. oporavljanja materijala tokom mlevenja (Hellstern 1989). Za razliku od ovog jedinjenja, neki drugi intermetalni sistemi, kao što su Y-Co i Gd-Co, se amorfizuju (Weeber 1988).



## 2.4. Mlevenje

Mlevenje materijala je važan korak pri dobijanju keramike i u metalurgiji praha. Mlevenje se koristi za smanjenje ili povećanje veličine čestica, promenu oblika čestica, aglomeraciju, promenu osobina praškastog materijala (gustina, tečljivost, ojačavanje), i homogenizaciju dva ili više materijala.

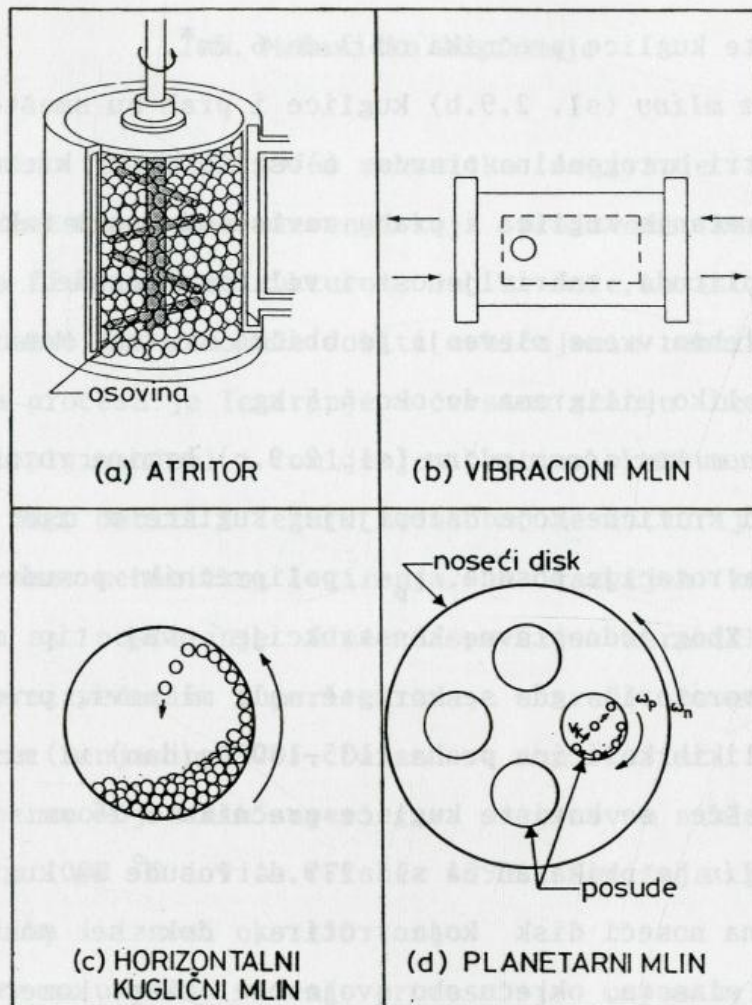
Pored ovoga, mlevenje se koristi i za legiranje u čvrstom stanju i tada se naziva mehaničko legiranje (Benjamin 1976) kao i za hemijske reakcije u čvrstom stanju. Kada je mlin namenjen za izvođenje hemijske reakcije, on se ponekad naziva triboreaktor. Triboreaktor se uopšteno može definisati kao aparatura u kojoj se željena hemijska reakcija čvrstih supstanci odigrava pod uticajem mehaničke energije (Heinicke 1984 s. 24).

Najčešće korišćeni mlinovi za istraživanja i komercijalnu proizvodnju su (Kuhn 1984): atricioni, vibracioni, horizontalni kuglični i planetarni.

U zavisnosti od namene, velika je razlika u konstrukcionoj izvedbi mlinova i postoje mlinovi kapaciteta nekoliko miligrama do industrijskih mlinova kapaciteta nekoliko stotina kilograma po šarži. Energija medijuma za mlevenje (posuda i kuglice) zavisi od konstrukcije mlina kao i od predate snage. Energija predata praškastom materijalu tokom mlevenja se odražava na vreme mlevenja potrebno za postizanje finalnog proizvoda. Tako, potrebno vreme mlevenja u horizontalnom kugličnom mlinu može biti za red veličine duže u poređenju sa "energetskim" npr. vibracionim mlinom. Energija udara kuglica direktno zavisi od njihove relativne brzine. Tipične brzine kuglica za komercijalne mlinove se kreću od oko  $0,5 \text{ m s}^{-1}$  za atritore do  $4-5 \text{ m s}^{-1}$  za vibracione i planetarne mlinove.

Bez obzira na tip mlina, proces mlevenja karakteriše dejstvo alata (kuglica) na praškasti materijal koje rezultira u fragmentaciji i koalescenciji praha. Tokom mlevenja, na praškasti materijal deluju četiri vrste sila: udar, trenje, smicanje i sabijanje. Udar je sudar dvaju tela s promenom brzine jednog ili oba od njih. Trenje je rezultat habanja čestica





Slika 2.9. Šematski prikaz najčešće korišćenih mlinova za mehanohemijski tretman.

trljanjem dva tela. Smicanje se sastoji od sečenja ili cepanja čestica. Sabijanje je sporo delovanje sila na telo koje lome ili gnječe praškasti materijal.

Šematski prikaz najčešće korišćenih tipova mlinova dat je na sl. 2.9. U *atritoru* (sl. 2.9.a) kuglice i praškasti materijal su smešteni u nepokretnoj vertikalnoj posudi i mešaju se vertikalnom osovinom sa nekoliko horizontalnih nastavaka. Obrtanje osovine prouzrokuje raznovrsno, složeno kretanje kuglica i praha. Mlevenje se ostvaruje udarnim i smicajnim silama. Brzina rotacije osovine kreće se od  $6,3 \text{ rad s}^{-1}$  ( $60 \text{ obrt. min}^{-1}$ ) za industrijske do  $31 \text{ rad s}^{-1}$  ( $300 \text{ obrt. min}^{-1}$ ) za laboratorijske atritore.



Obično se koriste kuglice prečnika od 3 do 6 mm\*.

U *vibracionom mlinu* (sl. 2.9.b) kuglice i prah su smešteni u posudi koja osciluje u sva tri ortogonalna pravca, a oscilatorno kretanje kuglica je komplikovano. Kretanje kuglica i praha zavise od mnogo faktora kao što je frekvencija, amplituda, zakrivljenost i veličina posude, putanja kretanja posude itd. Potrebno vreme mlevenja je obično kratko. Masa tretiranog praha se kreće od nekoliko miligrama do oko 4,5 kg.

U *horizontalnom kugličnom mlinu* (sl. 2.9.c) brzine rotacije posude treba da bude manja od kritične koja "slepljuje" kuglice o zid posude ( $\omega^2 r_p = g$ , gde je  $\omega$ - brzina rotacije posude,  $r_p$ - poliprečnik posude i  $g$ - ubrzanje zemljine teže). Zbog jednostavne konstrukcije ovaj tip mlina se široko koristi - od laboratorije gde se koriste mali mlinovi, prečnika 10-40 cm do procesiranja velikih količina praha (135-180 kg/dan) u mlinovima prečnika 1,5-1,8 m. Najčešće se koriste kuglice prečnika 6-25 mm.

*Planetarni mlin* je prikazan na sl. 2.9.d. Posude sa kuglicama i prahom su postavljene na noseći disk koji rotira, dok se posude istovremeno, slično kretanju planeta, okreću oko svoje ose. Kod komercijalnih mlinova odnos brzine rotacije posude i nosećeg diska je fiksiran. U zavisnosti od centrifugalnih sila, kuglica se u određenom trenutku "odlepljuje" od zida posude i velikom brzinom udara u drugu stranu. Intenzitet mlevenja se može kontinualno menjati promenom broja obrta nosećeg diska.

---

\* Prva komercijalna proizvodnja mehanički legiranih prahova je izvedena u atritorima kapaciteta 34 kg praha po šarži. U kasnijim proizvodnim jedinicama do 1 t praha je procesirano u mlinovima prečnika 2 m sa više od milion kuglica težine oko 10 t (Fleetwod 1986).



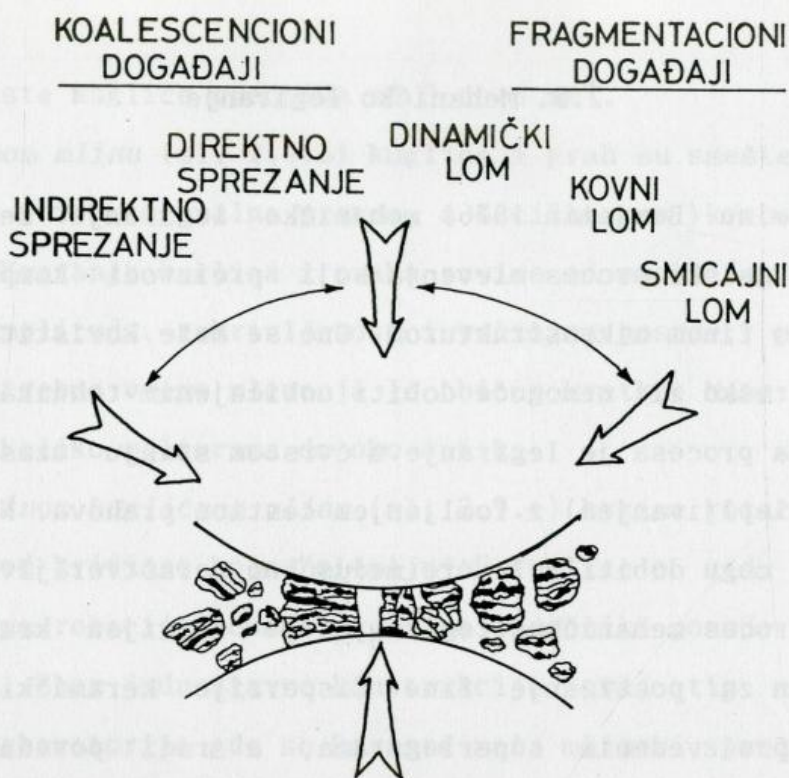
## 2.5. Mehaničko legiranje

Prema Bendžaminu (Benjamin 1976) mehaničko legiranje se definiše kao suvi, visokoenergetski proces mlevenja koji proizvodi kompozitni metalni prah sa izuzetno finom mikrostrukturuom. Ono se može koristiti za dobijanje legura koje je teško ili nemoguće dobiti uobičajenim tehnikama topljenja i livenja. Suština procesa je legiranje u čvrstom stanju uzastopnim hladnim zavarivanjem (slepljivanjem) i lomljenjem čestica prahova. Na taj način se, između ostalog, mogu dobiti i legure međusobno nerastvorljivih metala, na primer Fe-Cu. Proces mehaničkog legiranja je razvijen krajem šezdesetih godina kao način za postizanje fine disperzije keramičkih uključaka u konvencionalno proizvedenim superlegurama, a radi povećanja maksimalne radne temperature (Benjamin 1970). Danas se on koristi za industrijsku proizvodnju disperzno-ojačanih superlegura sa osnovom nikla ili gvožđa za radne temperature 1000 °C i više (Fisher 1990). Godišnja proizvodnja ovih prahova nije velika i iznosi oko 150 tona.

Osnovni zahtev za uspešno vođenje procesa je uspostavljanje ravnoteže između lomljenja i hladnog zavarivanja čestica praha. Zbog toga je za svaki sistem potrebno pravilno odabrati radne uslove. Da bi se smanjilo hladno zavarivanje, a intenziviralo lomljenje čestica ponekad se dodaje pogodan "procesni kontrolišući agens" koji ometa čist metal-metal kontakt neophodan za hladno zavarivanje. Za ovu svrhu koriste se heksan, metanol, etanol, toluen, stearinska kiselina itd. Druga mogućnost je kriogeno mlevenje tako što se posude hlade tečnim azotom, čime se povećava krtost materijala i podstiče lomljenje (Gilman 1983).

Pojedinačna kolizija (sudar) kuglica-prah-kuglica (kao i kuglica-prah-zid posude) može da menja morfologiju praha na dva načina (sl. 2.10). Kada se spljoštene metalne čestice dodirnu, atomski čiste metalne površine tzv. *sveže površine*, su dovedene u intiman kontakt formirajući hladan var. Na taj način se obrazuje slojevita kompozitna čestica. Krtiji konstituent teži da bude okružen (okludovan) duktilnijim i utrapljen u kompozit. Istovremeno, deformaciono-ojačana kompozitna čestica



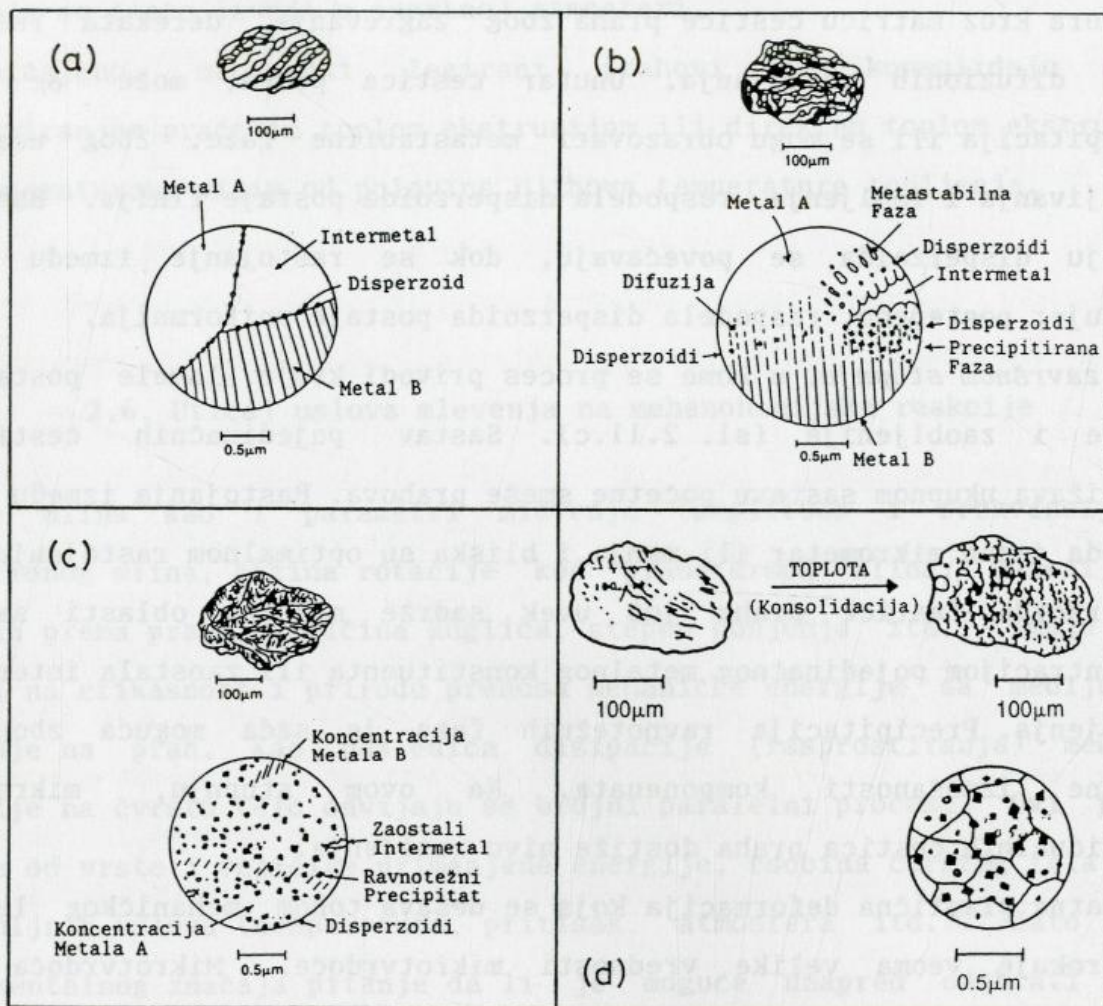


Slika 2.10. Šematski prikaz procesa lomljenja i slepljivanja tokom sudara kuglica - prah - kuglica (Maurice 1990).

može da se slomi. Događaji hladnog zavarivanja i loma se istovremeno odvijaju tokom procesa. Zavarivanje (sa plastičnom deformacijom i aglomeracijom) i lom (smanjenje veličine čestica) gnječe kompozit tako da struktura čestica kontinualno postaje finija i homogenija.

Na osnovu mikrostrukturnih karakteristika praha nakon različitih vremena mlevenja, proces mehaničkog legiranja se može podeliti u nekoliko odvojenih stupnjeva (Benjamin 1974, Gilman 1983). Šematski prikaz stupnjeva mehaničkog legiranja dat je na sl. 2.11, za polaznu smešu koja se sastoji od čistih metala, intermetalnog jedinjenja i disperzoida, tj. oksidnih čestica (npr. 64 mas.%Ni, 20 mas.%Cr, 15 mas.%Ni<sub>3</sub>Al, 1 mas.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). U početnim stupnjevima procesa, čestice su slojasti kompoziti polaznih konstituenata (sl.2.11.a). Kompozitne čestice se znatno razlikuju po veličini (od nekoliko mikrometara do nekoliko stotina mikrometara). U ovom stupnju, takode mogu biti prisutni fragmentirani polazni prahovi koji nisu





Slika 2.11. Sematski prikaz stupnjeva mehaničkog legiranja: (a) početni stupanj - intenzivno hladno zavarivanje, (b) srednji stupanj - izraženo lomljenje, (c) krajnji stupanj - umereno hladno zavarivanje, (d) završetak procesa - stacionarno stanje - izuzetno deformisana struktura, lamele se ne mogu više uočiti (Gilman 1983).

hladno zavareni. Disperzoidi su međusobno blisko smešteni duž vara, dok su rastojanja između varova (jednaka lamelarnoj debljini) velika. Hemijski sastav ovakvih čestica znatno varira unutar samih čestica kao i od čestice do čestice.

Struktura kompozitnih čestica se dalje usitnjava (rafiniše) sa nastavljanjem lomljenja i hladnog zavarivanja. U srednjem stupnju procesa, čestice se sastoje od zaobljenih lamela (sl. 2.11.b). Počev od ovoga stupnja, moguće je rastvaranje elemenata i obrazovanje oblasti čvrstog



rastvora kroz matricu čestice praha zbog zagrevanja, defekata rešetke i malih difuzionih rastojanja. Unutar čestica praha, može se javiti precipitacija ili se mogu obrazovati metastabilne faze. Zbog uzastopnog slepljivanja i lomljenja, raspodela disperzoida postaje finija. Rastojanja između disperzoida se povećavaju, dok se rastojanje između varova smanjuje; postepeno, raspodela disperzoida postaje uniformnija.

U *završnom stupnju*, u kome se proces privodi kraju, lamele postaju još finije i zaobljenije (sl. 2.11.c). Sastav pojedinačnih čestica se približava ukupnom sastavu početne smeše prahova. Rastojanja između lamela su sada jedan mikrometar ili manje i bliska su optimalnom rastojanju između disperzoida. Čestice praha još uvek sadrže majušne oblasti sa većom koncentracijom pojedinačnog metalnog konstituenta ili zaostala intermetalna jedinjenja. Precipitacija ravnotežnih faza je sada moguća zbog skoro potpune izmešanosti komponenata. Na ovom stupnju, mikrotvrdoća individualnih čestica praha dostiže nivo zasićenja.

Znatna plastična deformacija koja se dešava tokom mehaničkog legiranja prouzrokuje veoma velike vrednosti mikrotvrdoće. Mikrotvrdoća raste približno linearno u toku početnih stupnjeva procesa dostižući vrednosti zasićenja u podmaklim stupnjevima nakon kojih je oporavljanje u ravnoteži sa daljim ojačanjem. Na završetku procesa mehaničkog legiranja čestice praha imaju izuzetno deformisanu - metastabilnu strukturu koja sadrži disperzoide (sl. 2.11.d). U ovome stupnju procesa lamele se više ne uočavaju. Rastojanja između oksidnih čestica duž zavarenih međupovršina su približno jednaka rastojanjima između varova. Maksimalno rastojanje između varova je oko  $0,7 \mu\text{m}$  dok je srednja vrednost znatno manja. Ovo rastojanje se takode podudara sa srednjim rastojanjem disperzoida izračunatih na osnovu srednje veličine polaznih čestica disperzoida i zapreminske frakcije dodate u polaznu praškastu smešu. Dalje mehaničko legiranje preko ove tačke ne može fizički da poboljša raspodelu disperzoida. Sastav pojedinačnih čestica je sada jednak polaznoj praškastoj smeši.

Tokom mlevenja može doći do zaprljanja praha, koja potiču iz medijuma za mlevenje (kiglice i posuda) i atmosfere. Da bi se izbegla oksidacija praha



mlevenje se često izvodi u inertnoj atmosferi.

Uobičajeno, mehanički legirani prahovi se konsoliduju toplim kompaktiranjem praćenim toplom ekstruzijom ili direktno toplom ekstruzijom, na temperaturama višim od polovine njihove temperature topljenja.

## 2.6. Uticaj uslova mlevenja na mehanohemijske reakcije

Tip mlina kao i parametri mlevenja (amplituda i frekvencija kod vibracionog mlina, brzina rotacije kod planetarnog mlina, maseni odnos kuglica prema prahu, veličina kuglica, stepen punjenja itd.) imaju bitan uticaj na efikasnost i prirodu prenosa mehaničke energije sa medijuma za mlevenje na prah. Kao posledica disipacije (rasprostiranja) mehaničke energije na čvrsto telo odvijaju se brojni paralelni procesi. Ovi procesi zavise od vrste i veličine primenjene energije, osobina čvrstog tela kao i od spoljnih uslova (temperatura, pritisak, atmosfera itd.). Zato je od fundamentalnog značaja pitanje da li je moguće unapred odabrati uslove mlevenja za postizanje željene strukture ili reakcionog proizvoda? Zbog velikog broja faktora koji utiču na mehanohemijske reakcije uticaj uslova mlevenja na njih je još nedovoljno razjašnjen i ova istraživanja su još uvek u velikoj meri fenomenološka. Jednostavne zavisnosti brzine reakcije od parametara mlevenja su dobijene za neke mehanohemijske reakcije (Heinicke 1984 s. 112).

Poslednjih godina nekoliko eksperimentalnih istraživanja je pokazalo da se potpuna amorfizacija metalnih sistema može postići samo za dobro definisane uslove mlevenja. Ekert (Eckert 1988) je kvalitativno ispitivao uticaj intenziteta mlevenja na obrazovanje amorfne faze Ni-Zr smeše prahova u planetarnom mlinu. Pokazano je da se, ako je intenzitet mlevenja tj. brzina rotacije nosećeg diska previše veliki, obrazuju kristalne intermetalne faze, dok se pri manjim intenzitetima javlja potpuno amorfna faza. Ova zapažanja su objašnjena pretpostavkom da se pri većim



intenzitetima prah lokalno zagreva do temperatura koje su veće od temperature kristalizacije.

Treba naglasiti da su na osnovu datih rendgenograma identifikovane kristalne faze jako neuređene (niske kristaliničnosti). Tipično, i kod drugih sistema gde je uočeno obrazovanje intermetalnih jedinjenja, struktura je razorena, tako da neki autori (Burgio 1991) ovu strukturu nazivaju "amorfna nalik na intermetalnu". Ovo treba imati na umu kada se govori o intermetalnim jedinjenjima dobijenim mehanohemijским tretmanom. U našim daljim izlaganjima koja se odnose na uticaj uslova mlevenja na mehanohemijske reakcije pod pojmom intermetalno jedinjenje podrazumevaćemo ovu neuređenu fazu.

Veber (Weeber 1988a) je zapazio da se amorfizacija Ni-Zr smeše prahova odvija različitim mehanizmima kada se koriste različiti tipovi mlinova. U vibracionom mlinu amorfna legura se obrazuje direktno, dok se u planetarnom mlinu pojavljuje kristalno intermetalno jedinjenje kao međuproizvod tokom amorfizacije. Pored toga, opseg koncentracije dobijene amorfne legure je različit za ova dva tipa mlina. Različite puteve reakcija amorfizacije autori objašnjavaju različitim lokalnim temperaturama koje se pojavljuju u mlinovima, kao i različitim deformacionim mehanizmima; u planetarnom mlinu prah je pored udara izložen i valjanju.

Hašimoto (Hashimoto 1990) je analizirao kretanje kuglica u vibracionom mlinu. Kretanje kuglica jako zavisi od stepena punjenja (odnosa zapremine kuglica i zapremine posude): sa povećanjem stepena punjenja učestalost udara raste, dok srednja udarna brzina opada (Hashimoto 1991). Prema Parku (Park 1991), veličina kuglica ima odlučujuću ulogu prilikom formiranja amorfne faze: "čista" amorfna faza (bez precipitiranih kristalita intermetalnog jedinjenja) se obrazuje korišćenjem kuglica manjih od 5 mm.

Eikin (Aikin 1991, 1993, 1993a) je ispitivao kinetiku obrazovanja kompozitnih čestica nerastvornih sistema Cu-Nb i Cu-Cr tokom mlevenja u atritoru. Pokazano je da se povećanjem masenog odnosa kuglica prema prahu i snage mlina (broj obrtaja osovine), kao i sniženjem temperature povećava verovatnoća zavarivanja čestica a time se skraćuje vreme potrebno za



legiranje. Rad atritora je analiziran neposrednim fotografisanjem kretanja kuglica i praha (Rydin 1993).

U seriji radova Madini i saradnici su ispitivali uticaj uslova mlevenja na mehanohemijske reakcije u planetarnom mlinu (Burgio 1991, Padella 1991, Magini 1993). Analizom kretanja kuglice izvedene su kinetičke jednačine koje definišu brzinu i ubrzanje kuglice. Na osnovu ovoga, razvijen je semiempirijski model prenosa energije sa mlina na praškasti materijal (Burgio 1991) pretpostavljajući da se prenos energije odvija kolizijom (sudarom). Treba naglasiti da u stvarnosti trenje takode igra važnu ulogu, posebno u uslovima kada je stepen punjenja posude veliki. Bez obzira na to, prema ovim autorima, unutar širokog opsega radnih parametara kolizioni režim je dominantan, te se analiza može primeniti. Kod planetarnog mlina ovaj režim važi kada je stepen punjenja mali (manje od 2/3 zapremine posude ispunjavaju kuglice), a brzina rotacije je dovoljno velika da se kuglice ne "slepe" o zid posude. Može se pokazati da je oslobođena energija po sudaru funkcija brzine rotacije nosećeg diska i prečnika kuglica (Burgio 1991, Padelllla 1991):

$$\Delta E_k = K d_k^3 \omega_n^2 \quad (2.7)$$

gde je  $\Delta E_k$  - disipicirana (oslobođena) energija jedne kuglice u sistemu sa  $N$  kuglica,  $d_k$  - prečnik kuglica,  $\omega_n$  - brzina rotacije nosećeg diska i  $K$  - konstanta,  $[K = \frac{-\pi}{6} \rho_k \varphi (-1,95 r_p^2 - 1,25 r_p r_n)]$ ;  $\rho_k$  - gustina kuglice;  $r_p$  - poluprečnik posude;  $r_n$  - poluprečnik nosećeg diska i  $\varphi$  - faktor koji zavisi od stepena punjenja]. Ukupna prenesena snaga udara sa mlina na praškasti sistem je data izrazom:

$$P = \Delta E_k N_k f_k \quad (2.8)$$

gde je  $P$  - ukupna prenesena snaga,  $\Delta E_k$  - disipicirana energija sudara,  $N_k$  - ukupan broj kuglica i  $f_k = (\omega_n - \omega_p) / 2\pi$ , frekvencija odvajanja kuglice od zida posude.

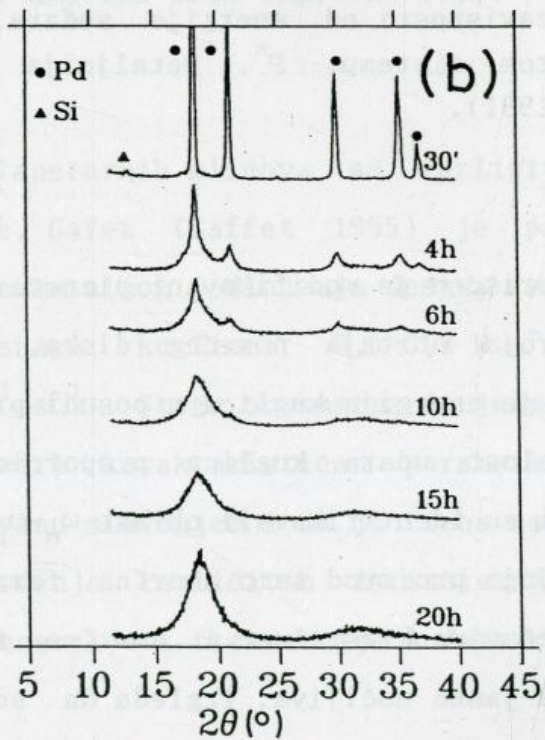
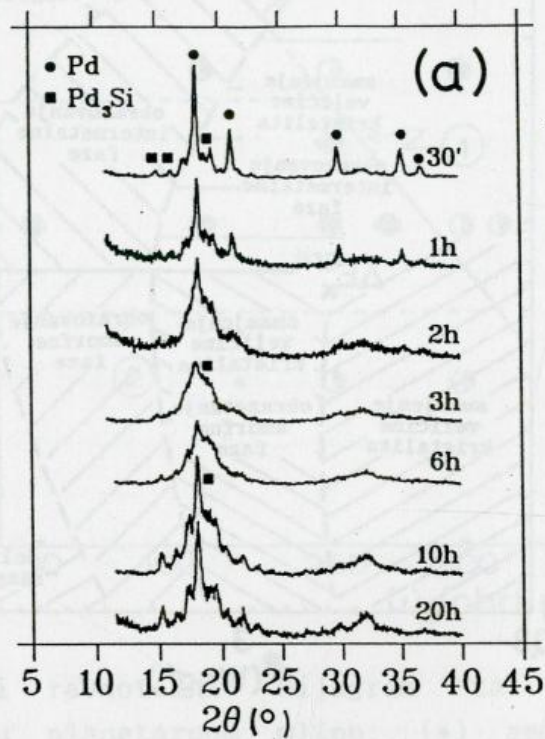


Za smešu prahova Pd-20 at.%Si, utvrđeno je da se za visoke nivoe predate energije sudara, reakcija odvija direktno ka obrazovanju intermetalnog jedinjenja Pd<sub>3</sub>Si, dok je za niže nivoe predate energije obrazovanje stabilne intermetalne faze onemogućeno i kao reakcioni proizvod dobija se samo amorfnu fazu (Padella 1991). Radeći eksperimente sa konstantnim brojem rotacije diska, a menjajući prečnike kuglica autori su utvrdili da je kritični prečnik kuglica do koga je proizvod mlevenja amorfnu fazu 5 mm, a iznad 5 mm se dobija intermetalno jedinjenje (sl. 2.12). Variranjem parametara mlevenja utvrđeno je da se tokom mlevenja smeše prahova Fe-33 at.%Zr mogu odvijati različite reakcije (Burgio 1991): smanjenje veličine kristalita polaznih elemenata, obrazovanje amorfne faze i obrazovanje intermetalnog jedinjenja. Na osnovu eksperimentalnih rezultata napravljena je energetska mapa uočenih mehanohemijskih reakcija u zavisnosti od energije sudara (disipirane energije),  $\Delta E_k$  (J), i integralne snage predate praškastom sistemu,  $P^*$  ( $W h g^{-1}$ ). Kao što se sa sl. 2.13, vidi, uočene mehanohemijske reakcije su povezane sa nivoom energije predate sudarom i ukupnom snagom predatom praškastom sistemu tokom mlevenja. Takođe, utvrđena je kritična vrednost energije kolizije,  $\Delta E_k^{crit}$ , iznad koje ne dolazi do obrazovanja amorfne faze već se umesto nje obrazuje intermetalno jedinjenje.

Treba istaći da su Mađini i saradnici svoje eksperimente radili u komercijalnom mlinu kod koga je odnos brzina rotacije nosećeg diska i posude fiksna ( $\omega_p = -1,25\omega_n$ ). Menjanjem ovog odnosa način kretanja kuglica se takođe menja. Teorijskom analizom je pokazano da se u zavisnosti od  $\omega_p/\omega_n$ , mogu identifikovati tri režima rada mlina: (i) "haotičan", (ii) "udar+trenje" i (iii) "trenje" (Le Brun 1993). Neposrednim fotografisanjem kretanja kuglica tokom rada mlina, jasno izražena "udarna događanja" nisu uočena, pa stoga, autori smatraju da je kolizionni (udarni) mehanizam mehanohemijskih reakcija diskutabilan.

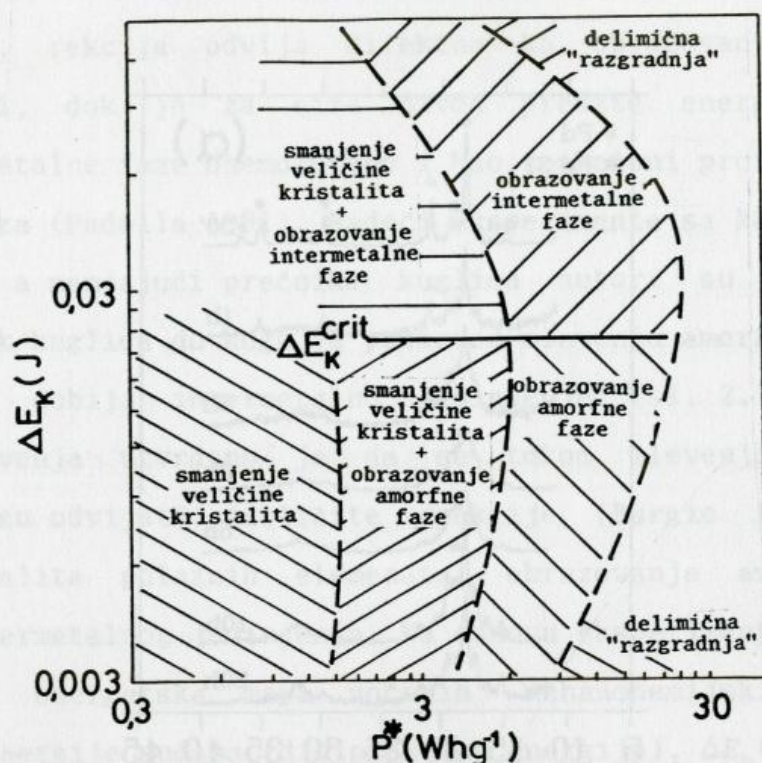
Martin i saradnici (Martin 1990) su ispitivali uticaj intenziteta mlevenja na reakciju amorfizacije intermetalnog jedinjenja Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>. Kao





Slika 2.12. Rendgenogrami Pd-20 at.%Si prahova mehanohemijski tretiranih u planetarnom mlinu različito vreme (brzina rotacije nosećeg diska,  $\omega_n = 280 \text{ obrt. min}^{-1}$ ). (a) Prečnik kuglica 6 mm, (b) prečnik kuglica 4 mm (Magini 1993).

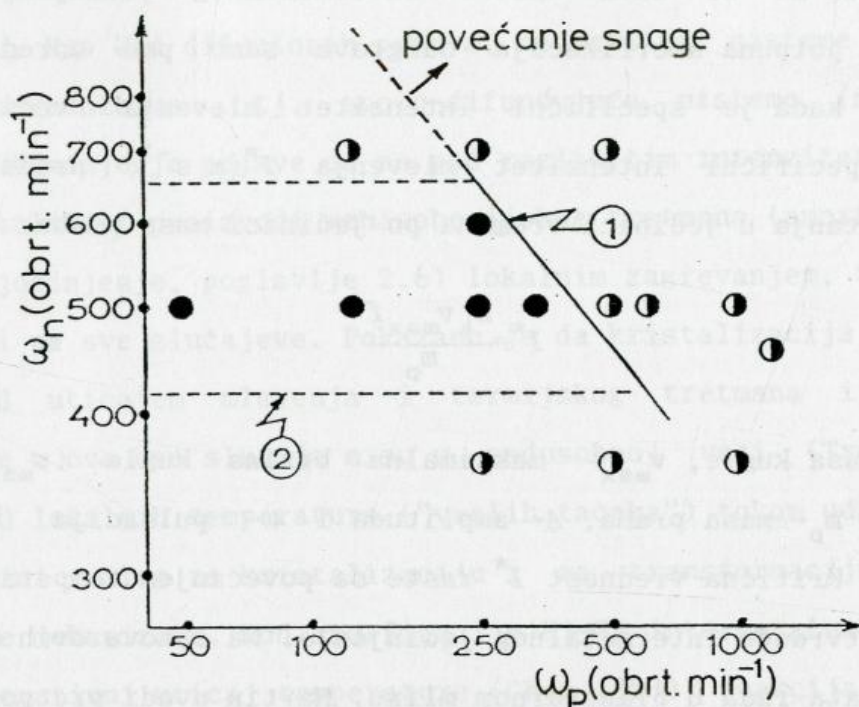




Slika 2.13. Oblasti odvijanja mehanohemijskih reakcija tokom mlevenja Fe-33 at.%Zr praha u zavisnosti od energije sudara,  $\Delta E_k$ , i integralne predate snage praškastom sistemom,  $P^*$ . Detaljnija slika data u radu Burda i sar. (Burgio 1991).

reakciona aparatura korišćen je modifikovani planetarni mlin koji omogućava nezavisnu promenu broja obrtaja nosećeg diska,  $\omega_n$ , i posude,  $\omega_p$ . Pretpostavljeno je da je energija kuglica u posudi približno proporcionalna  $\omega_n^2$ , a da je učestalost udara kuglica proporcionalna  $\omega_p$ . Varirajući nezavisno  $\omega_n$  i  $\omega_p$ , oni su identifikovali oblast  $\omega_n - \omega_p$  unutar koje je nakon 40-48 h mlevenja, krajnji proizvod samo amorfna faza. Izvan ove oblasti krajnji proizvod je mešavina kristalne i amorfne faze (sl. 2.14). Uska oblast amorfizacije je jasno uočljiva. Izgleda da se amorfizacija odvija ispod izvesne unete snage (granica 1), a iznad minimalne energije po udaru (granica 2). Ako je unesena energija suviše velika dešava se preterano zagrevanje, dok je minimalna energija po udaru određena zateznim naprezanjem čestica. U nastavku ovih istraživanja, radeći mlevenje u





Slika 2.14. Dinamički ravnotežni dijagram za  $Ni_{10}Zr_7$  intermetalno jedinjenje mleveno u planetarnom mlinu; (•) amorfno jedinjenje, (◐) mešavina kristalnih i amorfne faze (Martin 1990).

različitim tipovima planetarnih mlinova sa različitim brzinama rotacije nosećeg diska i posude, Gafet (Gaffet 1995) je pokazao da se potpuna amorfizacija ovog intermetalnog jedinjenja dešava samo u tačno definisanom opsegu mehaničke snage kuglice:  $0,4-0,8 \text{ W g}^{-1}$  ili  $29-58 \text{ W mol}^{-1}$  ( $3 \cdot 10^{-4}-6 \cdot 10^{-4} \text{ eV at}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Stoga on smatra da je *mehanička udarna snaga* (mechanical shock power) karakterističan parametar odgovoran za faznu transformaciju indukovanu mlevenjem i da je treba navoditi uvek kada je to moguće u cilju poređenja različitih istraživanja (ovaj parametar je definisan proizvodom energije i frekvencije sudara kuglice, što se svodi na izraz 2.8 sa  $N_k=1$ ).

Sistematsko proučavanje uslova amorfizacije intermetalnih jedinjenja  $Ni_xZr_{1-x}$  je ispitivano u vibracionom mlinu koji omogućava rad u temperaturnom opsegu  $-195+250 \text{ }^\circ\text{C}$  (Chen 1993). Variranjem frekvencije i amplitude oscilovanja kugle (jedna kugla  $\Phi 95 \text{ mm}$ , masa  $1 \text{ kg}$ ) eksperimentalno



je utvrđeno da se za dati sastav intermetalnog jedinjenja i određenu temperaturu, potpuna amorfizacija odigrava samo pod određenim uslovima mlevenja tj. kada je "specifični intenzitet mlevenja" veći od kritične vrednosti. Specifični intenzitet mlevenja  $I^*$  ( $m s^{-1}$ ) predstavlja moment količine kretanja u jedinici vremena po jedinici mase praha:

$$I^* = \frac{m_k v_{max} f}{m_p} \quad (2.9)$$

gde je  $m_k$  - masa kugle,  $v_{max}$  - maksimalna brzina kugle ( $v_{max} = A\omega = 2\pi f$ ),  $f$  - frekvencija,  $m_p$  - masa praha,  $A$  - amplituda i  $\omega$  - pulsacija (ugaona brzina oscilacije). Kritična vrednost  $I^*$  raste sa povećanjem temperature, a opada sa porastom tvrdoće intermetalnog jedinjenja. Na osnovu ovih istraživanja, kao i rezultata rada u planetarnom mlinu, Martin uvodi pretpostavku da se pod uticajem mlevenja, u praškastom materijalu okolina atoma menja sa vremenom zbog dva paralelna mehanizma: termalno aktiviranog skoka tačkastih defekata kao kod klasičnih termodinamičkih ravnotežnih uslova, i "prinudnog skoka" kao posledice procesa tipa smicanja, slepljivanja čestica praha duž svežih površina itd. Oblast stabilnosti različitih faza se tada bolje može opisati generalizovanim faznim dijagramom temperatura-sastav-"parametar prinude". "Parametar prinude" predstavlja odnos učestalosti prinudnog atomskog skoka i učestalosti termalnog aktiviranog skoka.

## 2.7. Mehanohemijski pobuđeni model

Kao što je već više puta rečeno, mehanohemijske reakcije su izuzetno složene i nedovoljno razjašnjene. Tako, amorfizacija mlevenjem nije dovoljno razjašnjena bilo da se polazi od smeše kristalnih elemenata bilo da je polazni materijal kristalno intermetalno jedinjenje. Termodinamičko objašnjenje po kome je pokretačka sila smanjenje Gibsove energije nije primenljivo za sisteme sa pozitivnom energijom mešanja (npr. Cu-Ta i Cu-V,



poglavlje 2.2.2), dok analogija reakcije amorfizacije sa reakcijama u čvrstom stanju, kao kod difuzionih parova, ne važi za sisteme sa sličnim atomskim poluprečnicima tj. sporo-difundujuće sisteme (npr. Al-Ti, tabela 2.2). Objašnjenje pojave da se pod različitim intenzitetima mlevenja mogu javiti različiti proizvodi mehanohemijskog tretmana (amorfna faza ili intermetalno jedinjenje, poglavlje 2.6) lokalnim zagrevanjem, takođe, se ne može primeniti na sve slučajeve. Pokazano je da kristalizacija amorfne faze nije ista pod uticajem mlevenja i termijskog tretmana i da procesi kristalizacije u ova dva slučaja nisu u međusobnoj vezi (Trudeau 1990). Pojava visokih lokalnih temperatura ("vrelih tačaka") tokom udara kuglica o prah nije jedini razlog za kristalizaciju i za transformaciju mora biti odgovorno više mehanizama. Kod amorfizacije Ni-Zr intermetalnih jedinjenja primećen je negativni uticaj temperature (Chen 1993): reakcija amorfizacije je sporija, a udeo amorfne faze u krajnjem proizvodu je manji, kada se mlevenje radi na 473 K nego na sobnoj temperaturi. Izneti primeri su u saglasnosti sa Hajnikeom koji kaže da mehanohemijske reakcije pokazuju drugačije termodinamičko i kinetičko ponašanje u poređenju sa toplotnim reakcijama. Neke karakteristične razlike između mehanohemijskih i termijskih reakcija su sledeće (Heinicke 1984, s.97):

(i) *brojna čvrsta tela izložena uticaju mehaničke energije se ponašaju različito nego pod uticajem toplotne energije.* Na primer, živa(II)-hlorid,  $\text{HgCl}_2$ , se razlaže na komponente mehaničkim tretmanom dok zagrevanjem sublimiše. Razlaganje bromata je još jedan primer:



(ii) *pod uticajem mehaničke energije uočene su neke hemijske reakcije koje se ne odvijaju pod uticajem toplote.* Na primer:  $\text{Au} + \frac{3}{4}\text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Au}_2\text{O}_3 + \frac{3}{4}\text{C}$ .

(iii) *uticaj temperature na mehanohemijske reakcije nije isti kao kod termijskih reakcija, a brojne mehanohemijske reakcije su nezavisne od temperature u širokom temperaturnom opsegu.* Pojava da brzina reakcije ne zavisi od temperature znači da energija potrebna za reakciju ne potiče od okoline već samo iz mehanički ekscitovanih (pobudjenih) centara. Ako relaksacija (gašenje) pobudjenih centara raste sa povećanjem temperature



tako da se njihov broj smanjuje, onda se uočava negativan uticaj temperature na brzinu mehanohemijske reakcije.

Za interpretaciju hemijskih i visokoenergetskih procesa tokom udarnih naprezanja na površini čvrstog tela, a koji u smislu ravnotežne termodinamike izgledaju kontradiktorni, Tisen (Thiessen) je sredinom šezdesetih godina postavio deformacioni model nazvan *mehanohemijski pobudeni model* ili *mehanoplazmatični model*\*.

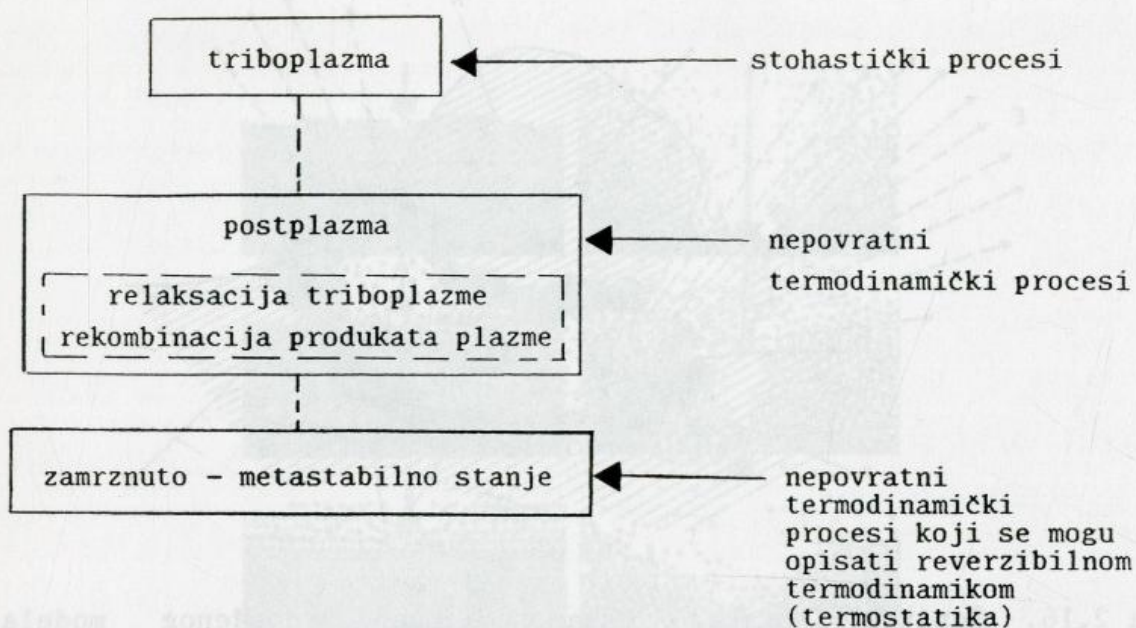
Važna karakteristika ovog modela je što on razlikuje reakcije prouzrokovane tzv. "plazmatičnim stanjem" od onih koje se odvijaju na površini čvrstog tela. Sledi važan zaključak da se mehanički indukovane reakcije ne odvijaju po jednoobraznom mehanizmu. Energija se disipicira (rasprostire) u više stepnjeva u obliku "hijerarhije" energetskih stanja (sl. 2.15). Prema ovome modelu mogu se razlikovati tri glavne grupe reakcija : (i) stohastičke reakcije, (ii) post-plazmatične reakcije i (iii) reakcije indukovane ili pospešene energijom uskladištenom u čvrstom telu u obliku defekata rešetke ili topološke (dislokacije, granice zrna, antifazne granice) i hemijske neuređenosti.

Ovaj model se zasniva na pretpostavci da se energija predata udarom jedne kuglice o drugu (ili o podlogu) rasprostire u vrlo kratkom vremenu i na submikronskoj deformacionoj zoni dovodeći do kvaziadijabatske akumulacije energije, tj. obrazovanja "energetskog mehura". Pobuđivanje je veoma veliko, a najveće energetsko stanje se naziva "*mehanoplazma*". Veoma pobuđene fragmente čvrstog tela sa izuzetno deformisanom strukturom okružuje "reakciona sfera" koja se sastoji iz komponenti rešetke, jona, elektrona, fotona itd. (sl. 2.16). Odvajanje komponenti rešetke iz udarnih oblasti se može direktno pokazati oslobađanjem sublimisanih molekula pod uticajem mehaničkog tretmana. Trenutne (kinetičke) temperature mogu da budu

---

\* Hejnik je ovaj model naziva tribohemijski ili triboplazmatični model (Hainicke 1984, s.94).



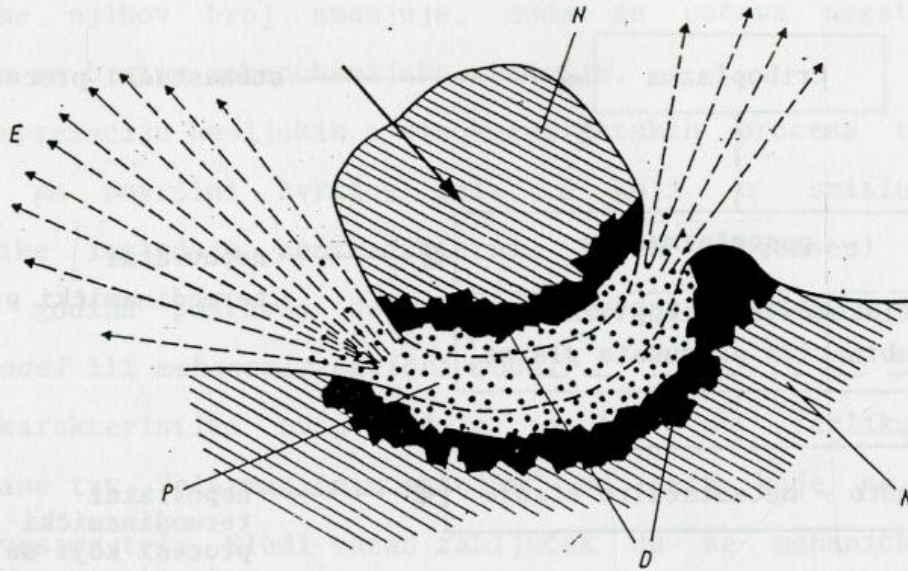


Slika 2.15. Blok dijagram energetske stanja tokom mehanohemijskog tretmana čvrstog tela (Hainicke 1984).

veoma visoke ( $>10^4$  K), a zbog veoma kratkog veka mehanoplazme, Maksvel-Bolcmanova raspodela ne važi (srednja ravnotežna temperatura je nepoznata), pa se stoga procesi koji se odigravaju u ovakvom pobuđenom stanju ne mogu opisati zakonima termodinamike. Konverzija triboplazme je stohastičke prirode.

Energetski najviše stanje prelazi u sledeće stanje nazvano "post-plazmatično stanje" koga karakteriše gašenje (relaksacija) plazme. U ovome stupnju rasprostiranja energije odigravaju se brojni fizički procesi kao što su rekombinacija produkata plazme, rasprostiranje dislokacija, lom, emisija elektrona i fotona. Kako ovi procesi traju znatno duže nego mehanoplazma, mogu se očekivati uslovi koji vode ka jednakoj raspodeli energije na molekule ili atome prema stepenima slobode (ekviparticipacija energije), pa stoga dozvoljavaju primenu termodinamičke definicije entropije. Odatle sledi da je moguća primena termodinamike nepovratnih procesa na odgovarajuće procese i hemijske reakcije. Kako je vek trajanja



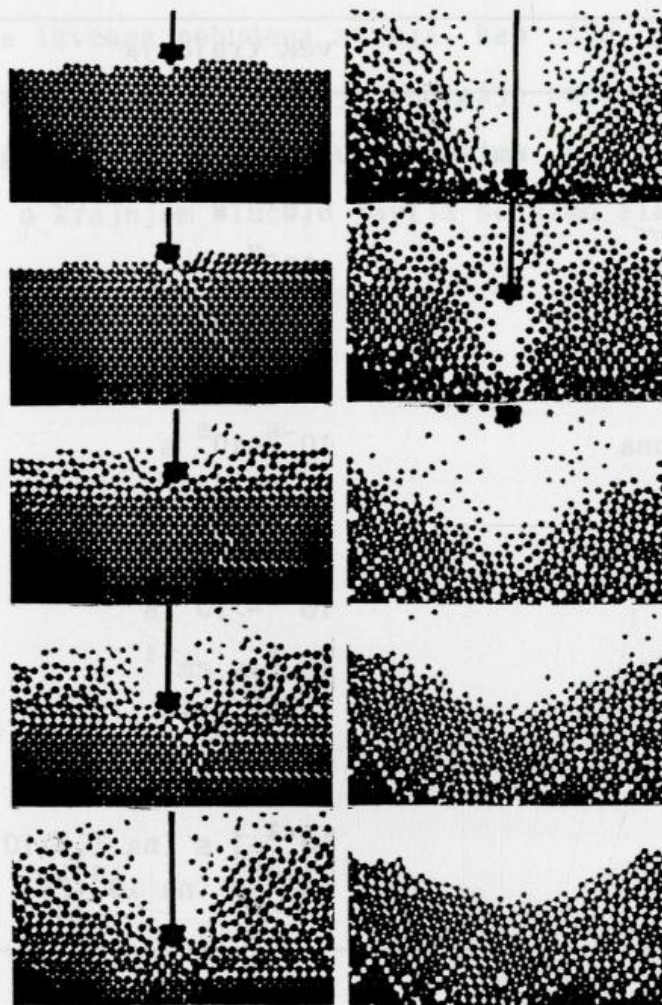


Slika 2.16. Sematski prikaz mehanohemijskog pobudenog modela; *E*-egzoemisija, *N*- normalna struktura, *P*- plazma, *D*- neuredena struktura (Heinicke 1984).

post-plazmatičnog stanja duži za oko dva reda veličine nego mehanoplazmatičnog stanja to ono ima suštinsku važnost za moguće mehanohemijske reakcije. Uz brojne rasprostruće fenomene takode je moguća pojava visokih lokalnih temperatura ("vrelih tačaka"). Stoga se one moraju uzeti u obzir prilikom razmatranja mogućih uzroka pobudenih mehanohemijskih reakcija. Ipak, "vrela tačaka" nisu jedino pobudeno stanje i one su pojednostavljena pretpostavka. Takode, one ne pripadaju najvišem pobudenom stanju u hijerarhiji rasprostiranja energije. U tom smislu mehanohemijski pobudeni model nije u kontradikciji sa modelom "vrelih tačaka". Mehanohemijski model pak uzima u obzir svu složenost procesa rasprostiranja energije s obzirom na vreme i energetska prirodu mehanohemijskog tretmana i zbog toga omogućava bolje objašnjavanje prividno kontradiktornih opažanja (Heinicke 1984, s.100).

Treći stupanj u hijerarhiji rasprostiranja energije predstavlja stanje čvrstog tela nakon udara i može se nazvati "zamrznuto stanje". Deo energije zaostaje "uskladišten" u čvrstom telu u obliku morfoloških i elektronskih





Slika 2.17. Mehanohemijski pobudeni model prikazan pomoću prodiranja utiskivača u kuglice koje predstavljaju komponente kristalne rešetke (Thiessen 1966).

defekata i ima dugi vek trajanja, posebno na temperaturama ispod 400 K. Zaostala energija se može izraziti pomoću dopunske Gibsove energije. Ovo metastabilno stanje se može opisati reverzibilnom termodinamikom; smanjenje slobodne energije je nepovratan proces koji se dešava sporo.

U prilog stupnjevite energetske šeme date na sl. 2.15, procesi tokom mehanoplazmatičnog udarnog tretmana se mogu ilustrovati modelom kuglica prikazanim na sl. 2.17. Različiti stepeni poremećaja tokom prodiranja alata se mogu jasno uočiti sve do stupnja "zamrznute" strukture. Sa slike se vidi



TABELA 2.3. Moguće pobudene pojave i njihovo vreme trajanja tokom mehanohemijskog tretmana čvrstog tela (Heinicke 1984)

pobudena pojava	vek trajanja
udar	$>10^{-6}$ s (Hercovo vreme udara)
triboplazma	$<10^{-7}$ s
gasno pražnjenje	$\approx 10^{-7}$ s
vrele tačke	$10^{-4}-10^{-3}$ s
elektrostatičko pražnjenje	$10^2-10^5$ s
emisija egzoelektrona	$10^{-6}-10^5$ s
triboluminiscencija (fluoroscenc., fosforosc.)	$10^{-7}-10^3$ s
defekti rešetke	$10^{-7}->10^6$ s
kretanje dislokacija	$10^{-5}$ s $\text{cm}^{-1}$
vibracija rešetke	$10^{-10}-10^{-9}$ s (na 0 K)
obrazovanje loma	$10^{-3}-10^{-1}$ s $\text{cm}^{-1}$
sveža površina	$10^{-2}-1$ s (na $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa) $10^{-6}$ s (na $10^5$ Pa)

da veliko defektno stanje tokom tretmana dovodi do razaranja rešetke. Nakon prestanka mehaničkog dejstva poremećaj zaostaje u obliku neuredene - metastabilne strukture.

Važne elementarne pojave koje rezultiraju iz procesa rasprostiranja mehaničke energije su date u tab. 2.3. Kao što se vidi, vreme trajanja pojedinačnih elementarnih pojava se međusobno veoma razlikuje. Brojna visoko-pobudena stanja se gase veoma brzo i više nisu interesantna za iniciranje hemijske reakcije. Trajanje nekih pobuđenih stanja (npr. sveža površina) zavisi ne samo od fizičkih osobina čvrstog tela, već u velikoj meri i od spoljnih parametara mehanohemijskog tretmana, kao što su pritisak, temperatura i atmosfera. Promene u čvrstom telu pod uticajem mehaničke energije se ponekad nazivaju "mehanička aktivacija" (Heinicke



1984, s.101).

Treba napomenuti da ako na čvrsto telo deluje naprezanje slabog intenziteta tada se izvesna pobudena stanja kao što je mehanoplazma ne pojavljuju i hijerarhija rasprostiranja energije počinje sa nižim pobudanim stanjem. Ovakvi naponi se pojavljuju u procesima kao što je dilatacija, kompresija itd., a u krajnjem slučaju javlja se samo elastična deformacija.

### 3. KARAKTERISTIKE SISTEMA Al-Mg I Ni-Mg

Osobine konstitutivnih metala koje određuju karakter legure date su u tab. 3.1. Pored toga u tabeli je data i entalpija formiranja za jednu leguru obimnog sastava izračunata prema Madenlilar konstitucijskim modelima (priloga A) i opseg amorfnog legure izračunat za J.1. 3.1.1. 3.2.

#### Sistem Al-Mg

Ovaj sistem karakteriše mala razlika polupromerila atoma konstitutivnih elemenata (Ar/Mg). Na osnovu ovoga, ne predviđa se mogućnost obrazovanja amorfnih faza. Entalpija formiranja je negativna, ali male vrednosti. Fazni dijagram Al-Mg sistema (Massalski 1985) je dat na fig. 3.1.a. Postoji mnogo nesigurnosti u pogledu broja i sastava prisutnih faza. U literaturi su dobro dokumentovane faze  $Al_{12}Mg$ ,  $Al_2Mg$ ,  $Al_3Mg$  i  $Al_5Mg_2$  (Grove 1983). Stranu sistema bogatu aluminijumom (27 at.%) karakteriše brojne intermetalne faze koje se obrazuju serijom eutektičkih reakcija. Faza najbogatija aluminijumom je  $Al_{12}Mg$ . Faze kao što su  $Al_2Mg$ ,  $Al_3Mg$  i  $Al_5Mg_2$  su prikazane u faznom dijagramu na osnovu ograničenih podataka. Prisutnost  $Al_2Mg$  faze na strani sistema bogatijeg molibdenom je, takođe, verovatno moguće te da je ova faza, ustvari, pogrešno identifikovana kao  $Al_3Mg$  (Grove 1983).

Termofinansijska karakterizacija ovog sistema za temperaturu 400 K je sprovedena prema CALPHAD metodi (priloga B). Na fig. 3.2.a. su date zavisnosti entalpije formiranja prisutnih faza od sastava. Za ove sisteme najstabilnije su intermetalne faze. Analitičke funkcije za faze nisu poznate tako da







### 3. KARAKTERISTIKE SISTEMA Al-Mo i Ni-Mo

Osobine konstitutivnih metala koje određuju karakter legure date su u tab. 3.1. Pored toga u tabeli je data i entalpija mešanja za tečnu leguru ekvimolarnog sastava izračunata prema Miedeminom semiempirijskom modelu (prilog A) i opseg amorfne legure izračunat iz jed. 2.1 i 2.2.

#### *Sistem Al-Mo*

Ovaj sistem karakteriše mala razlika poluprečnika atoma konstitutivnih elemenata ( $\Delta r/r \approx 3\%$ ). Na osnovu ovoga, ne predvidja se mogućnost obrazovanja amorfne faze. Entalpija mešanja je negativna, ali male vrednosti. Fazni dijagram Al-Mo sistema (Massalski 1986) je dat na sl. 3.1.a. Postoji mnogo neizvesnosti u pogledu broja i sastava prisutnih faza. U literaturi su dobro dokumentovane faze  $Al_{12}Mo$ ,  $Al_5Mo$ ,  $Al_4Mo$  i  $Al_8Mo_3$  (Brewer 1980). Stranu sistema bogatu aluminijumom ( $\geq 72$  at.%) karakterišu brojne intermetalne faze koje se obrazuju serijom peritektičkih reakcija. Faza najbogatija aluminijumom je  $Al_{12}Mo$ . Faze kao što su  $Al_6Mo$ ,  $Al_{17}Mo_4$  i  $Al_{22}Mo_5$  su prikazane u faznom dijagramu na osnovu ograničenih podataka. Prisustvo  $AlMo_3$  faze na strani sistema bogatoj molibdenom je, takođe, neizvesno. Moguće je da je ova faza, ustvari, pogrešno identifikovan bcc-Mo (Brewer 1980).

Termodinamička karakterizacija ovog sistema za temperaturu 400 K je urađena prema CALPHAD metodi (prilog B). Na sl. 3.2.a, su date zavisnosti Gibsovih energija prisutnih faza od sastava. Za sve sastave najstabilnije su intermetalne faze. Analitičke funkcije za fcc fazu nisu poznate tako da



TABELA 3.1. Karakteristike sistema Al-Mo i Ni-Mo

	Al - Mo		Ni - Mo	
poluprečnik atoma, $r(\text{nm})$	0,143	0,139	0,124	0,139
$\Delta r/r^*$	3%		12%	
elektronegativnost, $\chi$	1,5	1,8	1,8	1,8
$\Delta\chi/\chi^*$	17%		0%	
tip kristalne strukture	fcc** bcc***		fcc	bcc
parametar ćelije(nm)	0,40497	0,31469	0,35239	0,31469
temperatura topljenja, $T_t(\text{K})$	933	2896	1728	2896
entalpija topljenja, $\Delta H_t(\text{kJ mol}^{-1})$	10,7	35,98	17,47	35,98
gustina, $\rho(\text{g cm}^{-3})$	2,70	10,2	8,9	10,2
entalpija mešanja, $\Delta H_{\text{mix}}(\text{kJ mol}^{-1})$	-4,9		-7,3	
predviden opseg amorfne legure $A_xB_{1-x}$ $x_{\text{min}} \leq x \leq x_{\text{max}}$	-		0,41 $\leq x \leq$ 0,75	

\* u odnosu na atom većeg poluprečnika

\*\* fcc- površinski centrirana kubna rešetka

\*\*\* bcc- zapreminski centrirana kubna rešetka

Gibsova energija ove faze predstavlja interpolaciju vrednosti čistih elemenata. Pothladena tečnost ima nižu Gibsovu energiju nego smeša prahova za sastave  $0,22 < x_{\text{Mo}} < 0,53$ , tako da postoji termodinamička pogonska sila za reakciju amorfizacije u čvrstom stanju. Treba primetiti da CALPHAD metoda daje veću vrednost entalpije mešanja u odnosu na Mijedemin model



( $\Delta H_{\text{mix}} = -11,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  za ekvimolarnan sastav uporediti sa vrednošću u tab. 3.1).

Ovaj sistem karakteriše upadljivo velika razlika temperatura topljenja konstitutivnih metala pa je zbog toga nepodesan za ispitivanje očvršćavanjem iz tečne faze. Ravnotežna rastvorljivost molibdena u aluminijumu je izuzetno mala (manja od 0,05 at.%). Tehnikama brzog hlađenja rastvorljivost se može povećati (Varich 1963, Guest 1986) i postignuta su velika presićenja od oko 2,4 at.%Mo (Chang 1987). Toplotna stabilnost presićenih čvrstih rastvora je ispitivana rendgenskom strukturnom analizom i promenom električne otpornosti (Polesya 1970). Ponašanje presićenih čvrstih rastvora sa 0,7 i 2,2 at.%Mo tokom žarenja je praćeno analitičkom transmisijom elektronskom mikroskopijom (Chang 1988) i utvrđena je kinetika difuzije Mo u Al (Chang 1988a, 1988b). Parametri difuzije tj. energija aktivacije,  $E_d$ , i predeksponencijalni koeficijent,  $D_o$ , u izrazu  $D = D_o \exp(-E_d/kT)$  su  $E_d = 2,3 \text{ eV}$  i  $D_o = 0,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

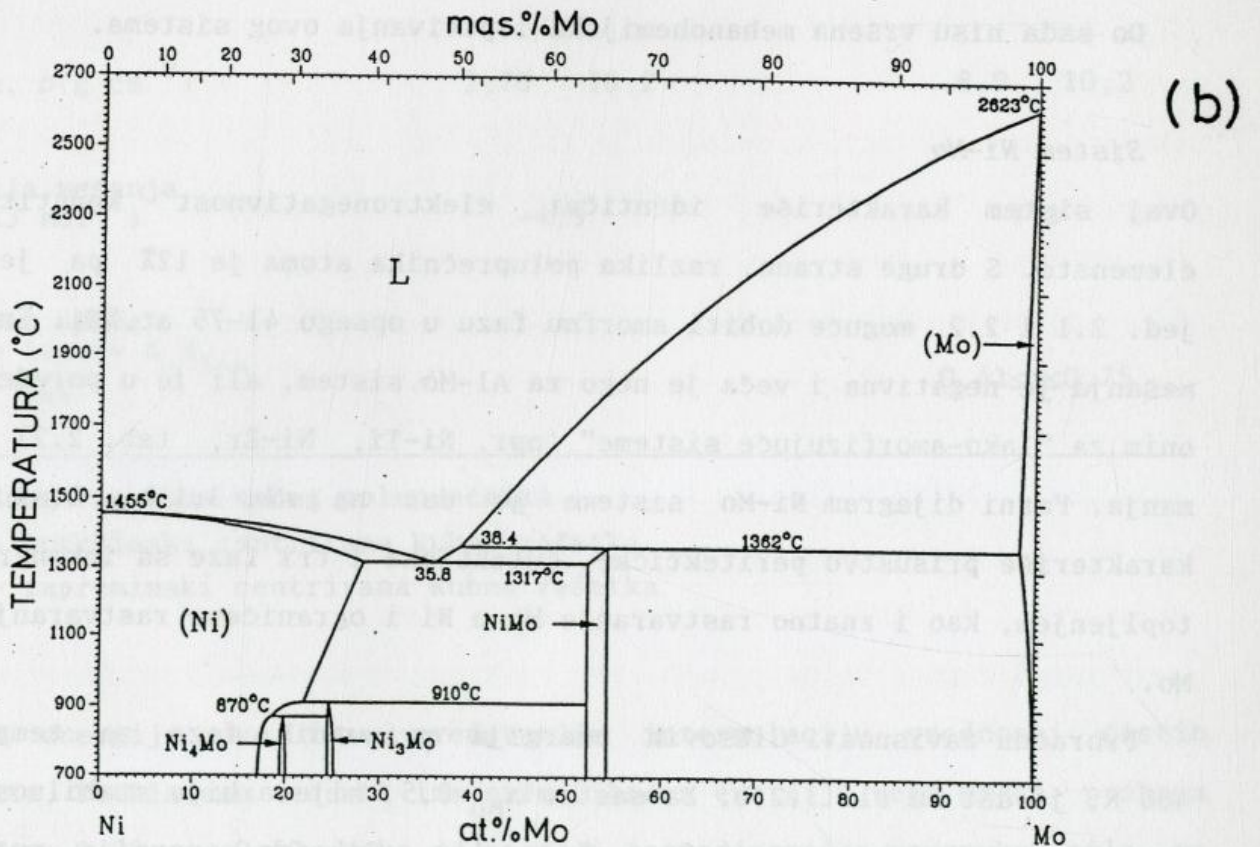
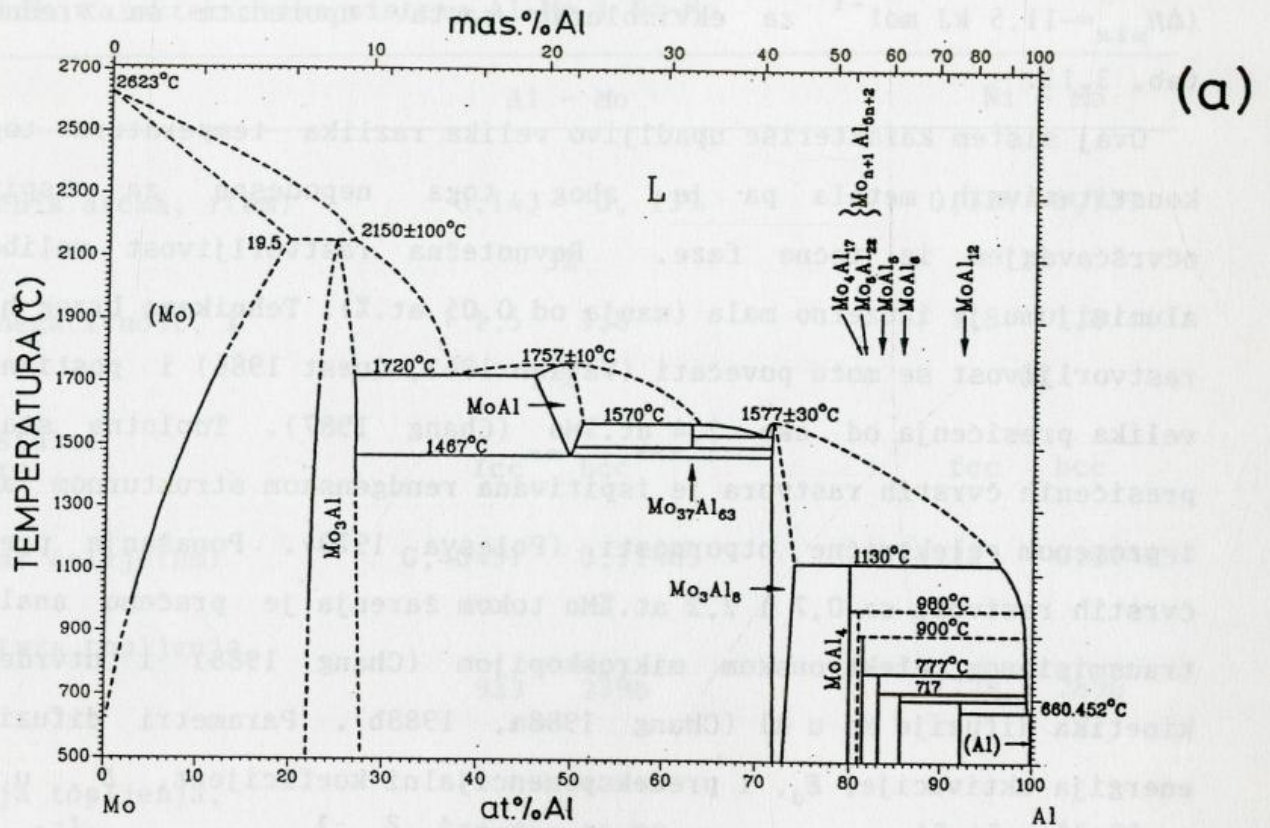
Do sada nisu vršena mehanohemijaska ispitivanja ovog sistema.

#### *Sistem Ni-Mo*

Ovaj sistem karakteriše identična elektronegativnost konstitutivnih elemenata. S druge strane, razlika poluprečnika atoma je 12% pa je prema jed. 2.1 i 2.2, moguće dobiti amorfnu fazu u opsegu 41-75 at.%Ni. Entalpija mešanja je negativna i veća je nego za Al-Mo sistem, ali je u poređenju sa onim za "lako-amorfizujuće sisteme" (npr. Ni-Ti, Ni-Zr, tab. 2.2) znatno manja. Fazni dijagram Ni-Mo sistema je dat na sl. 3.1.b. Ovaj sistem karakteriše prisustvo peritektičke, eutektičke i tri faze sa inkongruentnim topljenjem, kao i znatno rastvaranje Mo u Ni i ograničeno rastvaranje Ni u Mo.

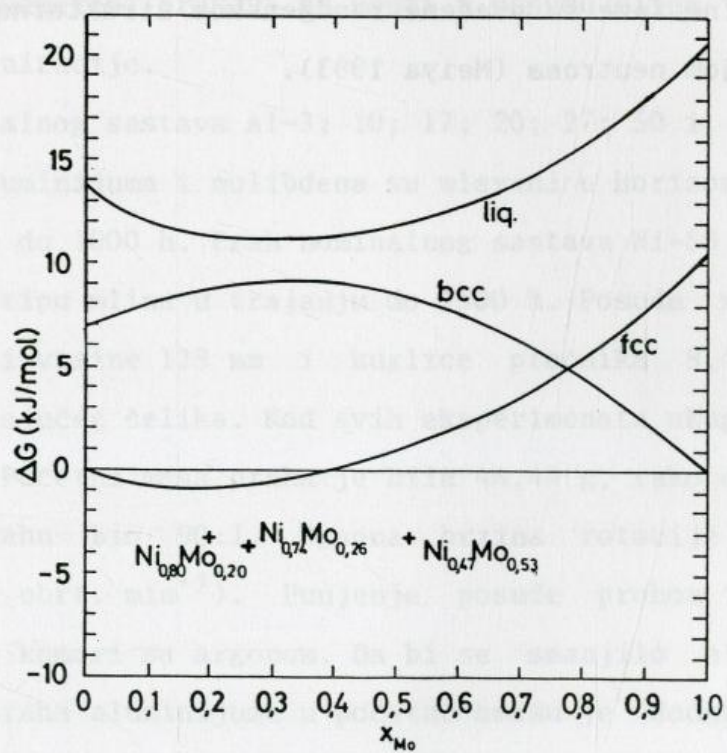
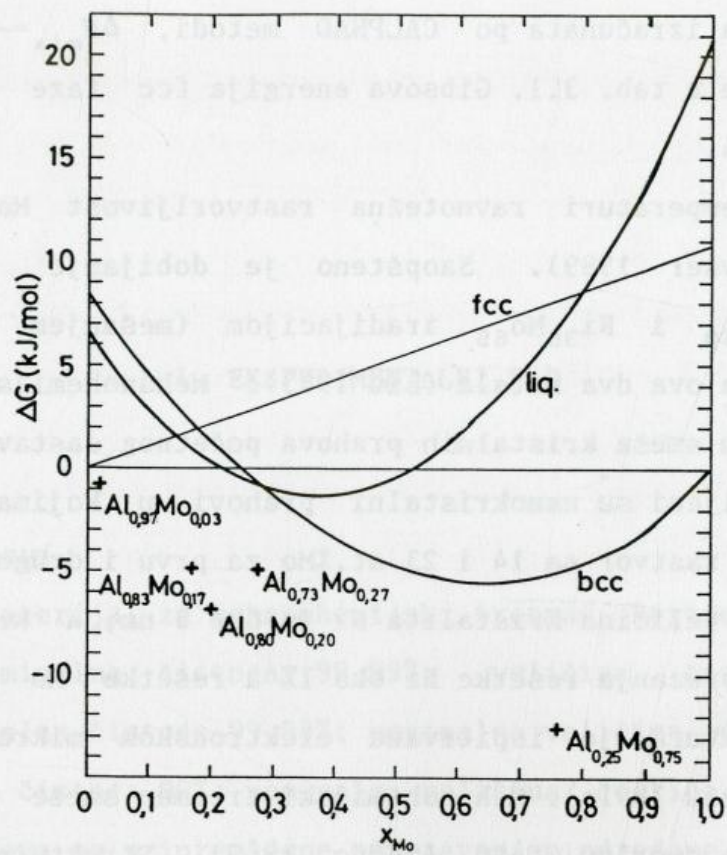
Proračun zavisnosti Gibsovih energija prisutnih faza za temperaturu 400 K, je dat na sl. 3.2.b. Za sastav  $x_{\text{Mo}} = 0,5$ , hijerarhija stabilnosti faza je:  $\text{Ni}_{0,47}\text{Mo}_{0,53}$ ; smeša; fcc; bcc; liq. Gibsova energija pothladene tečnosti je znatno iznad one za smešu pa tako pogonske sile za reakciju amorfizacije u čvrstom stanju nije sniženje Gibsove energije početne smeše.





Slika 3.1. Fazni dijagrami sistema (a) Al-Mo i (b) Ni-Mo (Massalski 1986).





Slika 3.2. Izračunati dijagrami Gibsove energije različitih faza sistema (a) Al-Mo i (b) Ni-Mo na temperaturi 400 K.



Entalpija mešanja izračunata po CALPHAD metodi,  $\Delta H_{\text{mix}} = -4,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , je manja od one date u tab. 3.1. Gibsova energija fcc faze je negativna za sastave  $0 < x_{\text{Mo}} < 0,4$ .

Na sobnoj temperaturi ravnotežna rastvorljivost Mo u Ni je oko 10,5 at.%Mo (Kayser 1989). Saopšteno je dobijanje amorfnih legura  $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}$  i  $\text{Ni}_{35}\text{Mo}_{65}$  iradijacijom (mešanjem jonskim zracima) naparenih filmova ova dva metala (Liu 1983). Mehanohemijskim tretmanom u vibracionom mlinu smeša kristalnih prahova početnog sastava Ni-15 at.%Mo i Ni-40 at.%Mo dobijeni su nanokristalni prahovi u kojima je faza nikla presićeni čvrsti rastvor sa 14 i 23 at.%Mo za prvu i drugu smešu (Trudeau 1991). Minimalna veličina kristalita Ni je oko 3 nm, a kristalita Mo oko 20 nm, dok su naprezanja rešetke Ni oko 1% a rešetke Mo oko 0,8%. Ovako dobija nanostruktura je ispitivana elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (Trudeau 1991a). Mehanohemijski tretman smeše početnog sastava Ni-50 at.%Mo daje amorfnu fazu (Cocco 1989). Strukturne promene tokom obrazovanja amorfne faze su praćene rendgenskom strukturnom analizom (Cocco 1992) i difrakcijom neutrona (Meiya 1993).



#### 4. EKSPERIMENTALNI RAD

##### *Materijal i mlinovi*

Kao polazni materijal za mehanohemijski tretman korišćeni su prahovi aluminijuma (nominalna čistoća 99,99%; veličina čestica  $<150 \mu\text{m}$ ), molibdena (nominalna čistoća 99,98%; nominalna veličina čestica  $3 \mu\text{m}$ ) i nikla (nominalna čistoća 99%; nominalna veličina čestica nije poznata). Smeše datog sastava su pripremljene odmeravanjem određene mase prahova na tehničkoj vagi. Odmereni prahovi su usuti u posudu mlina bez bilo kakve prethodne homogenizacije.

Prahovi nominalnog sastava Al-3; 10; 17; 20; 27; 50 i 75 at.%Mo kao i čisti prahovi aluminijuma i molibdena su mleveni u horizontalnom kugličnom mlinu u trajanju do 1000 h. Prah nominalnog sastava Ni-50 at.%Mo je takode mlevena u istom tipu mlina u trajanju do 1500 h. Posuda mlina unutrašnjeg prečnika 130 mm i visine 128 mm i kuglice prečnika 9,4 mm (3/8 in) su izrađene od nerđajućeg čelika. Kod svih eksperimenata ukupna masa kuglica je bila 4000 g. Početna masa praha je bila 44,44 g, tako da je maseni odnos kuglica prema prahu bio 90:1. Ugaona brzina rotacije posuda je bila  $9,4 \text{ rad s}^{-1}$  ( $90 \text{ obrt. min}^{-1}$ ). Punjenje posude prahom i zaptivanje je izvedeno u suvoj komori sa argonom. Da bi se smanjilo hladno zavarivanje (slepljivanje) praha aluminijuma u početnu smešu je dodavano oko 3 mas.% metanola kao procesno kontrolišućeg agensa. Nakon određenog vremena (tipično oko 3; 10; 30; 100; 200; 300; 600 i 1000 h) mlevenje je prekidano i mala količina praha je izvađena iz posude (takode u komori sa argonom) radi analize.



Pored kugličnog mlina smeša Ni-50 at.%Mo je mlevena u vibracionom i planetarnom mlinu. Vibracioni mlin je bio tipa Heiko TI-100 (Heiko Seisakishi LTD, Toky, Japan). Kao medijum za mlevenje korišćena je posuda unutrašnje zapremine  $150 \text{ cm}^3$  u kojoj je smešten cilindrični "tučak" mase 600 g. Masa praha je bila 10 g. Punjenje, zaptivanje i vadenje uzoraka je urađeno u suvoj komori sa argonom.

Planetarni mlin je bio tipa Fritsch Pulverisette 5. Kao medijum za mlevenje korišćene su čelične posude prečnika 100 mm i visine 60 mm i čelične kuglice prečnika 13,4 mm. Ukupna težina kuglica je bila 800 g, a maseni odnos kuglica prema prahu je bio 40:1. Mlevenje je izvedeno sa intenzitetom 7 na skali mlina. Brzina obrtanja nosećeg diska, izmerena tahometrom, je bila  $24,7 \text{ rad s}^{-1}$  ( $236 \text{ obrt. min}^{-1}$ ).

#### *Mikrostruktura prahova*

Mikrostruktura prahova je posmatrana na skanirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) Hitachi X-650. Uzorci su bili zatopljeni, šmirglani i polirani dijamantskom pastom i napareni ugljenikom u visokovakuumsnoj komori Hitachi HVS-5GB u vakuumu  $\approx 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ ) sa strujom naparavanja 40-60 A. Transmisiona elektronska mikroskopija je rađena na JEOL JEM-200 CX elektronskom mikroskopu. Uzorci su zatapani u plastične ampulice sa kupastim vrhom. Nakon vadenja ovako zatopljenih uzoraka iz ampulica, vrh je šmirglan i sečen na mikrotronu. Prvo sečenje je rađeno sa staklenim nožem, drugo sa safirnim i na kraju sa dijamantskim. Debljina ovako isečenih listića je bila 50-100 nm.

#### *Mikrotvrdoća*

Merenje mikrotvrdoće prahova je rađeno na poliranim uzorcima na aparaturi Leitz. Za sva merenja masa utiskivača je bila 10 g. Mikrotvrdoća je izračunavana iz jednačine:  $HV=1854,4P/d^2$  gde je HV- tvrdoća po Vickersu ( $\text{kp/mm}^2$ ), P- sila (p) i d- srednja vrednost dijagonale utiskivača (mm). Konverzija tvrdoće po Vickersu u SI jedinice je rađena po jednačini  $h=9,81 \cdot 10^6 HV$ , gde je h- tvrdoća u GPa.



### *Rendgenska strukturna analiza*

Rendgenska strukturna (XRD) analiza je rađena na difraktometru za prah. Korišćeni su instrumenti: Rigaku RAD-B ( $U=40$  kV,  $I=20$  mA) i Philips PW 1710 ( $U=40$  kV,  $I=30$  mA) oba sa  $\text{CuK}\alpha$  radijacijom i grafitnim monohromatorom ( $\lambda=0,1542$  nm). Analiza profila difrakcionih linija je rađena prema opisanoj proceduri (Majdanac 1991). Pikovi su opisivani modifikovanom Lorencovom (Lorentz) funkcijom (Young 1982) u smešama, dok je kombinacija modifikovane Lorencove i Gausove funkcije (pseudo-Vojtova (Voight) funkcija) sa parametrom mešanja  $\eta=0,2$  (tj.  $F=0,2L+0,8G$ ) korišćena za čiste metale. Amorfni pik je aproksimiran funkcijom Lorencovog tipa. Instrumentalna bazna linija je oduzeta od amornog pika. Puna širina na poluvisini pika je korigovana za instrumentalno i  $\text{K}\alpha_1$ - $\text{K}\alpha_2$  dublet širenje. Za određivanje instrumentalnog širenja korišćena su dva standarda. Kod rada sa Rigaku Rad-B difraktometrom korišćen je prah Si dok je kod Philips PW 1710 difraktometra korišćen netretiran prah molibdena (ili aluminijuma). Identifikacija faza je rađena na osnovu parametara jedinične ćelije. Parametri jedinične ćelije su utaćnjavani metodom najmanjih kvadrata korišćenjem programa LSCURIPC (Garvey 1986) i poredeni su sa literaturnim podacima (Brewer 1980).

### *Termijska analiza*

Toplotne osobine prahova su ispitivane diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom (DSC) za temperature do 973 K (ili 1000 K) i diferencijalnom termijskom analizom (DTA) za temperature do 1700 K. Uzorci prahova Al-Mo su ispitivani na Du Pont 910 kalorimetru povezanim sa termalnim analizatorom Du Pont 990. Aliminijumske posudice i čist aluminijum kao referenca su korišćeni za ispitivanje do 873 K dok su bakarne posudice i čist bakar kao referenca korišćeni za temperature do 973 K. Približno 15 i 20 mg praha je odmeravano za neizotermsko i izotermsko zagrevanje. Čist argon protoka  $5,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  je korišćen kao inertan gas. Prahovi Ni-50 at.%Mo i čisti prahovi Mo su ispitivani i na Perkin-Elmer DSC-2 kalorimetru. Za sva merenja korišćene su grafitne



posudice (prazna kao referentna). Približno 10 i 20 mg praha je odmeravano za neizotermska i izotermska merenja. Prečišćen argon protoka  $28,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  je bio inertan gas. Instrument je kalibrisan korišćenjem temperature topljenja i entalpije topljenja In i  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Temperatura reakcije (kristalizacije kod Ni-50 at.%Mo) pri neizotermnom zagrevanju je definisana kao temperatura maksimuma na egzotermnom DSC piku.

Toplota strukturne relaksacije prahova Ni-50 at.%Mo i čistog Mo je određivana merenjem prividne specifične toplote. Uzorci su zagrevani brzinom  $40 \text{ K s}^{-1}$  do zadate temperature (za Ni-50 at.%Mo to je 910 K tj. temperatura 30–60 K niža od temperature kristalizacije), brzo ohlađeni do sobne temperature i ponovo zagrevani do 1000 K. Neki od uzoraka su ponovo zagrevani nekoliko puta da bi se proverila bazna linija. Krive se međusobno malo razlikuju kao posledica eksperimentalne greške. Svaki uzorak je meren najmanje dva puta.

Toplota reakcije kao i toplota kristalizacije je određivana na osnovu rezultata iz DSC merenja u neizotermnim uslovima merenja. Bazna linija je određivana procedurom zagrevanje-hlađenje za dati temperaturni interval.

Prividna energija aktivacije za reakcije u čvrstom stanju je određivana iz neizotermnog zagrevanja različitim brzinama zagrevanja (tipično 5; 10; 20 i  $40 \text{ K min}^{-1}$ ).

Kinetički parametri (pored energije aktivacije) su određivani iz DSC eksperimenata u izotermnim uslovima. Uzorci su zagrevani do zadatih temperatura sa maksimalno mogućom brzinom zagrevanja ( $100$  i  $320 \text{ K s}^{-1}$  kod prvog i drugog kalorimetra). Nakon završetka reakcije na zadatoj temperaturi, zagrevanje je ponovljeno na istoj temperaturi u cilju dobijanja korektne bazne linije. Površina između odgovarajućeg pika na DSC krivoj i bazne linije odgovara ukupnoj promeni entalpije tokom reakcije. Frakcija transformisana za dato vreme  $X(t)$ , je određena usvajajući da postoji direktna proporcionalnost sa  $H(t)/H_0$ , gde je  $H(t)$  - izmerena promena entalpije za vreme  $t$  i  $H_0$  - entalpija reakcije.



TABELA 4.1. Hemijski sastav Al-17; 27; 50 i 75 at.%Mo prahova mlevenih 1000 h i Ni-50 at.%Mo praha mlevenog 1500 h

Nominalni sastav	Al(at.%)	Mo(at.%)	Fe(at.%)	Ni(at.%)	Cr(at.%)
Al-17 at.%Mo	83,494	16,342	0,146	0,005	0,012
Al-27 at.%Mo	72,494	26,540	0,859	0,044	0,064
Al-50 at.%Mo	52,489	46,602	0,796	0,036	0,079
Al-75 at.%Mo	24,86	72,72	1,78	0,196	0,434
Ni-50 at.%Mo	—	43,45	5,47	51,07	—

Diferencijalna termijska analiza pod neizotermkim i izotermskim uslovima zagrevanja je radena na Rigaku DTA instrumentu u protočnoj atmosferi argona.

#### Hemijska analiza

Hemijski sastav prahova nakon završetka mehanohemijskog tretmana (Al-17; 27; 50 i 75 at.%Mo i Ni-50 at.%Mo prahovi mleveni u horizontalnom kugličnom mlinu) je odredivan tehnikom indukovanе plazme (ICP). Rezultati su dati u tab. 4.1. Sadržaj kiseonika nije odredivan, ali se može pretpostaviti na osnovu hemijske analize drugih prahova tretiranih pod identičnim uslovima (horizontalni kuglični mlin). Tako je, posle 1000 h mlevenja sadržaj kiseonika u Al-20 at.%Cr prahu ispod 0,5 mas.%, a u Ni-50 at.%Ti prahu ispod 1 mas.% (Kobayashi 1991). Treba napomenuti da i polazni prahovi obično sadrže kiseonik. Tipično, za veličine čestica praha 20-150  $\mu\text{m}$ , sadržaj kiseonika u prahu Ni je ispod 0,1 mas.%, a u prahu Mo ispod 0,3 mas.%.







## 5. REZULTATI

Mehanohemijski tretman je praćen tako što je nakon određenog vremena, mlevenje prekidano i mali uzorak praha je izvađen iz posude. Karakteristike ovoga praha su ispitivane metodama navedenim u eksperimentalnom delu. Eksperimentalni rezultati za Al-x at.%Mo i Ni-50 at.%Mo prahove kao i praha Mo, dati u poglavljima 5.1 i 5.2 odnose se na mlevenje u horizontalnom kugličnom mlinu. Rezultati mehanohemijskog tretmana Ni-50 at.%Mo prahova radenog u vibracionom i planetarnom mlinu su dati u poglavlju 5.3.

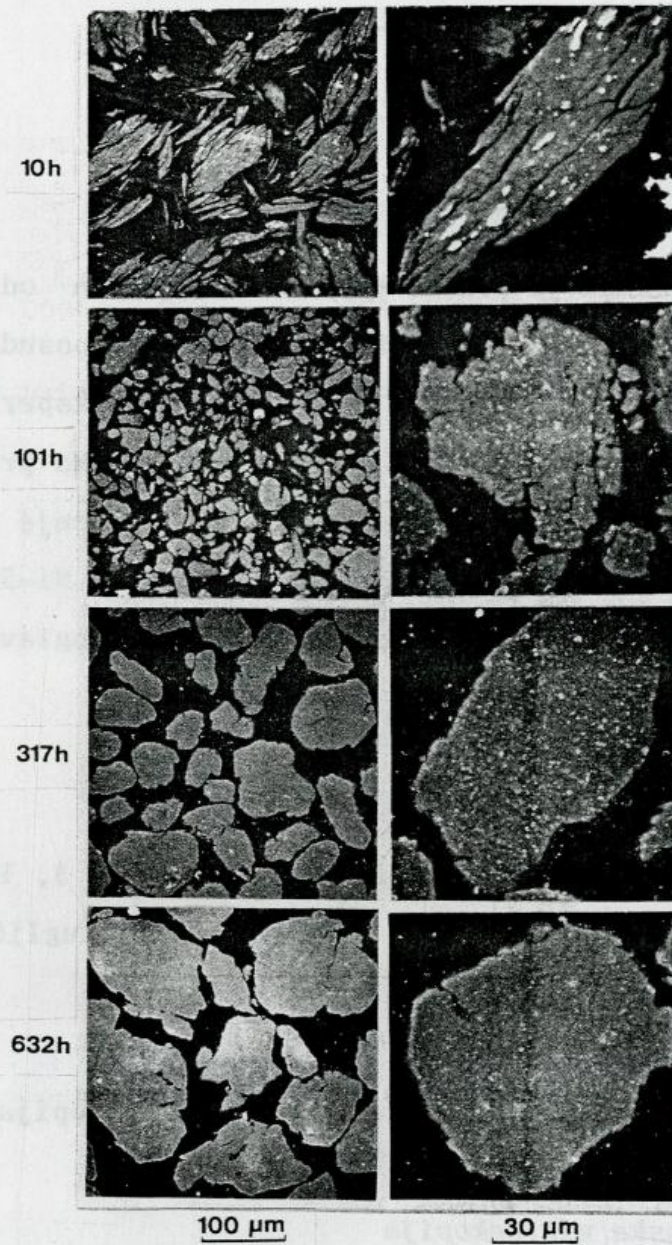
### 5.1. Mehanohemijski tretman Al-x at.%Mo (x=0, 3, 10, 17,20, 27, 50, 75 i 100) prahova u horizontalnom kugličnom mlinu

#### 5.1.1. Skanirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija

##### *Skansirajuća elektronska mikroskopija*

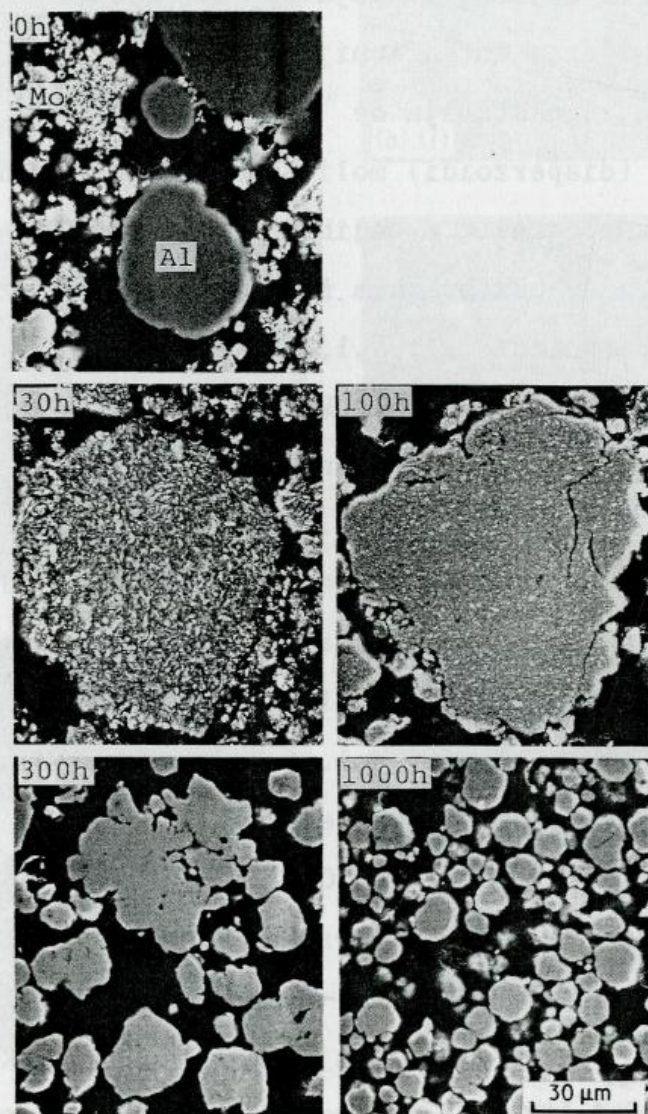
Mikrostruktura prahova posle različitih vremena mlevenja posmatrana je skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Ispitivani su prahovi Al-3, 10 i 27 at.%Mo. Razvoj mikrostrukture Al-3 i 27 at.%Mo prahova prikazan je na sl. 5.1 i 5.2. Početna smeša prahova se sastoji iz aglomerisanih čestica molibdena i krupnijih zaobljenih čestica aluminijuma (sl. 5.2, vreme mlevenja 0 h). Kod Al-3 at.%Mo praha, kao posledica intenzivnog gnječenja





Slika 5.1. SEM mikrografi poliranih uzoraka Al-3 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme mlevenja.





Slika 5.2. SEM mikrografi Al-27 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme mlevenja.

i hladnog zavarivanja duktilnog aluminijuma u početku mlevenja, formiraju se lamelarne, izdužene višeslojne čestice (sl. 5.1, vreme mlevenja 10 h). Molibden je utisnut u matricu aluminijuma (svetle tačke različitih veličina). Ovakva struktura je karakteristična za rane stupnjeve mehaničkog

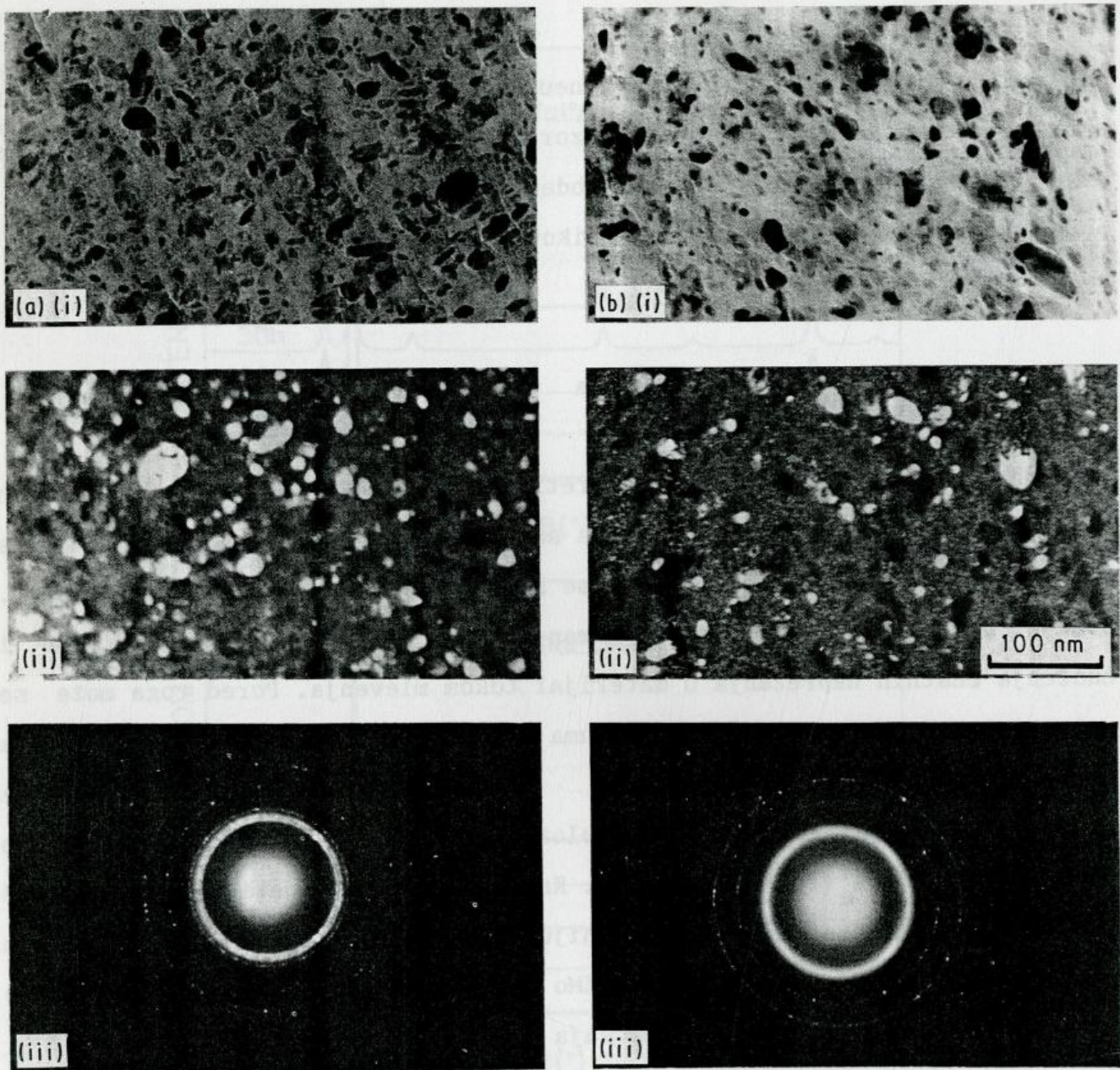


legiranja (Benjamin 1974). Daljim mlevenjem izgled praha se upadljivo menja. Čestice postaju zaobljene dok je raspodela veličina čestica široka. Ovakva promena se može objasniti pojavom da mlevenjem čestice postaju krtije tako da je lomljenje intenzivnije (sl. 5.1, vreme mlevenja 101 h). Sa produženjem mlevenja, nastavlja se dispergovanje molibdena u matricu aluminijuma; čestice (disperzoidi) molibdena utisnuti u matricu aluminijuma su ravnomernije raspoređeni, a njihova veličina je manja. Raspodela veličina čestica praha je uniformnija što ukazuje na pojavu da su hladno zavarivanje i lom u ravnoteži (sl. 5.1, vreme mlevenja 317 h). Produženo mlevenje do 632 h dovodi do izvesnog ukрупnjavanja čestica praha i do dalje homogenizacije mikrostrukture. Promena mikrostrukture praha sa većim sadržajem molibdena je prikazana na sl. 5.2. Poređenjem mikrografa Al-3 i 27 at.%Mo prahova zapaža se da je proces dispergovanja molibdena brži kod drugog. Tako se već posle 30 h obrazuje homogena kompozitna čestica (sl. 5.2). Sa produženjem mlevenja veličina disperzoida Mo se smanjuje (uporediti mikrografe 30 i 100 h na sl. 5.2) i posle 300 h molibden se više ne može uočiti (veličina disperzoida je ispod rezolucije SEM-a). Neke bitne razlike u strukturi prahova mlevenih 300 i 1000 h nema, jedino je uočljivo dalje smanjenje veličina čestica praha. Izgled Al-10 at.%Mo prahova (mikrografi nisu dati) je sličan Al-27 at.%Mo prahovima, ali se može zapaziti znatno sporije dispergovanje molibdena. Tako je za prah Al-10 at.%Mo potrebno oko 300 h za dostizanje strukture slične kao na sl. 5.2, kada je vreme mlevenja bilo 100 h.

#### *Transmisiona elektronska mikroskopija*

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je korišćena za ispitivanje prahova nakon 1000 h mlevenja. TEM mikrografi i figure elektronske difrakcije mehanohemijski tretiranih Al-17 i 20 at.%Mo prahova su prikazani na sl. 5.3. Za sve uzorke, lik svetlog i tamnog polja odgovara centru i prvom (difuznom) prstenu na pridruženim figurama elektronske difrakcije.





Slika 5.3. TEM mikrografi (i) svetlo polje i (ii) tamno polje i (iii) odgovarajuće figure elektronske difrakcije (a) Al-17 i (b) 20 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih 1000 h.

TEM je pokazao veoma finu nanokrokristalnu strukturu sa veličinom zrna (kristalita) od 5 do 50 nm. Može se uočiti da veličina zrna postaje manja sa povećanjem količine molibdena (uporediti mikrografe prahova Al-17 i 20 at.%Mo na sl. 5.3) Kristalni materijal je utisnut u matricu koja je veoma neuređena i amorfnog izgleda. Figure elektronske difrakcije pokazuju

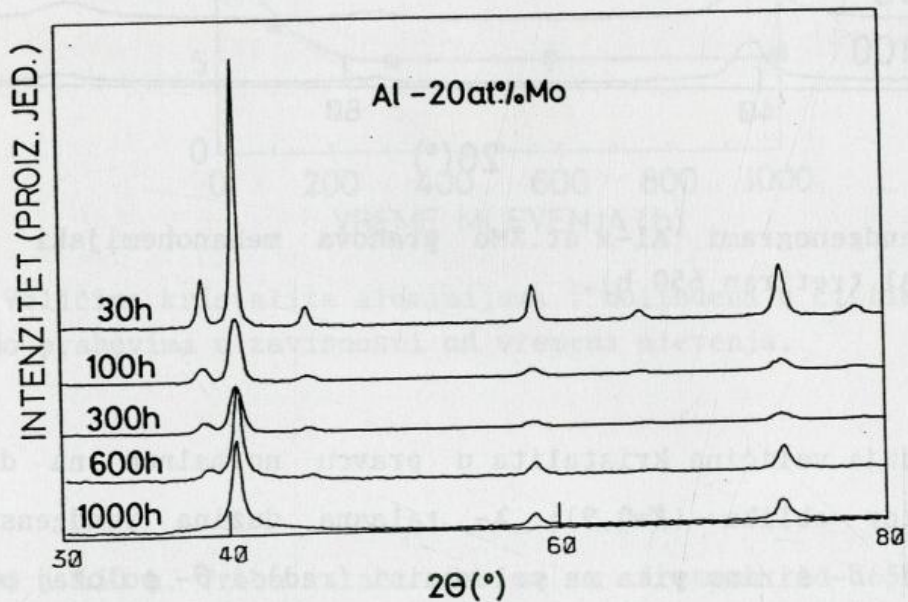
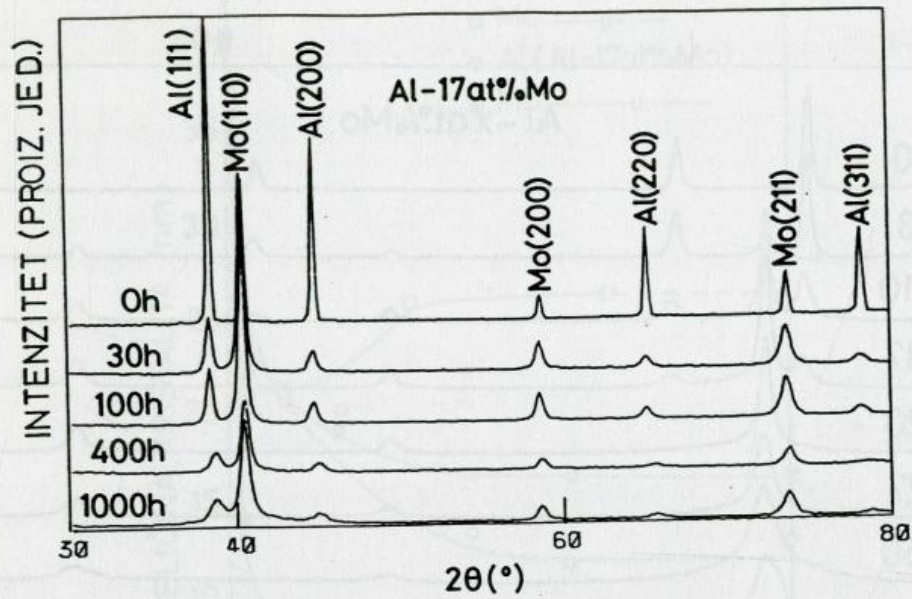


jedan difuzan prsten koji odgovara neuređenoj - amorfnoj matrici i seriju oštrih prstenova. Za Al-17 at.%Mo uzorak, oštri difrakcioni prstenovi se mogu pripisati i aluminijumu i molibdenu dok se za Al-20 at.%Mo uzorak, pored difuznog prstena mogu identifikovati samo prstenovi molibdena.

### 5.1.2. Rendgenska strukturna analiza

Rendgenogrami mehanohemijski tretiranih prahova posle različitih vremena mlevenja dva karakteristična sastava su prikazani na sl. 5.4. Sa povećanjem vremena mlevenja pikovi se šire a njihovi intenziteti opadaju. Ovakvo ponašanje je posledica smanjivanja veličine kristalita kao i unošenja znatnih naprezanja u materijal tokom mlevenja. Pored toga može se primetiti pomeranje pikova aluminijuma ka većim uglovima. Na primer, za Al-17 at.%Mo smešu, linija Al(111) pomera se sa  $2\theta=38,45^\circ$  (0 h) na  $2\theta=38,62^\circ$  za prah mleven 1000 h. Položaj pikova molibdena ostaje skoro nepromenjen za sva vremena mlevenja. Kao što se može videti sa sl. 5.4, kod Al-17 at.%Mo prahova pikovi i aluminijuma i molibdena su prisutni kod svih uzoraka, dok međutim, kod Al-20 at.%Mo praha, pikovi aluminijuma postepeno opadaju sa povećanjem vremena mlevenja i potpuno nestaju kod uzorka 1000 h. Za prahove Al-27 i 50 at.%Mo, nestajanje pikova Al se dešava u intervalu vremena 100-300 h (uzimanje uzoraka nije rađeno u intervalu 100-300 h), dok se kod Al-75 at.%Mo praha, već u uzorku mlevenom 30 h aluminijum ne može više identifikovati. Rendgenogrami svih ispitivanih smeša nakon 1000 h mlevenja dati su na sl. 5.5. Do 17 at.%Mo, uočljivi su pikovi i Al i Mo, a za sastave sa  $Mo \geq 20$  at.%, samo se mogu uočiti pikovi Mo. Nadalje, može se primetiti širenje pikova Mo sa povećanjem sadržaja molibdena.





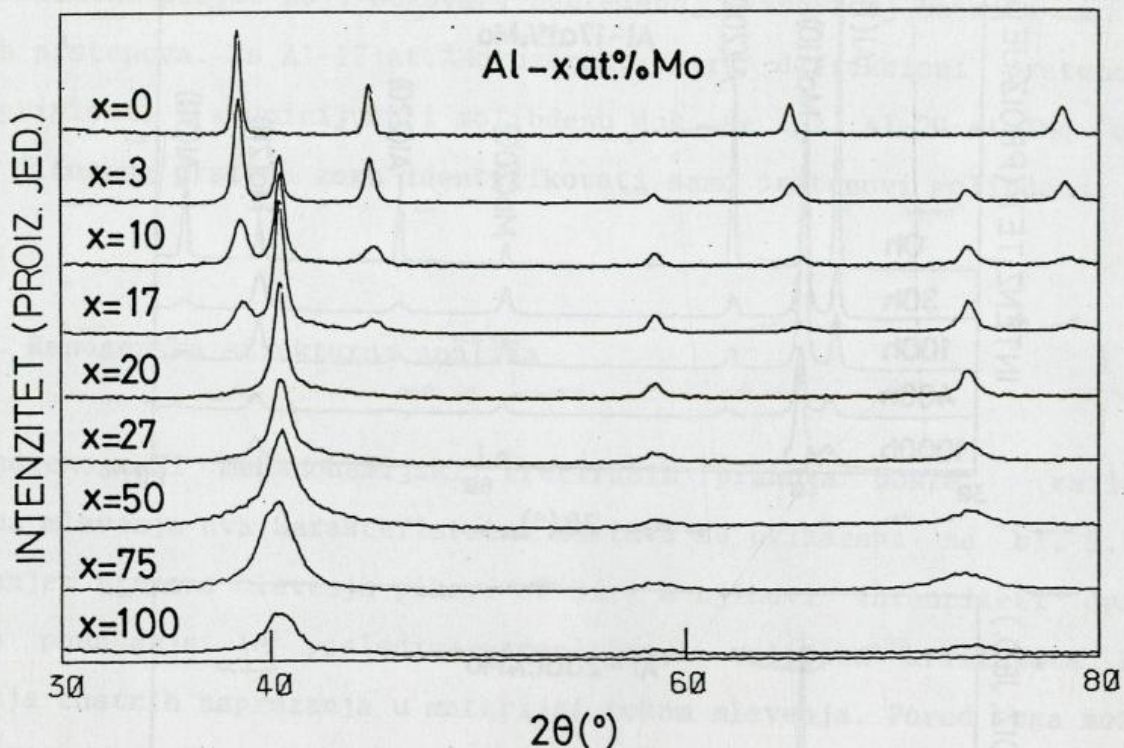
Slika 5.4. Rendgenogrami Al-17 i 20 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme.

#### Veličina kristalita

Za procenu veličine kristalita korišćena je Šererova formula (Bartram 1967, Klug 1974):

$$d = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (5.1)$$



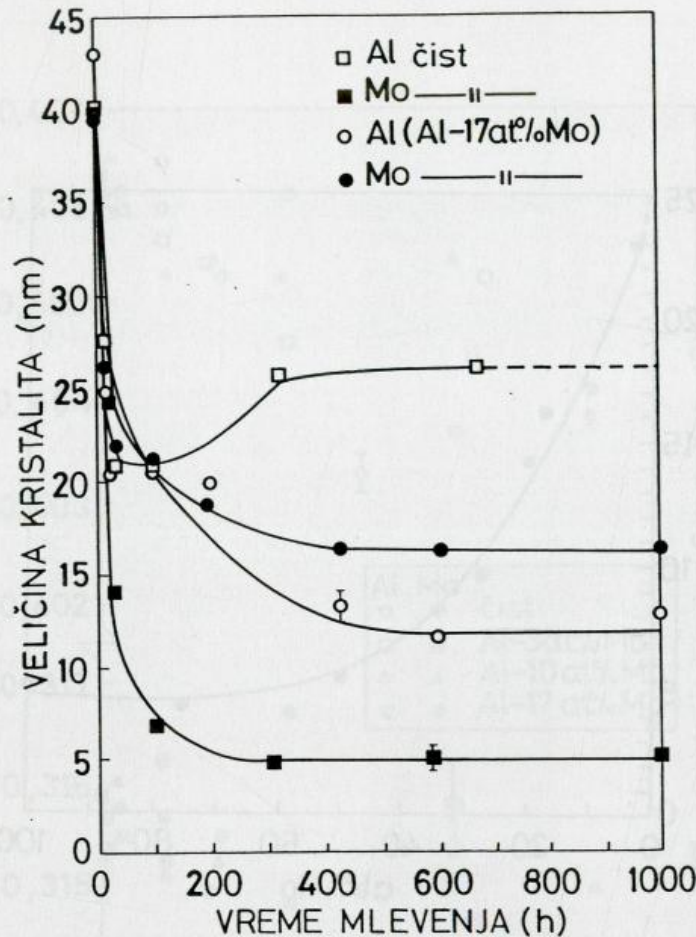


Slika 5.5. Rendgenogrami Al-x at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih 1000 h (čist Al tretiran 650 h).

gde je  $d$ - srednja veličina kristalita u pravcu normalnom na difrakcionu ravan;  $K$ - faktor oblika ( $K=0,9$ );  $\lambda$ - talasna dužina rendgenskih zraka ( $\lambda=0,15406$  nm);  $\beta$ - širina pika na poluvisini (rad) i  $\theta$ - položaj pika.

Veličina kristalita aluminijuma i molibdena u zavisnosti od vremena mlevenja za Al-17 at.%Mo prah, kao i za čiste prahove aluminijuma i molibdena je data na sl. 5.6. Veličina kristalita se u početku mlevenja smanjuje veoma brzo u svim slučajevima. Nakon 300 h, veličina kristalita dostiže minimalnu vrednost i ostaje nepromenjena sa daljim mlevenjem. Kod Al-17 at.%Mo praha minimalna vrednost je oko 13 nm za aluminijum i oko 16 nm za molibden. Očigledno, mlevenje najefikasnije smanjuje veličinu kristalita kod čistog praha molibdena. Za čist prah aluminijuma ponašanje je nešto drugačije. Nakon dostizanja minimalne vrednosti oko 20 nm za vreme 100 h, veličina kristalita se povećava do vrednosti oko 26 nm za vremena



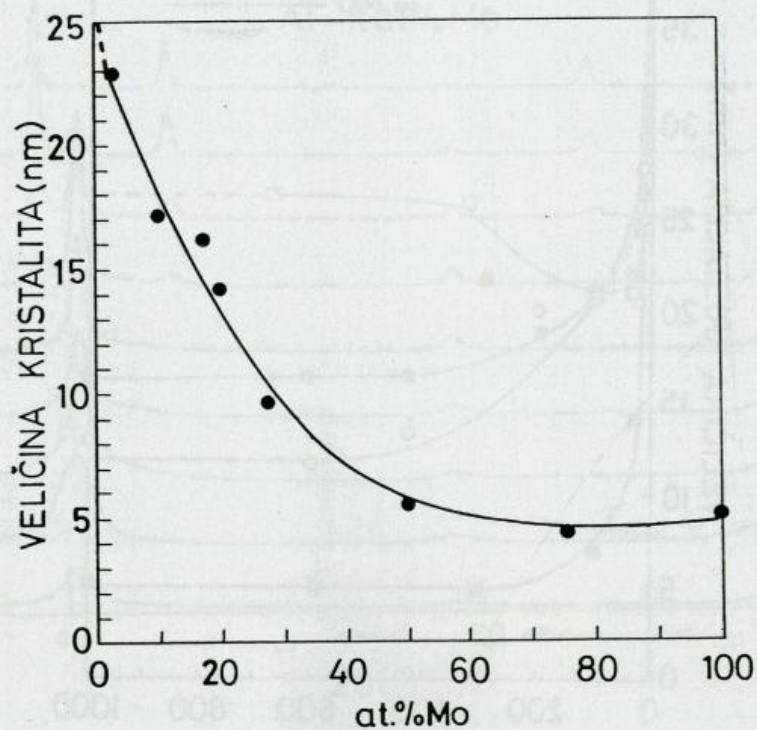


Slika 5.6. Veličina kristalita aluminijuma i molibdena u čistim Al, Mo i Al-17 at.%Mo prahovima u zavisnosti od vremena mlevenja.

mlevenja 300 i 650 h. Treba istaći da se u vremenu od 650 do 1000 h (mlevenje nije prekidano u tom intervalu) sav prah aluminijuma hladno zavarilo za kuglice i zidove posude i, naravno, ipitivanje praha nakon 1000 h mlevenja nije bilo moguće. To znači da je hladno zavarivanje prevladalo nad lomljenjem čestica.

Zavisnost veličine kristalita molibdena od sastava praha nakon 1000 h mlevenja data je na sl. 5.7. Sa povećanjem udela molibdena veličina kristalita se smanjuje. Na primer, kod Al-3 at.%Mo, veličina kristalita je oko 23 nm i opada na oko 5 nm za čist prah Mo. Interesantno je uočiti da je za Al-75 at.%Mo prah vrednost veličine kristalita oko 4 nm, manja nego za čist molibden.





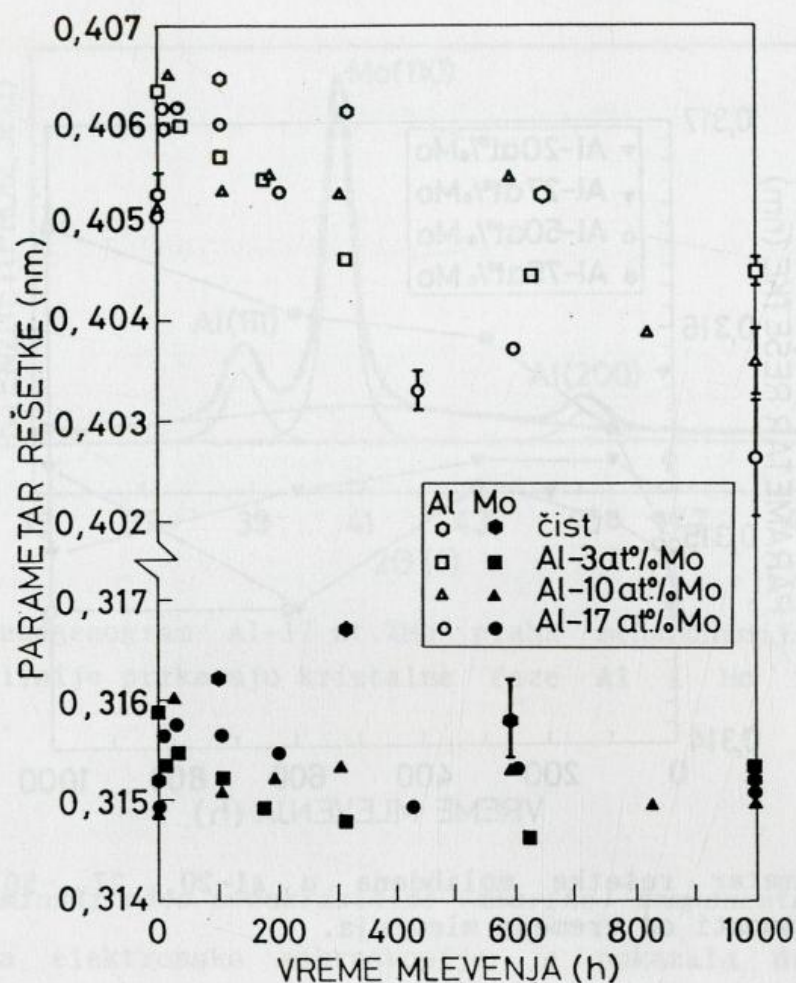
Slika 5.7. Veličina kristalita molibdena u Al-x at.%Mo prahovima mehanohemijski tretiranim 1000 h.

#### Parametar rešetke

Najintenzivnije linije aluminijuma i molibdena tj. Al(111) i Mo(110) su korišćene za izračunavanje parametara rešetke u prahovima. Parametri rešetke u zavisnosti od vremena mlevenja za Al-3, 10 i 17 at.%Mo prahove, kao i za čiste prahove aluminijuma i molibdena su prikazani na sl. 5.8. Kod čistih prahova, parametri rešetke se povećavaju do maksimalne vrednosti i sa produženjem vremena mlevenja opadaju. Ovo opažanje ukazuje da se uniformno makronaprezanje akumuliralo tokom mlevenja (Cullity 1978). Ipak, izgleda da se prah u odnosu na ovu vrstu naprezanja relaksira nakon određenog vremena (sl. 5.8).

Za smeše, parametri rešetke aluminijuma i molibdena rastu u početku mlevenja (vreme manje od 100 h). Daljim mlevenjem parametar rešetke aluminijuma opada dok molibdena ostaje skoro konstantan (sl. 5.8). Vrednost



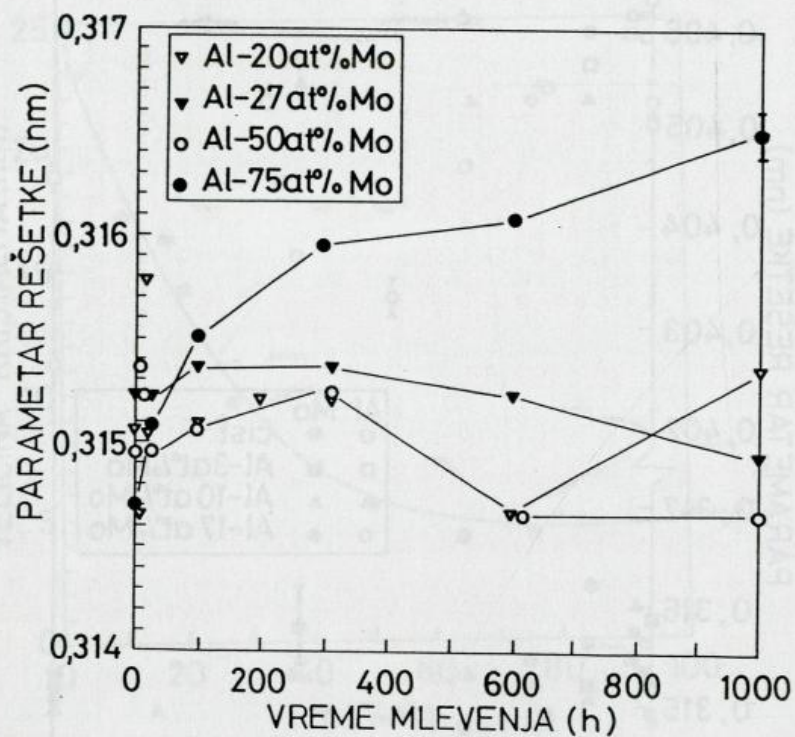


Slika 5.8. Parametar rešetke aluminijuma i molibdena u čistim Al, Mo i Al-3, 10 i 17 at.%Mo prahovima u zavisnosti od vremena mlevenja.

parametra rešetke aluminijuma pre mlevenja je 0,4053(2) nm, dok je kod Al-3, 10 i 17 at.%Mo mehanohemijski tretiranih prahova 1000 h, 0,4046(1); 0,4036(3) i 0,4026(6) nm. Ovakvi rezultati ukazuju da se tokom mehanohemijskog tretmana formira čvrsti rastvor molibdena u aluminijumu.

Sadržaj molibdena u čvrstom rastvoru raste sa vremenom mlevenja i može se grubo proceniti iz linearne ekstrapolacije podataka za brzo ohladene Al-Mo legure (Varich 1963): približno 0,4; 1,3 i 2,4 at.%Mo je rastvoreno u mehanohemijski tretiranim prahovima Al-3, 10 i 17 at.%Mo nakon 1000 h. Kao što je već rečeno (poglavlje 3), ravnotežna rastvorljivost molibdena u aluminijumu je manja od 0,05 at.%.

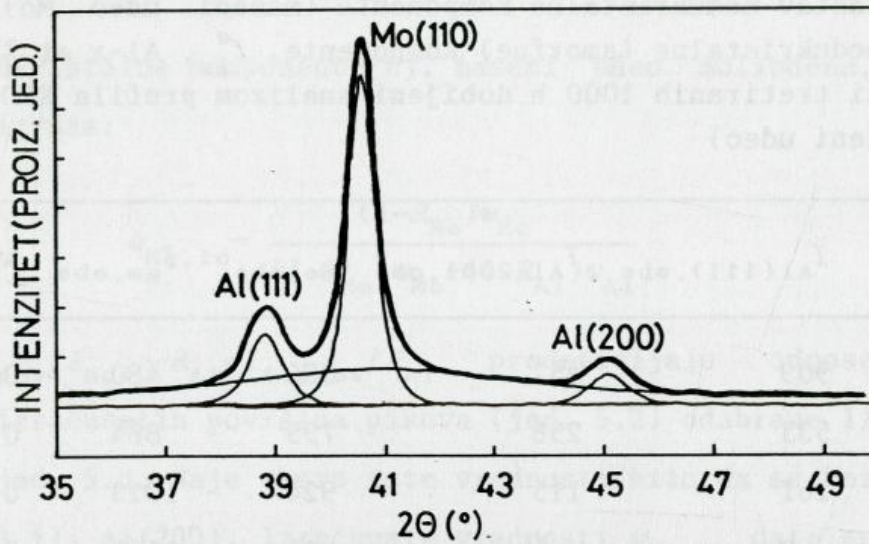




Slika 5.9. Parametar rešetke molibdena u Al-20, 27, 50 i 75 at.%Mo prahovima u zavisnosti od vremena mlevenja.

Parametar rešetke molibdena u smešama Al-20, 27, 50 i 75 at.%Mo u zavisnosti od vremena mlevenja je prikazan na sl. 5.9. Za ove sastave XRD analiza je pokazala da se nakon određenog vremena, koje je kraće što je manji sadržaj aluminijuma, pikovi aluminijuma gube i zaostaju samo pikovi molibdena. Kao što se sa slike vidi, kod Al-20, 27 i 50 at.%Mo prahova, parametar rešetke molibdena se ne menja znatno i pokazuje sličnu zavisnost sa vremenom. Izuzetak je Al-75 at.%Mo smeša kod koje parametar rešetke kontinualno raste sa vremenom mlevenja. Ovo opažanje ukazuje da se mlevenjem obrazuje čvrsti rastvor aluminijuma u molibdenu. Podatke za rastvorljivost Al u Mo nismo našli u literaturi tako da nije moguće odrediti sadržaj Al rastvorenog u Mo.





Slika 5.10. Rendgenogram Al-17 at.%Mo praha mehanohemijski tretiranog 1000 h. Tanke linije prikazuju kristalne faze Al i Mo i medukristalnu (amorfnu) fazu.

#### *Sastav i zapreminski udeo medukristalne (amorfne) komponente*

Transmisiona elektronska mikroskopija je pokazala da je struktura mehanohemijski tretiranih prahova veoma neuredena: materijal se sastoji iz neuredene matrice - amornog izgleda u kojoj su utisnuti veoma fini kristaliti (sl. 5.3). U nameri da ovaj materijal što bolje okarakterišemo uradena je detaljna analiza rendgenskih dijagrama praha. Analiza je bila usresredena na karakterističan opseg ugla  $2\theta=35-50^\circ$  koji uključuje dva najača pika Al (111 na  $38,50^\circ$  i 200 na  $44,76^\circ$ ) i najači pik Mo (110 na  $40,54^\circ$ ). Rendgenogram i dekonvolucija XRD profila Al-17 at.%Mo praha mehanohemijski tretiranog 1000 h je prikazana na sl. 5.10. Dekonvolucijom je pokazano da se materijal sastoji od kristalnog aluminijuma i molibdena i medukristalne komponente (amorfne faze). Površine pikova i amornog hala  $I_{Al(111).obs}$ ,  $I_{Al(200).obs}$ ,  $I_{Mo(110).obs}$ , i  $I_{am.obs}$  dobijene iz analize profila pikova date su u tab. 5.1.



TABELA 5.1. Sastav međukristalne komponente (maseni udeo Mo),  $w_{Mo,ic}$ , i maseni udeo međukristalne (amorfne) komponente,  $f_{ic}^w$ , Al-x at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih 1000 h dobijeni analizom profila XRD pikova ( $w_{Mo}$ -nominalni maseni udeo)

x	$w_{Mo}$	$I_{Al(111).obs}$	$I_{Al(200).obs}$	$I_{Mo.obs}$	$I_{am.obs}$	$w_{Mo,ic}$	$f_{ic}^w$
3	0.10	909	457	386	480	0.10	0.21
10	0.28	533	256	795	864	0.28	0.34
17	0.42	261	115	924	1023	0.31	0.44
20	0.47	0	0	837	1165	0.26	0.69
27	0.57	0	0	917	1416	0.34	0.69
50	0.78	0	0	785	1697	0.66	0.72
75	0.91	0	0	1878	920	1.00	0.34
100	1.00	0	0	1577	925	1.00	0.37

Raspodela aluminijuma i molibdena između kristalnog i amorfno delu uzorka je procenjena na sledeći način. Intenzitet odabranih linija  $I_{Al(111)}$ ,  $I_{Al(200)}$  i  $I_{Mo(110)}$  je izračunat za nominalni sastav uzorka iz jednačine za kvantitativnu analizu dvofazne praškaste smeše (Klug 1974):

$$\frac{I_{Mo}}{I_{Mo}^0} = \frac{(\mu/\rho)_{Mo} w_{Mo}}{(\mu/\rho)_{Mo} w_{Mo} + (\mu/\rho)_{Al} w_{Al}} \quad (5.2)$$

gde je  $I_{Mo}$ - integralni intenzitet odabrane linije Mo faze,  $I_{Mo}^0$ - integralni intenzitet iste linije za čistu Mo fazu,  $w_{Mo}$  i  $w_{Al}$ - maseni udeo Mo i Al faze,  $(\mu/\rho)_{Mo}=162 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  i  $(\mu/\rho)_{Al}=48,6 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ , koeficijent masene absorpcije faze Mo i Al. Izračunat  $I_{Mo}$  predstavlja maksimalnu (teorijsku) vrednost pošto je prisustvo amorfne faze zanemareno. Eksperimentalne vrednosti za  $I_{Al(111)}^0$ ,  $I_{Al(200)}^0$  i  $I_{Mo(110)}^0$  iznose 1636, 783 i 1843, i



dobijene su iz difraktograma čistog Mo i Al bez mehanohemijskog tretmana (mlevenja).

Sastav međukristalne komponente tj. maseni udeo molibdena,  $w_{\text{Mo,ic}}$  je procenjen iz izraza:

$$w_{\text{Mo,ic}} = \frac{(1-R_{\text{Mo}})w_{\text{Mo}}}{(1-R_{\text{Mo}})w_{\text{Mo}} + (1-R_{\text{Al}})w_{\text{Al}}} \quad (5.3)$$

gde  $R_{\text{Mo}} = I_{\text{Mo,obs}}/I_{\text{Mo}}$ ,  $R_{\text{Al}} = I_{\text{Al,obs}}/I_{\text{Al}}$  predstavljaju odnose izmerenih (tab. 5.1) i izračunatih površina pikova (jed. 5.2) odabrane linije. Treba primetiti da jed. 5.3, daje skoro iste vrednosti bilo da se koriste odnosi linija Al(111) ili Al(200). Izračunate vrednosti  $w_{\text{Mo,ic}}$  date su u tab. 5.1.

Maseni udeo međukristalne komponente,  $f_{\text{ic}}^w$ , je procenjen iz jednačine:

$$f_{\text{ic}}^w = \frac{I_{\text{am,obs}}}{I_{\text{am,obs}} + \frac{1}{K_1}I_{\text{Mo,obs}} + \frac{1}{K_2}[I_{\text{Al}(111),\text{obs}} + I_{\text{Al}(200),\text{obs}}]} \quad (5.4)$$

gde je  $K_1 = (I_{\text{Mo}}/I_{\text{Mo}}^o)/w_{\text{Mo}}$  i  $K_2 = (I_{\text{Al}}/I_{\text{Al}}^o)/w_{\text{Al}}$ . Izračunate vrednosti  $f_{\text{ic}}^w$  date su u tab. 5.1. Slične jednačine se mogu izvesti i za masene udele Mo i Al,  $f_{\text{Mo}}^w$  i  $f_{\text{Al}}^w$ .

Zapreminski udeo međukristalne komponente,  $f_{\text{ic}}^v$ , je procenjen iz izraza:

$$f_{\text{ic}}^v = \frac{\frac{f_{\text{ic}}^w}{\rho_{\text{ic}}}}{\frac{f_{\text{ic}}^w}{\rho_{\text{ic}}} + \frac{f_{\text{Mo}}^w}{\rho_{\text{Mo}}} + \frac{f_{\text{Al}}^w}{\rho_{\text{Al}}}} \quad (5.5)$$

Međukristalna gustina,  $\rho_{\text{ic}}$ , je aproksimirana izrazom:

$$\rho_{\text{ic}} = \text{konstanta} \cdot [w_{\text{Mo,ic}}\rho_{\text{Mo}} + (1-w_{\text{Mo,ic}})\rho_{\text{Al}}] \quad (5.6)$$

gde je  $\rho_{\text{Mo}} = 10,28 \text{ g m}^{-3}$  i  $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$ , teorijska gustina kristalnog molibdena i aluminijuma. Konstanta treba da bude manja od jedinice pošto je



medukristalna gustina manja od kristalne. Usvojeno je da je vrednost konstante 0,6 s obzirom da je gustina medukristalne komponente nanokristalnog paladijuma oko 60% gustine kristala (Birringer 1989). Ipak, na ovaj način korigovana gustina  $\rho_{ic}$ , neće bitno uticati na vrednost  $f_{ic}^v$ , tako da se proračun može raditi i sa konstantom jednakoj jedinici.

Kada je izračunat zapreminski udeo medukristalne komponente, medukristalno rastojanje se može izračunati iz izraza izvedenog za nanokristalne metale (Mütschele 1987, Palumbo 1990):

$$f_{ic}^v = 3\Delta/d \quad (5.7)$$

gde je  $f_{ic}^v$  - zapreminski udeo medukristalne komponente,  $\Delta$  - medukristalno rastojanje i  $d$  - veličina kristalita. Izračunavanje je rađeno sa veličinom kristalita  $M_0$  izračunatom iz Šererove formule (jed. 5.1). Kao što se vidi iz tab. 5.2, prahovi različitog sastava imaju uočljivo različite mikrostrukturne parametre tj. veličinu kristalita,  $d$ , zapreminski udeo medukristalne komponente,  $f_{ic}^v$ , i medukristalno rastojanje,  $\Delta$ , kao i sastav medukristalne komponente. Treba primetiti da su vrednosti veličine kristalita nešto veće od onih datih na sl. 5.7, verovatno kao posledica korišćenja različitih standarda za odvajanje instrumentalnog širenja. U ovom slučaju korišćeni su čist molibden i aluminijum pre bilo kakvog mehanohemijskog tretmana (mlevenja). U našem daljem izlaganju, veličine kristalita uvek će se odnositi na vrednosti date u tab. 5.2.

Zapreminski udeo medukristalne (amorfne) komponente u zavisnosti od sastava praha je prikazan na sl. 5.11. Kao što se sa slike vidi,  $f_{ic}^v$  je uočljivo najveći za 20, 27 i 50 at.%Mo prahove. Struktura ovih prahova se može smatrati kao amorfna sa zaostalim kristalitima  $M_0$ . Prahovi Al-3, 10, 17 i 75 at.%Mo kao i čisti prahovi Al i Mo se mogu definisati kao nanokristalni.



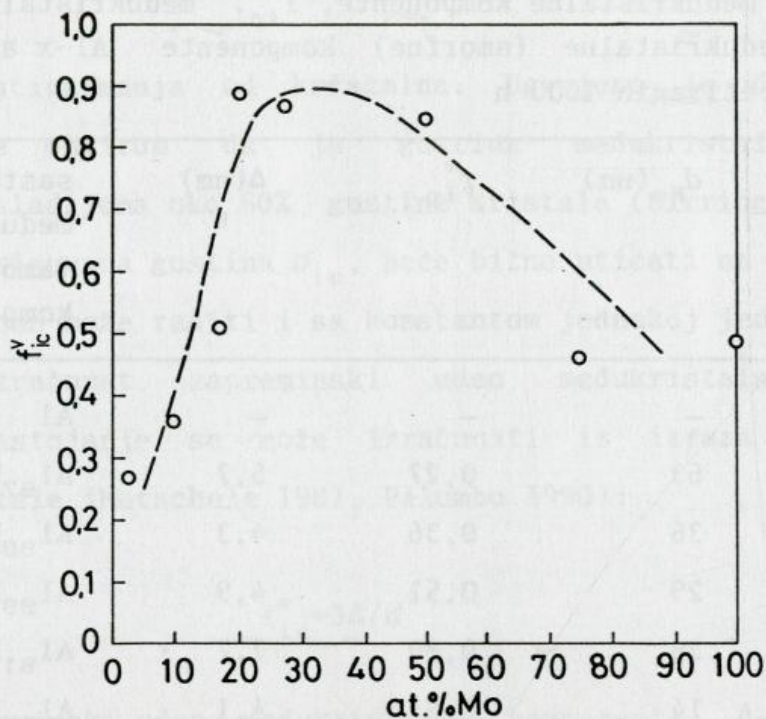
TABELA 5.2. Veličina kristalita aluminijuma,  $d_{Al}$ , molibdena,  $d_{Mo}$ , zapreminski udeo međukristalne komponente,  $f_{ic}^v$ , međukristalno rastojanje,  $\Delta$ , i sastav međukristalne (amorfne) komponente Al-x at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih 1000 h

x	$d_{Al}$ (nm)	$d_{Mo}$ (nm)	$f_{ic}^v$	$\Delta$ (nm)	sastav međukristalne (amorfne) komponente
0	28*	—	—	—	Al
3	30	63	0,27	5,7	Al <sub>97</sub> Mo <sub>3</sub>
10	17	36	0,36	4,3	Al <sub>90</sub> Mo <sub>10</sub>
17	18	29	0,51	4,9	Al <sub>89</sub> Mo <sub>11</sub>
20	—	26	0,89	7,7	Al <sub>91</sub> Mo <sub>9</sub>
27	—	14	0,87	4,1	Al <sub>87</sub> Mo <sub>13</sub>
50	—	9	0,85	2,6	Al <sub>70</sub> Mo <sub>30</sub>
75	—	6	0,46	0,9	Mo
100	—	7	0,49	1,1	Mo

\*mleven 100 h

Promena zapreminskog udela međukristalne (amorfne) komponente sa vremenom mlevenja je praćena za Al-17 at.%Mo prahove (sl. 5.12). Sa povećanjem vremena mlevenja veličina kristalita opada, zbog toga broj granica zrna raste, pa raste i udeo međukristalne komponente. Međutim, smanjenje veličine zrna sa vremenom mlevenja nije jedini razlog povećanju međukristalnog zapreminskog udela. Kako Al-Mo sistem karakteriše negativna toplota mešanja (tab. 3.1), to se tokom mlevenja ne odigrava samo "prosto" smanjivanje kristalita pod dejstvom mehaničke energije već složena mehanohemijska reakcija. Medudejstvo atoma aluminijuma i molibdena takode igra važnu ulogu u obrazovanju međukristalne (amorfne) faze. Kao potvrda ovoj tezi može da posluži sledeće približna analiza. Ako važi zavisnost



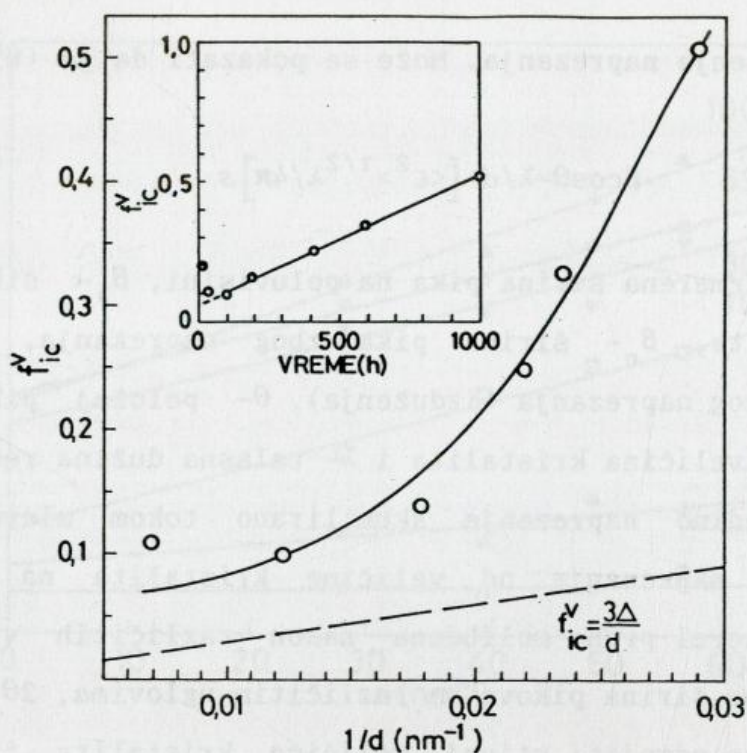


Slika 5.11. Zapreminski udeo medukristalne (amorfne) komponente,  $f_{ic}^v$ , u Al-x at.%Mo prahovima mehanohemijski tretiranim 1000 h.

medukristalnog zapreminskog udela od veličine kristalita (jed. 5.7), onda se ona može predstaviti isprekidanom pravom linijom za usvojenu medukristalnu debljinu  $\Delta=1$  nm (sl. 5.12). Odstupanje od pravolinijske zavisnosti dobijenih podataka je očigledno i to je izraženije sa smanjivanjem veličine čestica. Sa sl. 5.12, (umetnuta slika) se vidi da udeo medukristalne komponente prati linearnu zavisnost od vremena mlevenja. Ekstrapolacijom ove zavisnosti, za obrazovanje potpuno amornog praha ( $f_{ic}^v \approx 1$ ) potrebno je oko 2000 h mlevenja.

Promena sastava medukristalne komponente sa napredovanjem mehanohemijskog tretmana je takode praćena preko predloženog modela. Tako, posle 30 h, medukristalna komponenta se uglavnom sastoji od čistog aluminijuma. Posle 100 h, oko 4 at.%Mo se nalazi u medukristalnoj komponenti i sa produženjem mlevenja koncentracija molibdena raste.





Slika 5.12. Zapreminski udeo medukristalne (amorfne) komponente,  $f_{ic}^v$ , u zavisnosti od recipročne veličine kristalita,  $d$ , u Al-17 at.%Mo prahovima mehanohemijski tretiranim različito vreme mlevenja. Zavisnost medukristalne (amorfne) komponente,  $f_{ic}^v$ , od vremena mlevenja je takode prikazana. Isprekidana linija daje zavisnost  $f_{ic}^v = 3\Delta/d$  za usvojeno  $\Delta = 1$  nm.

### Naprezanje

Analizom parametara rešetke Al i Mo uočena je njihova promena sa vremenom mlevenja kao posledica unošenja ravnomernih makronaprezanja u prahovima (sl. 5.8). Pored ove vrste naprezanja, pod uticajem plastičnih deformacija tokom mlevenja, u materijal se unosi i tzv. neuniformno mikronaprezanje (izduženje) rešetke (Cullitty 1978). Prilikom određivanja veličine kristalita Šererovom formulom (jed. 5.1) iz širine pika na poluvisini, zanemaren je uticaj ove vrste naprezanja na širenje pikova. Naime, širenje pikova potiče od smanjenja veličine kristalita i



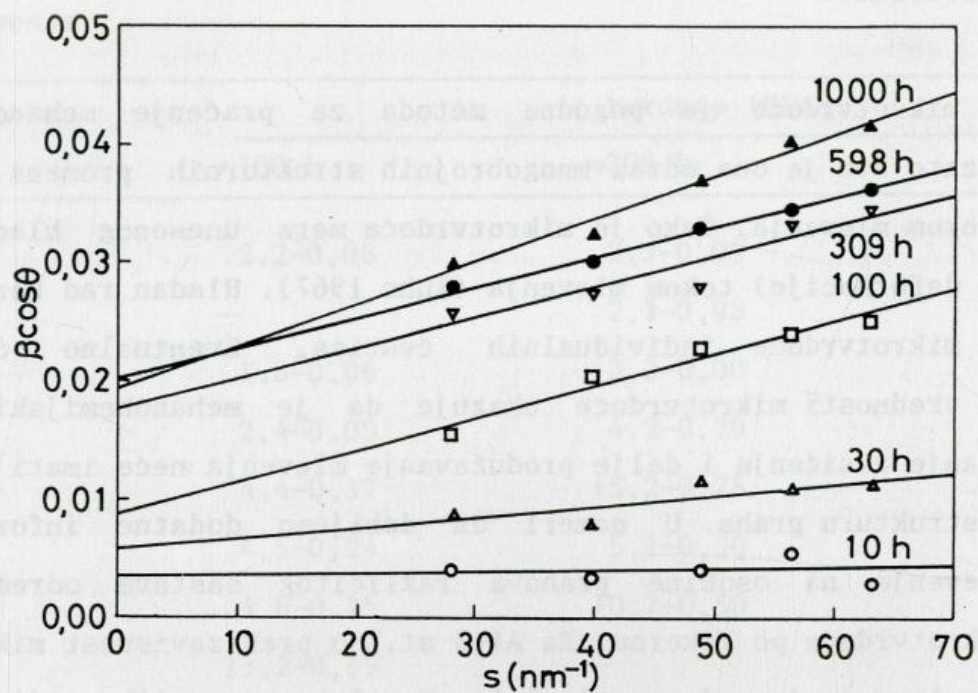
istovremenog unošenja naprezanja. Može se pokazati da je (Williamson 1953):

$$\beta \cos \theta = \lambda / d + \left[ \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \lambda / 4\pi \right] s \quad (5.8)$$

gde je  $\beta = \beta_k + \beta_n$ , izmerena širina pika na poluvisini,  $\beta_k$  - širina pika zbog veličine kristalita,  $\beta_n$  - širina pika zbog naprezanja,  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  - koren srednjeg kvadratnog naprezanja (izduženja),  $\theta$  - položaj pika,  $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , talasni broj,  $d$  - veličina kristalita i  $\lambda$  - talasna dužina rendgenskih zraka. U nameri da odredimo naprezanje akumulirano tokom mlevenja kao i da odvojimo uticaj naprezanja od veličine kristalita na širenje pika, analizirani su uzorci praha molibdena nakon različitih vremena mlevenja tako što je merena širina pikova na različitim uglovima,  $2\theta$ . Iz zavisnosti  $\beta \cos \theta$  od  $s$  može se odvojiti uticaj veličine kristalita i naprezanja na širenje pika; iz nagiba prave,  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \lambda / 4\pi$ , izračunava se naprezanje, a iz odsečka prave,  $\beta \cos \theta$ , veličina kristalita (tzv. Vilijamson-Holova metoda). Zavisnost  $\beta \cos \theta$  od  $s$  je data na sl. 5.13. Izračunate vrednosti  $d$  i  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  date su u tab. 5.3. Kao standard za instrumentalno širenje korišćen je molibden bez mehanohemijskog tretmana. Dobijena je praktično ista zavisnost veličine kristalita sa vremenom mlevenja kao i na sl. 5.6, s time što su apsolutne vrednosti nešto veće. Veličina kristalita nakon 1000 h mlevenja,  $d = 8$  nm, je neznatno veća od nekorigovane date u tab. 5.2. Zbog toga, možemo zaključiti da naprezanje ima malog uticaja na apsolutnu vrednost veličine kristalita, a da dominantan uticaj potiče od korišćenog standarda za instrumentalno širenje.

Sa povećanjem vremena mlevenja tj. unošenjem plastičnih deformacija, napon kristalne rešetke raste i dostiže maksimalnu vrednost oko 0,7% za prah mleven 1000 h. Dobijena vrednost je u opsegu napona za druge nanokristalne metale (videti poglavlje 2.3) i bliska je vrednosti napona kristalita Mo u Ni-Mo prahovima (poglavlje 3).





Slika 5.13. Vilijamson-Holova zavisnost za Mo prah mehanohemijski tretiran različito vreme.

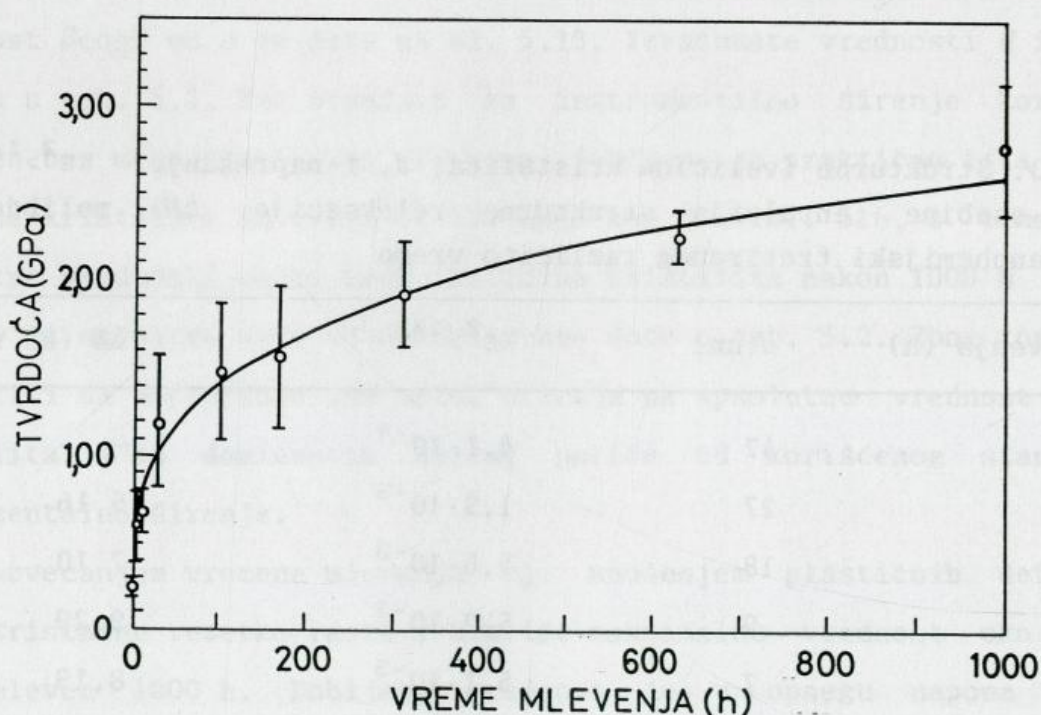
TABELA 5.3. Strukturne (veličina kristalita,  $d$ , i naprežanje,  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ ) i termijske osobine (entalpija strukturne relaksacije,  $\Delta H$ ) molibdenovog praha mehanohemijski tretiranog različito vreme

vreme mlevenja (h)	$d(\text{nm})$	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$
10	47	$4,1 \cdot 10^{-4}$	—
30	27	$1,9 \cdot 10^{-3}$	5,16
100	18	$5,6 \cdot 10^{-3}$	7,10
309	9	$5,2 \cdot 10^{-3}$	9,29
598	7	$5,1 \cdot 10^{-3}$	8,19
1000	8	$7,3 \cdot 10^{-3}$	8,45



### 5.1.3. Mikrotvrdoća

Merenje mikrotvrdoće je pogodna metoda za praćenje mehanohemijskog tretmana, zato što je ona odraz mnogobrojnih strukturnih promena koje se dešavaju tokom mlevenja. Tako je mikrotvrdoća mera unesenog hladnog rada (plastične deformacije) tokom mlevenja (Kuhn 1967). Hladan rad rezultira u povećanju mikrotvrdoće individualnih čestica. Eventualno dostizanje konstantne vrednosti mikrotvrdoće ukazuje da je mehanohemijski tretman došao u stanje zasićenja i dalje produžavanje mlevenja neće imati bitnijeg efekta na strukturu praha. U nameri da dobijemo dodatne informacije o uticaju mlevenja na osobine prahova različitog sastava određivana je njihova mikrotvrdoća po Vickersu. Za Al-3 at.%Mo prah zavisnost mikrotvrdoće od vremena mlevenja data je na sl. 5.14. Kao što se sa slike vidi, promena mikrotvrdoće je izražena u vremenu do oko 300 h. Tvrdoća čistog praha Al



Slika 5.14. Tvrdoća Al-3 at.%Mo prahova u zavisnosti od vremena mlevenja.



TABELA 5.4. Tvrdoća Al-x at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme mlevenja

x	tvrdoća (GPa)		
	≈100 h	≈300 h	≈1000 h
0	2,2 <sup>±</sup> 0,08	2,5 <sup>±</sup> 0,09	2,3 <sup>±</sup> 0,17*
3	—	2,3 <sup>±</sup> 0,08	3,2 <sup>±</sup> 0,13
10	1,8 <sup>±</sup> 0,06	3,2 <sup>±</sup> 0,00	5,1 <sup>±</sup> 0,38
17	2,4 <sup>±</sup> 0,09	4,2 <sup>±</sup> 0,20	5,4 <sup>±</sup> 0,27
20	4,4 <sup>±</sup> 0,37	15,2 <sup>±</sup> 0,78	10,7 <sup>±</sup> 0,56
27	4,5 <sup>±</sup> 0,24	5,1 <sup>±</sup> 0,30	15,7 <sup>±</sup> 0,00
50	4,6 <sup>±</sup> 0,25	10,7 <sup>±</sup> 0,50	—
75	13,2 <sup>±</sup> 0,59	—	—
100	—	10,8 <sup>±</sup> 0,43	13,3 <sup>±</sup> 0,72

\*mleven 632 h

pre mlevenja je oko 0,2 GPa, a praha mlevenog 1000 h je oko 2,8 GPa. Vrednosti tvrdoće prahova različitog sastava mehanohemijski tretiranih približno 100, 300 i 1000 h su date u tab. 5.4. Uopšteno, sa povećavanjem sadržaja molibdena raste i tvrdoća. Nažalost, veličina čestica nekih od prahova je bila suviše mala pa pouzdano merenje nije bilo moguće (otisak piramide utiskivača je bio van čestice). Stoga, pouzdana analiza promene strukture prahova na osnovu mikrotvrdoće nije moguća. Ipak, neobično velike vrednosti mikrotvrdoće (preko 15 GPa) za neke od uzoraka (Al-20 i 27 at.%Mo) mogle bi da budu u vezi sa velikim međukristalnim udelom u ovim prahovima (tab. 5.2).



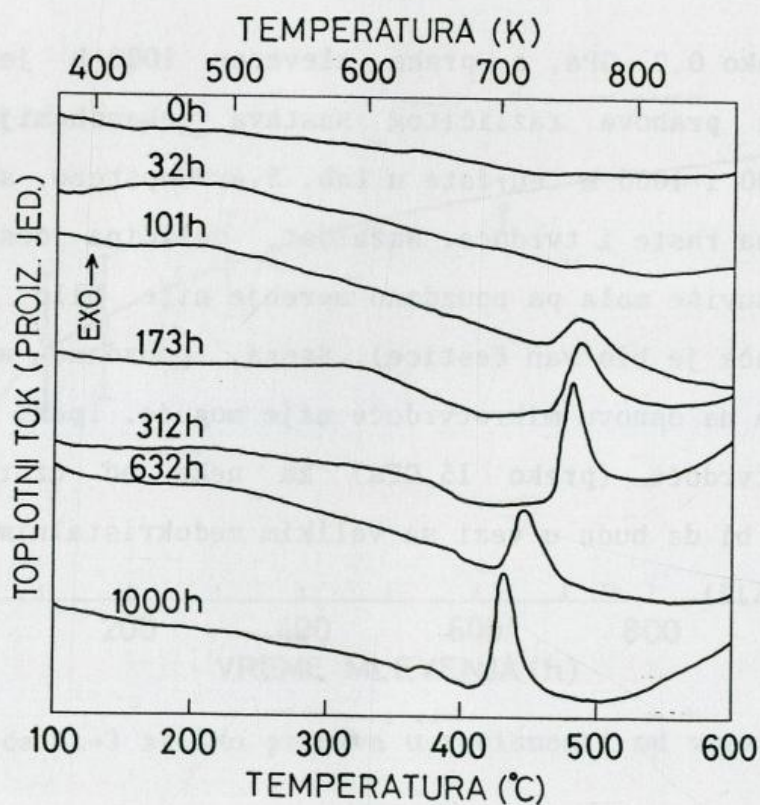
#### 5.1.4. Termijska analiza

Kao komplementarna metoda XRD analizi korišćena je termijska analiza (diferencijalna skanirajuća kalorimetrija i diferencijalna termijska analiza). Prahovi posle različitih vremena mlevenja su ispitivani pod neizotermkim i izotermkim uslovima zagrevanja.

##### *Neizotermsko zagrevanje*

##### Al-3 at.%Mo

DSC krive mehanohemijski tretiranih Al-3 at.%Mo prahova neizotermski zagrevanih od sobne temperature do 873 K su prikazane na sl. 5.15. Nisu uočeni toplotni efekti za uzorke mlevene do 32 h. Za uzorak mleven 101 h, pojavljuje se egzotermni pik i sa povećanjem vremena mlevenja njegov položaj se pomera ka nižim temperaturama. Povećanje vremena mlevenja od 100



Slika 5.15. DSC krive Al-3 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme mlevenja (kontinualno zagrevanje brzinom  $20 \text{ K min}^{-1}$ ).



do 1000 h dovodi do smanjenja temperature pika za oko 50 K (brzina zagrevanja  $20 \text{ K min}^{-1}$ ). Ispitivanjem uzoraka posle ovakvog termijskog tretmana XRD analizom utvrđeno je prisustvo faze  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ , pored faza Al i Mo. Tako se može zaključiti da egzotermni pik odgovara reakciji obrazovanja ovog intermetalnog jedinjenja. Zagrevanjem uzoraka različitim brzinama određena je prividna energija aktivacije reakcije obrazovanja  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  u mehanički legiranim prahovima, Kisindžer-Bozvelovom metodom pomeranja pika (Kissinger 1957, Boswell 1980):

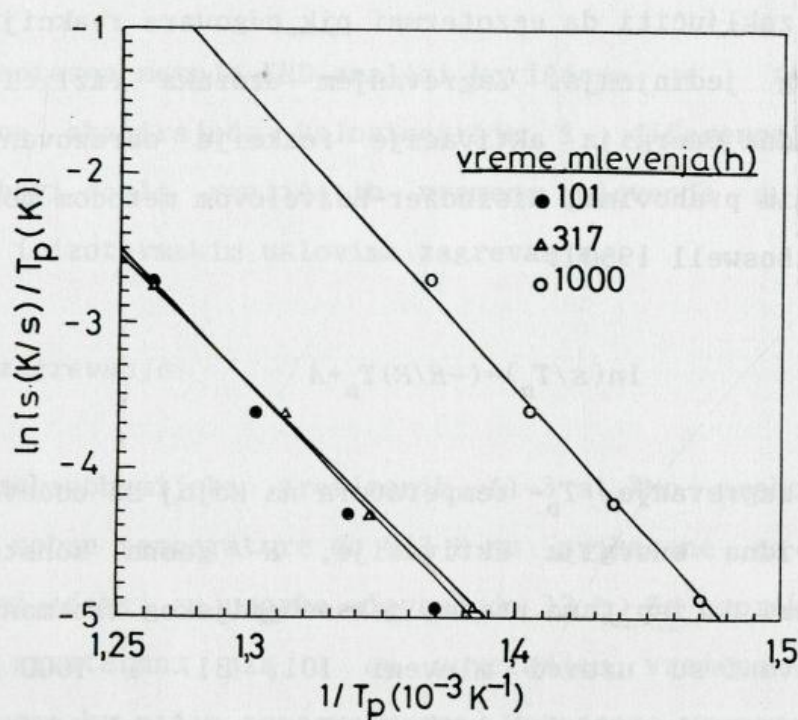
$$\ln(s/T_p) = (-E/R)T_p + A \quad (5.9)$$

gde je  $s$ - brzina zagrevanja,  $T_p$ - temperatura na kojoj se uočava egzotermni efekat,  $E$ - prividna energija aktivacije,  $R$ - gasna konstanta, i  $A$ - konstanta. U nameri da ispitamo uticaj mehanochemijskog tretmana na energiju aktivacije, zagrevani su uzorci mleveni 101, 317 i 1000 h. Zavisnost  $\ln(s/T_p)$  od  $1/T_p$  je prikazana na sl. 5.16. Za vremena mlevenja 101, 317 i 1000 h vrednost prividne energije aktivacije su:  $176 \pm 1$ ;  $158 \pm 1$  i  $168 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $1,82 \pm 0,01$ ;  $1,64 \pm 0,01$  i  $1,74 \pm 0,02 \text{ eV}$ ). Dobijene vrednosti su relativno bliske ukazujući da vreme mlevenja nema bitnijeg uticaja na energiju aktivacije obrazovanja  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ .

#### Al-10 at.%Mo

Neizotermske DSC krive mehanochemijski tretiranih Al-10 at.%Mo prahova za različita vremena su prikazane na sl. 5.17. Za uzorak mleven 25 h, može se uočiti slabo izraženi egzotermni pik na oko 808 K ukazujući da su aluminijum i molibden već u bliskom kontaktu da mogu reagovati. Reakcija se najverovatnije dešava na međupovršinama Al/Mo obrazovanim uzastopnim slepljivanjem i lomljenjem čestica. Za uzorak mleven 100 h, egzotermni toplotni efekat je izraženiji i pojavljuje se na nižoj temperaturi (750 K). Sa povećanjem vremena mlevenja, pik postaje oštiji i pomera se ka nižim temperaturama (uzorci 187; 305 i 598 h). Na višim temperaturama mogu se

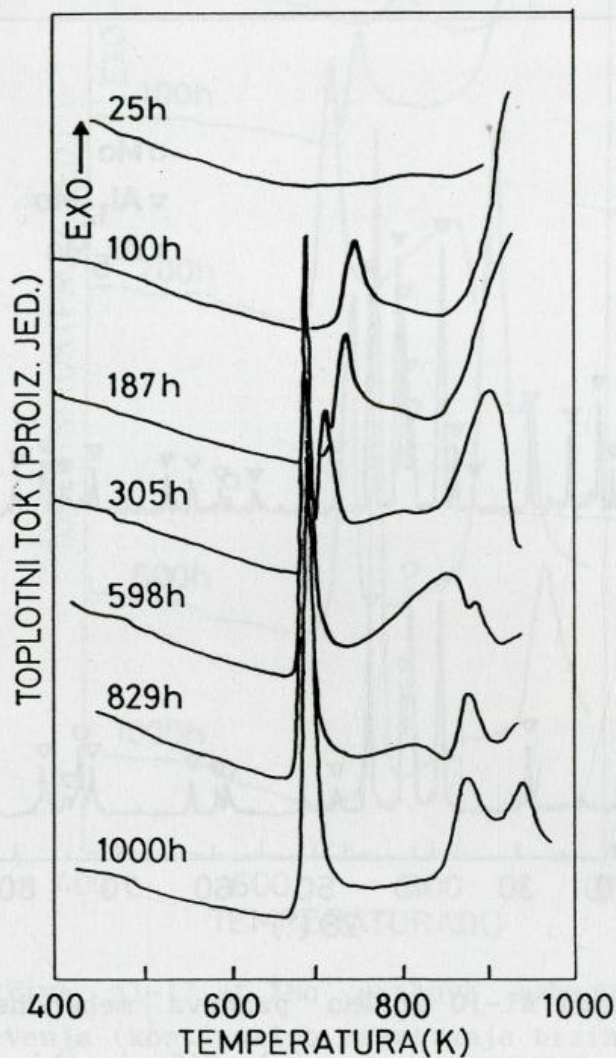




Slika 5.16. Zavisnost  $\ln(s/T_p)$  od  $1/T_p$  za Al-3 at.%Mo prahove mehanohemijski tretirane 101, 317 i 1000 h.

uočiti drugi egzotermni toplotni efekti. Nakon 598 h mlevenja, položaj prvog pika se bitno ne menja. XRD analiza svih uzoraka nakon zagrevanja do temperatura nešto iznad temperature prvog pika i ohlađenih do sobne temperature je utvrdila prisustvo  $Al_{12}Mo$  faze kao i neproreagovanog molibdena. Prividna energija aktivacije za obrazovanje jedinjenja  $Al_{12}Mo$  je određena iz jed. 5.9, za uzorke mlevene 100 i 305 h. Dobijene vrednosti 160 i 164  $kJ mol^{-1}$  (1,7 i 1,7 eV) su međusobno bliske i skoro istovetne kao kod Al-3 at.%Mo prahova. Tako, izgleda da prividna energija aktivacije obrazovanja intermetalnog jedinjenja  $Al_{12}Mo$  ne zavisi, pored vremena mlevenja, ni od sastava praha. Nakon zagrevanja do viših temperatura (970 K) pojavljuje se  $Al_5Mo$  faza pored  $Al_{12}Mo$  faze. Linije Mo su takode prisutne na rendgenogramima ukazujući da reakcija nije potpuna. Rendgenogrami uzoraka mlevenih 1000 h i zagrevanih do 748 i 970 K su prikazani na sl. 5.18.



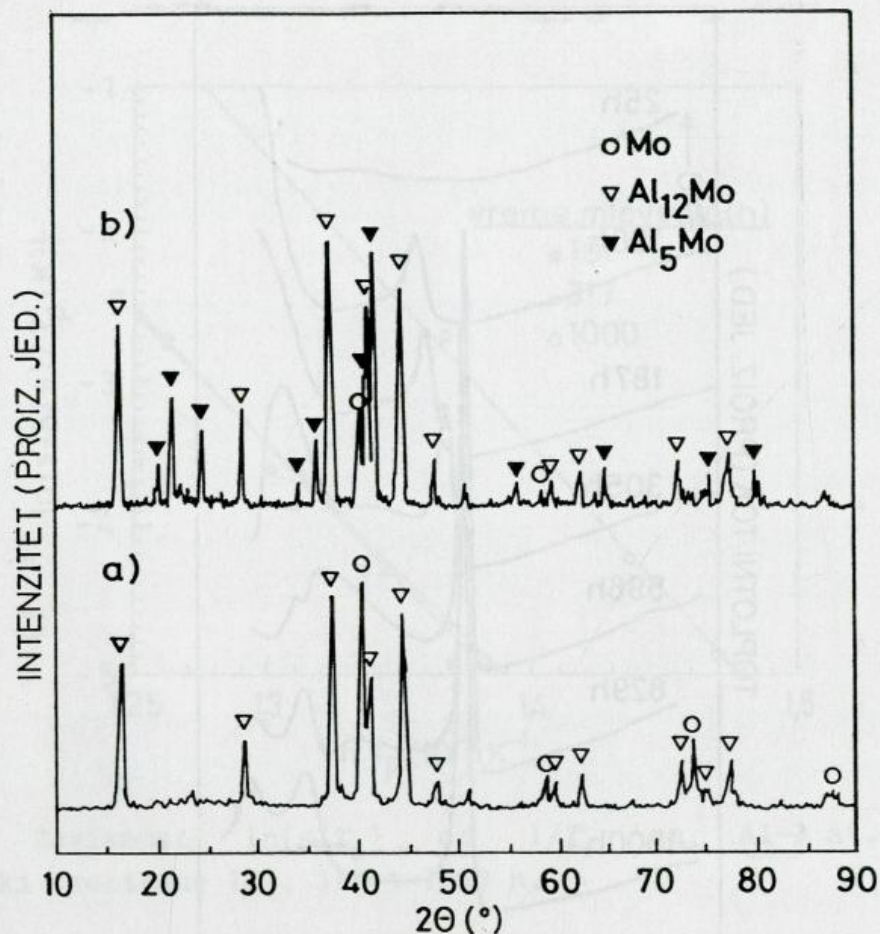


Slika 5.17. DSC krive Al-10 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme mlevenja (kontinualno zagrevanje brzinom  $20 \text{ K min}^{-1}$ ).

#### Al-17 at.%Mo

Neizotermske krive mehanohemijski tretiranih Al-17 at.%Mo prahova za različita vremena mlevenja su date na sl. 5.19. Za vremena mlevenja do 200 h, toplotno ponašanje je slično Al-3 i 10 at.%Mo prahovima. Ipak, reakcija koja odgovara prvom egzotermnom toplotnom efektu se odigrava na znatno nižim temperaturama dajući veće promene entalpije. Tako, nakon 100 h mlevenja za Al-3; 10 i 17 at.%Mo prahove, položaj pika je na 760; 750

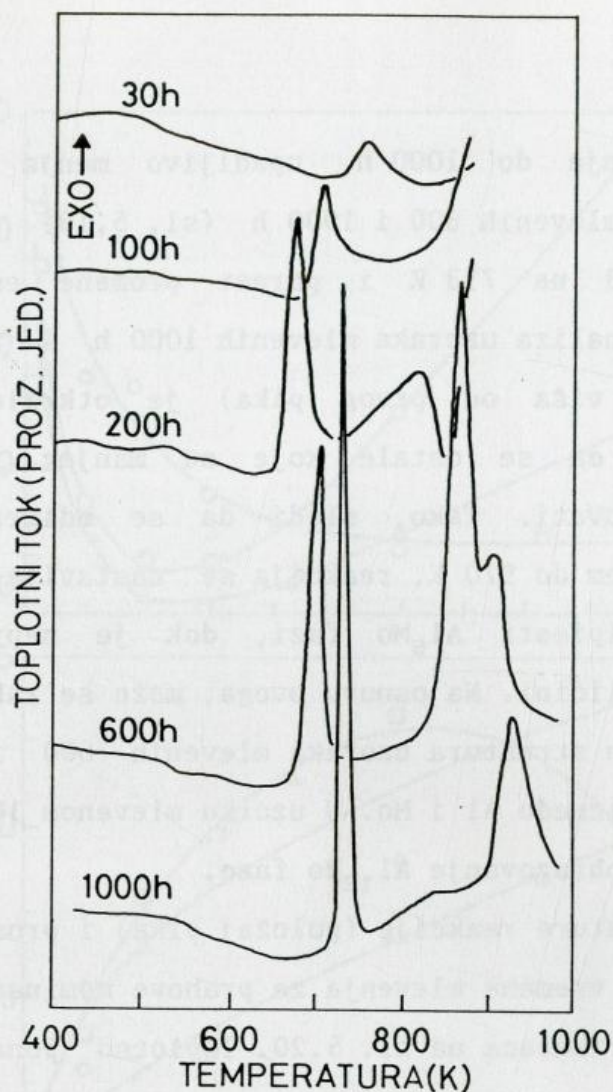




Slika 5.18. Rendgenogrami Al-10 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih 1000 h i kontinualno zagrevanih do (a) 748 i (b) 970 K sa brzinom  $20 \text{ K min}^{-1}$ .

i 700 K dok su izračunate promene entalpije 93; 280 i  $530 \text{ J mol}^{-1}$ . Očigledno, povećan sadržaj molibdena ima važan uticaj na uočene promene tokom mehanohemijskog tretmana. XRD analiza Al-17 at.%Mo uzoraka mlevenih 30; 100 i 200 h i zagrevanih do temperatura neznatno viših od prvog pika je detektovala Al<sub>12</sub>Mo fazu kao proizvod reakcije između Al i Mo. Za razliku od prahova sa manjim sadržajem molibdena, sa povećanjem vremena mlevenja (vreme mlevenja duže od 200 h) položaj prvog pika se pomera ka višim temperaturama. Na višim temperaturama pojavljuju se drugi, takode





Slika 5.19. DSC krive Al-17 at.%Mo prahova mehanochemijski tretiranih različito vreme mlevenja (kontinualno zagrevanje brzinom  $20 \text{ K min}^{-1}$ ).

egzotermni toplotni efekti. XRD analiza uzorka mlevenog 600 h i zagrevanog do 720 K je utvrdila da se prvi DSC pik odnosi na formiranje  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  i  $\text{Al}_5\text{Mo}$  faza. Međutim, kada se uzorak zagreva do viših temperatura (860 K), intenzitet  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  linija opada i za uzorak zagrevan do 970 K,  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  linije potpuno nestaju. Dominantna faza je  $\text{Al}_5\text{Mo}$ . Nešto nepromenovanog molibdena je takode prisutno, dok se nekoliko linija eventualno može pripisati  $\text{Al}_4\text{Mo}$  fazi. Ovakvi rezultati sugerišu da je dominantna reakcija koja dovodi do formiranja  $\text{Al}_5\text{Mo}$ , reakcija između Mo i  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ .



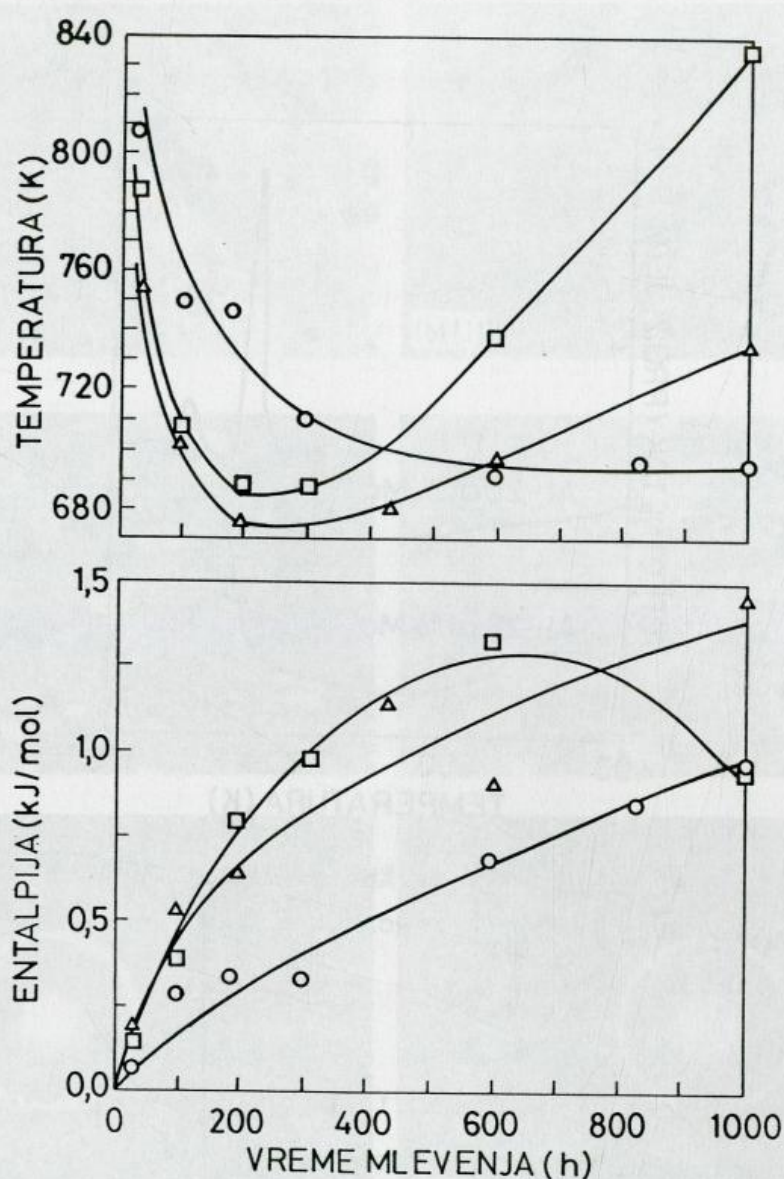
Produženo mlevenje do 1000 h, upadljivo menja toplotno ponašanje. Poređenjem uzoraka mlevenih 600 i 1000 h (sl. 5.19) uočava se pomeranje prvog pika sa 693 na 713 K i porast promene entalpije od 888 do 1432 J mol<sup>-1</sup>. XRD analiza uzoraka mlevenih 1000 h i zagrevanih do 770 K (temperatura nešto viša od prvog pika) je otkrila da su linije Mo najintenzivnije, a da se ostale koje su manjeg intenziteta ne mogu pouzdano identifikovati. Tako, sledi da se odigrava samo delimična reakcija. Zagrevanjem do 970 K, reakcija se nastavlja. Najveći broj XRD linija se može pripisati Al<sub>5</sub>Mo fazi, dok je neproreagovani molibden prisutan u maloj količini. Na osnovu ovoga, može se zaključiti da su kao posledica različitih struktura uzoraka mlevenih 600 i 1000 h, različiti mehanizmi reakcija između Al i Mo. U uzorku mlevenom 1000 h izgleda da se ne dešava znatnije obrazovanje Al<sub>12</sub>Mo faze.

Zavisnost temperature reakcije (položaj pika) i promene entalpije prvog toplotnog efekta od vremena mlevenja za prahove nominalnog sastava Al-10, 17 i 20 at.%Mo je prikazana na sl. 5.20. Toplotno ponašanje je u bitnoj vezi sa strukturnim promenama koje se dešavaju tokom mehanohemijskog tretmana. Za Al-10 at.%Mo prahove, mada temperatura na kojoj se opaža reakcija nakon 600 h ostaje skoro konstantna, promena entalpija nastavlja da se uvećava ukazujući da se ukupna količina proizvoda reakcije, tj. Al<sub>12</sub>Mo povećava. Za Al-17 i 20 at.%Mo prahove, temperatura dostiže minimalnu vrednost nakon 200 h i posle toga raste ukazujući na promene sastava proizvoda reakcije. Nadalje, promena entalpije se povećava sa vremenom mlevenja, izuzev za Al-20 at.%Mo uzorak mleven 1000 h. U poređenju sa uzorkom 600 h, promena entalpije se znatno smanjuje dok je reakciona temperatura upadljivo viša.

#### Al-20 i 27 at.%Mo

Prahovi nominalnog sastava Al-20 i 27 at.%Mo pokazuju međusobno upadljivo različito toplotno ponašanje nakon mehanohemijskog tretmana od 1000 h, što se može videti na sl. 5.21. Za Al-20 at.%Mo uzorak zagrevan do 970 K, egzotermni toplotni efekti se mogu pripisati formiranju Al<sub>5</sub>Mo faze.

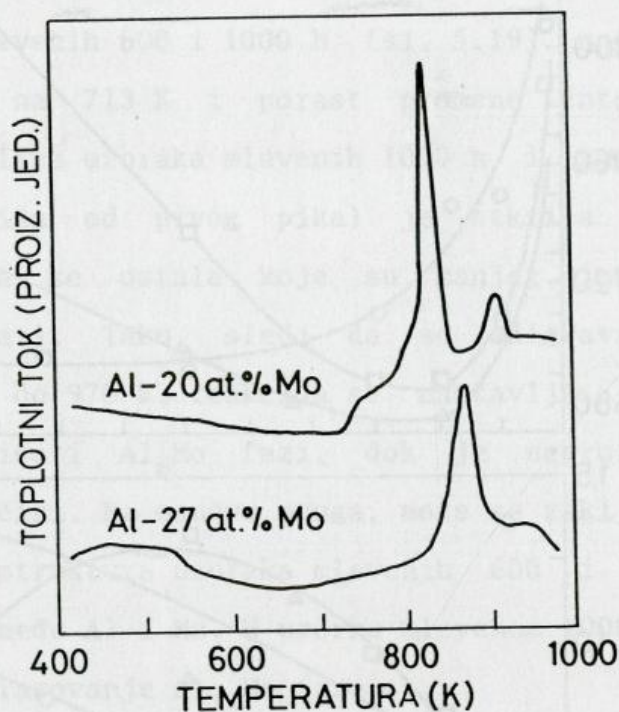




Slika 5.20. Temperatura i entalpija prvog DSC pika za Al-10 (o), 17 ( $\Delta$ ) i 20 ( $\square$ ) at.%Mo prahove u zavisnosti od vremena mlevenja.

Kada se prah zagreva do viših temperatura, reakcije u čvrstom stanju se nastavljaju. XRD analiza uzorka zagrevanog do 1270 K u DTA ćeliji je pokazala da se većina difrakcionih linija može pripisati  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  fazi, a nekoliko  $\text{Al}_4\text{Mo}$  fazi. Moguće je i prisustvo Mo u tragovima. Nasuprot tome, za Al-27 at.%Mo uzorak, relativno širok egzotermni pik na 867 K, sa promenom entalpije od  $760 \text{ J mol}^{-1}$  ( $16,66 \text{ J g}^{-1}$ ) može se pripisati reakciji

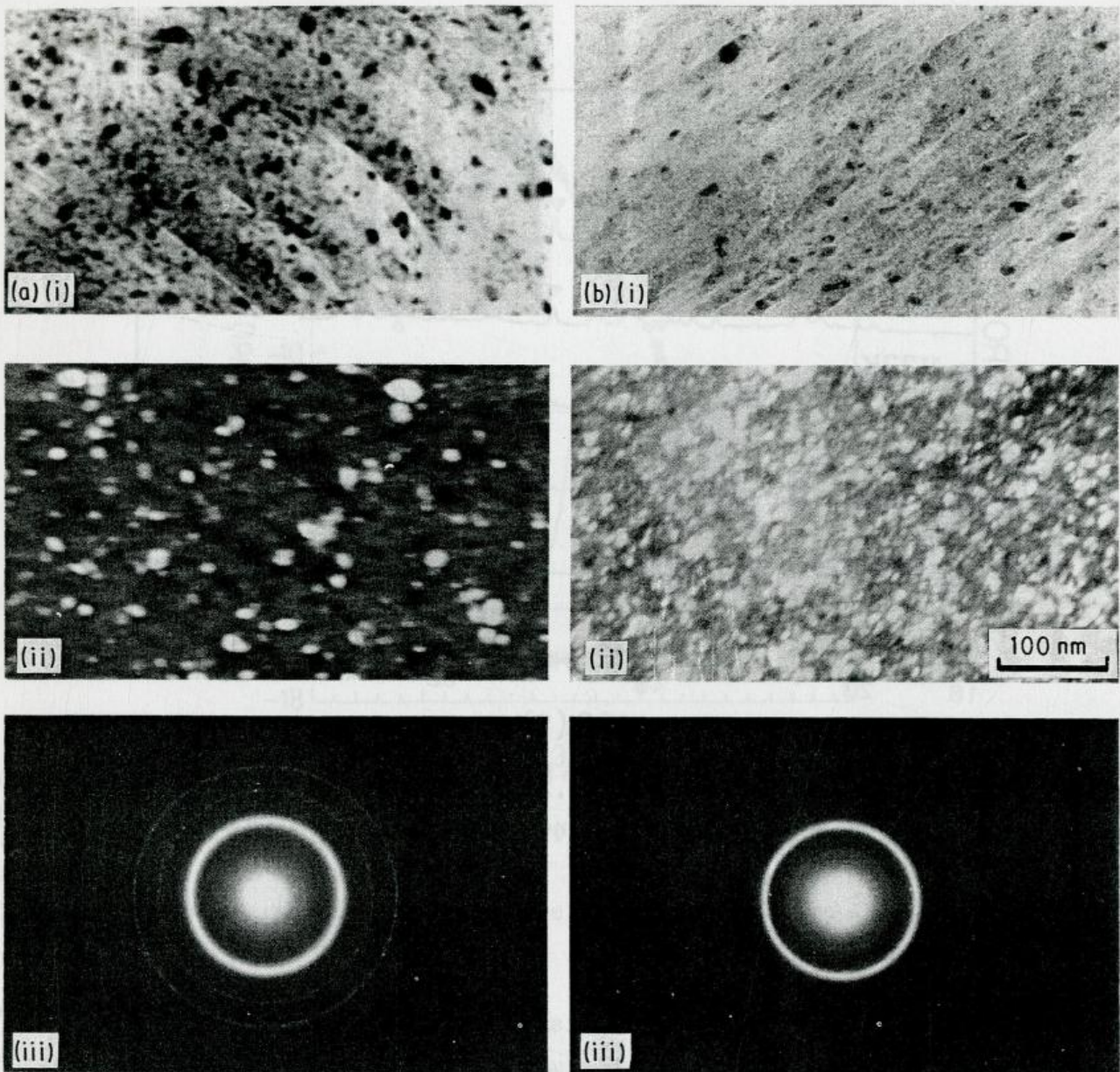




Slika 5.21. DSC krive Al-20 i 27 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih 1000 h (kontinualno zagrevanje brzinom  $20 \text{ K min}^{-1}$ ).

"povećanja neuređenosti" ili amorfizacije. Na sl. 5.22, dati su TEM mikrografi i pridružene figure elektronske difrakcije praha mlevenog 1000 h i nakon toga neizotrmski tretiranog do 973 K. Uočljivo je dalje povećanje neuređenosti materijala pruzrokovano termijskim tretmanom. Izgleda da je materijal mešavina amorfne i kristalne faze. Figure elektronske difrakcije termički tretiranog uzorka pokazuju jedan difuzan prsten dok se oštri prstenovi prisutni kod samlevenog uzorka gube (sl. 5.22). Takode je detektovano nekoliko tačaka od kristalnog molibdena. Ovaj fenomen povećanja neuređenosti je takode potvrđen i XRD analizom. Na sl. 5.23, dati su rendenogrami prahova zagrevanih do različitih krajnjih temperatura. Poređenjem samlevenog i termički tretiranog uzorka do 973 K primećuje se da je osnovna difrakciona linija (110) na  $2\theta=40,54^\circ$  pomerena ka manjim uglovima, a da se ostale linije Mo gube. Pored toga pojavljuju se novi

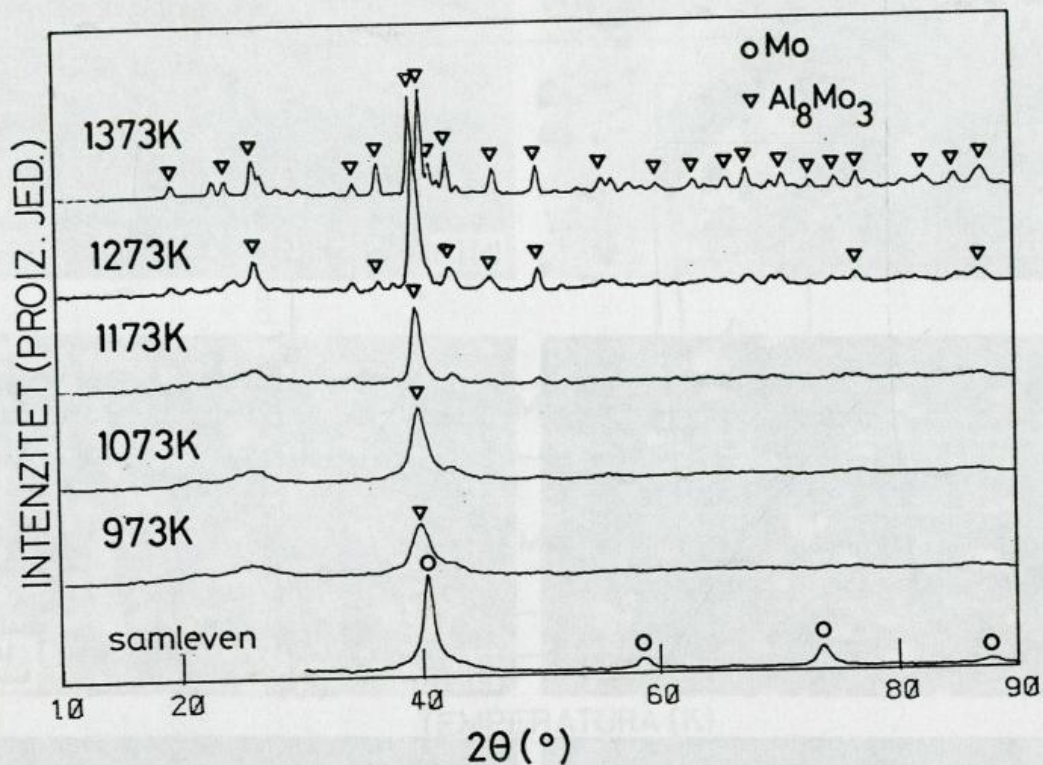




Slika 5.22. TEM mikrografi (i) svetlo polje i (ii) tamno polje i (iii) odgovarajuće figure elektronske difrakcije (a) Al-27 at.%Mo praha mehanohemijski tretiranog 1000 h i (b) kontinualno zagrevanog do 973 K.

veoma slabo izraženi pikovi. Tokom zagrevanja u DTA ćeliji, osim egzotermnog efekta na oko 870 K, drugi toplotni efekti nisu uočeni, pa se može zaključiti da je intermetalno jedinjenje formirano na toj temperaturi a da više temperature dovode do njegovog strukturnog uređivanja i rasta zrna.



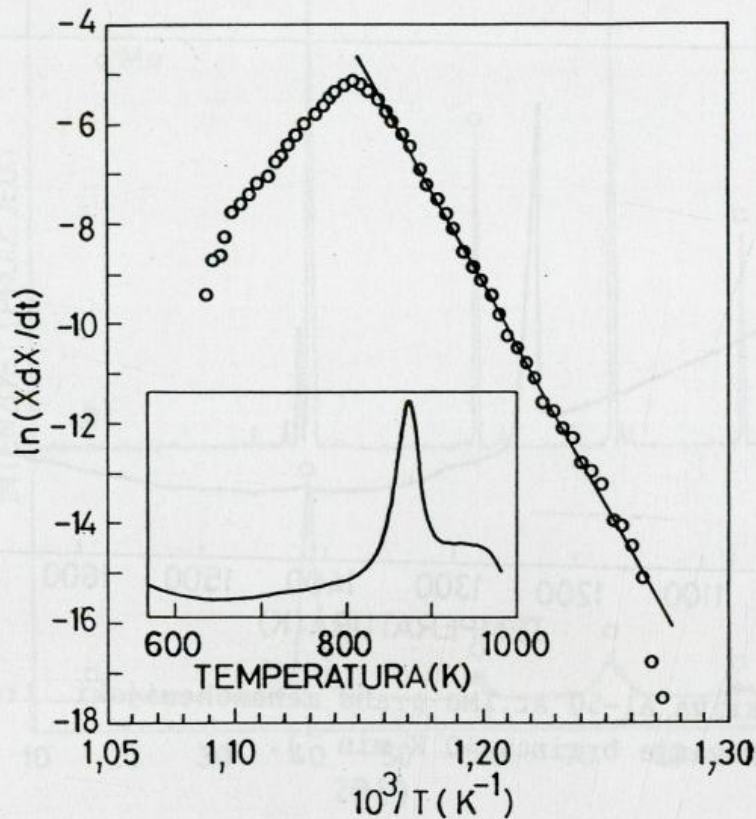


Slika 5.23. Rendgenogrami Al-27 at.%Mo praha mehanohemijski tretiranog 1000 h i kontinualno zagrevanog brzinom  $20 \text{ K min}^{-1}$  do različitih krajnjih temperatura.

Ovo opažanje sugerije da je intermetalno jedinjenje obrazovano na relativno niskim temperaturama. Ipak, njegova struktura je veoma neuređena. Kada se prah zagreva u DTA ćeliji do viših temperatura, XRD analiza je pokazala obrazovanje skoro jednofaznog materijala, tj.  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  faze (sl. 5.23).

Pojava amorfizacije tokom termijskog tretmana mehanički legiranih prahova je uočena kod sistema Ni-Ti (Schwarz 1988, Battezzati 1988) i Al-Cr (Kobayashi 1990). Oblik DSC pika Al-27 at.%Mo praha (sl. 5.21) sličan je onima koji odgovaraju reakcijama amorfizacije tokom termijskog tretmana Ni-Zr difuzionih parova (Cotts 1986, Highmure 1987), kao i kod mehanohemijski tretiranih Ni-Ti prahova (Battezzati 1988). Ovo opažanje sugerije da se kinetika u našem slučaju može takođe analizirati na sličan način, usvajajući da se reakcija odvija jednodimenzionim rastom:



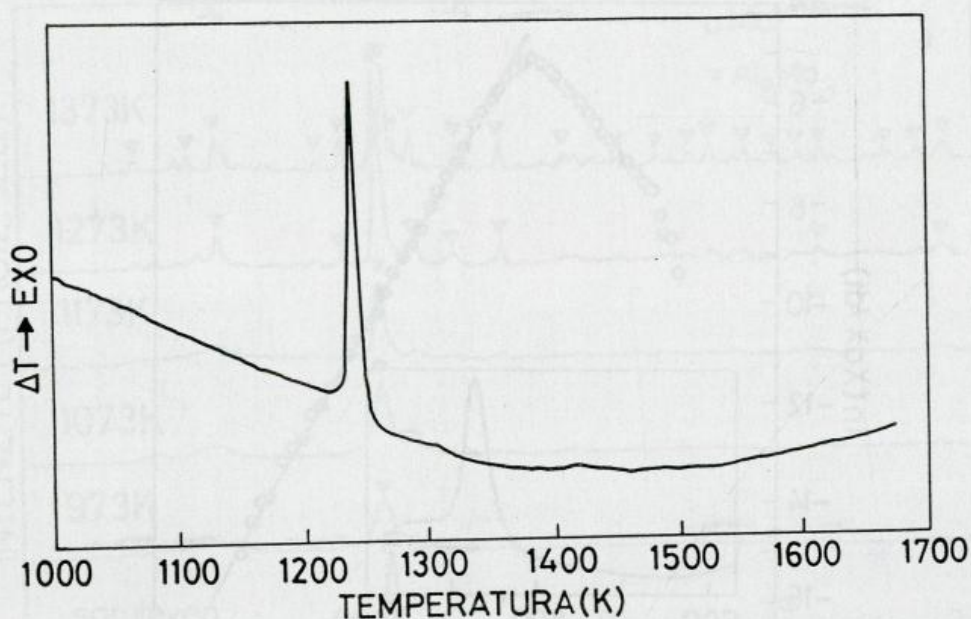


Slika 5.24. Zavisnost  $\ln(XdX/dt)$  od  $1/T$  za DSC pik Al-27 at.%Mo praha mehanohemijski tretiranog 1000 h (kontinualno zagrevanje brzinom  $20 \text{ K min}^{-1}$ ). Odgovarajuća DSC kriva je takođe prikazana.

$$\ln(XdX/dt) = \ln A - E/kT \quad (5.10)$$

gde je  $X$ - transformisana frakcija za vreme  $t$ ,  $A$ - predeksponencijalni faktor,  $E$ - energija aktivacije,  $k$ - Boltzmanova konstanta i  $T$ - temperatura. Kao što se vidi sa sl. 5.24, zavisnost  $\ln(XdX/dt)$  od  $1/T$  daje pravu liniju u velikom delu temperaturnog intervala ukazujući da je reakcija kontrolisana difuzijom. Iz nagiba prave određena je energija aktivacije  $E=7,81 \text{ eV}$  ( $E=754 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Dobijena vrednost se znatno razlikuje od  $1,2 \text{ eV}$  za reakciju amorfizacije kod mehanohemijski tretiranih prahova (Battezzati





Slika 5.25. DTA kriva Al-50 at.%Mo praha mehanohemijski tretiranog 1000 h (kontinualno zagrevanje brzinom  $40 \text{ K min}^{-1}$ ).

1988) kao i od 1,05-1,11 eV kod Ni-Zr višeslojnih difuzionih parova (Cotts 1986, Highmure 1987).

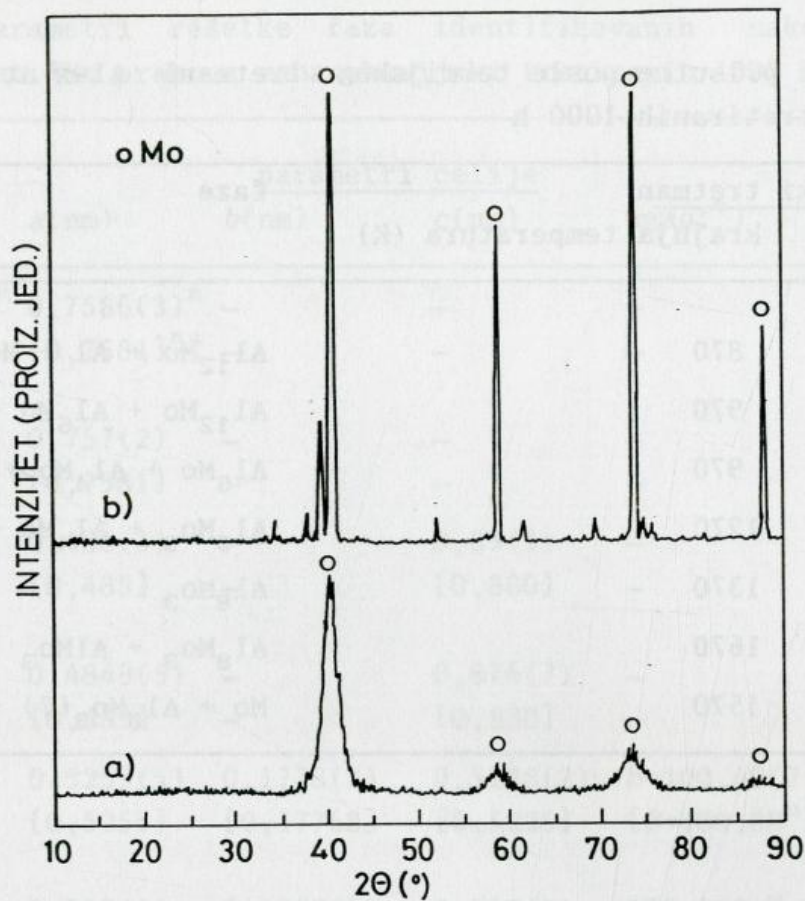
#### Al-50 at.%Mo

U slučaju prahova nominalnog sastava Al-50 at.%Mo, nisu uočene reakcije u čvrstom stanju između Al i Mo pri zagrevanju do 970 K. Zbog toga je za ostvarivanje viših temperatura primenjen DTA. Prahovi su zagrevani različitim brzinama zagrevanja. U svim slučajevima DTA krive pokazuju samo jedan egzotermni efekat kao na sl. 5.25. Za brzinu zagrevanja  $40 \text{ K min}^{-1}$  položaj pika je na oko 1240 K. Energija aktivacije  $260 \pm 17 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $2,69 \pm 0,18 \text{ eV}$ ) je određena iz jed. 5.9, sa brzinama zagrevanja 5; 10; 20; 40 i  $80 \text{ K min}^{-1}$ . XRD analizom termički tretiranih uzoraka identifikovane su faze  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  i  $\text{AlMo}_3$ .

#### Al-75 at.%Mo

Termijskim tretmanom prahova nominalnog sastava Al-75 at.%Mo dobijeni su neočekivani rezultati. Treba podsetiti da je samo kod ovog sastava utvrđeno





Slika 5.26. Rendgenogrami Al-75 at.%Mo praha (a) mehanohemijski tretiranog 1000 h i (b) naknadno kontinualno zagrevanog do 1570 K.

obrazovanje čvrstog rastvora Mo u Al (sl. 5.9) i da za ovaj sastav, Al-Mo fazni dijagram predviđa  $\text{AlMo}_3$  fazu (sl. 3.1.a). Mada se na DTA krivima nisu mogli uočiti egzotermni efekti tokom neizoternskog tretmana uzorka do 1570 K, XRD analiza je utvrdila pojavu dobro iskristalisane faze Mo kao i jedne ili više novih faza, kao posledica termijskog tretmana (sl. 5.26). Pik na  $2\theta=39,42^\circ$  se eventualno može pripisati  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  fazi ali ostali pikovi ne odgovaraju ni jednoj od poznatih Al-Mo faza. Akumulacija nečistoća (videti hemijsku analizu, tab. 4.1) može eventualno da ima izvesnog uticaja na reakcije u čvrstom stanju.



TABELA 5.5. Faze prisutne posle termijskog tretmana Al-x at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih 1000 h

x	neizotermijski tretman		faze
	uređaj	krajnja temperatura (K)	
3	DSC	870	$\text{Al}_{12}\text{Mo} + \text{Al} + \text{Mo}$
10	DSC	970	$\text{Al}_{12}\text{Mo} + \text{Al}_5\text{Mo} + \text{Mo}$
17	DSC	970	$\text{Al}_5\text{Mo} + \text{Al}_4\text{Mo} + \text{Mo}$
20	DTA	1270	$\text{Al}_8\text{Mo}_3 + \text{Al}_4\text{Mo} + \text{Mo}$ u trag.
27	DTA	1370	$\text{Al}_8\text{Mo}_3$
50	DTA	1670	$\text{Al}_8\text{Mo}_3 + \text{AlMo}_3$
75	DTA	1570	$\text{Mo} + \text{Al}_8\text{Mo}_3(?) + \text{nepoz. faz.}$

Odredene faze nakon termijskog tretmana svih ispitivanih prahova različitih nominalnih sastava date su u tab. 5.5. Parametri ćelije identifikovanih faza, određeni na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka XRD analize, dati su u tab. 5.6. U tabeli su takode date i literaturne vrednosti. Poređenjem se vidi da su dobijena dobra slaganja. Najveća razlika je kod faze  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  u prahu Al-20 at.%Mo, što je najverovatnije posledica da je faza slabo iskristala tokom tretmana do temperature 1270 K. Kod faze  $\text{Al}_5\text{Mo}$  u prahu Al-10 at.%Mo, dobijena su dosta velike greške (za dužinu c, standardna greška je 3 na drugoj decimali), što je možda posledica neuređene strukture.

#### Izotermisko zagrevanje

U nameri da se dobiju dodatne informacije o reakcijama u čvrstom stanju koje dovode do obrazovanja intermetalnih jedinjenja, na Al-3 i 10 at.%Mo prahove mehanohemijski tretirane 1000 h primenjen je izotermijski DSC tretman. Za prahove Al-3 at.%Mo, transformisana frakcija, X, intermetalnog



TABELA 5.6. Parametri rešetke faza identifikovanih nakon termijskog tretmana Al-x at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih 1000 h

x	faza		parametri ćelije				literatura
			a(nm)	b(nm)	c(nm)	ugao(°)	
3	Al <sub>12</sub> Mo	Im3 <sup>†</sup>	0,7566(3) <sup>*</sup> [0,7581] <sup>**</sup>	—	—	—	29-52 <sup>***</sup>
10	Al <sub>12</sub> Mo	Im3	0,757(2) [0,7581]	—	—	—	29-52
	Al <sub>5</sub> Mo	P6 <sub>3</sub>	0,488(3) [0,489]	—	0,89(3) [0,880]	—	25-1132
17	Al <sub>5</sub> Mo	P6 <sub>3</sub>	0,4849(9) [0,489]	—	0,876(7) [0,880]	—	25-1132
	Al <sub>4</sub> Mo	Cm	0,5259(5) [0,5255]	0,1778(7) [0,17768]	0,5238(2) [0,5225]	β=100,40(7) <sup>°</sup> [β=100,88 <sup>°</sup> ]	Brewer 1980
20	Al <sub>4</sub> Mo	Cm	0,537(1) [0,5255]	0,1788(2) [0,17768]	0,517(1) [0,5225]	100,1(2) <sup>°</sup> [β=100,88 <sup>°</sup> ]	Brewer 1980
	Al <sub>8</sub> Mo <sub>3</sub>	C2/m	0,935(2) [0,9208]	0,3611(9) [0,3638]	1,006(3) [1,0065]	β=100,2(2) <sup>°</sup> [β=100,8 <sup>°</sup> ]	29-50
27	Al <sub>8</sub> Mo <sub>3</sub>	C2/m	0,9247(9) [0,9208]	0,36443(6) [0,3638]	1,011(1) [1,0065]	β=100,86(4) <sup>°</sup> [β=100,8 <sup>°</sup> ]	29-50
50	Al <sub>8</sub> Mo <sub>3</sub>	C2/m	0,924(3) [0,9208]	0,3648(8) [0,3638]	1,008(1) [1,0065]	β=100,7(2) <sup>°</sup> [β=100,8 <sup>°</sup> ]	29-50
	AlMo <sub>3</sub>	Pm3n	0,49549(7) [0,4950]	—	—	—	11-18
75	Mo	Im3m	0,31457(5) [0,31472]	—	—	—	4-0809

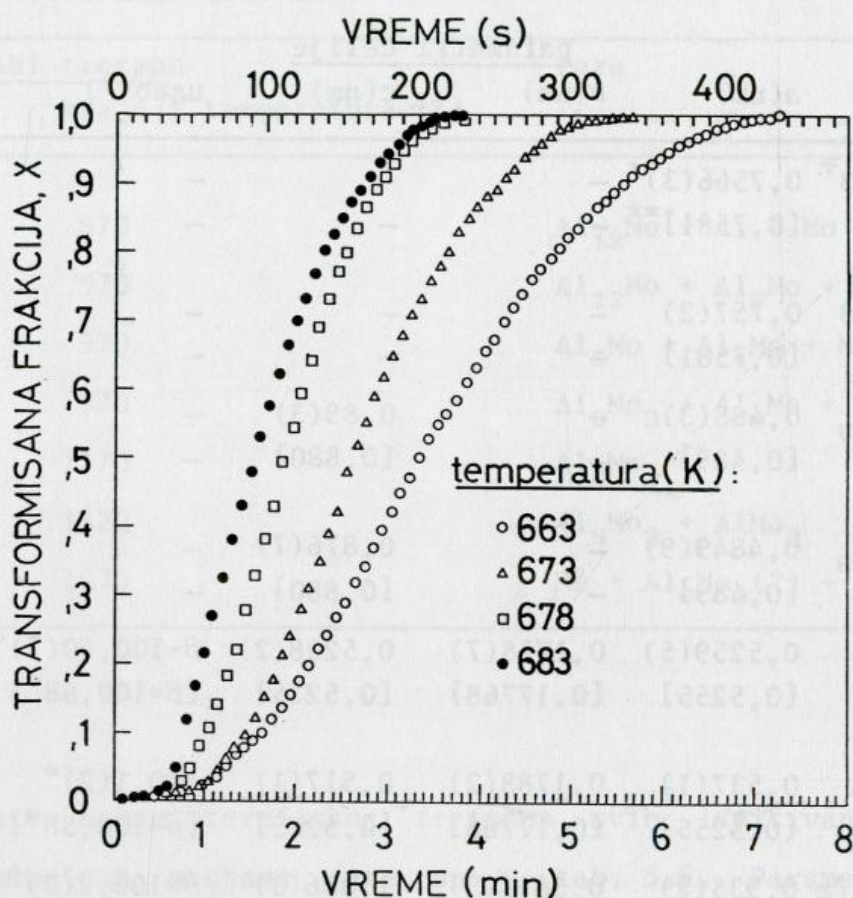
<sup>†</sup>prostorna grupa

<sup>\*</sup>vrednost u zagradi je standardna greška određivanja

<sup>\*\*</sup>vrednost u zagradi je literaturna

<sup>\*\*\*</sup>broj JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartice





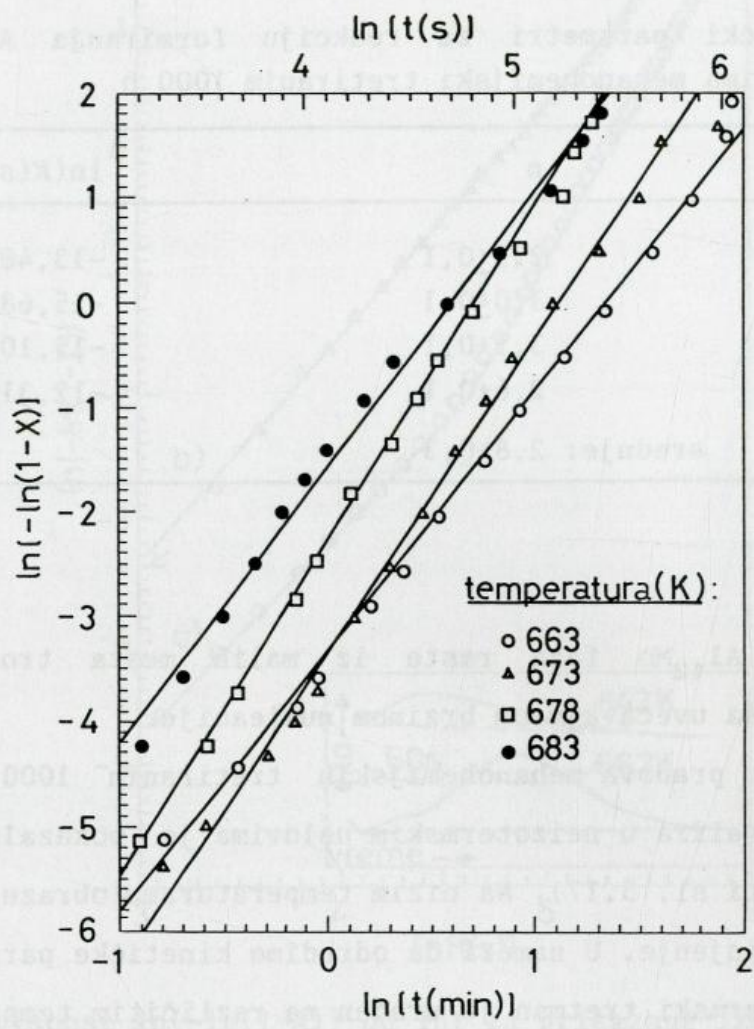
Slika 5.27. Transformisana frakcija za različite temperature izoternskog DSC zagrevanja pri reakciji obrazovanja  $Al_{12}Mo$  faze u Al-3 at.%Mo prahu mehanohemijski tretiranom 1000 h.

jedinjenja  $Al_{12}Mo$  u funkciji vremena za četiri temperature žarenja data je na sl. 5.27. Kinetika izoternske transformacije je analizirana Džonson-Mel-Avramijevom jednačinom (Christian 1965):

$$X=1-\exp(-Kt^n) \quad (5.11)$$

gde je  $X$ - zapreminska frakcija transformisana u vremenu  $t$ ,  $K$ - konstanta brzine reakcije i  $n$ - tzv. Avramijev eksponent koji zavisi od nukleacione kinetike i morfologije rasta nove faze i varira između 0,5 i 4. Avramijev eksponent i konstanta brzine reakcije se mogu odrediti iz zavisnosti





Slika 5.28. Zavisnost  $\ln(-\ln(1-X))$  od  $\ln t$  za različite temperature izotermnog DSC zagrevanja pri obrazovanju  $Al_{12}Mo$  faze u  $Al-3$  at.%Mo prahu mehanohemijski tretiranom 1000 h.

$\ln(-\ln(1-X))$  od  $\ln t$ . Ova zavisnost je prikazana na sl. 5.28. Eksperimentalne tačke su fitovane metodom najmanjih kvadrata (koeficijent korelacije bolji od 0,99) a iz nagiba i odsečka prave određeni su  $n$  i  $K$ . Ovako dobijene vrednosti date su u tab. 5.7. Prema formalnoj teoriji transformacione kinetike (Christian 1965), Avramijev eksponent se može interpretirati na različite načine tako da reakcioni mehanizam nije jasan bez potvrde o mikrostrukturi ispitivanog materijala. Srednja vrednost  $n=2,8$



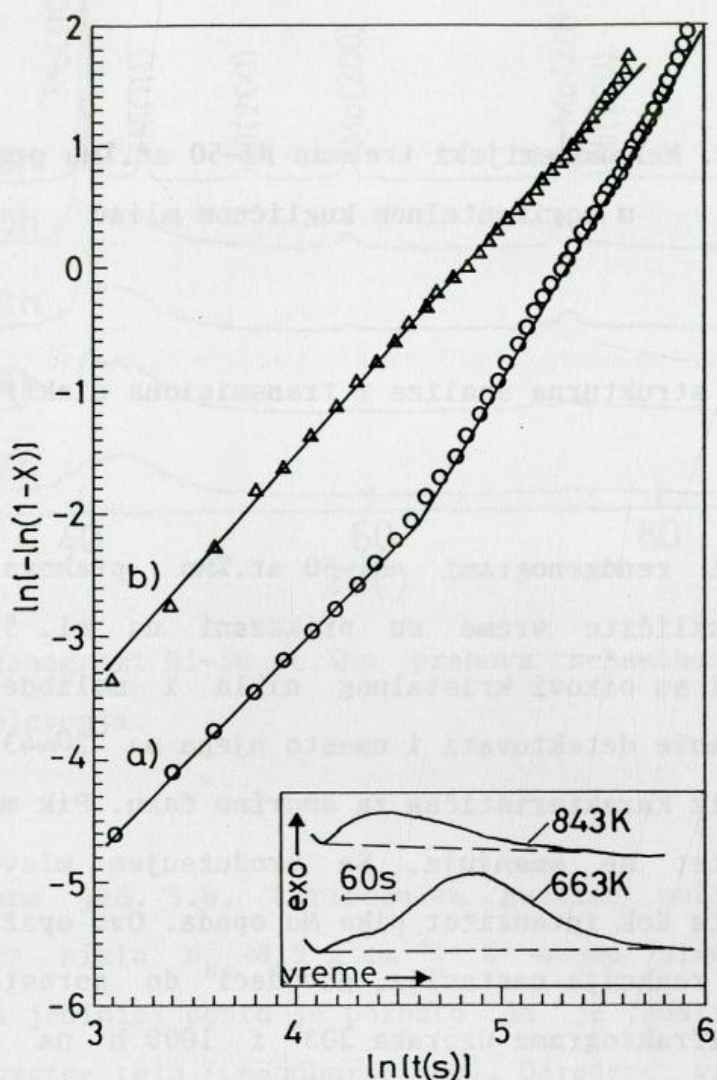
TABELA 5.7. Kinetički parametri za reakciju formiranja  $Al_{12}Mo$  faze u Al-3 at.%Mo prahovima mehanohemijски tretiranim 1000 h

Temperatura (K)	$n$	$\ln(K(s^{-1}))$
663	2,5 $\pm$ 0,1	-13,48 $\pm$ 0,2
673	3,0 $\pm$ 0,1	-15,68 $\pm$ 0,1
678	3,1 $\pm$ 0,1	-15,10 $\pm$ 0,1
683	2,6 $\pm$ 0,1	-12,31 $\pm$ 0,2
srednje: 2,8 $\pm$ 0,3		

može da ukaže da  $Al_{12}Mo$  faza raste iz malih mesta trodimenzionalnim difuzionim rastom sa uvećavajućom brzinom nukleacije.

Kod Al-10 at.%Mo prahova mehanohemijских tretiranih 1000 h, prethodna neizotermska DSC analiza u neizotermskim uslovima je pokazala odigravanje dve reakcije (videti sl. 5.17). Na nižim temperaturama obrazuje se  $Al_{12}Mo$  a na višim  $Al_5Mo$  jedinjenje. U nameri da odredimo kinetičke parametre za ove dve reakcije, izotermski tretman je urađen na različitim temperaturama (663 i 843 K). Uzorak je prvo žaren na 663 K do završetka reakcije (sl. 5.29). Neposredno zatim temperatura je povećana na 843 K. Pojavljuje se širok egzotermni pik (sl. 5.29). Kao što se vidi, oblik pika je upadljivo različit od onog dobijenog na 663 K. Za određivanje kinetičkih parametara ovih reakcija primenjena je Džonson-Mel-Avramijeva jednačina (jed. 5.11). Zavisnost  $\ln(-\ln(1-X))$  od  $\ln t$  je data na sl. 5.29. Kao što se vidi, transformacija na 663 K se odvija u dva stupnja. Prvi je do  $X \approx 0,1$  sa  $n=1,71$  i drugi za  $X > 0,1$  sa  $n=2,85$ . Vrednost  $n=1,71$  može da ukaže da je u početku, transformacija difuziono kontrolisana sa opadajućom brzinom nukleacije ili je kontrolisana na međupovršini. Nakon ovakve primarne reakcije, nastavlja se dominantna reakcija. Vrednost  $n=2,85$  može da ukaže da  $Al_{12}Mo$  faza raste iz već formiranih malih mesta trodimenzionalnim difuzionim rastom kao i kod Al-3 at.%Mo prahova. Međutim, kako je ova vrednost bliska 3, drugi mogući





Slika 5.29. Zavisnost  $\ln(-\ln(1-X))$  od  $\ln t$  za prikazane izotermne DSC krive pri reakciji na (a) 663 i (b) 843 K u Al-10 at.%Mo prahu mehanohemijski tretiranom 1000 h.

reakcioni mehanizam može biti polimorfna transformacija (nulti red brzine nukleacije). Kada se temperatura poveća na 843 K, pokretljivost atoma se povećava i moguća je difuzija na većim rastojanjima. Tako, preostali atomi reaguju obrazujući  $\text{Al}_5\text{Mo}$  fazu. Za ovu reakciju vrednost  $n=1,87$  može da ukaže da kristali nove faze rastu sličnim mehanizmom kao i u početku transformacije.

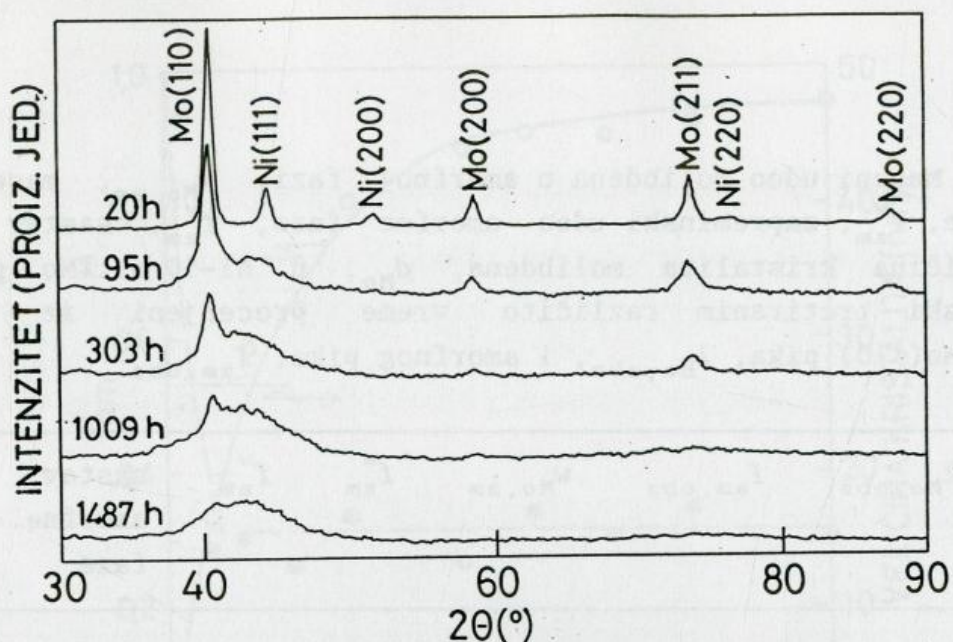


## 5.2. Mehanohemijski tretman Ni-50 at.%Mo praha u horizontalnom kugličnom mlinu

### 5.2.1. Rendgenska strukturna analiza i transmisiona elektronska mikroskopija

Karakteristični rendgenogrami Ni-50 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih za različito vreme su prikazani na sl. 5.30. Posle 20 h mlevenja, uočljivi su pikovi kristalnog nikla i molibdena. Posle 95 h, nikal se više ne može detektovati i umesto njega na  $2\theta \approx 43^\circ$  pojavljuje se široki, difuzni pik karakterističan za amorfnu fazu. Pik molibdena se širi, a njegov intenzitet se smanjuje. Sa produženjem mlevenja, intenzitet amornog pika raste dok intenzitet pika Mo opada. Ovo opažanje ukazuje da se mehanohemijska reakcija nastavlja, dovodeći do porasta udela amorfne faze (uporediti difraktograme uzoraka 303 i 1009 h na sl. 5.30). Posle veoma dugog vremena mlevenja od oko 1500 h, prisutan je samo širok pik ("breg"). Ipak, može se uočiti i veoma slabo izražen zaostali pik Mo. Pik ima maksimum na talasnom broju  $s = 4\pi \sin\theta / \lambda \approx 30 \text{ nm}^{-1}$ . Tako se može zaključiti da je kao krajnji proizvod mehanohemijskog tretmana dobijen uglavnom samo amorfni prah. Analizom difraktograma prahova tretiranih za različita vremena, utvrđeno je da se položaj pikova molibdena ne menja primetno, tako da se nikal ne rastvara znatno u molibdenu. Reakcija amorfizacije u zavisnosti od vremena mlevenja je praćena preko strukturnog modela datog u poglavlju 5.1.2 (jed. 5.2-5.6). Za tu svrhu urađena je dekonvolucija krivih i određene su površine kristalnog pika Mo(110) i amornog pika. Usvojeno je da je sav nikal amorfizovan, pošto se počev od uzorka mlevenog 95 h, kristalni Ni ne može identifikovati. Proračun je urađen sa koeficijentom masene apsorpcije nikla,  $(\mu/\rho)_{\text{Ni}} = 45,7 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  kao i prethodno datim koeficijentom masene apsorpcije molibdena,  $(\mu/\rho)_{\text{Mo}}$  i intenzitetom čiste molibdenove faze,  $I_{\text{Mo}}^0$  (poglavlje 5.1.2). Gustina amorfne faze je





Slika 5.30. Rendgenogrami Ni-50 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme mlevenja.

procenjivana prema jed. 5.6, korišćenjem gustine molibdena (poglavlje 5.1.2) i gustine nikla  $\rho_{Ni}=8,9 \text{ g cm}^{-3}$ . U ovome slučaju usvojena je konstanta jednaka jedinici pošto je poznato da je gustina amorfne faze slična gustini čvrstog tela (Chaudhari 1980). Odredene vrednosti površine pika Mo(110),  $I_{Mo,obs}$ , amorfnog hala,  $I_{am,obs}$ , i iz njih procenjeni maseni udeo molibdena u amorfnoj fazi,  $w_{Mo,obs}$ , maseni udeo amorfne faze,  $f_{am}^w$ , zapreminski udeo amorfne faze,  $f_{am}^v$ , i sastav amorfne faze (atomske udeli) date su u tab. 5.8. Pored toga, date su i veličine kristalita molibdena,  $d_{Mo}$ , izračunate iz jed. 5.1. Treba napomenuti da je u tabeli sastav amorfne faze zaokružen na cele brojeve pa se zbog toga ne vidi promena sastava prahova između 822 i 1487 h. U stvari, model registruje slab porast sadržaja Mo kao posledica postupnog rastvaranja Mo u amorfnoj matrici.

Zapreminski udeo amorfne faze kao i veličina kristalita molibdena u zavisnosti od vremena mlevenja dati su na sl. 5.31. Kao što se vidi, reakcija amorfizacije je izražena u periodu mlevenja manjem od 500 h. Tako,



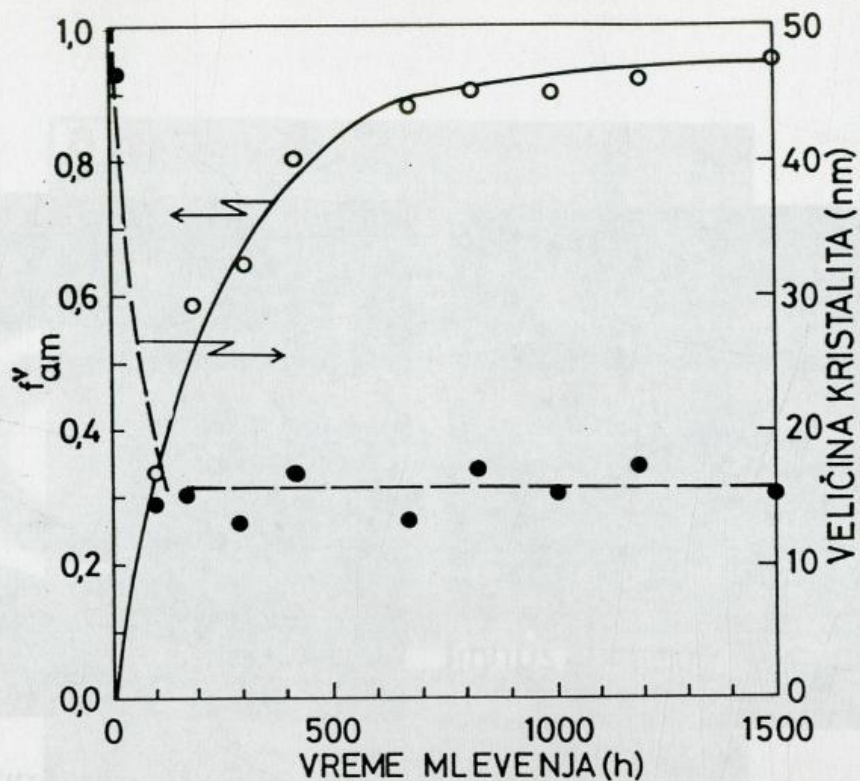
TABELA 5.8. Maseni udeo molibdena u amorfnoj fazi,  $w_{\text{Mo,am}}$ , maseni udeo amorfne faze,  $f_{\text{am}}^w$ , zapreminski udeo amorfne faze,  $f_{\text{am}}^v$ , sastav amorfne faze, i veličina kristalita molibdena,  $d_{\text{Mo}}$ , u Ni-50 at.%Mo prahovima mehanohemijski tretiranim različito vreme procenjeni iz površina kristalnog Mo(110) pika,  $I_{\text{Mo,obs}}$ , i amorfnog pika,  $I_{\text{am,obs}}$

vreme mlevenja (h)	$I_{\text{Mo,obs}}$	$I_{\text{am,obs}}$	$w_{\text{Mo,am}}$	$f_{\text{am}}^w$	$f_{\text{am}}^v$	sastav amorfne faze	$d_{\text{Mo}}$ (nm)
20	1214	—	—	—	—	—	47
95	630	530	0,33	0,31	0,33	Ni <sub>92</sub> Mo <sub>8</sub>	14
184	282	700	0,57	0,57	0,58	Ni <sub>53</sub> Mo <sub>47</sub>	15
303	197	636	0,59	0,63	0,64	Ni <sub>52</sub> Mo <sub>48</sub>	13
423	83	619	0,61	0,80	0,81	Ni <sub>51</sub> Mo <sub>49</sub>	17
678	54	656	0,61	0,87	0,87	Ni <sub>51</sub> Mo <sub>49</sub>	13
822	41	752	0,61	0,91	0,91	Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub>	17
1009	46	888	0,61	0,91	0,91	Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub>	15
1200	34	690	0,61	0,91	0,92	Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub>	18
1487	20	680	0,62	0,95	0,95	Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub>	15

u uzorku mlevenom oko 400 h, amorfna faza sačinjava oko 80% celokupne zapremine materijala. Posle toga udeo amorfne faze lagano raste. Veličina kristalita molibdena u uzorku mlevenom 20 h, u kome je prisutan kristalan nikal i molibden, je 47 nm i pada na vrednost 14 nm sa pojavom amorfne faze. Daljim mlevenjem veličina kristalita varira između 13 i 18 nm što je verovatno u opsegu eksperimentalne greške metode.

Rezultati XRD analize su potvrđeni posmatranjem nekih od prahova (uzorci 550; 1000 i 1500 h) transmissionom elektronskom mikroskopijom. Tipični TEM mikrograf prikazan je na sl. 5.32. Uzorak je skoro potpuno amorfan mada su kristalne čestice takode prisutne. Ove kristalne čestice, veličine manje od

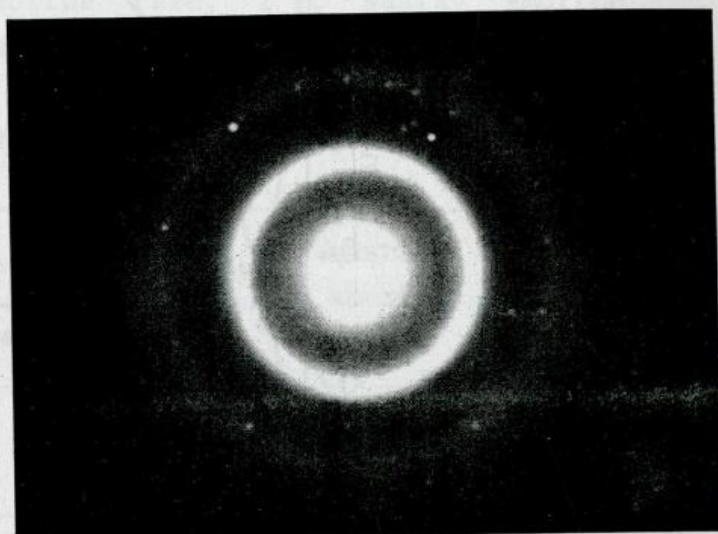
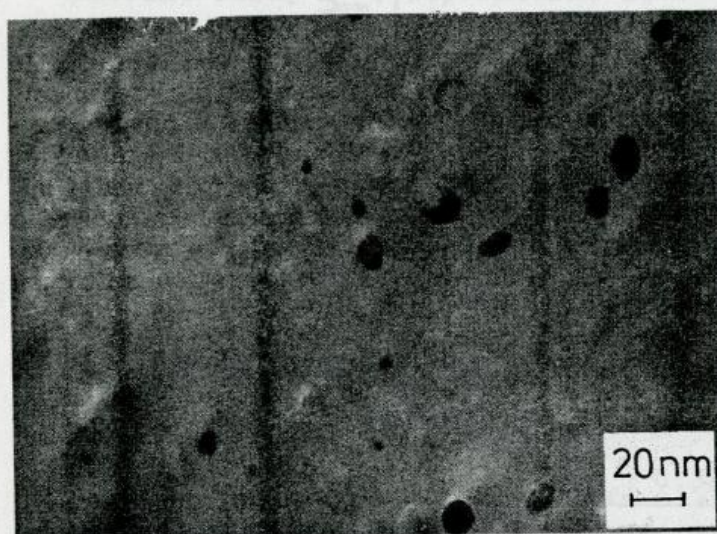




Slika 5.31. Zapreminski udeo amorfne faze,  $f_{am}^v$ , i veličina kristalita Mo u Ni-50 at.%Mo prahovima u zavisnosti od vremena mlevenja.

20 nm, su idetifikovane kao neproreagovani molibden i gvožđe koje potiče iz medijuma za mlevenje (posuda i kuglice). Figure elektronske difrakcije takode potvrđuju amorfnu prirodu dobijenog praha: pojavljuje se širok, difuzni prsten. Tačke od kristalne faze se takode mogu uočiti. Mikrostrukturni izgled prahova nakon različitih vremena je prikazan na sl. 5.33. Kao što se vidi, nakon 550 h amorfna faza je dominantna u prahu, dok su kristaliti molibdena fino dispergovani u amorfnoj matrici. Sa produženjem mlevenja, čestice molibdena se rastvaraju u okolnoj matrici što dovodi do njihovog smanjivanja u veličini i broju. (uporediti mikrografe a i b na sl. 5.33). Nakon 1500 h, zaostaje samo neznatan broj veoma malih čestica molibdena.





Slika 5.32. TEM mikrograf (lik svetlog polja) i pridružene figure elektronske difrakcije Ni-50 at.%Mo praha mehanohemijski tretiranog 1000 h.

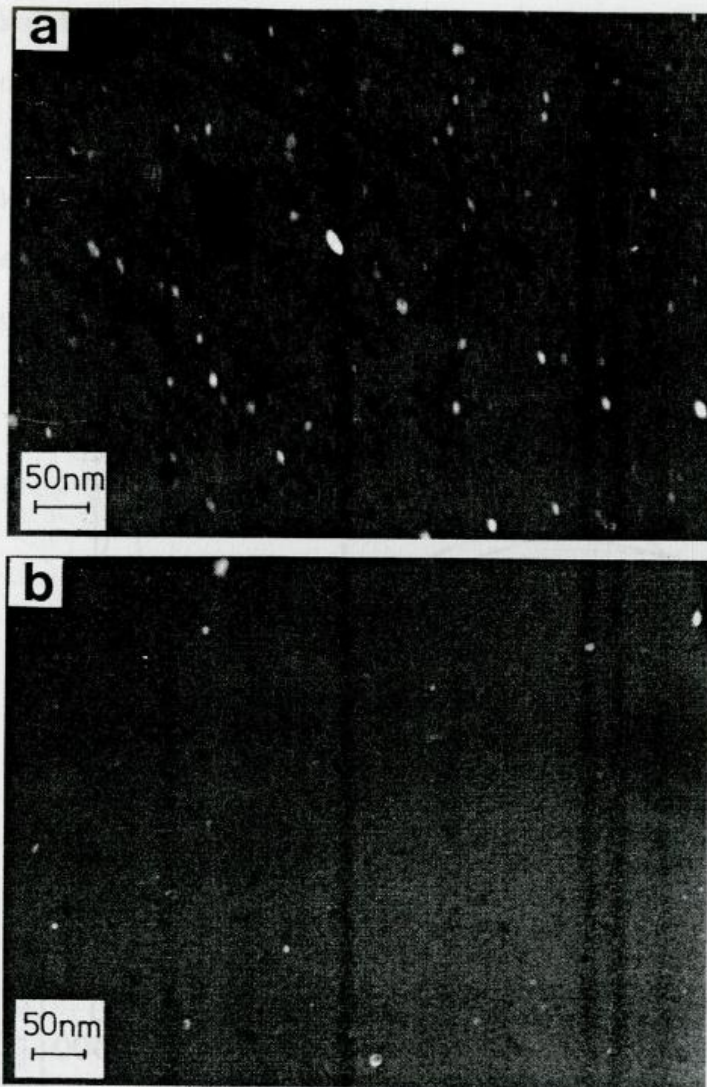
### 5.2.2. Termijska analiza

#### *Neizotermno zagrevanje*

DSC krive prahova koji su tretirani mehanohemijski različito vreme date su na sl. 5.34. Krive označene sa I dobijene su neizotermnim DSC zagrevanjem od 323 do 910 K sa brzinama zagrevanja  $40 \text{ K min}^{-1}$ . Nakon dostizanja 910 K, uzorci su brzo ohlađeni do polazne temperature i ponovo zagrevani do 1000 K istom brzinom ( $40 \text{ K min}^{-1}$ ). Razlika između prividnih specifičnih toplota tokom prvog (I) i drugog (II) zagrevanja je očigledna. Egzotermni pik na oko 970 K je uočljiv na krivoj II kod uzoraka mlevenih 95 h i duže kao posledica kristalizacije amorfnе faze.

DSC kriva početnog uzorka pokazuje slab ali uočljiv egzotermni pik na oko 650 K, koji potiče od praha Mo, kako je to pokazala DSC analiza čistih prahova Ni i Mo (prah nikla ne pokazuje toplotni efekat). XRD analiza praha Mo nakon termijskog tretmana do temperature nešto iznad temperature



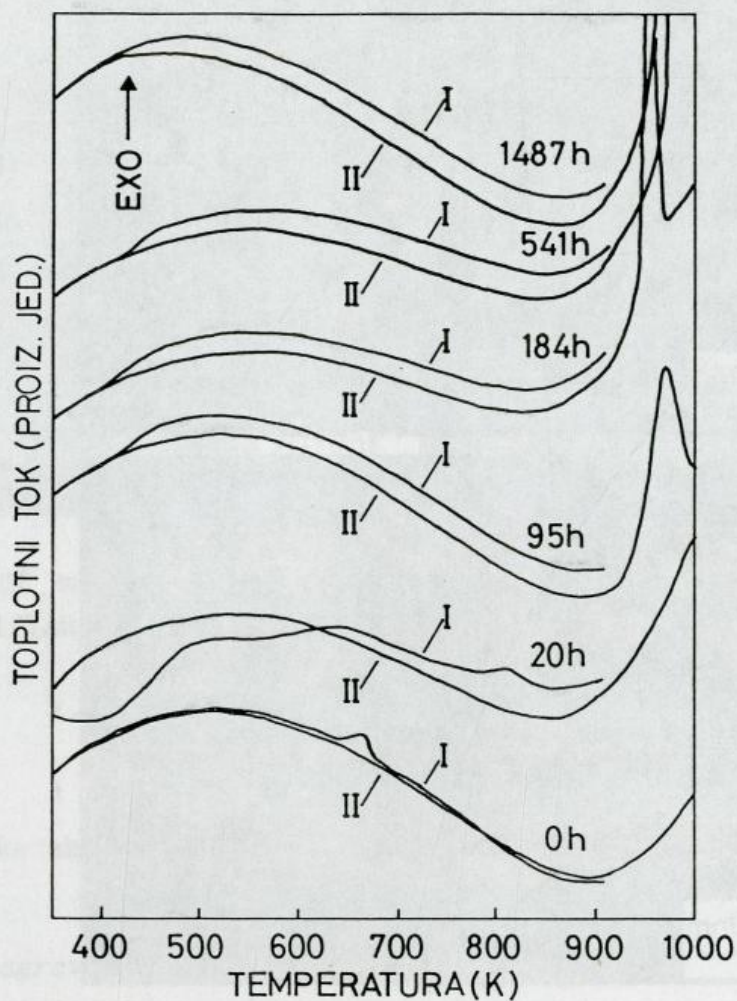


Slika 5.33. TEM mikrografi (lik tamnog polja) Ni-50 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih (a) 550 i (b) 1487 h.

egzotermnog efekta nije utvrdila razliku između polaznog i tretiranog praha, tako da je poreklo ovog pika nepoznato. Sličan, ali širi i manje izražen pik se može uočiti na oko 800 K kod uzorka mlevenog 20 h (sl. 5.34). Nakon dužih vremena mlevenja ovaj pik nestaje.

Kao što se može videti sa sl. 5.34, za sve uzorke osim uzorka 20 h, krive I i II se poklapaju za temperature niže od 400 K. Tako se kriva II





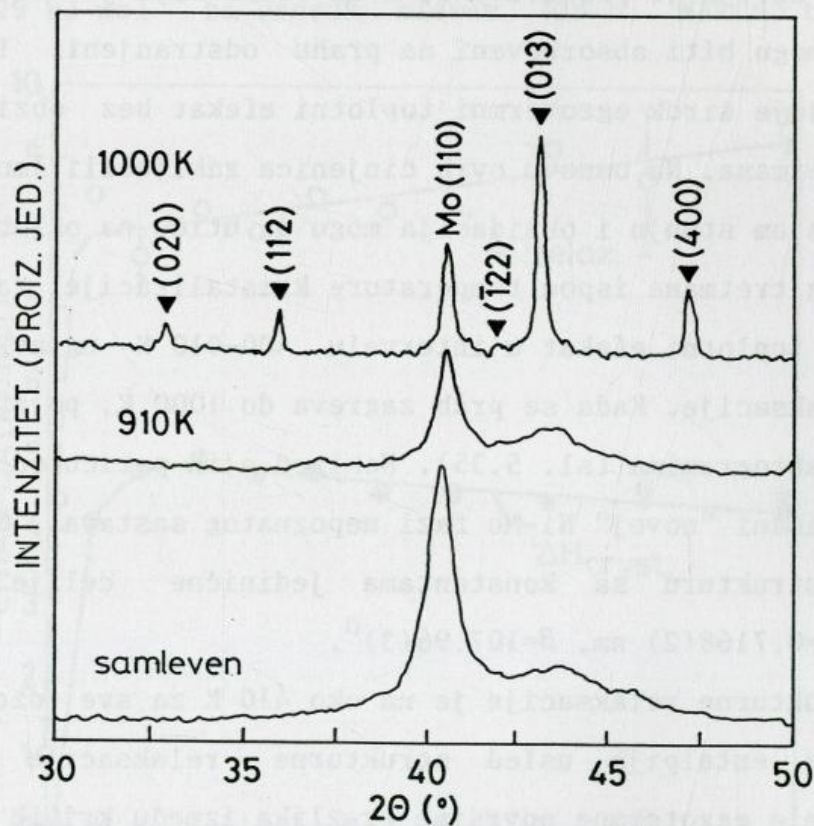
Slika 5.34. DSC krive Ni-50 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme i kontinualno zagrevanih brzinom  $40 \text{ K min}^{-1}$ . I i II označavaju zagrevanje do 910 K i ponovno zagrevanje istog uzorka do 1000 K. Površina između krivih do 910 K daje entalpiju relaksacije.

može uzeti kao bazna linija egzotermne reakcije koja se odigrava tokom prvog zagrevanja do 910 K. Ovaj egzotermni toplotni efekat u širokom temperaturnom intervalu može se pripisati promeni entalpije usled nepovratne strukturne relaksacije uzorka.

Strukture prahova mehanohemijski tretiranih 95; 184; 541 i 1487 h i termički tretiranih do 910 i 1000 K su ispitivane XRD analizom. Na primer, deo difraktograma za uzorak mleven 95 h, prikazan je na sl. 5.35. Za



samleven uzorak, prisutni su kristalni pik Mo i amorfni pik. Nakon zagrevanja uzorka do 910 K, ne mogu se uočiti neke bitne razlike u odnosu na samleveni uzorak: pik Mo je i dalje prisutan a odnos intenziteta molibdenskog i amornog pika je približno isti kod oba uzorka. Ova opažanja sugerišu da se kristaliti Mo ne rastvaraju znatnije u amorfnoj matrici tokom ovakvog termijskog tretmana i da se ne dešava reakcija amorfizacije u čvrstom stanju (za razliku od slučaja Al-27 at.%Mo praha, sl. 5.21). Zbog toga uočeni toplotni efekat ne potiče od ove reakcije. Pokazano je da, ako se reakcija u čvrstom stanju odigrava tokom neizoternskog zagrevanja kristalni pikovi se gube i zaostaje samo amorfni halo na difraktogramima



Slika 5.35. Rendgenogrami Ni-50 at.%Mo praha mehanohemijski tretiranog 95 h i kontinualno zagrevanog do 910 i 1000 K brzinom  $40 \text{ K min}^{-1}$ . (▼) Ni-Mo monoklinična faza.



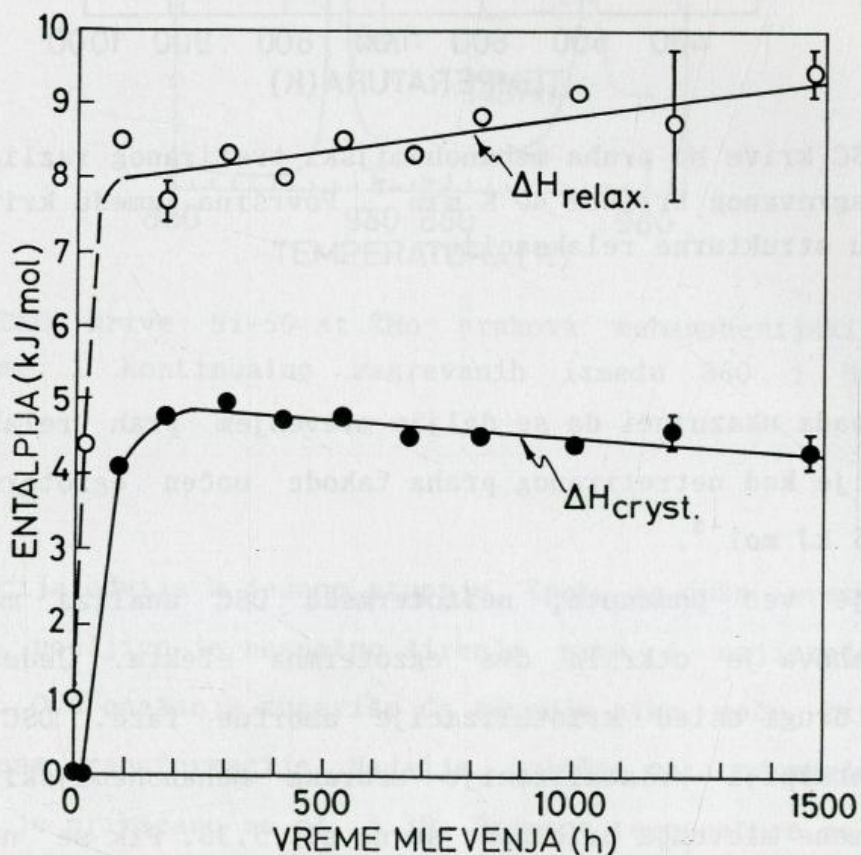
ovako tretiranih uzoraka (Schwarz 1988, Battezzati 1988, Kobayashi 1990). Na difraktogramima termički tretiranih uzoraka uočava se slab pik na  $2\theta \approx 37^\circ$ , koji se može pripisati oksidima Ni ili Mo. Naime, pokazano je da u zavisnosti od čistoće atmosfere, amorfne legure mogu oksidirati tokom DSC tretmana, a na DSC krivama se pojavljuje širok egzotermni efekat (Calka 1987). Ako se tokom eksperimenta prodivava čisti, suvi argon oksidacija se sprečava i ovakav toplotni efekat se skoro potpuno gubi. S time u vezi, a da bi ispitali efekat oksidacije praha na opaženo oslobađanje toplote u temperaturnom opsegu od 400 do 910 K, neki od uzoraka su izotermiski tretirani na temperaturi između 323 i 400 K, trideset i više minuta. Na ovaj način DSC ćelija je prodivavana, i za očekivanje je da su, gasoviti produkti koji mogu biti absorbovani na prahu odstranjeni. I pored toga, uvek se pojavljuje širok egzotermni toplotni efekat bez obzira na dužinu ovakvog predtretmana. Na osnovu ovih činjenica zaključili smo da, mada i reakcija u čvrstom stanju i oksidacija mogu da utiču na oslobađanje toplote tokom termičkog tretmana ispod temperature kristalizacije, za Ni-50 at.%Mo prahove uočeni toplotni efekat u intervalu 400-910 K uglavnom potiče od strukturne relaksacije. Kada se prah zagreva do 1000 K, pojavljuju se oštri pikovi na difraktogramima (sl. 5.35). Neki od njih potiču od molibdena, ali ostali su pripisani "novoj" Ni-Mo fazi nepoznatog sastava. Nova faza ima monokliničnu strukturu sa konstantama jedinične ćelije  $a=0,8108(2)$ ,  $b=0,5451(1)$ ,  $c=0,7168(2)$  nm,  $\beta=107,96(3)^\circ$ .

Početak strukturne relaksacije je na oko 410 K za sve uzorke (osim za 20 h). Promena entalpija usled strukturne relaksacije je dobijena integracijom cele egzotermne površine (razlika između krivih I i II) od 410 do 910 K, i zavisnost  $\Delta H$  od vremena mlevenja je data na sl. 5.36. Entalpija oko  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  je određena za početni uzorak i odgovara samo prahu molibdena. Sa povećanjem vremena mlevenja, promena entalpije usled strukturne relaksacije polako raste. Tako su za vreme mlevenja 184 i 1487 h dobijene vrednosti  $7,60 \pm 0,20$  i  $9,45 \pm 0,40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ovi rezultati sugerišu



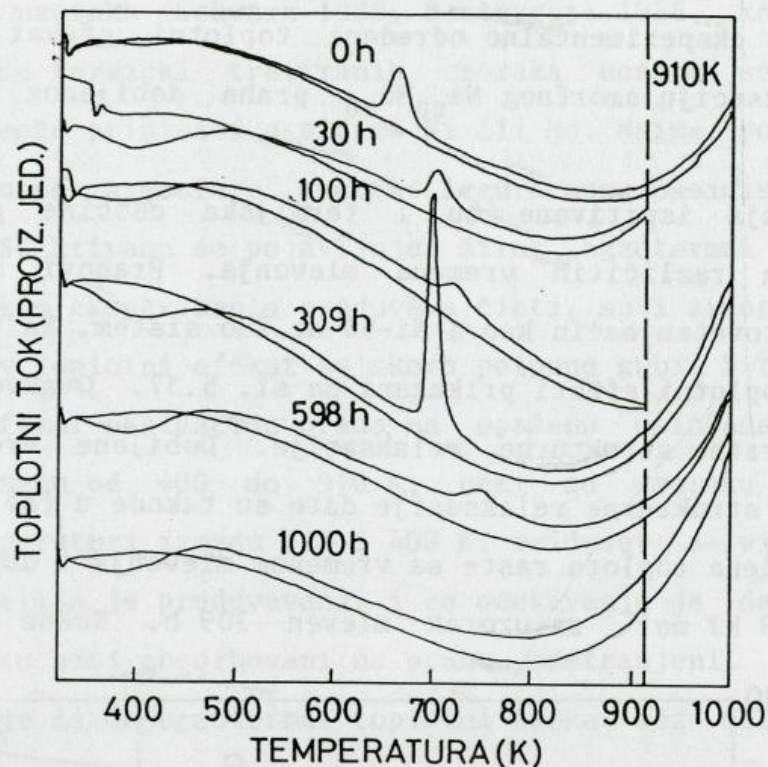
da povećanje toplote relaksacije može biti u vezi sa povećanjem frakcije amorfne faze u samlevenom prahu. Pošto je prah skoro potpuno amorfan nakon 1500 h mlevenja, eksperimentalno određeni toplotni efekat se odnosi na strukturnu relaksaciju amornog  $\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}$  praha dobijenog mehanohemijskim tretmanom.

Radi poređenja ispitivane su i termijske osobine prahova čistog molibdena nakon različitih vremena mlevenja. Prahovi su neizotermiski zagrevani na istovetan način kao i Ni-50 at.%Mo sistem. Na taj način uočeni su egzotermni toplotni efekti prikazani na sl. 5.37. Ovakvo ponašanje je posledica nepovratne strukturne relaksacije. Dobijene vrednosti promene entalpije usled strukturne relaksacije date su takode u tab. 5.3. Kao što se vidi, oslobođena toplota raste sa vremenom mlevenja i dostiže maksimalnu vrednost  $\Delta H=9,29 \text{ kJ mol}^{-1}$  za uzorak mleven 309 h. Nakon toga apsolutna



Slika 5.36. Entalpija relaksacije (o) i entalpija kristalizacije (●) Ni-50 at.%Mo prahova u zavisnosti od vremena mehanohemijskog tretmana.



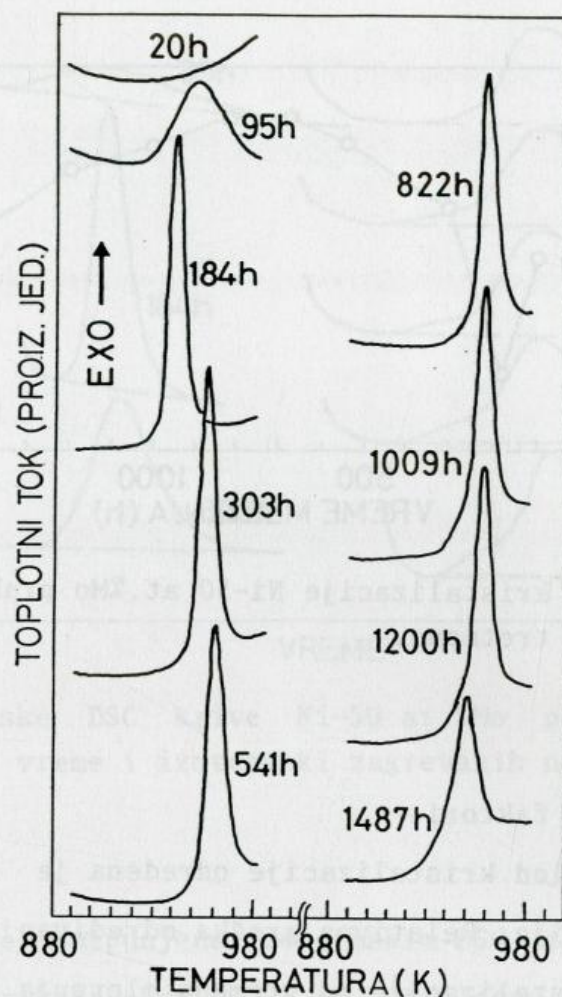


Slika 5.37. DSC krive Mo praha mehanohemijski tretiranog različito vreme i kontinualno zagrevanog brzinom  $40 \text{ K min}^{-1}$ . Površina između krivih do  $910 \text{ K}$  daje entalpiju strukturne relaksacije.

vrednost  $\Delta H$  opada ukazujući da se daljim mlevenjem prah relaksira. Treba napomenuti da je kod netretiranog praha takođe uočen egzotermni toplotni efekat  $\Delta H = 3,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Kao što je već pomenuto, neizotemska DSC analiza mehanohemijski tretiranih prahova je otkrila dva egzotermna efekta. Jedan potiče od relaksacije a drugi usled kristalizacije amorfne faze. DSC krive koje odgovaraju entalpiji kristalizacije uzoraka mehanohemijski tretiranih različito vremena mlevenja prikazane su na sl. 5.38. Pik se ne pojavljuje kod uzorka mlevenog 20 h tj. reakcija se ne dešava. Za uzorak mleven 95 h, pik je širok ukazujući da se reakcija odigrava u relativno širokom temperaturnom opsegu, dok za uzorak 184 h pik postaje oštar. Daljim mlevenjem, oblik pika se samo neznatno menja. Kao što se može videti sa sl. 5.38, samo jedan egzotermni pik se pojavljuje kod svih uzoraka, tako da

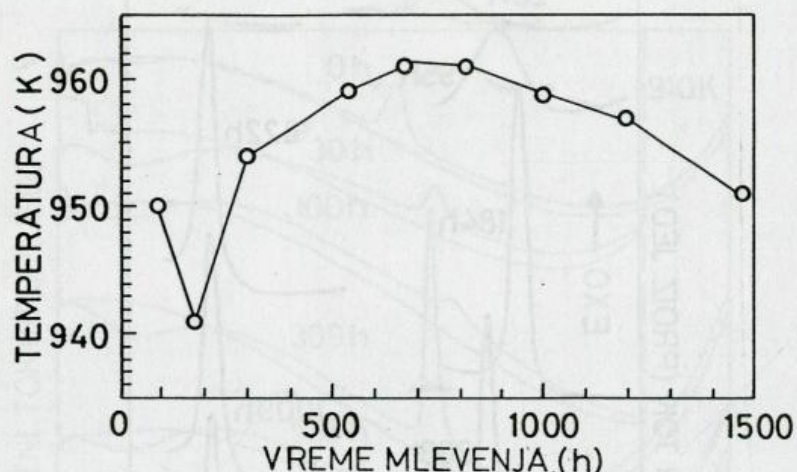




Slika 5.38. DSC krive Ni-50 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme i kontinualno zagrevanih između 880 i 980 K brzinom  $20 \text{ K min}^{-1}$ .

se kristalizacija odvija u jednom stupnju. Ipak, za duža vremena mlevenja (preko 822 h), uočljivo je nezatno širenje pika i najizraženije je za uzorak 1487 h. Ovo opažanje sugerije da širenje pika može biti posledica složenih procesa transformacije. Nadalje, položaj pika se menja sa vremenom mlevenja kako je prikazano na sl. 5.39. Promena temperature na kojoj dolazi do reakcije sa vremenom mlevenja može biti prouzrokovana od strane više faktora. Postupna promena sastava amorfne faze, kao i veličine i broja prisutnih kristalita Mo koji mogu delovati kao mesta za nukleaciju su





Slika 5.39. Temperatura kristalizacije Ni-50 at.%Mo prahova u zavisnosti od vremena mehanohemijskog tretmana.

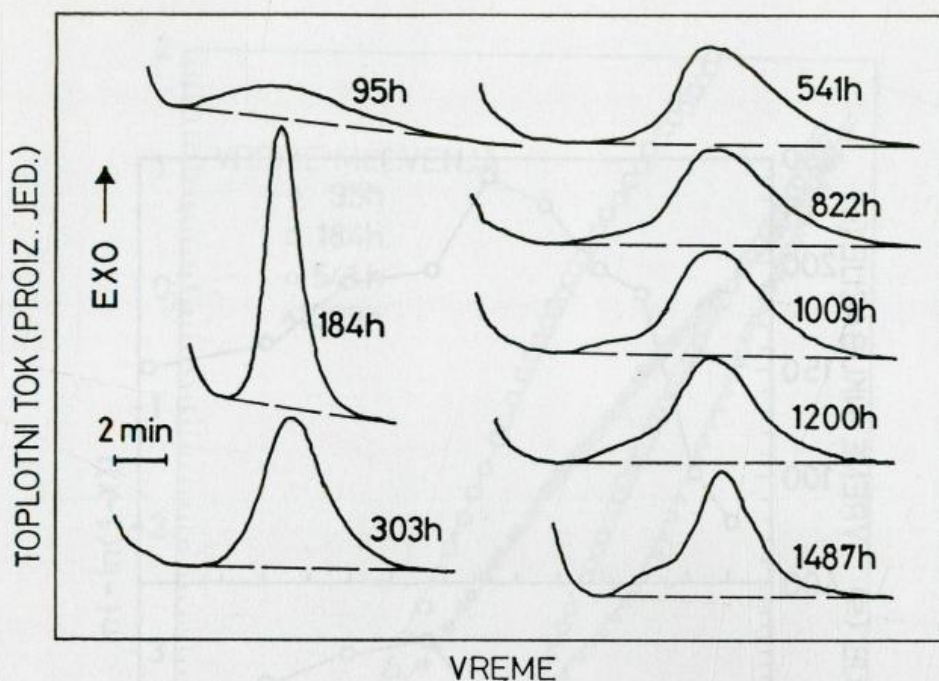
verovatno najuticajnji faktori.

Promena entalpija usled kristalizacije određena je na osnovu površine između pika i bazne linije. Relativna greška određivanja je manja od 2,5%. Zavisnost entalpije kristalizacije od vremena mlevenja data je takode na sl. 5.36. Nakon 300 h mlevenja, entalpija kristalizacije dostiže maksimalnu vrednost blisku  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , i sa povećanjem vremena mlevenja lagano opada. Tako, na primer, za vreme mlevenja 184 i 1487 h, vrednost entalpije kristalizacije je  $4,78$  i  $4,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ovi rezultati ukazuju da je tokom mlevenja do 200 h, najveći deo amorfne faze već formiran što je u saglasnosti sa XRD rezultatima (sl. 5.31). Nakon toga, zaostali kristaliti Mo se lagano rastvaraju u amorfnoj matrici. Zbog toga se entalpija kristalizacije samo neznatno menja sa vremenom mlevenja i opada sa bogaćenjem matrice molibdenom. Promena načina transformacije amorfne faze sa obogaćivanjem molibdenom je verovatno odgovorna za opadanje entalpije kristalizacije.

#### *Izotermsko zagrevanje*

Slika procesa koji se dešavaju tokom zagrevanja mehanohemijski



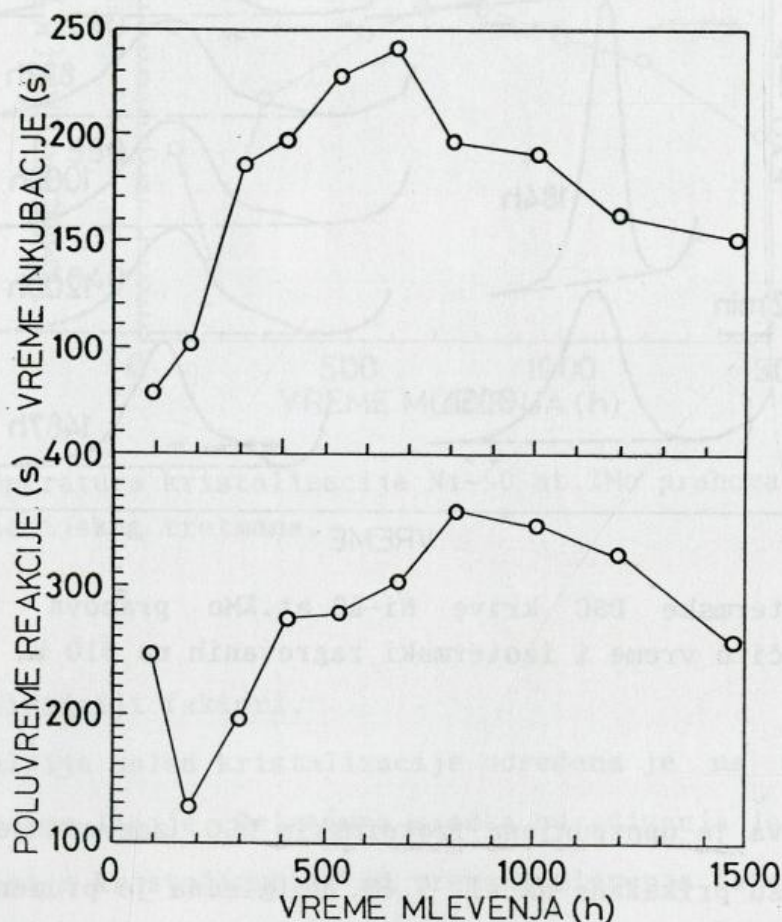


Slika 5.40. Izotermske DSC krive Ni-50 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih različito vreme i izotermski zagrevanih na 910 K.

tretiranih prahova je upotpunjena izotermским DSC zagrevanjem. DSC krive ovakvih merenja su prikazane na sl. 5.40. Očigledna je promena oblika DSC krive kao i dužine inkubacionog perioda (definisanog kao vremenski interval od trenutka dostizanja zadate temperature do početka transformacije) sa vremenom mlevenja. Upadljiva razlika postoji između uzoraka mlevenih 95, 184, 303 h i duže. Za uzorak mleven 95 h, pik je širok što ukazuje na sporu reakciju, dok je za 184 h, oštar pik indicacija brze reakcije. Počev od uzorka mlevenog 303 h promena oblika pika je slabije izražena. Jedan pik se pojavljuje za vremena mlevenja do oko 300 h, dok se za duže vreme mlevenja na krivama može uočiti prisustvo "pred-pika" preklopljenog sa osnovnim pikom. Pred-pik postaje izraženiji sa porastom vremena mlevenja. Ovakva opažanja sugerišu da najverovatnije izvesna primarna reakcija prethodi kristalizaciji kao dominantnom procesu.

Iz izotermskog DSC merenja mogu se odrediti brojni relevantni kinetički parametri. Za početak transformacije uzet je trenutak završetka

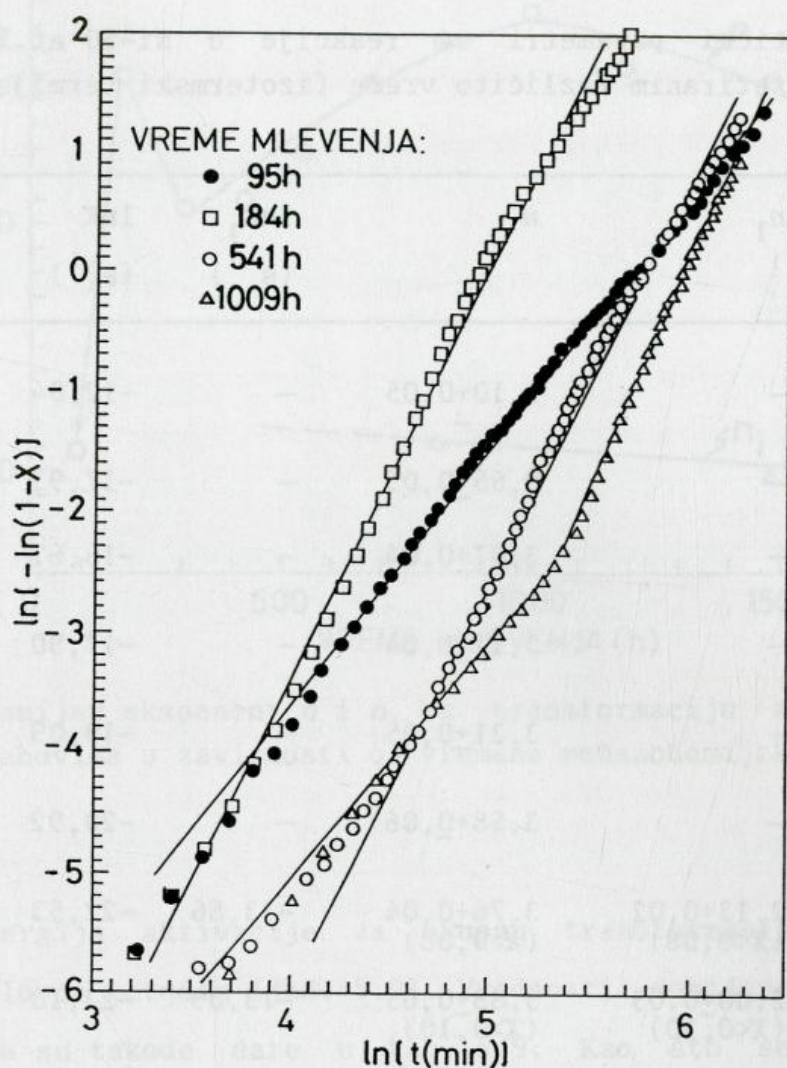




Slika 5.41. Inkubacioni period i poluvreme reakcije transformacije amorfne faze u Ni-50 at.%Mo prahovima u zavisnosti od vremena mehanohemijskog tretmana (izotermsko zagrevanje na 910 K).

inkubacionog perioda. Inkubacioni period (koji se može shvatiti kao vreme potrebno za obrazovanje neophodnog broja nukleusa nove faze na datoj temperaturi), kao i poluvreme reakcije (vreme potrebno za transformaciju 50% amorfne faze) u zavisnosti od vremena mlevenja su dati na sl. 5.41. Inkubacioni period je najkraći za uzorak 95 h i ima vrednost oko 80 s, raste do vrednosti 240 s za uzorak 678 h, i nakon toga opada do vrednosti oko 150 s za uzorak mleven 1457 h. Očigledno, uslovi za formiranje nukleusa su upadljivo različiti kod prahova dobijenih nakon različitih vremena mlevenja tj. zavise od strukture praha. Promena veličine i broja zaostalih





Slika 5.42. Zavisnost  $\ln(-\ln(1-X))$  od  $\ln t$  za transformaciju amorfne faze u Ni-50 at.%Mo prahovima mehanohemijski tretiranim različito vreme (izotermno zagrevanje na 910 K).

kristalita molibdena sa vremenom je verovatno odlučujuća na inkubacioni period.

Za analizu procesa kristalizacije korišćena je Džonson-Mel-Avramijeva jednačina (jed. 5.11). Karakteristične zavisnosti  $\ln(-\ln(1-X))$  od  $\ln t$  date su na sl. 5.42. Uzorci 95; 184 i 541 h se mogu aproksimirati jednom pravom linijom dok uzorak mleven 1009 h jasno ukazuje postojanje dve prave linije: jedne do  $X=0,1$  i druge za  $X>0,1$ . Izračunate vrednosti  $n$  i  $K$  za sva vremena

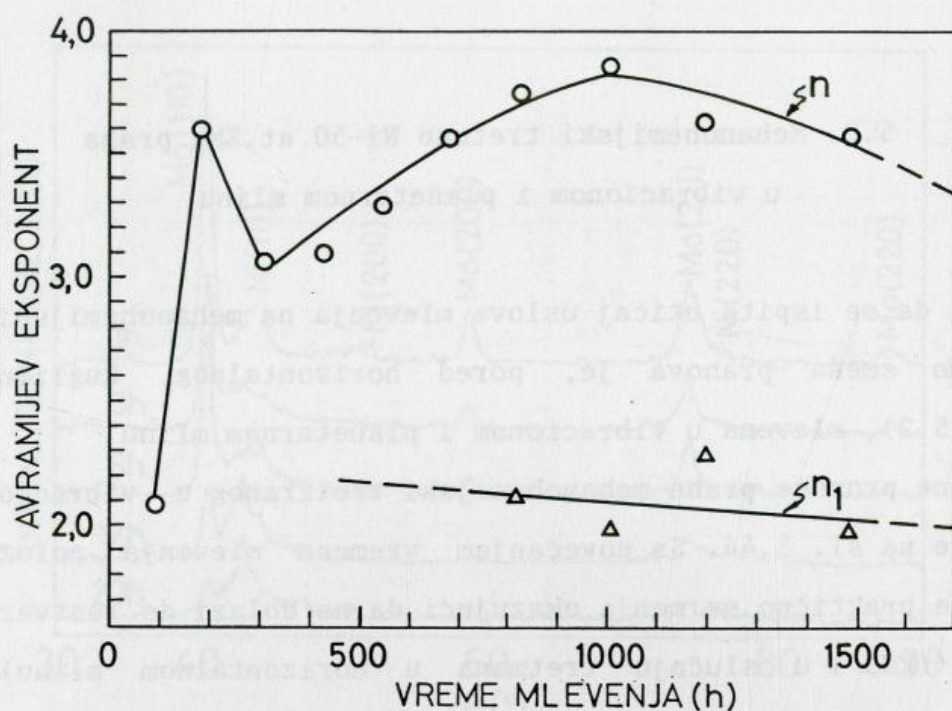


TABELA 5.9. Kinetički parametri za reakcije u Ni-50 at.%Mo prahovima mehanohemijski tretiranim različito vreme (izotermski termijski tretman na 910 K)

Vreme mlevenja (h)	$n_1$	$n$	$\ln K_1$ ( $s^{-1}$ )	$\ln K$ ( $s^{-1}$ )	$E_a$ ( $kJ\ mol^{-1}$ )
95	—	2,10+0,05	—	-12,04	293+7
184	—	3,65+0,05	—	-17,93	344+74
303	—	3,07+0,04	—	-16,62	335+79
423	—	3,11+0,04	—	-17,90	312+29
541	—	3,31+0,05	—	-19,09	323+50
678	—	3,58+0,06	—	-20,92	305+35
822	2,13+0,02 ( $X < 0,08$ )	3,76+0,04 ( $X > 0,08$ )	-13,86	-22,53	320+26
1009	2,00+0,03 ( $X < 0,10$ )	3,88+0,05 ( $X > 0,10$ )	-13,09	-23,13	316+8
1200	2,30+0,03 ( $X < 0,18$ )	3,65+0,04 ( $X > 0,18$ )	-14,17	-21,52	304+28
1487	1,95+0,03 ( $X < 0,18$ )	3,59+0,05 ( $X > 0,18$ )	-11,68	-20,28	318+91

mlevenja date su u tab. 5.9. Za vremena mlevenja od 95 do 678 h, kinetika transformacije se može opisati jednim Avramijevim eksponentom  $n$ , dok za vreme mlevenja od 822 h i duže, transformacija je opisana sa dva eksponenta  $n_1$  i  $n$ . Zavisnost Avramijevog eksponenta od vremena mlevenja data je na sl. 5.43. Kao što se vidi, vrednosti  $n$  za različita vremena mlevenja su uočljivo različite. Stoga sledi da način transformacije amorfne faze zavisi od dostignute strukture tokom mehanohemijskog tretmana.





Slika 5.43. Avramijev eksponent  $n$  i  $n_1$  za transformaciju amorfne faze u Ni-50 at.%Mo prahovima u zavisnosti od vremena mehanohemijskog tretmana.

Prividna energija aktivacije za ukupnu transformaciju je određena Kisindžer-Bozvelovom metodom (jed. 5.9). Vrednosti dobijene za različita vremena mlevenja su takođe date u tab. 5.9. Kao što se može videti dobijene vrednosti su rasute oko vrednost  $300 \text{ kJ mol}^{-1}$ , pa se ne može reći da postoji zavisnosti energije aktivacije od vremena mlevenja.



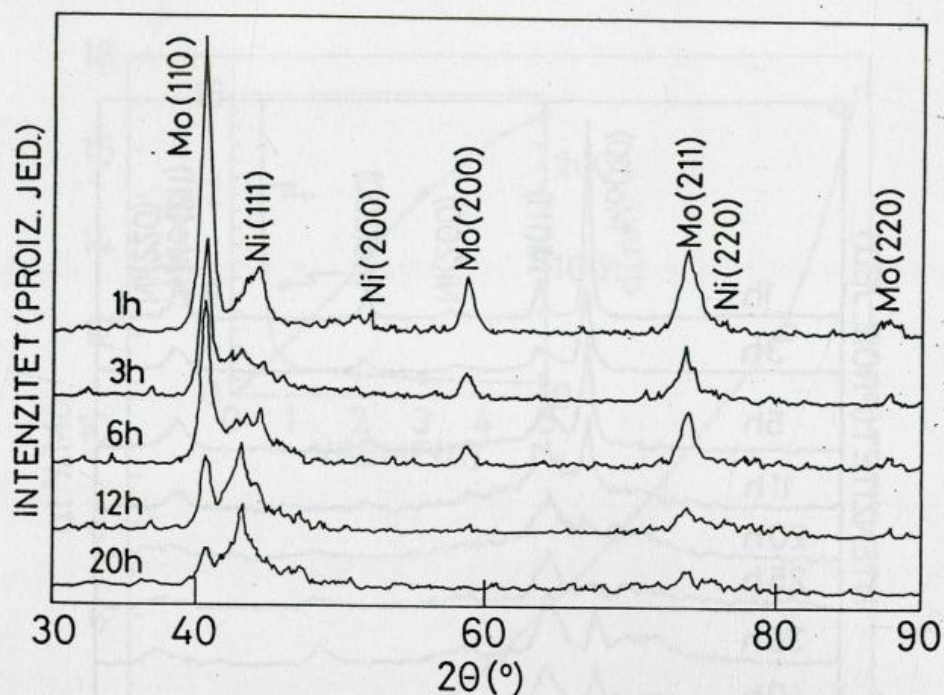
### 5.3. Mehanohemijski tretman Ni-50 at.%Mo praha u vibracionom i planetarnom mlinu

U nameri da se ispita uticaj uslova mlevenja na mehanohemijski tretman, Ni-50 at.%Mo smeša prahova je, pored horizontalnog kugličnog mlina (poglavlje 5.2), mlevena u vibracionom i planetarnom mlinu.

Strukturne promene praha mehanohemijski tretiranog u vibracionom mlinu su prikazane na sl. 5.44. Sa povećanjem vremena mlevenja položaj pikova molibdena se praktično ne menja ukazujući da ne dolazi do rastvaranja nikla u molibdenu (kao i u slučaju tretmana u horizontalnom mlinu), dok se intenzitet pikova kontinualno smanjuje. Najintenzivniji pik nikla, Ni(111), je već nakon 1 h mlevenja dosta širok kao posledica jako narušene strukture, a u uzorku mlevenom 3 h, kristalni Ni se ne može više identifikovati. Međutim, u uzorcima mlevenim 12 i 20 h, uočava se nov oštar pik na  $2\theta \approx 43^\circ$ , što ukazuje na prisustvo nove kristalne faze pored kristalnog Mo. Ova nova kristalna faza mora biti intermetalno jedinjenje obrazovano mehanohemijskom reakcijom između kristalnog Mo i amorfne faze nikla. Reakcija nije završena, jer je u uzorku mlevenom 20 h, prisutan i neproreagovani Mo. Ovo intermetalno jedinjenje nije moglo da se identifikuje, pošto njegova međupljusna rastojanja ne odgovaraju ni jednom Ni-Mo jedinjenju datom u literaturi.

Karakteristični difraktogrami Ni-50 at.%Mo smeše prahova tretiranih u planetarnom mlinu su dati na sl. 5.45. Poređenjem sl. 5.44 i 5.45, može se uočiti da je mehanohemijska reakcija u ova dva tipa mlina slična a da se bitno razlikuje od one u horizontalnom kugličnom mlinu (sl. 5.30). Intenzitet pikova Mo, kao i u slučaju vibracionog mlina, kontinualno opada u uzorcima mlevenim do 20 h. U ovome uzorku, pored pikova Mo, jasno se uočava novi kristalni pik na  $2\theta \approx 43^\circ$ . Položaj ovog pika je približno isti kao u slučaju vibracionog mlina (sl. 5.44). Sa produženjem vremena mlevenja, intenzitet ovog pika se povećava ukazujući da se mehanohemijska reakcija nastavlja. Za uzorak mleven 25 h, na  $2\theta \approx 40^\circ$ , uočava se veoma širok



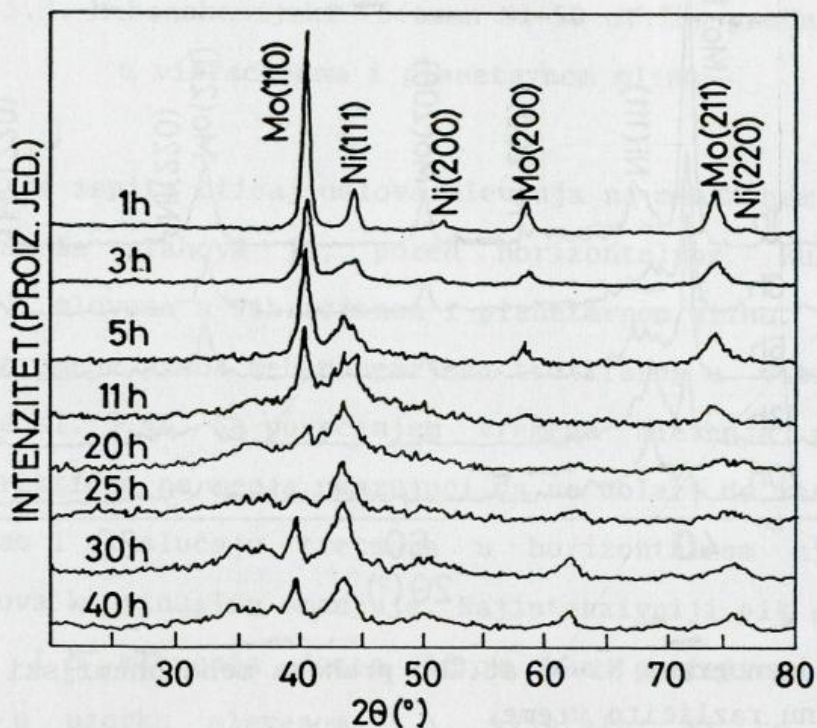


Slika 5.44. Rendgenogrami Ni-50 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih u vibracionom mlinu različito vreme.

i slab pik koji se ne može pouzdano pripisati molibdenu, dok se pikovi Mo na većim uglovima gube, pa izgleda da kristalni Mo nije više prisutan. Međutim, u uzorku mlevenom 30 h, na  $2\theta \approx 39^\circ$ , pojavljuje se jasno izražen pik, pored već prisutnog na  $2\theta \approx 43^\circ$ . Produženjem mlevenja do 40 h, struktura se ne menja bitno. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da se kao proizvod mehanohemijske reakcije dobija neuredeno intermetalno jedinjenje.

U početnim stupnjevima mlevenja, promena strukture nikla je izražena i nakon 8 h mlevenja (difraktogram nije dat) Ni se već ne može identifikovati. Analizom difraktograma uzoraka mlevenih do 5 h, utvrđeno je da u ovom početnom stupnju mehanohemijske reakcije dolazi do smanjivanja veličine kristalita Ni i obrazovanja čvrstog rastvora Ni(Mo). U uzorcima 0,5; 1; 2; 3 i 5 h, veličina kristalita Ni je 240; 36; 19; 14 i 13 nm a parametar rešetke izračunat iz položaja pika Ni(111) je 0,3531; 0,3539;

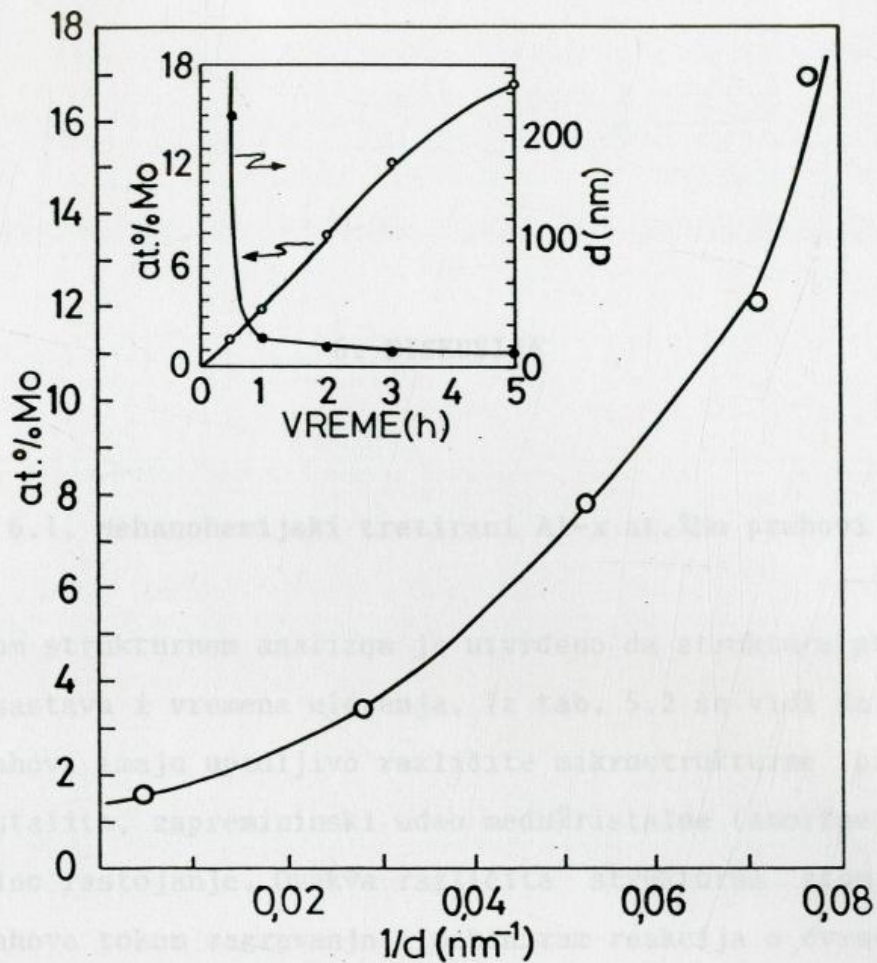




Slika 5.45. Rendgenogrami Ni-50 at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih u planetarnom mlinu različito vreme.

0,3557; 0,3574 i 0,3594 nm. Na osnovu vrednosti parametra rešetke može se proceniti količina molibdena rastvorenog u niklu (Kayser 1989). Tako je 1,6; 3,4; 7,8; 12,1 i 16,9 at.%Mo rastvoreno za data vremena. Slika 5.46, pokazuje da je količina rastvorenog Mo obrnuto proporcionalna veličini kristalita nikla, tako da je u direktnoj vezi sa ukupnom međufaznom površinom između kristalita. Ovi rezultati su u dobroj saglasnosti sa ponašanjem Ni-15 i 40 at.%Mo prahova tokom mlevenja (videti poglavlje 3).





Slika 5.46. Količina molibdena rastvorenog u rešetki nikla u zavisnosti od recipročne veličine kristalita,  $d$ , u Ni-50 at.%Mo prahovima mehanohemijski tretiranim u planetarnom mlini. Veličina kristalita Ni i količina rastvorenog Mo u zavisnosti od vremena mlevenja je takode prikazana.







## 6. DISKUSIJA

### 6.1. Mehanohemijski tretirani Al-x at.%Mo prahovi

Rendgenskom strukturnom analizom je utvrđeno da struktura prahova zavisi od njihovog sastava i vremena mlevenja. Iz tab. 5.2 se vidi da nakon 1000 h mlevenja, prahovi imaju upadljivo različite mikrostrukturne parametre tj. veličinu kristalita, zapremininski udeo medukristalne (amorfne) komponente i medukristalno rastojanje. Ovakva različita strukturna stanja utiču na ponašanje prahova tokom zagrevanja i mehanizam reakcija u čvrstom stanju.

Smatra se da je za obrazovanje nanokristalnih struktura odgovoran mehanizam unošenja velikih plastičnih naprezanja. Dostizanje krajnje veličine kristalita je objašnjeno modelom nagomilavanja dislokacija (poglavlje 2.3). U nameri da ovaj model primenimo i na Al-x at.%Mo prahove, iz jed. 2.6, izračunavano je kritično ravnotežno rastojanje između dve ivične dislokacije,  $L$ . Izračunavanje je izvršeno na sledeći način. Za čist prah Al konstante elastičnosti, tj. modul smicanja,  $G$ , Poasonov koeficijent,  $\nu$ , i Burgersov vektor,  $b$ , su uzeti iz literarure (Eckert 1992). Za čist prah Mo nađena je vrednost modula elastičnosti  $E=317$  GPa (Drica 1985), a modul smicanja je izračunat iz izraza  $G=E/2(1+\nu)$  gde je usvojen Poasonov koeficijent  $\nu=0,28$  [uzet je Poasonov koeficijent volframa (Kaye 1986) pošto vrednost za molibden nije nađena]. Vrednost Burgersovog vektora je usvojena  $b=0,25$  [npr. Burgersov vektor za gvožđe je  $b=0,248$  (Eckert 1992a)]. Za tvrdoću,  $h$ , korišćene su eksperimentalno dobijene



TABELA 6.1. Poređenje izračunatog minimalnog rastojanja između dve ivične dislokacije,  $L$ , sa veličinom zrna (kristalita),  $d$ , za Al- $x$  at.%Mo prahove mehanohemijski tretirane 1000 h

$x$	$G$ (GPa)	$b$ (nm)	$\nu$	$h$ (GPa)	$L$ (nm)	$d$ (nm)
0	26	0,286	0,34	2,3	5	28
3	124	0,25	0,28	3,1	15	63
10	124	0,25	0,28	5,2	9	36
17	124	0,25	0,28	5,3	9	29
20	124	0,25	0,28	10,6	4	26
27	124	0,25	0,28	15,7	3	14
50	124	0,25	0,28	10,6*	4	9
75	99,5	0,259	0,295	13,1**	3	6
100	124	0,25	0,28	13,3	3	7

\*mleven 317 h

\*\*mleven 100 h

vrednosti (tab. 5.4). Za Al-Mo prahove izračunavano je  $L$  samo u odnosu na molibden pošto je pokazano da se aluminijum ne rastvara u molibdenu, izuzev kod Al-75 at.%Mo praha (sl. 5.8 i 5.9). Zbog toga je pretpostavljeno da se elastične konstante i Burgersov vektor ne menjaju sa sastavom i uzete su vrednosti za čist molibden. Za Al-75 at.%Mo prah,  $G$ ,  $\nu$  i  $b$  su procenjene linearnom interpolacijom vrednosti za čiste metale tako da je  $G=0,98 \cdot 75+26$ ;  $\nu=-6,0 \cdot 10^{-4} \cdot 75+0,34$ ; i  $b=-3,6 \cdot 10^{-4} \cdot 75+0,286$ . Izračunate vrednosti  $L$  date su u tab. 6.1. Kao što se vidi, povećanje tvrdoće rezultira u smanjivanju  $L$  i zbog toga smanjivanju veličine zrna. Na taj način se može objasniti zavisnost smanjenja veličine zrna sa povećanjem udela molibdena (sl. 5.7).

Treba uočiti da se sa povećanjem udela molibdena razlika između  $L$  i  $d$  smanjuje što može da ukaže da efekat oporavljanja na veličinu kristalita postaje manje izražen. Za Al-75 at.%Mo sastav uočeno je rastvaranje



aluminijuma u molibdenu pa je za očekivanje da efekat rastvornog ojačavanja ima uticaja na smanjenje kristalita. Zbog toga je  $L$  najmanje, a uočeno je i izvesno smanjenje veličine kristalita u odnosu na čist molibden. Upadljivo velika razlika između izračunatog  $L$  i izmerenog  $d$  za neke prahove (Al, Al-3 i 20 at.%Mo) može da ukaže da je tokom mlevenja, proces oporavljanja veoma efikasan, ili da model nagomilavanja dislokacija ne odgovara mehanizmu po kome se odvija smanjenje kristalita.

Kod čistog praha aluminijuma minimalna veličina kristalita je  $d_{Al}=28$  nm (tab. 5.2). Ova vrednost je u dobroj saglasnosti sa rezultatima mlevenja čistih metala (vidi sl. 2.8). Saopštena vrednost za aluminijum je  $d_{Al}=22\pm 2$  nm (Eckert 1992). Veličina kristalita čistog praha molibdena je  $d_{Mo}=7$  nm i bliska je literaturnoj vrednosti  $d_{Mo}\approx 6$  nm (Kuwano 1992).

Treba istaći da je u ovom radu korišćen horizontalni kuglični mlin gde je potrebno dugo mlevenje praha za dostizanje minimalne veličine kristalita; za prah molibdena ono iznosi oko 300 h (sl. 5.6). Za razliku od ovoga, u vibracionom mlinu, koji su koristili gore navadeni istraživači, potrebno vreme za dostizanje minimalne veličine kristalita je oko 20 h. Međutim, bez obzira na veoma veliku razliku vremena potrebnog za mehanohemijску reakciju redukcije kristalita, dobijene su gotovo identične vrednosti, što navodi na zaključak da je svaki materijal definisan svojom karakterističnom vrednošću minimalne veličine kristalita.

Promena Gibsove energije materijala tokom mehanohemijskog tretmana je data izrazom:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , gde je  $\Delta H$ - promena entalpije i  $\Delta S$ - promena entropije. Za prah molibdena mleven 1000 h, entalpija (uskladištena energija) je  $\Delta H = 8,45$  kJ mol<sup>-1</sup> (tab. 5.3) ili 23% entalpije topljenja, i u opsegu je vrednosti za mehanohemijски tretirane čiste metale (poglavlje 2.3). Međutim, procena promene entropije nije jednostavna. Mehanohemijски tretman prouzrokuje promenu konfiguracionog i vibracionog doprinosa entropije. Za određivanje ukupne promene entropije sa temperaturom i za odvajanje ova dva doprinosa neophodna su detaljna merenja zavisnosti specifične toplote,  $c_p$ , od temperature i to od  $\approx 0$  K do  $T$ . Ipak, Gibsova energija koja potiče od granice zrna može se proceniti iz jed. 2.4, znajući



veličinu kristalita,  $d=7$  nm (tab. 5.2) kao i vrednosti za površinsku energiju i molarnu zapreminu (tab. A1, prilog A). Tako je dobijena vrednost za dopunsku Gibsovu energiju nanokristalnog molibdena,  $\Delta G=15,8$  kJ mol<sup>-1</sup>, pa se na osnovu ove vrednosti i vrednosti za  $\Delta H$  može proceniti i dopunska entropija. Za  $T=400$  K dobija se  $\Delta S=-0,018$  kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Treba primetiti da su vrednosti  $\Delta G$  za Mo, proračunate po jed. 2.4, iznad one za Mo(fcc) fazu u dijagramu Gibsove energije (sl. 3.2.a). To može biti jedan od razloga negativnoj vrednosti entropije. Za aluminijum, prema jed. 2.4 i vrednostima iz tab. 5.2 i Al (prilog A), dobija se  $\Delta G=1,7$  kJ mol<sup>-1</sup>. Pošto dopunska entalpija za aluminijum nije određivana to se na osnovu literaturne vrednosti,  $\Delta H=4,6$  kJ mol<sup>-1</sup> (Eckert 1992), dobija za  $T=400$  K,  $\Delta S=0,007$  kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Udeo medukristalne (amorfne) komponente zavisi od sastava praha i najveći je za sastave u opsegu 20-50 at%Mo (sl. 5.11). Ovo opažanje je u saglasnosti sa dijagramom zavisnosti Gibsove energije od sastava (sl. 3.2.a) koji pokazuje da je za opseg sastava 20-50 at%Mo,  $\Delta G$  tečne faze niže od  $\Delta G$  početne smeše. Stoga je prema termodinamičkom konceptu (poglavlje 2.2.2) ova razlika pogonska sila za obrazovanje amorfne faze. Zbog toga je udeo amorfne faze upadljivo najveći u ovome opsegu sastava.

Praćenjem razvoja strukture prahova sa vremenom može se zaključiti da je mehanizam obrazovanja amorfne faze - "kolaps" (slom) neuređene fcc-Al(Mo) faze. Tokom mlevenja dolazi do smanjenja veličine kristalita i obrazovanja presićenog Al rastvora. Ovo ima za posledicu povećanje slobodne energije fcc faze. Amorfizacija se dešava kad se Gibsova energija kristalita poveća bar do vrednosti za amorfnu fazu. Očigledno mora postojati neka kritična vrednost veličine kristalita Al. Za njenu procenu može poslužiti jed. 2.4, odakle se dobija:

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{\Delta G} \quad (6.1)$$

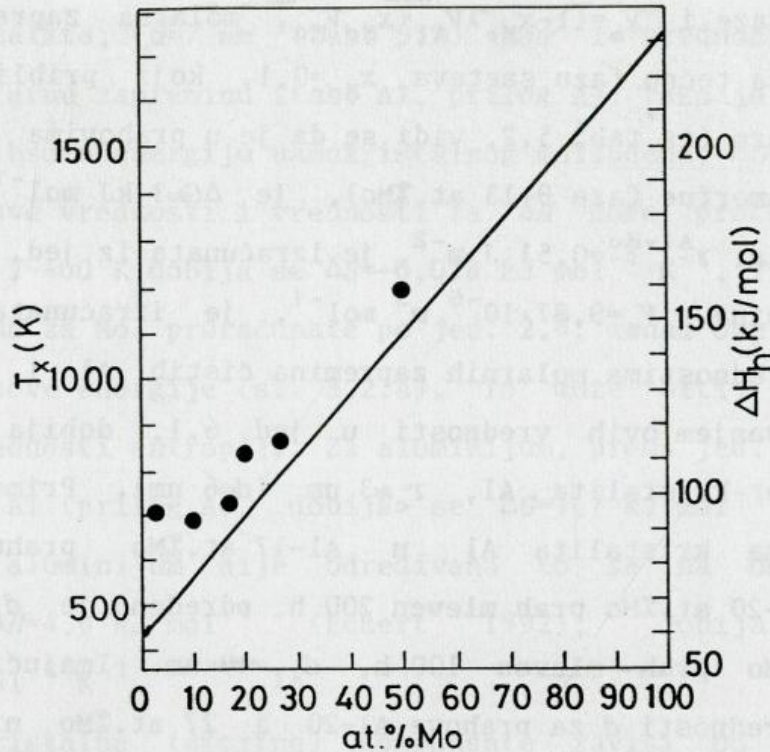


gde je  $r_c$  - kritični poluprečnik,  $\gamma$  - površinska energija,  $\Delta G$  - Gibsova energija amorfne faze i  $V_m = (1-x_{Mo})V_{Al} + x_{Mo}V_{Mo}$ , molarna zapremina legure. Gibsova energija za tečnu fazu sastava  $x_{Mo}=0,1$ , koji približno odgovara sastavu amorfne faze (iz tab. 5.2, vidi se da je u prahovima Al-17, 20 i 27 at.%Mo sastav amorfne faze 9-13 at.%Mo), je  $\Delta G \approx 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  (sl 3.2.a). Površinska energija,  $\gamma^{Al-Mo} = 0,51 \text{ J m}^{-2}$ , je izračunata iz jed. A6 (prilog A) a molarna zapremina,  $V_m = 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ , je izračunata za sastav Al-20 at.%Mo sa vrednostima molarnih zapremina čistih Al i Mo (tab. A1, prilog A). Uvrštavanjem ovih vrednosti u jed. 6.1, dobija se vrednost kritične veličine kristalita Al,  $r_c \approx 3 \text{ nm}$  ( $d \approx 6 \text{ nm}$ ). Primetimo da je minimalna veličina kristalita Al u Al-17 at.%Mo prahu,  $d_{Al} = 18 \text{ nm}$  (tab. 5.2). Za Al-20 at.%Mo prah mleven 200 h, određeno je  $d_{Al} = 12 \text{ nm}$ , dok je za Al-27 at.%Mo prah mleven 100 h,  $d_{Al} = 18 \text{ nm}$ . Imajući na umu da eksperimentalne vrednosti  $d$  za prahove Al-20 i 27 at.%Mo nisu minimalne (kod Al-20 at.%Mo praha, nestajanje fcc-Al(Mo) faze se dešava u vremenu između 600 i 1000 h, a kod Al-27 at.%Mo praha između 100 i 300 h, videti poglavlje 5.1.2) to je predviđena teorijska vrednost za kritičan prečnik,  $d \approx 6 \text{ nm}$ , čini se, realna.

Nakon 1000 h mlevenja, čist prah molibdena se sastoji od oko 50% neuredene međukristalne komponente sa srednjom međukristalnom debljinom 1,1 nm (tab. 5.2). U poređenju, međukristalna debljina oko 0,7-1,1 nm, zapreminski udeo međukristalne komponente oko 0,27 (odreden merenjem rastvorljivosti vodonika) i veličina kristalita oko 7-12 nm su procenjene za nanokristalni paladijum dobijen metodom gasne kondenzacije (Mütschele 1987).

Zapreminski udeo međukristalne komponente praha Al-75 at.%Mo pada znatno u poređenju sa Al-50 at.%Mo prahom (tab. 5.2). U stvari, vrednost 0,46 je sasvim bliska onoj kod samlevenog čistog Mo praha. Naša analiza je pokazala da se međukristalna oblast sastoji samo od molibdena (tab. 5.2), pa izgleda da se sav aluminijum rastvorio u rešetki Mo. Prema dijagramu zavisnosti Gibsove energije od sastava (sl. 3.2.a), za ovaj sastav obrazovanje bcc faze je termodinamički pogodnije nego amorfne faze.





Slika 6.1. Eksperimentalno dobijena temperatura reakcije u zavisnosti od sastava Al-x at.%Mo prahova mehanohemijski tretiranih 1000 h. Puna linija prikazuje izračunatu temperaturu kristalizacije,  $T_x$ , i entalpiju obrazovanja vakancije,  $\Delta H_h$ , u zavisnosti od sastava.

Termijska stabilnost Al-x at.%Mo prahova uočljivo zavisi od sastava praha. Slika 6.1, prikazuje zavisnost temperature maksimuma prvog DSC (ili DTA pika) prahova mehanohemijski tretiranih 1000 h tokom neizotermnog zagrevanja (brzina zagrevanja  $20 \text{ K min}^{-1}$ ) od sastava. Na slici je takode punom linijom data zavisnost temperature kristalizacije,  $T_x$ , amorfni Al-Mo legura izračunatih iz jed. 2.3, sa entalpijama obrazovanja vakancije,  $\Delta H_h$ , izračunatim iz jed. A7 (prilog A). Prema Mijedeminom modelu (prilog A), sa povećanjem udela Mo, entalpija obrazovanja vakancije raste, pa zbog toga raste i temperatura kristalizacije. Kao što se sa slike vidi, eksperimentalne temperature reakcije, koje se mogu shvatiti i kao temperature kristalizacije, leže iznad temperatura kristalizacije za potpuno amorfne Al-Mo legure. Razlog ovome može biti pojava da dispergovani



kristaliti Mo stabilise amorfnu strukturu.

Mikrostruktura prahova nominalnog sastava 3, 10 i 17 at.%Mo se sastoji od relativno krupnih kristalita Al i Mo odvojenih širokim medukristalnim oblastima. Procenjen srednji sastav medukristalne oblasti Al-10 at.%Mo praha nakon 1000 h mlevenja, je 10 at.%Mo i blizak je sastavu  $Al_{12}Mo$  faze (7,58 at.%Mo) u ravnotežnom faznom dijagramu (sl. 3.1.a). Stoga, dominantna reakcija koja dovodi do obrazovanja  $Al_{12}Mo$  može biti polimorfna transformacija medukristalne oblasti, što takode sugeriše i Avramijev koeficijent,  $n=2,85$  koji je blizak vrednosti za polimorfnu transformaciju. Kako se temperatura ove reakcije ne menja znatno nakon mlevenja dužih od 300 h (sl. 5.20), izgleda da medukristalni sastav dostiže vrednost blisku nominalnom sastavu nakon 300 h mehanohemijskog tretmana i ostaje ista sa daljim mlevenjem. Produženo mlevenje povećava ukupan udeo medukristalne zapremine što se može zaključiti iz povećanja entalpije reakcije sa vremenom mlevenja (sl. 5.20). Ipak, s obzirom na relativno široku medukristalnu oblast razumno je pretpostaviti da u ovoj oblasti postoji koncentracioni gradijent: oblasti bliže molibdenovim kristalitima treba da su bogatije molibdenom. Tako je za mehanohemijski tretirane Al-Fe prahove nađeno da je oblast neposredno uz kristalite gvožđa dva puta bogatija gvoždem nego matrica (Shingu 1988). Zbog toga se dva egzotermna pika kod praha Al-10 at.%Mo mlevenog 1000 h (sl. 5.17) mogu pripisati (i) reakciji neposredno uz aluminijumove kristalite koja dovodi do obrazovanja  $Al_{12}Mo$  faze i (ii) reakciji u oblasti neposredno uz molibdenove kristalite koja dovodi do obrazovanja  $Al_5Mo$  faze. Treba primetiti, da izuzev Al-3 at.%Mo praha, aluminijum nije detektovan nakon termijskog tretmana ni u jednom od uzoraka mlevenih duže od 200 h. To znači da presićeni aluminijum zajedno sa medukristalnim oblastima i molibdenovim kristalitima takode učestvuje u odigravajućim reakcijama.

Kod prahova nominalnog sastava 20 i 27 at.%Mo, mada je prisutna gotovo ista količina amorfne faze, veličine kristalita i medukristalnog rastojanja se znatno razlikuju, pa su zbog toga i reakcioni mehanizmi različiti. Kod Al-27 at.%Mo praha, znatno manja veličina kristalita praćena kraćim



medukristalnim rastojanjem je verovatno uzrok reakciji "amorfizacije", dok se kod Al-20 at.%Mo praha obrazuje  $Al_5Mo$  faza. Za objašnjenje uočene razlike u termijskom ponašanju ova dva sistema korisno je razmotriti površinske energije. Ako se za ovaj slučaj kristaliti Mo shvate kao disperzoidi i ako se pretpostavi da su oni sfernog oblika, onda će Gibsova energija površine jednog disperzoida biti:  $\Delta G = 4\pi r^2 \gamma$ . Može se pokazati da će ukupna Gibsova energija površine disperzoida Mo po molu praha,  $\Delta G$ , biti:

$$\Delta G = \frac{3\gamma V_m}{r} f_{Mo}^v \quad (6.2)$$

gde je  $r$  - poluprečnik kristalita Mo,  $\gamma$  - površinska energija,  $V_m$  - molarna zapremina legure i  $f_{Mo}^v$  - zapreminski udeo kristalnog Mo. Prema tab. 5.2, za prah Al-20 at.%Mo,  $f_{Mo}^v = 0,11$  i  $r = 13$  nm dok je za Al-27 at.%Mo,  $f_{Mo}^v = 0,13$  i  $r = 7$  nm. Pretpostavljajući da je  $\gamma^{Mo-am}$  isto kao  $\gamma^{Mo-Al}$ , iz jed. A6 (prilog A) dobija se  $\gamma = 0,51$  J m<sup>-1</sup>. Tako se za Al-20 at.%Mo, dobija  $\Delta G = 1,16$  kJ mol<sup>-1</sup> dok je za Al-27 at.%Mo,  $\Delta G = 2,15$  kJ mol<sup>-1</sup>. Očigledno, zbog manje veličine kristalita Mo kod Al-27 at.%Mo prahova, površinska energija je skoro dva puta veća pa tako i pogonska sila rastvaranja kristalita Mo u amorfnoj matrici što je najverovatnije razlog uočenoj reakciji "amorfizacije". Može se postaviti pitanje zašto se ova reakcija ne uočava kod Al-50 at.%Mo praha s obzirom da je veličina kristalita Mo još manja? Ako se pozovemo na sl. 6.1, vidi se da je termijska stabilnost ovog sistema znatno veća. Na višim temperaturama difuzija Mo u Al je brža, a difuziona rastojanja znatno duža. Zbog toga smanjenje Gibsove energije direktno vodi ka obrazovanju intermetalnih jedinjenja.

Za Al-50 at.%Mo prah, veoma fini molibdenovi kristaliti praćeni kratkim medukristalnim rastojanjima kao i veliki udeo amorfne faze (tab. 5.2) mogu biti razlog da se reakcija formiranja  $Al_8Mo_3$  i  $AlMo_3$  faza odigrava u jednom koraku. Pored toga, medukristalni sastav (30 at.%Mo) je blizak opsegu



sastava postojanja  $Al_8Mo_3$  faze (25-28 at.%Mo) u ravnotežnom faznom dijagramu (sl. 3.1.a).

Za razumevanje ponašanja Al-Mo prahova tokom termijskog tretmana korisno je razmotriti i difuziju molibdena u aluminijumu. Difuziono rastojanje,  $x$ , je dato izrazom:

$$x=2\sqrt{Dt} \quad (6.3)$$

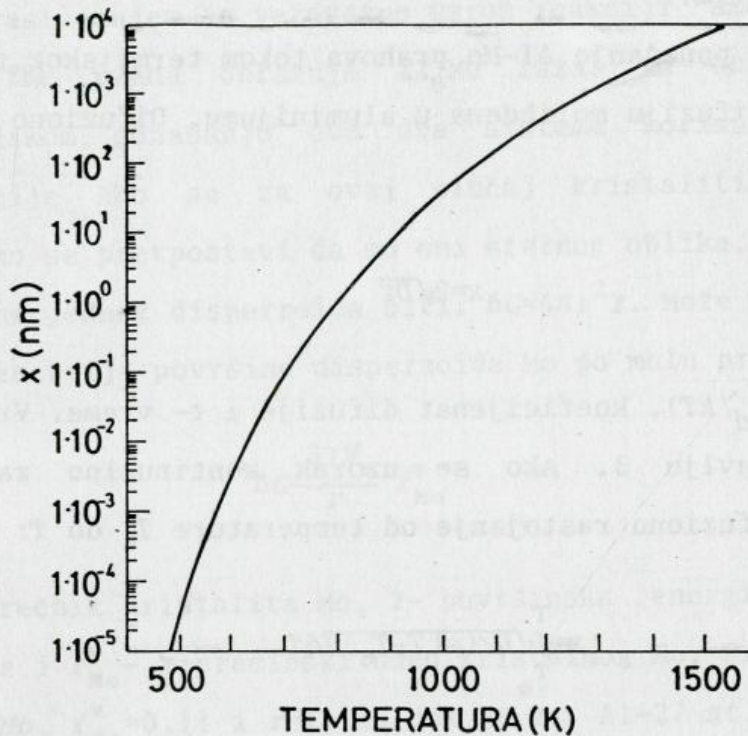
gde je  $D=D_0 \exp(-E_d/kT)$ , koeficijent difuzije i  $t$ - vreme. Vrednosti za  $D_0$  i  $E_d$  su date u poglavlju 3. Ako se uzorak kontinualno zagreva može se pokazati da je difuziono rastojanje od temperature  $T_0$  do  $T$ :

$$x=\int_{T_0}^T \sqrt{D/(s(T-T_0))} dT \quad (6.4)$$

gde je  $T_0$ - početna temperatura i  $s$ - brzina zagrevanja. Ovaj integral smo rešavali numerički i dobijena zavisnost za  $s=0,33 \text{ K s}^{-1}$  ( $20 \text{ K min}^{-1}$ ) i  $T_0=300 \text{ K}$  je data na sl. 6.2. Termijska analiza je pokazala da se obrazovanje intermetalnog jedinjenja  $Al_{12}Mo$  dešava na temperaturama nižim od  $800 \text{ K}$ . Sa sl. 6.2, se vidi da je rastojanje koje Mo može da pređe tokom kontinualnog zagrevanja do ove temperature oko  $1 \text{ nm}$ , tj. reda veličine nekoliko atomskih ćelija. Ovo potvrđuje naš prethodni zaključak da je najverovatnija reakcija obrazovanja ovog jedinjenja - polimorfna transformacija amorfnе faze. Zagrevanjem do viših temperatura difuziona rastojanja su znatno duža; do  $T=970 \text{ K}$  ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ), difuziono rastojanje je oko  $30 \text{ nm}$  tj. reda veličine kristalita Mo u prahovima sa  $Mo \geq 17 \text{ at.}$  (tab. 5.2). To znači da treba očekivati da je Mo u mogućnosti da potpuno proreaguje. Ovo je u saglasnosti sa opažanjem da, nakon termijskog tretmana do ove temperature, molibden nije identifikovan ili je u tragovima u ovim prahovima. Difuziono rastojanje tokom izoternskog tretmana se može izračunati iz jed. 6.3,. Tako je za uslove date na sl. 5.29, za  $T=663 \text{ K}$  i  $t \approx 400 \text{ s}$ ,  $x=0,1 \text{ nm}$  a za  $T=843 \text{ K}$  i  $t \approx 300 \text{ s}$ ,  $x=24 \text{ nm}$ .

Toplotno ponašanje smeša nominalnog sastava Al-3, 10, 17, 20 i 27 at.%Mo





Slika 6.2. Difuziono rastojanje,  $x$ , Mo u Al tokom neizoternskog zagrevanja od početne temperature  $T_0=300$  K do temperature  $T$  (brzina zagrevanja,  $s=0,33$  K s<sup>-1</sup>).

se može podeliti u tri stupnja. Prvi je do oko 30 h mlevenja. Tokom ovog početnog stupnja obrazuje se kompozitni prah. Mikrostruktura je još uvek gruba i zbog toga neizoternsko zagrevanje ne dovodi do termijskih reakcija u čvrstom stanju. Sledi da se reakcija ne može odigrati sve dok se ne formiraju neuredene Al/Mo međupovršine. Drugi stupanj je između 30 i 200 h mlevenja. Njega odlikuje obrazovanje aluminijumom najbogatijeg jedinjenja Al<sub>12</sub>Mo praćeno opadanjem temperature reakcije sa porastom vremena mlevenja. Treći stupanj, za vremena duža od 200 h karakterističan je po porastu temperature reakcije sa vremenom mlevenja (prahovi nominalnog sastava 17, 20 i 27 at.%Mo), što je posledica promene sastava medukristalne komponente koja postaje bogatija molibdenom. Činjenica da se temperatura reakcije kao i entalpija znatno menjaju sa vremenom mlevenja sugerise da mehanohemijski



tretman nije došao do tačke kada dalje mlevenje nema znatnijeg uticaja na promenu mikrostrukture praha. Možemo samo nagadati da bi u nekim od sastava produženo mlevenje dovelo do formiranja intermetalnih jedinjenja. Ovaj fenomen je opažen kod nekih od sistema: mehaničkim legiranjem Al-50 at.%Pd smeše dobija se AlPd intermetalno jedinjenje (Calka 1989) a Al-50 at.%Ni daje AlNi jedinjenje (Shiga 1991).

Termijski tretman prahova nominalnog sastava Al-3, 10, 17 i 20 at.%Mo mehanohemijski tretiranih 1000 h dao je u zavisnosti od sastava sledeće faze:  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_5\text{Mo}$ ,  $\text{Al}_4\text{Mo}$  i  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  (tab. 5.5). Iz Al-Mo ravnotežnog faznog dijagrama (sl. 3.1.a), ravnotežne faze  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  i  $\text{Al}_6\text{Mo}$  treba očekivati za sastav sa 10 at.%Mo, dok se  $\text{Al}_5\text{Mo}$  faza pojavljuje na 17 at.%Mo. Međutim, za oba sastava opažene su samo  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  i  $\text{Al}_5\text{Mo}$  faze. Gest (Guest 1986) je identifikovao, nakon žarenja brzoohlađenog uzorka sastava Al-11 at.%Mo, smešu  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  i romboedarske faze (prostorna grupa  $R\bar{3}c$ ,  $a_R=0,938$  nm,  $\alpha=30,7^\circ$ ) sastava između 14,7 i 18,5 at.%Mo. Stoga, ovaj istraživač sugerise da je u ravnotežnom dijagramu monoklinična faza  $\text{Al}_6\text{Mo}$  verovatno metastabilna i da je treba zameniti ovom romboedarskom fazom. Za ostale sastave (20 i 27 at.%Mo) koji odgovaraju aluminijumom bogatom delu faznog dijagrama dobijena su zadovoljavajuća slaganja između opaženih i očekivanih faza. Tako su nakon termijskog tretmana dobijene  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  i  $\text{Al}_4\text{Mo}$  faze za prah sa 20 at.%Mo, dok prah sa 27 at.%Mo daje skoro čistu  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  fazu.

Istaknimo da intermetalno jedinjenje  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  treba posmatrati kao potencijalnog kandidata za visoko-temperaturne primene. Sa tačkom topljenja,  $T_t=2123$  K i gustinom,  $\rho=5,3$  g  $\text{cm}^{-3}$  ono se uklapa među neke druge intermetalne sisteme od interesa (Benn 1988), npr.  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $T_t=1663$  K,  $\rho=7,5$  g  $\text{cm}^{-3}$ ),  $\text{Ti}_3\text{Al}$  ( $T_t=1873$  K,  $\rho=4,2$  g  $\text{cm}^{-3}$ ),  $\text{Nb}_3\text{Ti}$  ( $T_t=2233$  K,  $\rho=7,3$  g  $\text{cm}^{-3}$ ).



## 6.2. Mehanohemijski tretirani Ni-50 at.%Mo prahovi

Toplota strukturne relaksacije potiče od dva nepovratna procesa. Jedan je oslobađanje energije nakupljene u prahu tokom intenzivnog hladnog rada (plastične deformacije) i drugi je razvoj kompozicionih (hemijskih) i topoloških uređenja na kratkim rastojanjima u amorfnoj fazi. Posle 20 h mehanohemijskog tretmana, XRD analizom je utvrđeno da je prah mešavina kristalnih faza molibdena i nikla (sl. 5.30). Odatle, oslobođena toplota (sl. 5.34) treba da potiče od mehaničke energije uskladištene u obliku defekata rešetke (dislokacije, granice zrna, antifazne granice i tačkasti defekti). Dobijena vrednost entalpije oko  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (sl. 5.36) ukazuje da su pre početka reakcije amorfizacije u prahu prisutni znatni defekti. Obično se smatra da ovakvi defekti pomažu difuziju konstitutivnih elemenata. Nastavljanjem mlevenja, uskladištena energija se povećava do vrednosti oko  $8,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  za uzorak 95 h. Međutim, u ovom uzorku nikal nije identifikovan XRD analizom i umesto njega se pojavljuje amorfni pik, pa je prah mešavina amorfne i kristalne faze. Zbog toga, oslobođena toplota potiče od dva efekta: relaksacije amorfne faze i uređenja kristalne rešetke Mo. Prema sl. 5.36, očigledno je da nakon 100 h mlevenja entalpija strukturne relaksacije ulazi u zasićenje i lagano raste sa povećanjem udela amorfne faze do vrednosti  $9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  za amorfni  $\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}$  prah. Ipak, kako mlevenje nije prekidano između 20 i 95 h, tačna vrednost akumulirane energije u Ni-Mo kompozitu pre otpočinjanja reakcije amorfizacije nije poznata. Zbog toga, zavisnost prikazana na sl. 5.36, za interval 20-95 h može biti potpuno drugačija, imajući na umu da uskladištena energija može dostići neku kritičnu vrednost tj. može postojati izraženi maksimum. Kao što je pokazano za Ni-67 at.%Ti smešu prahova (Schwarz 1988), pre početka reakcije amorfizacije, uskladištena energija u kompozitnom prahu dostiže maksimalnu vrednost oko  $32 \text{ kJ mol}^{-1}$  (vrednost bliska entalpiji obrazovanja intermetalnog jedinjenja  $\text{NiTi}_2$ ) i sa povećanjem udela amorfne faze asimptotski se približava vrednosti  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ , koja odgovara zbiru



promena entalpije usled kristalizacije i strukturne relaksacije. Kako je promena entalpija usled kristalizacije amorfne faze oko  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , to je promena entalpija strukturne relaksacije oko  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Za amorfan prah sastava  $\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{70}$  dobijen mlevenjem, primećena je (Brüning 1988), dva puta veća toplota relaksacije nego uzorka istog sastava dobijenog brzim hladenjem rastopa. Strukturna relaksacija mehanohemijski dobijenog praha  $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$  je ispitivana detaljnije (Inoue 1990) i dobijeni su slični rezultati. Nažalost, u oba ova istraživanja numeričke vrednosti za toplotu strukturne relaksacije nisu date tako da ih nije moguće porediti sa rezultatima iz ovog rada. Rečeno je već da se za čiste metale podvrgnute mlevenju, toplota strukturne relaksacije nalazi u opsegu 1 do  $7 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Fecht 1990, Eckert 1992). Za mleveno AlRu intermetalno jedinjenje, maksimalna vrednost uskladištene energije je oko  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Hellstern 1989). Međutim, Hajnike (Heinicke 1984 s.154) napominje da, uopšteno, oslobođena toplota tokom zagrevanja metalnih i keramičkih prahova potiče od dva efekta: jedan je smanjenje površine i drugi strukturna relaksacija. Kod metalnih prahova toplota usled smanjenja površine može biti znatna. Zbog toga, određene vrednosti entalpije iz DSC merenja ne moraju da odgovaraju stvarnim toplotama strukturne relaksacije. Fenomeni tokom termijskog tretmana amorfni metalnih prahova dobijenih mehanohemijским tretmanom ispod temperature kristalizacije nisu još dovoljno razjašnjeni. Potrebna su dalja eksperimentalna istraživanja za odvajanje brojnih efekata (oksidacija, površinska kristalizacija, mehanički akumulirana energija, uredenje na kratkom rastojanju, uvećanje površine) koji utiču na opaženi toplotni efekat.

Eksperimentalno određena temperatura kristalizacije amorfno praha  $\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}$  je oko 950 K (uzorak mleven oko 1500 h, sl. 5.39). Entalpija obrazovanja vakancije veličine atoma Ni u amorfnoj leguri je izračunata iz jed. A7 (prilog A) i iznosi  $\Delta H_h = 138 \text{ kJ mol}^{-1}$  pa se iz jed. 2.3, može proceniti temperatura kristalizacije,  $T_x = 1039 \text{ K}$ . Kao što se vidi,



eksperimentalna temperatura kristalizacije je u zadovoljavajućoj saglasnosti sa predviđenom i dobro se uklapa u zavisnost prikazanu na sl. 2.4.

Određivanjem kinetičkih parametara za kristalizaciju amorfne faze pokazano je da oni znatno zavise od vremena mlevenja (tab. 5.9). Prema formalnoj teoriji transformacione kinetike (Christian 1965), kristalizacija amorfne faze se može objasniti na sledeći način. Za vreme mlevenja 95 h, vrednost eksponenta  $n$  ukazuje da je kristalizacija difuziono kontrolisana sa opadajućom brzinom nukleacije. Inkubacioni period je najkraći, sugerišući da kristaliti molibdena mogu biti pogodna nukleaciona mesta za novu intermetalnu fazu. Sa povećanjem vremena mlevenja kristalizaciona kinetika se temeljito menja. Za vreme mlevenja 184 h, vrednost eksponenta  $n$  je između 3 i 4, ukazujući da je kristalizacija upravljana linearnim rastom i opadajućom brzinom nukleacije. Poluvreme reakcije je najkraće, a temperatura reakcije je najniža za ovaj uzorak. Tako, na ovom stupnju mehanohemijskog tretmana, struktura praha omogućava veoma laku transformaciju amorfne faze. Strukturni model takode registruje izražene promene praha u periodu od 95 do 184 h: koncentracija molibdena u amorfnoj fazi se povećava od 8 do 47 at.%, dok se zapreminski udeo amorfne faze povećava od 33 do 58% (tab. 5.8). Za vreme mlevenja 303 h, eksponent  $n$  je blizak 3, ukazujući na polimorfnu transformaciju. Posle ovog perioda mlevenja, promena kinetičkih parametara je slabije izražena kao posledica da promena strukture praha nije intezivna. Počev od 822 h, izvedena su dva Avramijeva koeficijenta. Amorfna faza podleže primarnoj kristalizaciji formirajući kristalite (nukleuse) neke nepoznate faze. Inkubacioni period za ovo vreme mlevenja znatno pada u odnosu na 678 h, sugerišući da ova primarna faza deluje kao preferentna nukleaciona mesta za naknadnu dominantnu kristalizacionu reakciju (Köster 1981). Očigledno, kristalizaciona kinetika je kompleksna pa je njena interpretacija bez mikrostrukturnih ispitivanja tehnikama visoke rezolucije kao što je TEM ograničena. Ipak, određivanje kinetičkih parametara za faznu transformaciju



u prahovima mlevenim za različita vremena daje korisne informacije za bolje razumevanje procesa mehanohemijskog tretmana. Stoga sledi da ovakav pristup može biti pogodan način za praćenje procesa mehanohemijskog tretmana. Iz dobijenih rezultata pretpostavljamo da je dominantni uzrok promene kinetičkih parametara promena sastava amorfne faze i broja molibdenovih kristalita. Jednom formirana amorfna faza (vreme mlevenja između 20 i 95 h), postepeno se obogaćuje molibdenom sa produženjem mehanohemijskog tretmana. Konačno, sastav amorfne faze postaje blizak ekvimolarnom odnosu nikla i molibdena početne smeše. Treba primetiti da, zaprljanost gvoždem može imati izvesnog uticaja na transformaciju amorfne faze tj. na kinetičke parametre.

Na osnovu ovih ispitivanja, može se predložiti sledeći mehanizam amorfizacije Ni-50 at.%Mo praha mehanohemijskim tretmanom. U početku mlevenja, uzastopnim lomljenjem i slepljivanjem čestica konstitutivnih prahova obrazuju se veoma fine kompozitne čestice. Veoma blizak kontakt između nikla i molibdena sa veoma neuređenim međupovršinama je pogodan za nukleaciju nove faze. Kinetička ograničenja pogoduju obrazovanju metastabilne - amorfne faze umesto stabilnog intermetalnog jedinjenja (Johnson 1986). Ovako obrazovana amorfna faza se sastoji uglavnom od nikla (sastav amorfne faze nakon 95 h mlevenja je  $\text{Ni}_{92}\text{Mo}_8$ , tab. 5.8) Nikal je raspoređen između kristalita Mo i difunduje duž granica zrna. Na taj način više od 60% amorfne faze je obrazovano u toku mlevenja do 300 h. Nikal tada difunduje sa granice ka centrima zrna kristalita Mo. Kako je ovaj tip difuzije mnogo sporiji od difuzije po granici zrna, brzina amorfizacije će biti kontrolisana njome. Kao rezultat, molibden se lagano rastvara u amorfnoj matrici dok molibdenovi kristaliti postaju manji. Udeo amorfne faze raste i ona se obogaćuje molibdenom. Kako veličina kristalita nije uniformna, kristaliti neke kritične veličine potpuno nestaju. Kritična veličina kristalita (disperzoida) Mo,  $r_{cd}$ , se može proceniti iz jed. 6.2, odakle je:  $r_{cd} = 3\gamma V_m / \Delta G$ , gde je  $\Delta G$  - Gibsova energija po molu disperzoida



( $f_{\text{Mo}}^v=1$ ),  $\gamma$ - površinski napon i  $V_m$ - molarna zapremina disperzoida. Usvojena razlika Gibsovih energija amorfne faze i kristalita,  $\Delta G$ , je oko  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$  (sl. 3.2.b). Površinska energija,  $\gamma^{\text{Mo-Ni}}=0,79 \text{ J m}^{-2}$ , je izračunata iz jed. A6 (prilog A). Pretpostavljeno je da je  $\gamma^{\text{Mo-Ni}}=\gamma^{\text{Mo-am}}$ . Molarna zapremina je  $V_m=9,39 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  (tab. A1, prilog A), tako da se dobija  $r_{\text{cd}} \approx 2 \text{ nm}$ . Mala vrednost veličine kristalita ukazuje na veliku stabilnost dispergovanih kristalita Mo u amorfnoj matrici. To je verovatno i razlog teškoj "eliminaciji" zaostalih kristalita Mo koji su prisutni u prahu i nakon 1500 h mlevenja.

Za amorfizaciju mlevenjem Ni-67 at.%Zr praha, predložen je sličan difuzioni mehanizam, zasnovan na merenju koncentracionog profila kristalita Zr, Ože (Auger) spektroskopijom (Schulz 1989). Prema ovome mehanizmu, obrazovanje bilo niklovog bilo cirkonijumovog čvrstog rastvora se ne dešava dok je jedino nikal pokretan. Iz XRD analize uzorka mlevenog 20 h, bitno pomeranje položaja niklovog pika nije primećeno ukazujući da nije došlo do obrazovanja čvrstog rastvora. Bez obzira na to, moguće je da u periodu od 20 do 95 h dođe do znatnog rastvaranja molibdena u niklu. Kako je kod mehaničkog legiranja u planetarnom mlinu opaženo intenzivno obrazovanje Ni(Mo) čvrstog rastvor (sl. 5.46) to se može dovoljno pouzdano tvrditi da će i u horizontalnom mlini doći do obrazovanja čvrstog rastvora. "Kolaps" Ni(Mo) faze se u planetarnom mlinu dešava u periodu 5-8 h (poglavlje 5.4). Za vreme mlevenja 5 h, koncentracija Mo u čvrstom rastvoru je 16,9 at.%, a veličina kristalita Ni(Mo) faze je  $d=13 \text{ nm}$ . Iz dijagrama Gibsove energije za Ni-Mo sistem (sl. 3.2.b) vidi se da je za  $x_{\text{Mo}}=16,9$ , Gibsova energija fcc faze oko  $-1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Uslovi za obrazovanje Ni(Mo) čvrstog rastvora su termodinamički povoljniji nego za Al(Mo); njegovo obrazovanje je pokretano smanjenjem Gibsove energije dok je za obrazovanje Al(Mo) čvrstog rastvora pretpostavljeno povećanje Gibsove energije do stanja koje odgovara bar vrednosti za Gibsovu energiju amorfne faze.

Nadeno je (Cocco 1992) da u početku mlevenja Ni-50 at.%Mo smeše prahova, pre pojave amorfne faze molibden difunduje u niklovu rešetku



obrazujući veoma neuredenu NiMo fazu. Nakon dostizanja kritičnog naprezanja rešetke amorfnu fazu nukleise istovremeno sa gubljenjem uredenosti na dugim rastojanjima rešetke Ni.

Smatra se (Johnson 1986) a na osnovu termodinamičkih proračuna (Saunders 1986) da obrazovanje čvrstih rastvora prethodi reakciji amorfizacije kod sistema sa negativnom toplotom mešanja. Amorfnu fazu se tada formira masivnom transformacijom presićenog čvrstog rastvora kada se dostigne kritična koncentracija.

Termodinamička karakterizacija sistema Ni-Mo (sl. 3.2.b) pokazuje da početno stanje (smeša prahova) ima nižu energiju nego tečna (amorfnu) fazu; da bi se dobila amorfnu fazu Gibsova energija se mora povećati za oko  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Zbog toga se termodinamičko objašnjenje (poglavlje 2.5, sl. 2.3.b), po kome je pokretačka sila amorfizacije sniženje Gibsove energije početne smeše ne može primeniti na slučaj Ni-Mo sistema. Čini se da se obrazovanje amorfne faze može bolje objasniti mehanoplazmatičnim modelom (poglavlje 2.7). U trenutku udara kuglice o prah oslobađa se dovoljno velika energija (procena energije udara biće data u našoj daljoj diskusiji) tako da je sistem energizovan do stanja iznad energije tečne faze. Kako je vreme pobude kratko, sistem će "zamrzavanjem" preći u metastabilno stanje tj. amorfnu fazu. Negativna entalpija mešanja ( $\Delta H = -7,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , tab. 3.1) obezbeđuje termodinamičku pokretačku silu difuzije pa je tako transformacija iz kristalnog u amorfno stanje olakšana. Ukupna oslobođena toplota tokom DSC zagrevanja je jednaka zbiru entalpije relaksacije i entalpije kristalizacije i iznosi oko  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  (videti sl. 5.36). Zanemarujući doprinos entropije u izrazu za Gibsovu energiju, ova vrednost je bliska razlici Gibsovih energija tečne faze i intermetalnog jedinjenja,  $\text{Ni}_{0,47}\text{Mo}_{0,53}$  (sl. 3.2.b).

Poređenjem strukturnih parametara prahova Al-50 at.%Mo i Ni-50 at.%Mo mlevenih 1000 h, može se videti uticaj osobina legirajućih elemenata na proces mehaničkog legiranja. Strukturni parametri za Al-50 at.%Mo su



(tab. 5.2):  $d_{\text{Mo}}=9$  nm;  $f_{\text{am}}^{\text{v}}=0,85$  i sastav  $\text{Al}_{70}\text{Mo}_{30}$  dok su za Ni-50 at%Mo (tab. 5.8):  $d_{\text{Mo}}=15$  nm;  $f_{\text{am}}^{\text{v}}=0,91$  i sastav  $\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}$ . Očigledno, udeo amorfne komponente kod Ni-50 at%Mo je veći a sastav odgovara nominalnom. Praćenjem razvoja strukture sa vremenom, utvrđeno je da se "kolaps" Ni(Mo) faze dešava pri mlevenju od 20 do 95 h, dok je "kolaps" Al(Mo) faze u periodu 100-300 h. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da je proces amorfizacije intenzivniji kod Ni-Mo sistema. Razlog ovome je najverovatnije znatno veća razlika atomskih radijusa kao i veća entalpija mešanja (tab. 3.1). I pored toga, mehanizam amorfizacije je sličan kod oba sistema. Obrazovanje amorfne faze se odvija u četiri stupnja: (i) obrazovanje međufaznih površina praćeno smanjenjem veličine kristalita i unošenjem naprezanja, (ii) obrazovanje fcc čvrstog rastvora, (iii) "kolaps" presićenog fcc čvrstog rastvora u amorfnu fazu i (iv) postepeno rastvaranje zaostalih kristalita Mo u amorfnoj fazi.

### 6.3. Poređenje uslova mlevenja u mlinova različitog tipa

Eksperimentalni rezultati za horizontalni kuglični mlin (sl. 5.30) i vibracioni i planetarni mlin (sl. 5.44 i 5.45) pokazuju da se mehanohemijske reakcije uočljivo razlikuju kod prvog i druga dva mlina, što je logična posledica bitno različitih uslova mlevenja. U horizontalnom kugličnom mlinu, mehanohemijska reakcija između početnih kristalnih Ni i Mo prahova vodi ka obrazovanju amorfne faze. Ova reakcija je veoma spora i potrebno je oko 1500 h da bi se dobio jednofazni amorfni prah. Nasuprot njemu, strukturne promene prahova mlevenih u vibracionom i planetarnom mlinu su znatno brže, a mehanohemijska reakcija ne dovodi do obrazovanja amorfne faze, već se umesto nje obrazuje kristalno intermetalno jedinjenje, čija je struktura, ipak, jako neuredena.



Iako je mlevenje kompleksan proces a mehanohemijske reakcije izuzetno komplikovane one se mogu donekle opisati, ako se pretpostavi da se odvijaju kolizionim (udarnim) mehanizmom. Udarne događanja se mogu modelovati na osnovu Hercove teorije kolizije (sudara) (Maurice 1990) uz pretpostavku da čestice praha samo neznatno menjaju elastični sudar kuglica - kuglica (ili kuglica - zid suda). Ova teorija omogućava da se odredi površina i zapremina kontakta (kompresije), trajanje sudara i pritisak tokom kontakta kada se zna relativna brzina neposredno pre udara (udarna brzina). Za slučaj sudara kuglica - kuglica važe jednačine (Maurice 1990):

$$2\tau = 5,5744v^{-0.2}(\rho/E)^{0.4}r \quad (6.5)$$

$$r_h = 0,9731v^{0.4}(\rho/E)^{0.2}r \quad (6.6)$$

$$\delta_{\max} = 1,894v^{0.8}(\rho/E)r \quad (6.7)$$

$$p_{\max} = 0,4646v^{0.4}(\rho/E)^{0.2}E \quad (6.8)$$

gde je  $2\tau$ - vreme sudara,  $r_h$ - poluprečnik sudara,  $\delta_{\max}$ - maksimalno deformaciono rastojanje tokom sabijanja kuglica,  $p_{\max}$ - maksimalan pritisak tokom sudara,  $v$ - relativna brzina udara,  $r$ - poluprečnik kuglice,  $\rho$ - gustina kuglice, i  $E$ - Jungov modul elastičnosti materijala od koga su napravljene kuglice. Vreme sudara,  $2\tau$ , je ukupno vreme trajanja sudara koje uključuje sabijanje i neposrednu relaksaciju. Polovina udarnog vremena,  $\tau$ , je važna promenljiva pošto se može shvatiti kao vreme trajanja ekscitovanog (pobudenog) stanja. Poluprečnik kontakta,  $r_h$ , definiše zapreminu materijala podvrgnutog udaru. Maksimalni pritisak,  $p_{\max}$ , predstavlja meru energije predate materijalu tokom sudara.

Brzina kuglice kod horizontalnog kugličnog mlina se može izračunati iz izraza (Maurice 1990):



$$v=2(gd_p/2)^{0,5} \quad (6.9)$$

gde je  $v$ - brzina kuglice,  $g$ - ubrzanje zemljine teže i  $d_p$ - prečnik posude. Brzina kuglice kod planetarnog mlina se može izračunati iz izraza (Burgio 1991):

$$v=[(\omega_n r_n)^2 + \omega_p^2 (r_p - d_k/2)^2 (1 - 2\omega_p/\omega_n)]^{1/2} \quad (6.10)$$

gde je  $\omega_n$ - ugaona brzina rotacije nosećeg diska,  $\omega_p$ - ugaona brzina rotacije posude,  $r_n$ - rastojanje između centra nosećeg diska i centra posude,  $r_p$ - poluprečnik posude i  $d_k$ - prečnik kuglice. Uzimajući vrednosti gustine i Jungovog modula elastičnosti za gvožđe,  $\rho=7870 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $E=211400 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2}$  (Drobnjak 1986) i znajući prečnik suda kod horizontalnog kugličnog mlina,  $d_p=0,130 \text{ m}$ , i ugaonu brzinu rotacije nosećeg diska,  $\omega_n=24,7 \text{ rad s}^{-1}$ , kao i da je  $\omega_p=-1,25\omega_n$ ,  $r_n=0,122 \text{ m}$  i  $r_p=0,05 \text{ m}$  za planetarni mlin, mogu se izračunati brzine i kinetičke energije kuglice ( $E_k=m_k v^2/2$ ). Parametri dati jednačinama 6.5-6.8, su računati za slučaj kada je samo jedna kuglica u pokretu dok druga miruje, tj. relativna brzina udara odgovara brzini kuglice. Rezultati proračuna za horizontalni i planetarni mlin su dati u tab. 6.2.

Zapreminu praha izloženog udaru smo približno procenili predpostavljajući da važi  $V_c=\pi r_h^2 \delta_{\max}$ . Disipacionu energiju po jedinici mase praha smo procenili pretpostavljajući da važi:  $\Delta E=p_{\max}/\rho_p$ , gde je  $\rho_p$ - gustina praha. Usvojili smo da je gustina praha  $\rho_p=0,5(\rho_{Ni}+\rho_{Mo})=0,5(8900+10200)=9550 \text{ kg m}^{-3}$ .

Kao što se iz tab. 6.2, vidi, vreme trajanja kontakta kod oba mlina je nekoliko desetina  $\mu\text{s}$ , dok je površina kontakta ( $A=\pi r_h^2$ ) reda  $10^{-1} \mu\text{m}^2$ , što potvrđuje da je mlevenje izrazito neravnotežan i lokalizovan proces. Disipaciona energija udara po molu  $\text{Ni}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}$  praha ( $M=77,325 \text{ g mol}^{-1}$ ) je za oko 35% veća kod planetarnog mlina. Stoga se opažanje da se u



TABELA 6.2. Karakteristike udara kuglica - kuglica kod horizontalnog i planetarnog mlina za mehanohemijski tretman Ni-50 at.%Mo praha

	horizontalni	planetarni
prečnik kuglice, $d_k$ (m)	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$13,4 \cdot 10^{-3}$
brzina kuglice, $v$ ( $m s^{-1}$ )	1,6	3,9
kinetička energija kuglice, $E_k$ (J)	$12,7 \cdot 10^{-3}$	$75,29 \cdot 10^{-3}$
vreme trajanja kontakta, $2\tau$ (s)	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
poluprečnik kontakta, $r_h$ (m)	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
deformaciono rastojanje, $\delta_{max}$ (m)	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
pritisak, $p_{max}$ ( $N m^{-2}$ )	$3,9 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^9$
zapremina kolizionog cilindra, $V_c$ ( $m^3$ )	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$
masa kolizionog cilindra, $m_c$ (kg)	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
disipaciona energija udara po molu praha, $\Delta E$ ( $kJ mol^{-1}$ )	31,3	44,8
porast temperature, $\Delta T$ (K)	1240	1770
brzina "zamrzavanja", $s$ ( $K s^{-1}$ )	$2,4 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^7$

planetarnom mlinu obrazuje intermetalno jedinjenje može povezati sa pojavom veće predate energije po udaru. Veća energija omogućava veću pokretljivost atoma pa je tako olakšano obrazovanje intermetalnog jedinjenja kao proizvoda mehanohemijske reakcije. Međutim, zbog veoma kratkog vremena pobude atomi nemaju vremena da se uredi i zbog toga sistem "zamrzavanjem" prelazi u metastabilno stanje - materijal zaostaje u delimično neuređenom stanju. Znajući vrednosti za  $\tau$  i  $\Delta E$ , može se proceniti i trenutni porast temperature u udarnoj oblasti. Ako se pretpostavi da se celokupna disipirana energija pretvori u toplotu, a da zbog veoma kratkog vremena udara nema prenosa toplote sa udarne oblasti na okolinu (adijabatski proces), tada je:  $\Delta E \approx \Delta Q = c_p \Delta T$ , gde je specifična toplota praha,



$c_p = 0,5(c_p^{Ni} + c_p^{Mo}) = 0,5(26,5 + 24,1) = 25,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Brzina "zamrzavanja" se može proceniti pretpostavljajući da važi:  $s = \Delta T / \tau$ , gde je  $s$ - brzina zamrzavanja,  $\Delta T$ - trenutni porast temperature i  $\tau$ - vreme pobude (poluvreme trajanja kontakta). Na ovaj način procenjene vrednosti porasta temperature i brzine "zamrzavanja", takode su date u tab. 6.2.

Disipacionu energiju udara kod planetarnog mlina smo procenili iz jed. 2.7. Faktor punjenja,  $\varphi = 0,82$  smo odredili prema datoj proceduri (Burgio 1991), pa se dobija  $\Delta E = 62,00 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ . Ukupna prenesena snaga se može odrediti iz jed. 2.8. Znajući ukupan broj kuglica,  $N_k = 80$  kao i da je frekvencija sudara (frekvencija odvajanja kuglica od zida suda),  $f_k = 8,8 \text{ s}^{-1}$  dobija se  $P = 44,19 \text{ W}$ . Znajući masu praha,  $m = 20 \text{ g}$ , mogu se izračunati i integralne snage,  $P^*$ , za različita vremena mlevenja. Tako se za 1; 3; 5 i 11 h dobija 2,2; 6,6; 11,0 i 24,3  $\text{W h g}^{-1}$ . Dobijene vrednosti za  $\Delta E$  i  $P^*$ , su u zadovoljavajućoj saglasnosti sa predloženom energetsom mapom (sl. 2.13). Kao što se sa slike vidi, disipaciona energija je znatno iznad kritične vrednosti tako da mehanohemijska reakcija prevashodno vodi ka smanjenju veličine kristalita i direktnom obrazovanju intermetalnog jedinjenja, što je u saglasnosti i sa eksperimentalnim opažanjem. Energetska mapa predviđa da se za  $\Delta E = 0,062 \text{ J}$  i  $P^* = 2,2 \text{ W h g}^{-1}$  (1 h mlevenja), dobija intermetalno jedinjenje dok se u našem sličaju javljaju kristalne faze Mo i Ni. Ipak, treba imati u vidu da su granice oblasti odnose na sistem Fe-Zr, a osobine konstitutivnih elemenata utiču na kinetiku mehanohemijskih reakcija. Čini se da će u našem slučaju granica između oblasti biti pomerena u desnu stranu. Primetimo da se za date brzine rotacije nosećeg diska i posude ( $\omega_n = 236 \text{ obrt. min}^{-1}$ ,  $\omega_p = 295 \text{ obrt. min}^{-1}$ ), prema sl. 2.14, naš sistem, takode, ne nalazi u oblasti obrazovanja amorfne faze.

U horizontalnom mlinu samo mali deo kuglica učestvuje u sudaru u jedinici vremena. Ovaj broj smo približno procenili pretpostavljajući da on odgovara broju kuglica po dužini posude mlina,  $N = h / d_k$ , gde je visina posude,  $h = 128 \text{ mm}$ , i prečnik kuglice,  $d_k = 9,4 \text{ mm}$ . Tako je  $N \approx 14$  a frekvencija



sudara,  $f_k \approx \omega/\pi = 9,4/\pi = 3,0 \text{ s}^{-1}$ . Pretpostavljajući da se celokupna kinetička energija kuglice disipicira (ekstremna slučaj), onda se prema jed. 2.8, dobija  $P=0,53 \text{ W}$ . Poređenjem sa planetarnim mlinom, vidi se da je frekvencija sudara skoro tri puta manja dok je predata snaga manja za dva reda veličine. Niža disipaciona energije sudara omogućava obrazovanje amorfnе faze. S druge strane, znatno manja predata snaga zahteva izuzetno duga vremena mlevenja.

Modelovanje vibracionog mlina nije rađeno s obzirom da se u njemu udar ne vrši kuglicom već cilindrom. Zbog toga se date jednačine ne mogu primeniti.







## 7. ZAKLJUČAK

Smeše prahova aluminijuma i molibdena različitog početnog sastava ( $\text{Al-x at.\%Mo}$ ,  $x= 0, 3, 10, 17, 20, 27, 50, 75$  i  $100$ ) su mehanohemijski tretirane u horizontalnom kugličnom mlinu u trajanju do  $1000$  h. U početku mlevenja, do oko  $30$  h, uzastopnim lomljenjem i hladnim zavarivanjem (slepljivanjem) čestica konstitutivnih prahova, obrazuju se kompozitne čestice. Daljim mlevenjem, struktura praha se homogenizuje; veoma fine čestice (disperzoidi) molibdena su utisnute u neuredenu, molibdenom presičenu - aluminijumsku matricu. Sa produženjem mlevenja, povećava se količina molibdena u presičenom čvrstom rastvoru. Za nominalne sastave praha sa  $\text{Mo} \geq 20$  at.%, posle izvesnog vremena, faza Al se razara i umesto nje se pojavljuje amorfnu fazu. Kod  $\text{Al-20 at.\%Mo}$  praha, kristalna faza Al nestaje u periodu mlevenja  $600-1000$  h, kod  $\text{Al-27}$  i  $50$  at.%Mo u periodu  $100-300$  h, dok kod  $\text{Al-75 at.\%Mo}$  u periodu do  $30$  h mlevenja. Fini kristaliti Mo zaostaju dispergovani u amorfnoj matrici.

Rastvaranje aluminijuma u molibdenu je primećeno samo za nominalni sastav  $\text{Al-75 at.\%Mo}$ .

Struktura mehanohemijski tretiranih prahova je analizirana rendgenskom strukturnom analizom i izračunavani su relevantne strukturni parametri: veličina kristalita, sastav medukristalne (amorfne) komponente, udeo medukristalne (amorfne) komponente i medukristalno rastojanje. Posle  $1000$  h mlevenja, u zavisnosti od nominalnog sastava praha, veličina kristalita molibdena je  $7-13$  nm, zapreminski udeo medukristalne (amorfne) komponente je  $0,3-0,9$  i medukristalno rastojanje je  $1-6$  nm.



Kod prahova Al-20, 27 i 50 at%Mo, amorfna faza sačinjava više od 85% materijala, pa se stoga oni mogu definisati kao amorfni sa dispergovanim kristalinitima Mo. Kod prahova Al, Mo, Al-3, 10, 17 i 75 at.%Mo, količina međukristalne (amorfne) faze je manja od 50%, pa se stoga oni mogu definisati kao nanokristalni.

Uočeni opseg obrazovanja amorfne faze je u saglasnosti sa proračunatim dijagramom zavisnosti Gibsove energije prisutnih faza od sastava za sistem Al-Mo. Za opseg sastava 20-50 at.%Mo, pothladena tečnost (amorfna faza) ima nižu Gibsovu energiju nego smeša prahova. Stoga je pogonska sila obrazovanja amorfne faze sniženje Gibsove energije početne smeše konstitutivnih prahova.

Veličina kristalita molibdena zavisi od nominalnog sastava praha: kristaliti se smanjuju sa povećanjem sadržaja molibdena u prahu. Ovakvo ponašanje je objašnjeno preko modela nagomilavanja dislokacija; sa povećanjem udela molibdena u prahu, povećava se tvrdoća pa se zbog toga smanjuje kritično ravnotežno rastojanje između dve ivične dislokacije koje može da podnese plastičnu deformaciju.

Mehanohemijski dobijeni prahovi Al-Mo su metastabilni pa zbog toga tokom zagrevanja konstitutivni elementi aluminijum i molibden lako reaguju dovodeći do obrazovanja intermetalnih jedinjenja. Proizvodi reakcija u čvrstom stanju zavise od nominalnog sastava praha. Posle zagrevanja (termijskog tretmana) identifikovane su sledeće faze:  $Al_{12}Mo$ ,  $Al_5Mo$ ,  $Al_4Mo$ ,  $Al_8Mo_3$  i  $AlMo_3$ .

Izražene promene strukturnih parametara praha, prouzrokovane mlevenjem odražavaju se na njegovo toplotno ponašanje. Smanjenje veličine kristalita praćeno porastom udela međukristalne (amorfne) komponente su najvažniji faktori koji utiču na promenu temperature odigravanja i entalpije reakcije tokom zagrevanja praha u diferencijalnom skanirajućem kalorimetru. Pokazano je da se termijska reakcija može odigrati tek kada se obrazuje Al/Mo međufazna površina. Za prahove mlevene oko 30 h, termijska reakcija na međufaznoj površini vodi ka obrazovanju intermetalnog jedinjenja  $Al_{12}Mo$ .



Termijska stabilnost zavisi od nominalnog sastava praha; sa povećanjem sadržaja molibdena temperatura na kojoj dolazi do reakcije se povećava. Ovakvo ponašanje je objašnjeno pomoću Mijedeminog modela obrazovanja praznine; sa povećanjem sadržaja Mo u Al-Mo amorfnim legurama povećava se entalpija obrazovanja praznine pa zbog toga raste temperatura na kojoj dolazi do reakcije.

Dominantne termijske reakcije koje vode ka obrazovanju intermetalnih jedinjenja su (i) polimorfna transformacija amorfne faze na temperaturama nižim od 800 K i (ii) reakcija kontrolisana difuzijom molibdena na višim temperaturama.

Termijska reakcija amorfizacije u čvrstom stanju je uočena samo kod Al-27 at.%Mo praha. Mehanizam ove reakcije je rastvaranje kristalita Mo u amorfnoj matrici na temperaturi koja nije dovoljno visoka za obrazovanje uredenog kristalnog intermetalnog jedinjenja  $Al_8Mo_3$ . Razlog ovoj reakciji je sniženje Gibsove energije površine kristalita Mo.

Mehanohemijским tretmanom smeše prahova nikla i molibdena početnog sastava Ni-50 at.%Mo u horizontalnom kugličnom mlinu u trajanju do 1500 h mlevenja obrazuje se amorfni prah. Amorfna faza je prvi put uočena za vreme mlevenja oko 100 h, i sastoji se od potpuno amorfizovanog nikla i delimično rastvorenog molibdena. Sastav ove faze, izračunat preko strukturnog modela, je  $Ni_{92}Mo_8$ . Obrazovanje amorfne faze je intenzivno u periodu mlevenja do oko 400 h, kada se prah sastoji od oko 80% amorfne faze sastava bliskog nominalnom. Daljim mlevenjem zaostali kristaliti molibdena se postepeno rastvaraju u amorfnoj matrici.

Termodinamički proračun zavisnosti Gibsove energije prisutnih faza od sastava sistema Ni-Mo je pokazao da je Gibsova energija pothladene tečnosti (amorfne faze) znatno iznad one za smešu prahova. To znači da pogonska sila reakcije amorfizacije nije sniženje Gibsove energije početne smeše. Umesto toga, objašnjeno je da se amorfizacija odvija procesom energizovanja i zamrzavanja; u trenutku udara kuglice o prah rasprostire se dovoljno velika energija koja pobuđuje materijal do energetske stanja iznad Gibsove energije amorfne faze. Zbog veoma kratkog vremena trajanja pobude,



materijal zaostaje u metastabilnom stanju sa amorfnom strukturom.

Toplotno ponašanje Ni-50 at.%Mo prahova posle različitih vremena mlevenja je analizirano diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom. Identifikovana su dva egzotermna toplotna efekta. Prvi u širokom temperaturnom intervalu od 400 do 910 K je pripisan nepovratnoj strukturnoj relaksaciji i drugi koji potiče od kristalizacije amorfne faze. Promena entalpije usled strukturne relaksacije i kristalizacije uočljivo rastu kada je vreme mlevenja do oko 300 h. Nakon toga, samo se promena entalpije strukturne relaksacije malo uvećava dok entalpija kristalizacije lagano opada. Ovakav trend je u vezi sa porastom udela amorfne faze u prahu.

Kinetički parametri za transformaciju (kristalizaciju) amorfne faze kao što su inkubacioni period, poluvreme reakcije i Avramijev eksponent zavise od vremena mlevenja. Prividna energija aktivacije za kristalizaciju amorfne faze, međutim, ne zavisi bitnije od vremena mlevenja. Pokazano je da je promena sastava amorfne faze, najmerodavniji faktor koji utiče na kinetičke parametre. Pored toga, zostali kristaliti molibdena, najverovatnije, imaju važnu ulogu na transformacionu kinetiku.

Poređenjem strukturnih parametara Al-50 at.%Mo i Ni-50 at.%Mo prahova, utvrđeno je da je reakcija amorfizacije brža kod Ni-Mo sistema, što je posledica veće razlike atomskih poluprečnika konstitutivnih elemenata i veće entalpije mešanja. Mehanizam amorfizacije kod oba sistema je sličan. Obrazovanje amorfne faze se odvija u četiri stupnja: (i) obrazovanje međufaznih površina praćeno smanjenjem veličina kristalita i unošenjem naprezanja, (ii) obrazovanje čvrstog rastvora bilo aluminijuma bilo nikla, (iii) transformacija presićenog čvrstog rastvora u amorfnu fazu i (iv) postepeno rastvaranje zaostalih kristalita Mo u amorfnoj matrici.

Ponašanje Ni-50 at.%Mo praha tokom mehanohemijskog tretmana u vibracionom i planetarnom mlinu je uočljivo različito u odnosu na horizontalni kuglični mlin. Mehanohemijska reakcija je znatno brža, a kao proizvod reakcije, umesto amorfne faze, dobija se neuređeno intermetalno jedinjenje. Ovakvo ponašanje je posledica različitih parametara mlevenja. Modelovanjem uslova rada mlina preko Hercove teorije sudara pokazano je da



je energija udara za oko 35% veća kod planetarnog mlina u odnosu na horizontalni kuglični što je razlog obrazovanja intermetalnog jedinjenja. S druge strane, frekvencija sudara je tri puta manja a predata snaga prahu je za dva reda veličine manja kod horizontalnog mlina. Manja energija udara omogućava obrazovanje amorfne faze, ali manja predata snaga zahteva izuzetno duga vremena mlevenja.

#### 6. LITERATURA

Abu Y., Johnson W. L., 1993, *J. Jap. Soc. Powd. Metall. Mat.*, 40, 272.

Alkha W. J., Courtney T. R., Maurice D. R., 1991, *Natur. Sci. Eng. Appl.*, 129.

Alkha W. J. M., Courtney T. R., 1991, *Mater. Trans.*, 72A, 667.

Alkha W. J. M., Courtney T. R., 1991a, *Mater. Trans.*, 72A, 2465.

Johnson W., Curub K. N., Johnson W. L., 1995, *J. Appl. Phys.*, 78, 3661.

Arcton S. P., 1967, in Faehlert E. P. (ed.) *Handbook of X-rays*, McGraw-Hill, New York, p. 17-1.

Bartolucci L., Cocco G., Schiffrini L., Enzo G., 1988, *Natur. Sci. Eng.*, 97.

Bartolucci L., 1994, in Fiorani D., Sberzezzera (eds.) *Fundamental Properties of Nanostructured Materials*, World Scientific, Singapore, p. 172.

Buchanan J. L., 1970, *Mater. Trans.*, 1, 1943.

Campana J. S., Vofsi T. E., 1973, *Mater. Trans.*, 5, 1539.

Campana J. S., 1976, *Sci. Am.*, 234, no. 5, 40.

Chen B. S., Niyandani P. K., White A. S., 1995, in: *Modern Development in Powder Metallurgy* 20, p. 479.

Chiriac R., Steiter B., Klein H. P., Margardt B., 1994, *Phys Lett. A*, 197, 255.

Chiriac R., 1983, *Natur. Sci. Eng.*, 4177-33.

Conwell P. S., 1980, *J. Thermal. Anal.*, 18, 393.

Drewer E., Lindqvist S. H., 1980, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 1, 71.

Franklin P., Alphonse Z., Iron-Olsen J. O., Schaffly L., 1988, *Natur. Sci. Eng.*, 7, 11.

Gurao K., Tamura A., Nagini K., Nartelli S., Badella R., 1991, *Mater. Trans.*, 72, 487.

Michow K. B. J., 1982, *Solid State Comm.*, 43, 171.

Michow K. B. J., 1984, *J. Chem. Phys. Ref. Phys.*, 14, 593.



je poznato da se pri prelasku iz jedne faze u drugu, na primjer iz tekućine u čvrstu, dolazi do promjene strukture. U ovom slučaju, promjena strukture je povezana s promjenom parametara rešetke. U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture. U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture.

U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture. U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture. U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture.

U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture. U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture. U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture.

U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture. U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture. U ovom slučaju, promjena parametara rešetke je povezana s promjenom strukture.



## 8. LITERATURA

- Abe Y., Johnson W. L., 1993, *J. Jap. Soc. Powd. Met.* 40, 272.
- Aikin B. J., Courtney T. H., Maurice D. R., 1991, *Mater. Sci. Eng.* A147, 229.
- Aikin B. J. M., Courtney T. H., 1993, *Metall. Trans. A* 24A, 647.
- Aikin B. J. M., Courtney T. H., 1993a, *Metall. Trans. A* 24A, 2465.
- Atzmon M., Unruh K. M., Johnson W. L., 1985, *J. Appl. Phys.* 58, 3865.
- Bartram S. F., 1967, in Kaelbe E. F. (ed.) *Handbook of X-rays*, McGraw-Hill, New York, p. 17-1.
- Battezzati L., Cocco G., Schiffini L., Enzo S., 1988, *Mater. Sci. Eng.* 97, 121.
- Battezzati L., 1994, in: Fiorani D., Sberveglieri (eds.) *Fundamental Properties of Nanostructured Materials*, World Scientific, Singapore, p. 172.
- Benjamin J. S., 1970, *Metall. Trans.* 1, 2943.
- Benjamin J. S., Volin T. E., 1974, *Metall. Trans.* 5, 1929.
- Benjamin J. S., 1976, *Sci. Am.* 234, no. 5, 40.
- Benn R. S., Mirchandani P. K., White A. S., 1988, in: *Modern Development in Powder Metallurgy* 20, p. 479.
- Birringer R., Gleiter H., Klein H. P., Marquardt P., 1984, *Phys Lett. A* 102, 365.
- Birringer R., 1989, *Mater. Sci. Eng.* A117, 33.
- Boswell P. G., 1980, *J. Thermal. Anal.* 18, 353.
- Brewer L., Lamoreaux R. H., 1980, *Bull. Alloy Phase Diagram* 1, 71.
- Brüning R., Altounian Z., Strom-Olsen J. O., Schultz L., 1988, *Mater. Sci. Eng.* 97, 317.
- Burgio N., Iasonna A., Magini M., Martelli S., Padella F., 1991, *Nuovo Cimento* 13, 459.
- Buschow K. H. J., 1982, *Solid State Comm.* 43, 171.
- Buschow K. H. J., 1984, *J. Phys. F: Met. Phys.* 14, 593.



- Cahn J. W., 1980, in: Mehrabian R., Kear B. H., Cohen M. (eds.) *Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies, II*, Claitor's, Baton Rouge, p. 24.
- Calka A., Radlinski A. P., 1987, *Acta Metall.* 35, 1823.
- Calka A., Radlinski A. P., 1989, *Scripta Metall.* 23, 1497.
- Chang C. P., Loretto M. H., 1987, *Scripta Metall.* 21, 113.
- Chang C. P., Loretto M. H., 1988, *Mater. Sci. Eng.* 98, 185.
- Chang C. P., Loretto M. H., 1988a, *Acta Metall.* 36, 805.
- Chang C. P., Loretto M. H., 1988b, *Phil. Mag. A* 57, 593.
- Chaudhari P., Giessen B. C., Turnbull D., 1980, *Sci. Am.* 242 no.4, 84.
- Chen H. S., 1983, in: Luborski F. E. (ed.) *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London, p. 169.
- Chen L. S., Spaepen F., 1991, *J. Appl. Phys.* 69, 679.
- Chen Y., Bibole M., Le Hazif R., Martin G., 1993, *Phys. Rev. B* 48, 14.
- Cheng Y. T., Johnson W. L., 1987, *Science* 235, 997.
- Christian J. M., 1965, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, 1st edn., Pergamon, Oxford, pp. 21, 489.
- Cocco G., Enzo S., Schiffini L., Battezzati L., 1989, in: Arzt E. and Schultz L. (eds.) *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, p. 343.
- Cocco G., Enzo S., Barrett N. T., Roberts K., 1992, *Phys. Rev. B* 45, 7066.
- Coleman E., 1976, *Mater. Sci. Eng.* 23, 161.
- Cotts E. J., Meng W. J., Johnson W. L., 1986, *Phys. Rev. Lett.* 57, 2295.
- Criado J. M., Ortega A., 1987, *Acta Metall.* 35, 1715.
- Cullity B., 1978, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd edn., Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, p. 447.
- Dolgin B. P., Vanek M. A., McGory T., Ham D. J., 1986, *J. Non-Cryst. Solids* 87, 281.
- Drica M. E. (red.), 1985, *Svoystva elementov - spravochnik*, Metallurgiya, Moskva, str. 391.
- Drobnjak Đ., 1986, *Fizička metalurgija, Fizika čvrstoće i plastičnosti 1*, drugo izdanje, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, str. 171, 326.
- Eckert J., Schultz L., Hellstern E., 1988, *J. Appl. Phys.* 64, 3224.
- Eckert J., Holzer J. C., Krill III C. E., Johnson W. L., 1992, *J. Mater. Res.* 7, 1751.
- Eckert J., Holzer J. C., Krill III C. E., Johnson W. L., 1992a, *J. Mater. Res.* 7, 1980.
- Eckert J., Holzer J. C., Krill III C. E., Johnson W. L., 1993, *J. Appl. Phys.* 73, 2794.



- Egami T., Waseda Y., 1984, *J. Non-Cryst. Solids* 64, 113.
- El-Eskandarany M. S., Aoki K., Suzuki K., 1991, *J. Jap. Soc. Powd. Met.* 38, 59.
- El-Eskandarany M. S., Sumiyama K., Aoki K., Suzuki K., 1992, *J. Jap. Soc. Powd. Met.* 39, 836.
- Ennas G., Magini M., Padella F., Susini P., Boffito G., Licheri G., 1989, *J. Mater. Sci.* 24, 3053.
- Enzo S., Schiffini L., Battezzati L., Cocco G., 1988, *J. Less-Common Met.* 140, 129.
- Enzo S., Sampoli M., Cocco G., Schiffini L., Batezzati L., 1989, *Phil. Mag. B* 59, 169.
- Fecht H. J., Hellstern E., Fu Z., Johnson W. L., 1990, *Metall. Trans. A* 21A, 2333.
- Fischer J. J., Weber J. H., 1990, *Adv. Mater. Proc.* no.10, 43.
- Flectwood M. J., 1986, *Mater. Sci. Technol.* 2, 1176.
- Gaffet E., Abdellaoui M., Malhouroux-Gaffet N., 1995, *Mater. Trans. JIM* 36, 198.
- Garvey R. G., 1986, *Powd. Diff.* 1, 114.
- Gilman P. S., Benjamin J. S., 1983, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 13, 279.
- Gleiter H., Marquarat P., 1984, *Z. Metallkd.* 75, 263.
- Guest E. A., Chang C. P., Pratt J. N., Loretto M. H., 1986, *J. Rapid Solidif.* 2, 83.
- Hashimoto H., Watanabe R., 1990, *Mater. Trans. JIM* 31, 219.
- Hashimoto H., Park Y. H., Watanabe R., 1991, *J. Jap. Soc. Powd. Met.* 38, 37.
- Heinicke G., 1984, *Tribochemistry*, Akademie, Berlin.
- Hellstern E., Schultz L., 1986, *Appl. Phys. Lett.* 48, 124.
- Hellstern E., Schultz L., 1988, *J. Less-Common Met.* 140, 93.
- Hellstern E., Schultz L., 1988a, *Z. Phys. Chem.* 157, 227.
- Hellstern E., Fecht H. J., Fu Z., Johnson W. L., 1989, *J. Appl. Phys.* 65, 305.
- Huang B., 1990, *Non-Equilibrium Structures of Al-Fe Alloys Produced by Mechanical Alloying*, Ph.D. Thesis, Kyoto University.
- Highmore R. J., Evetts J. E., Greer A. L., Smokh R. E., 1987, *Appl. Phys. Lett.* 50, 566.
- Hughes R. O., Smith S. D., Pandle C. S., Johnson H. R., Armstrong R. W., 1986, *Scripta Metall.* 20, 93.
- Inoue A., Matsuki K., Masumoto T., 1990, *Mater. Trans. JIM* 31, 148.
- Itsukaichi T., Masuyama K., Umemoto M., Okane I., 1993, *J. Jap. Soc. Powd.*



- Powd. Met.* 40, 265.
- Jang J. S. C., Koch C. C., 1988, *Scripta Metall.* 28, 1805.
- Johnson W. L., 1986, *Prog. Mater. Sci.* 30, 81.
- Karch J., Birringer R., Gleiter H., 1987, *Nature* 330, 556.
- Kaye G. W. C., Laby T. H., 1986, *Tables of Physical and Chemical Constants* 15th edn., Longman, London 1986, p. 31.
- Kayser G. F., 1989, *J. Mater. Sci.* 24, 2677.
- Kenik E. A., Bayuzick R. J., Kim M. S., Koch C. C., 1987, *Scripta Metall.* 21, 1137.
- Kim M. S., Koch C. C., 1987, *J. Appl. Phys.* 62, 3450.
- Kimura H., Takeda F., Myung W. N., 1988, *Mater. Sci. Eng.* 97, 125.
- Kissinger H. E., 1957, *Anal. Chem.* 29, 1702.
- Klement Jr. W., Willens R. H., Duwez P., 1960, *Nature* 187, 869.
- Klug H. P., Alexander L. E., 1974, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* 2nd edn., John Wiley and Sons, New York, pp. 531, 618.
- Kobayashi K. F., Tachibana N., Shingu P. H., 1990, *J. Mater. Sci.* 25, 3149.
- Kobayashi K. F., 1991, private communication.
- Koch C. C., Cavin O. B., McKamey C. G., Scarbrough J. O., 1983, *Appl. Phys. Lett.* 43, 1983.
- Koch C. C., Kim M. S., 1985, *J. Phys. (Paris), Colloq.* C8-573.
- Köster U., Herold U., 1981, in: H. J. Güntherodt and H. Beck (eds.) *Glassy Metals I*, Springer, Heidelberg, p. 225.
- Kruh R. F., 1967, in: E. F. Kaelble (ed.) *Handbook of X-rays*, McGraw-Hill, New York, p. 22-1.
- Kuhn W. E., 1984, in: *Metals Handbook* 7, 9th edn., American Society of Metals, Metals Park, Ohio, p. 56.
- Kuroda N. Fukunaga T., Mizutani U., 1993, *J. Jap. Soc. Powd. Met.* 40, 92.
- Kuyama J., Ishihara K., Shingu P. H., 1991, *J. Jap. Soc. Powd. Met.* 38, 910.
- Kuwano H., Himaguchi Y., 1992, *J. Jap. Soc. Powd. Met.* 39, 211.
- Le Brun P., Froyen L., Delaey L., 1993, *Mater. Sci. Eng.*, A161, 75.
- Lee C. H., Sakurai K., Fukunaga T., Mizutani U., 1991, *J. Jap. Soc. Powd. Met.* 38, 83.
- Lee D., Cheng J., Yuan M., Wagner C. N. J., Ardell A. J., 1988, *J. Appl. Phys.* 64, 4772.
- Lee P. Y., Koch C. C., 1987, *J. Non-Cryst. Solids* 94, 88.
- Liou S. H., Chien C. L., 1987, *Phys. Rev. B* 35, 2443.



- Liu B. X., Johnson W. L., Nicolet M. A., Lau S. S., 1983, *Appl. Phys. Lett.* 42, 45.
- Lu K., Wei W. D., Wang J. T., 1990, *Scripta Metall. Mater.* 24, 2319.
- Magini M., Burgio N., Iasonna A., Martelli S., Padella F., Paradiso E., 1993, *J. Mater. Synth. Proc.* 1, 135.
- Majdanac L. D., Poleti D., Teodorović M. J., 1991, *Acta Polym.* 42, 351.
- Martin G., Gaffet E., 1990, *J. Phys. (Paris) Colloq.* 51, C4-71.
- Massalski T. B. (ed.), 1986, in: *Binary Alloy Phase Diagrams 1*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, pp. 133, 1610.
- Maurice D. R., Courtney T. H., 1990, *Metall. Trans. A* 21A, 289.
- Meiya L., Enzo S., Soletta I., Cowlam N., Cocco G., 1993, *J. Phys: Condens Matter* 5, 5235.
- Miedema A. R., Niessen A. K., 1988, *Suppl. Trans. JIM* 29, 209.
- Mizutani U., Lee C. H., 1990, *J. Mater. Sci.* 399.
- Mütschele T., Kirheim T., 1987, *Scripta Metall.* 21, 135.
- Nasu T., Nagaoka K., Takahashi S., Fukunaga T., Suzuki K., 1989, *Mater. Trans. JIM* 30, 146.
- Nieh T. G., Wadsworth J., 1991, *Scripta Metall. Mater.* 25, 955.
- Padella F., Paradiso E., Burgio N., Magini M., Martelli S., Iasonna A., 1991, *J. Less-Common Met.* 175, 79.
- Palumbo G., Thorpe S. J., Austin K. T., 1990, *Scripta Metall.* 21, 135.
- Park Y. H., Yamauchi K., Hashimoto H., Watanabe R., 1991, *J. Jap. Soc. Powd. Powd. Met.* 38, 914.
- Petzoldt R., 1988, *J. Less-Common Met.* 140, 85.
- Polesya A. F., Stepina A. I., 1970, *Fiz. Metal. Metalloved.* 30, 929.
- Politis C., 1985, *Phys. B* 135B, 286.
- Politis C., Johnson W. L., 1986, *J. Appl. Phys.* 60, 1147.
- Politis C., 1988, *Z. Phys. Chem.* 157, 209.
- Rydin R., Maurice D., Courtney T. H., 1993, *Metall. Trans. A* 21A, 175.
- Savage S. J., Froes F. H., 1984, *J. Metals* 36, 20.
- Saunders N., Miodownik A. P., 1986, *J. Mater. Res.* 1, 38.
- Schaffer G. B., McCormick P. G., 1990, *Metal. Trans. A* 21A, 1990.
- Schaefer H. E., Würsschum R., Birringer R., Gleiter H., 1988, *J. Less-Common Met.* 140, 161.
- Schulz R., Trudeau M., Huot J. Y., 1989, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2849.
- Schultz L., 1988, *Mater. Sci. Eng.* 97, 15.



- Schwarz R. B., Johnson W. L., 1983, *Phys. Rev. Lett.* 51, 415.
- Schwarz R. B., Petrich R. R., Saw C. K., 1985, *J. Non-Cryst. Solids* 76, 281.
- Schwarz R. B., Koch C. C., 1986, *Appl. Phys. Lett.* 49, 146.
- Schwarz R. B., Petrich R. R., 1988, *J. Less-Common Met.* 140, 171.
- Schwarz R. B., Hannigan J. W., Sheinberg H., Tiainen T., 1989, *Modern Developments in Powder Metallurgy 21*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, p.415.
- Schwarz R. B., Srinivasan S. R., Petrovic J. J., Maggiore C. J., 1992, *Mater. Sci. Eng. A155*, 75.
- Scott M. G., 1978, *J. Mater. Sci.* 13, 291.
- Senna M., 1985, *Cryst. Res. Technol.* 20, 209.
- Shen T. D., Wang K. Y., Quen M. X., Wang J. T., 1992, *J. Appl. Phys.* 71, 1967.
- Shiga S., Itsukaichi T., Umemoto M., Okane I., 1991, *J. Jap. Powd. Powd. Met.* 38, 967.
- Shingu P. H., Huang B., Nishitani S. R., Nasu S., 1988, *Suppl. Trans. JIM* 29, 3.
- Shingu P. H., Huang B., Kuyama J., Nishitani S. R., Nasu S., 1989, in: E. Arzt and Schultz L. (eds.) *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, p. 319.
- Takayama S., 1976, *J. Mater. Sci.* 11, 164.
- Taylor T. J., Khanna Y. P., Liebermann H. H., 1988, *J. Mater. Sci.* 23, 2613.
- Thiessen P. A., Mayer K., Heinicke G., 1966, *Grundlagen der Tribochemie*, Abh. Dtsch. Akad. Wiess, Berlin.
- Thomas G. J., Siegel R. W., Eastman J. A., 1990, *Scripta Metall.* 24, 201.
- Thompson J. R., Politis C., 1985, *Europhys. Lett.* 3, 199.
- Thompson J. R., Politis C., Kim Y. C., 1988, *Mater. Sci. Eng. A134*, 1361.
- Tiainen T. J., Schwarz R. B., 1988, *J. Less-Common Met.* 140, 99.
- Trudeau M. L., Schulz R., Dussault D., Van Neste A., 1990, *Phys. Rev. Lett.* 64, 99.
- Trudeau M. L., Huot J. Y., Schulz R., 1991, *Appl. Phys. Lett.* 58, 2764.
- Trudeau M. L., Schulz R., 1991a, *Mater. Sci. Eng. A 134*, 1364.
- Turnbull D., 1956, *Solid State Phys.* 3, 225.
- Turnbull D., 1981, *Metall. Trans.* 12A, 695.
- Uenishi K., Kobayashi K. F., Nasu S., Hatano H., Ishihara K. N., Shingu P. H., 1992, *Z. Metallkd.* 83, 132.
- Varich N. I., Burov L. M., Kolesnichenko K., Maksimenko A. P., 1963, *Fiz. metal. metalloved.* 15, 292.



- Weeber A. W., Bakker H., 1988, *Phys. B.* 153, 93.
- Weeber A. W., Haag W. J., Wester A. J. H., Bakker H., 1988a, *J. Less-Common Met.* 140, 119.
- Williamson G. K., Hall W. H., 1953, *Acta Metall.* 1, 22.
- Wunderlich W., Ishida Y., Maurer R., 1990, *Scripta Metall.* 24, 403.
- Yeh X. 1., Samwer K., Johnson W. L., 1983, *Appl. Phys. Lett.* 42, 242.
- Yermakov A. Ye., Yurchikov Ye. Ye., Barinov V. A., 1981, *Fiz. metal. metalloved.* 52, 1184.
- Yermakov A. Ye., Barinov V. A., Yurchikov Ye. Ye., 1982, *Fiz. metal. metalloved.* 54, 935.
- Young R. A., Wiles D. B., 1982, *J. Appl. Cryst.* 15, 430.

binarne metalne legure

U ovom radu razmatraju se binarne metalne legure (Al-Cu, Al-Ni, Al-Fe) koje su poznate po svojim mehaničkim i električnim svojstvima. U ovom radu razmatraju se binarne metalne legure (Al-Cu, Al-Ni, Al-Fe) koje su poznate po svojim mehaničkim i električnim svojstvima. U ovom radu razmatraju se binarne metalne legure (Al-Cu, Al-Ni, Al-Fe) koje su poznate po svojim mehaničkim i električnim svojstvima.

$$\Delta W_{\text{el}} = \frac{1}{2} \int_{V_0} \rho_{\text{el}} \cdot \mathbf{E} \cdot d\mathbf{V} \quad (1)$$

gde je  $\rho_{\text{el}}$  - gustina električnog polja.

U ovom radu razmatraju se binarne metalne legure (Al-Cu, Al-Ni, Al-Fe) koje su poznate po svojim mehaničkim i električnim svojstvima.

U ovom radu razmatraju se binarne metalne legure (Al-Cu, Al-Ni, Al-Fe) koje su poznate po svojim mehaničkim i električnim svojstvima.







## 9. PRILOZI

### 9.1. Prilog A: Mijedemin semiempirijski model energetskih efekata binarne metalne legure

U seriji radova Mijedema i saradnici (Miedema 1973, 1973a, 1975) su pokazali da se energetski efekti u tečnim i čvrstim binarnim legurama mogu opisati modelom koji opisuje hemijsku interakciju između različitih atoma. Suština modela je da se atom tretira kao da je makroskopski komad metala. Energetski efekti se generišu na međupovršini između najbližih susednih atomskih ćelija (tzv. Vigner-Setsova (Wigner-Seitz) ćelija (vidi Mott 1956)). Tako se entalpija obrazovanja jedinjenja dva metala sastoji iz dva doprinosa: negativni doprinos potiče iz razlike hemijskih potencijala elektrona,  $\Phi^*$ , dva konstitutivna metala, dok pozitivni doprinos potiče iz razlike elektronskih gustina,  $n_{ws}$ , na međupovršini različitih Vigner-Setsovih ćelija:

$$\Delta H_{form} \propto [-Pe(\Delta\Phi^*)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2] \quad (A1)$$

gde je  $P$  i  $Q_0$  - konstanta i  $e$  -naelektrisanje elektrona.

#### Entalpija mešanja

Entalpija mešanja,  $\Delta H_{mix}$ , se kvantitativno može odrediti iz izraza (Miedema 1976):



$$\Delta H_{\text{mix}} = N_o f(C^s) g P \left[ -e(\Delta\Phi^*)^2 + \frac{Q_o}{P} (\Delta n_{ws}^{1/3})^2 \frac{R}{P} \right] \quad (\text{A2})$$

gde je  $\Delta\Phi^*$  - razlika hemijskih potencijala elektrona,  $\Delta n_{ws}$  - razlika elektronskih gustina,  $N_o = 6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , Avogadrova konstanta,  $e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ , naelektrisanje elektrona,  $f(C^s)$  i  $g$  - funkcije površinske koncentracije atoma  $C_A^s$ :

$$C_A^s = \frac{x_A V_A^{2/3}}{x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}} \quad (\text{A3})$$

$$f(C^s) = C_A^s (1 - C_A^s) \quad (\text{A4})$$

$$g = \frac{2(C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3})}{\{(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{-1/3}\}} \quad (\text{A5})$$

gde je  $V_A$  i  $V_B$  - molarna zapremina i  $x_A$  i  $x_B$  - atomski udeo metala A i B.

#### *Površinska energija u čvrstom stanju između dva metala*

Površinska energija (ili površinski napon) između metala A i B u čvrstom stanju,  $\gamma_{ss}^{AB}$ , se može proceniti iz izraza (Miedema 1979):

$$\gamma_{ss}^{AB} = 0,15(\gamma_A^{s \cdot o} + \gamma_B^{s \cdot o}) + 2,5 \cdot 10^{-9} \frac{\Delta H_{sol}^{A-B}}{V_A^{2/3}} \quad (\text{A6})$$

gde je  $\gamma_A^{s \cdot o}$  i  $\gamma_B^{s \cdot o}$  - površinska energija metala A i B na temperaturi  $T=0 \text{ K}$ ,  $\Delta H_{sol}^{A-B}$  - toplota rastvaranja metala A u B i  $V_A$  - molarna zapremina metala A. Pošto se odnos  $\Delta H_{sol}^{A-B}/V_A^{2/3}$  može razlikovati od  $\Delta H_{sol}^{B-A}/V_B^{2/3}$  to se u jed. A6 može uvrstiti njihova srednja vrednost.



TABELA A1. Parametri Mijedeminog semiempirijski modela za elemente Ni, Mo i Al (Miedema 1978, 1979, Niessen 1983)

element	$\Phi^*$ (V)	$n_{ws}^{1/3}$ (jed. gust) <sup>1/3</sup>	$V^{2/3}$ (cm <sup>2</sup> )	$\gamma^{s.o}$ (J m <sup>-2</sup> )	$\Delta H_{sol}^{-1}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{1v}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Ni	5,20	1,75	3,52	2,45	-27 (Ni u Mo)	104
Mo	4,65	1,77	4,45	2,95	-32 (Mo u Ni)	232
Al	4,20	1,39	4,64	1,20	-20 (Al u Mo) -20 (Mo u Al)	60
Ni-Mo: $P=0,147$ , $R/P=0$ , $Q_o/P=9,4 \text{ eV}^2$ (jed. zap.) <sup>2/3</sup>						
Al-Mo: $P=0,128$ , $R/P=1,38$ , $Q_o/P=9,4 \text{ eV}^2$ (jed. zap.) <sup>2/3</sup>						

#### Entalpija obrazovanja vakancije

Entalpija obrazovanja vakancije (praznine, rupe), veličine manjeg atoma u binarnoj leguri,  $\Delta H_h^B$ , se može proceniti iz izraza (Miedema 1979a):

$$\Delta H_h^B = x_B \Delta H_{1v}^B + x_A \Delta H_{1A}^A \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{5/6} \quad (A7)$$

gde je  $\Delta H_{1v}^A$  i  $\Delta H_{1v}^B$  - entalpija obrazovanja monovakancije u metalu A i B i  $V_A$  i  $V_B$  - molarna zapremina i  $x_A$  i  $x_B$  - atomski udelo metala A i B.

Parametri modela za elemente Ni, Mo i Al dati su u Tabeli A1.

#### Literatura za prilog A

- Boom R., De Boer F. R., Miedema A. R., 1976, *J. Less-Common Met.* 41, 271.  
Miedema A. R., 1973, *J. Less-Common Met.* 32, 117.  
Miedema A. R., Boer F. R., de Chatel P. F., 1973a, *Phys. F* 3, 1558.  
Miedema A. R., Boom R., De Boer F. R., 1975, *J. Less-Common Met.* 41, 283.



- Miedema A. R., 1978, *Z. Metallkde.* 69, 287.
- Miedema A. R., den Broeder F. J. A., 1979, *Z. Metallkde.* 70, 14.
- Miedema A. R., 1979a, *Z. Metallkde.* 70, 345.
- Mott N. F., Jones H., 1958, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover, New York, pp. 76, 134.
- Niessen A. K., de Boer F. R., Boom R., de Châtel P. F., Mattens W. C. M., Miedema A. R., 1983, *CALPHAD* 7, 51.



## 9.2. Prilog B: Proračun dijagrama zavisnosti Gibsove energije binarne legure od sastava

Termodinamičko izračunavanje je rađeno prema metodi CALPHAD (Computer Calculation of Phase Diagrams). Gibsova energija za svaku rastvornu fazu legure sistema AB se matematički može opisati sledećom zavisnošću:

$$G^P = G_A^P x_A + G_B^P x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + G_{mix} \quad (B1)$$

gde je  $G^P$  - Gibsova energija date faze P,  $G_A^P$  i  $G_B^P$  - parametri stabilnosti rešetke elemenat A i B,  $x_A$  i  $x_B$  - atomski udeo elementa A i B,  $G_{mix}$  - dopunska Gibsova energija mešanja,  $T$  - temperatura i  $R$  - gasna konstanta. Stabilnost rešetke elementa predstavlja razliku Gibsovih energija strukture date faze i strukture faze uzete kao referentno stanje čistog elementa (Kaufman 1970).

Ako rastvorna faza pokazuje malu rastvorljivost komponenata i ako je stehiometrijska onda se ona može aproksimirati kao "jedinjenje u tački" i može se uzeti da postoji samo za jedan sastav. Gibsova energija intermetalnog jedinjenja,  $G_{comp}$ , u odnosu na referentno stanje elemenata se, tada, može dati izrazom:

$$G_{comp} = H_F - TS_F \quad (B2)$$

gde je  $H_F$  i  $S_F$  entalpija i entropija obrazovanja jedinjenja.

Termodinamički parametri za sisteme Al-Mo i Ni-Mo dati su u Tab. B1 i B2 (sve vrednosti su u  $J \text{ mol}^{-1}$  ili  $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).



TABELA B1. Parametri termodinamičkog modela za Al-Mo sistem

Parametri stabilnosti rešetke u odnosu na Al(fcc) i Mo(bcc) (Kaufman 1970)

Al	Mo
$G_{Al}^{liq} = 10711 - 11,51T$	$G_{Mo}^{liq} = 24267 - 8,37T$
$G_{Mo}^{fcc} = 0$	$G_{Mo}^{fcc} = 10460 + 0,63T$
$G_{Mo}^{bcc} = 10083 - 4,82T$	$G_{Mo}^{bcc} = 0$

Analitičke zavisnosti za dopunsku Gibsovu energiju mešanja,

$$G_{mix} = H_{mix} - TS_{mix} \quad (\text{Kaufman 1978a})$$

faza, P	$H_{mix}$	$S_{mix}$
tečnost	$-46024x_{Mo}x_{Al}$	0
bcc	$-x_{Mo}x_{Al}(30543x_{Mo} + 16736x_{Al})$	$12,552x_{Mo}x_{Al}^2$

Gibsova energija formiranja intermetalnih jedinjenja na  $T=400$  K (Brewer 1980)

jedinjenje	sastav, $x_{Mo}$	$G_{comp}$
$Al_{12}Mo$	$0,075 \pm 0,0005$	-974
$Al_5Mo$	$0,167 \pm 0,001$	-4870
$Al_4Mo$	$0,198 \pm 0,002$	-6987
$Al_8Mo_3$	$0,25 \pm 0,28$	-4972
$AlMo_3$	$0,73 \pm 0,78$	-12725



TABELA B2. Parametri termodinamičkog modela za Ni-Mo sistem

Parametri stabilnosti rešetke u odnosu na na Ni(fcc) i Mo(bcc) (Kaufman 1970)

Ni	Mo
$G_{Ni}^{liq} = 17614 - 10,21T$	$G_{Mo}^{liq} = 24267 - 8,37T$
$G_{Ni}^{fcc} = 0$	$G_{Mo}^{fcc} = 10460 + 0,63T$
$G_{Ni}^{bcc} = 5648 + 3,35T$	$G_{Mo}^{fcc} = 0$

Analitičke zavisnosti za dopunsku Gibsovu energiju mešanja,

$G_{mix} = H_{mix} - TS_{mix}$  (Kaufman 1978)

faza, P	$H_{mix}$	$S_{mix}$
liq	$-17573x_{Mo}x_{Ni}$	$-13,807x_{Mo}x_{Ni}$
fcc	$-13598x_{Mo}x_{Ni}$	$-13,807x_{Mo}x_{Ni}$
bcc	$23430x_{Mo}x_{Ni}$	$-13,807x_{Mo}x_{Ni}$

Gibsova energija formiranja intermetalnih jedinjenja na  $T=400$  K (Kaufman 1978)

jedinjenje	sastav, $x_{Mo}$	$G_{comp}$
Ni <sub>4</sub> Mo	0,200	-3020
Ni <sub>3</sub> Mo	0,259	-3563
NiMo	0,530	-3010

#### Literatura za prilog B

- Brewer L., Lamoreaux R. H., 1980, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 1, 71.  
 Kaufman L., Bernstein H., 1970, *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic, New York, pp. 49, 185.  
 Kaufman L., Nesor H., 1978, *CALPHAD* 2, 81.  
 Kaufman L., Nesor H., 1978a, *CALPHAD* 2, 325.





Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Миодраг Здујић

број индекса теза је одбрањена 1995. године

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

### **Структурне и термијске карактеристике механохемијски третираних металних прахова**

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

Потпис докторанда

У Београду, 12. 11. 2013.

Миодраг Здујић



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

### **Структурне и термијске карактеристике механохемијски третираних металних прахова**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, 12. 11. 2013.

Милош Згу