

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ
СА ПРИВРЕМЕНИМ СЕДИШТЕМ У
КОСОВСКОЈ МИТРОВИЦИ

ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА

Душан Ч. Милисављевић

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ИСПИТИВАЊА И
ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПРОРАЧУН ТРОЈНИХ
AG-GE-X (X=BI, IN, GA) СИСТЕМА

Докторска дисертација

Косовска Митровица, 2019.

UNIVERSITY OF PRISTINA
TEMPORARY SETTLED IN
KOSOVSKA MITROVICA

FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES

Dušan Č. Milisavljević

EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND
THERMODYNAMIC CALCULATION OF THE
TERNARY AG-GE-X (X=BI,IN,GA) SYSTEMS

Doctoral Dissertation

Kosovska Mitrovica, 2019.

Ментор: _____

Проф. др Душко Минић, редовни професор

Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици
Факултет техничких наука

Чланови комисије:

др Милена Премовић, доцент

Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици
Факултет техничких наука

Проф. др Драган Манасијевић, редовни професор

Универзитет у Београду
Технички факултет у Бору

Датум одбране: _____

Захвалност

Овим путем желим да изразим дубоку захвалност особама које су ми дале подршку и омогућиле реализацију и израду моје докторске дисертације.

Посебно, дугујем искрену захвалност мом ментору професору др Душку Минићу, који је правим избором теме својим несебичним саветима, примедбама и сугестијама, допринео да се рад дефинише и добије своју коначну форму. Захваљујем му на времену, које је у сваком тренутку, без икакве задршке, посвећивао мом раду.

Такође, захвалност дугујем и др Милени Премовић, која ми је својим корисним саветима и сугестијама умногоме помогла, која ниједног тренутка није показала занемаривање за оно што сам радио. Хвала на подршци.

Захвалност дугујем и Александру Ђорђевићу, лаборанту на ФТН Косовска Митровица, на помоћи за извођење експерименталних анализа.

Захвалност дугујем и својој породици, на подршци да истрајем у изради докторске дисертације.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ИСПИТИВАЊА И ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПРОРАЧУН ТРОЈНИХ Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) СИСТЕМА

Сажетак

У докторској дисертацији су ижложени резултати експерименталног испитивања и термодинамички прорачун равнотежних дијаграма стања тројних Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) система.

У експерименталном делу докторске дисертације извршена је припрема легура одабраних састава које су затим испитиване применом метода диференцијално термијске анализе (DTA), скенирајуће електронске микроскопије са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS) и X-рау дифрактометрије (XRD). На основу добијених резултата утврђене су карактеристичне температуре фазних трансформација, структурне карактеристике, фазни састав испитиваних легура, механичке особине и електропроводљивост легура.

Прорачун равнотежних дијаграма стања Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) система је извршен применом CALPHAD методе и одговарајућег термодинамичког програма (Pandat, вер. 8.1). Резултати обухватају прорачунате ликвидус пројекције, инваријантне реакције, карактеристичне вертикалне и изотермалне пресеке за тројне системе.

***Кључне речи:** Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) системи, прорачун равнотежних дијаграма стања, вертикални пресеци, изотермални пресеци, пројекција ликвидус површине, DTA анализа, SEM-EDS анализа, XRD анализа, структурна анализа.*

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Материјали

УДК број:

EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND THERMODYNAMIC CALCULATION OF THE TERNARY AG-GE-X (X=BI,IN,GA) SYSTEMS

Abstract

The results of experimental investigation and thermodynamic calculation of phase diagrams of Ag-Ge-X (X=Bi,In,Ga) ternary systems are presented in this doctoral dissertation.

Experimental part of the work includes preparation of the samples of selected compositions and their investigation using methods of differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (LOM), measuring the hardness, and electric conductivity of alloys. Based on the obtained results characteristic phase transition temperatures, structural characteristics, phase compositions, mechanical properties and electric conductivity of the investigated alloys were determined.

Calculation of phase diagrams of ternary Ag-Ge-X (X=Bi,In,Ga) systems was performed using CALPHAD method and the corresponding thermodynamic software (Pandata ver. 8.1). Calculated results include liquidus projections, invariant reactions, characteristic vertical and isothermal sections for investigated ternary systems.

***Keywords:** ternary Ag-Ge-X (X=Bi,In,Ga) systems, calculation of the phase diagram, vertical sections, isothermal sections, liquidus projection, DTA analysis, SEM-EDS analysis, XRD analysis.*

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Materials

UDC number:

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	3
2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСПИТИВАЊА – РЕЛЕВАНТНИ БИБЛИОГРАФСКИ ИЗВОРИ	5
2.1. Двокомпонентни системи.....	5
2.1.1. Двојни Ag-Bi систем	5
2.1.2. Двојни Ag-Ga систем	6
2.1.3. Двојни Ag-Ge систем	7
2.1.4. Двојни Ge-In систем.....	8
2.1.5. Двојни Ag-In систем.....	9
2.1.6. Двојни Bi-Ge систем	10
2.1.7. Двојни Ga-Ge систем	11
2.2. Тројни системи	12
3. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА	13
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	14
4.1. Експерименталне методе карактеризације легура	14
4.1.1. Припрема узорака.....	14
4.1.2. Методе термијске анализе	14
4.1.3. XRD анализа	16
4.1.4. Скенирајућа електронска микроскопија са EDS-ом (SEM-EDS).....	17
5. ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПРОРАЧУН РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА CALPHAD МЕТОДОМ	20
5.1. CALPHAD метода	20
5.1.1. Модели	20
5.2. Прорачун равнотежних дијаграма стања тројних система	22
5.2.1. Тројни Ag-Ge-Bi систем	22
5.2.2. Тројни Ag-Ge-In систем.....	24
5.2.3. Тројни Ag-Ge-Ga систем	27
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	29
6.1. Тројни Ag-Ge-In систем.....	29
6.1.1. Диференцијално термијска анализа.....	29
6.1.2. Изотермалне пресека на 200 °C	33
6.1.3. Изотермалне пресека на 400 °C.....	39

6.1.4.	Ликвидус површина	43
6.2.	Тројни Ag-Ge-Bi систем	45
6.2.1.	Диференцијално термијска анализа.....	45
6.2.2.	Изотермални пресек на 200 °C.....	49
6.2.3.	Изотермални пресек на 400 °C.....	51
6.2.4.	Ликвидус површина	54
6.3.	Тројни Ag-Ge-Ga систем	56
6.3.1.	Диференцијално термијска анализа.....	56
6.3.2.	Изотермални пресек на 200 °C.....	62
6.3.3.	Изотермални пресек на 400 °C.....	66
6.3.4.	Ликвидус површина	70
7.	ЗАКЉУЧАК.....	73
	ЛИТЕРАТУРА.....	75

1. УВОД

Важан задатак за истраживаче је да представе поуздан скуп термодинамичких података за потребе описивања фазних дијаграма. Битан корак у овом поступку је планирање кључних експеримената који се морају спровести како би се испитивани фазни дијаграм проучио и обрадио термодинамички. Користећи резултате тих кључних експеримената и Calphad метод може се добити поуздан скуп термодинамичких података потребан за прорачун фазних дијаграма. Главни циљ овог рада је експериментално испитивање фазних дијаграма на бази Ag-Ge. Сребро, германијум и њихове легуре су широко употребљаване у електронској индустрији због њихових важних термичких и електричних својстава [1-5]. Такође, легуре на бази Ge у неопходне за развој меморијских материјала [6], за прављење оптичких дискова, DVD-a, Blue-Ray дискова, флеш-меморија, итд. [7-11]. Добро је познато да сребро и сребрне легуре представљају одличне топлотне и електричне проводнике. Такође сребрне легуре су широко у употреби у јувелирству због њиховог дугог рока трајања, атрактивног изгледа и анти-бактериолошких својстава. Потражња тржишта за високо квалитетним сребрним предметима захтева материјале са побољшаном отпорношћу против тамњења у служби високо технолошких и механичких својстава. Стандардне сребрне легуре обично не испуњавају те критеријуме, и то захтева потребу за налажењем алтернативних легура на бази сребра са побољшаном корозивном отпорношћу у комбинацији са високо квалитетним механичким својствима [12-16]. Такође, легуре на бази германијума су интензивно проучаване због њихових полупроводничких својстава и примене у електронској индустрији. Због широке потенцијалне примене, важно је да се испитују вишекомпонентни системи на бази сребра и германијума. Само неколико тројних система базираних на сребру и германијуму су истражени до сада [17,18]. Стога предмет истраживања у овом раду су три тројна система на бази сребра и германијума: Ag-Ge-Bi, Ag-Ge-In и Ag-Ge-Ga системи. Литературни подаци који се односе на легуре ових тројних система нису доступни тако да су истраживања ових легура актуелна, посебно у области термодинамике и фазних дијаграма стања.

Основни циљ докторске дисертације је експериментално испитивање и термодинамички прорачун Ag-Ge-X (X=Bi,In,Ga) тројних система.

Експериментална испитивања која су вршена на овим тројним системима су диференцијално термијска анализа (DTA), X-гау дифрактометрија (XRD), скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS).

Поред експерименталног испитивања у раду је извршен термодинамички прорачун равнотежних дијаграма стања тројних Ag-Ge-X (X=Bi,In,Ga) система применом CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) методе. За сваку фазу присутну у испитиваним системима одређен је термодинамички модел и вредности термодинамичких параметара које се у њему јављају. На овај начин је дефинисана зависност Гибсове енергије појединачних фаза у зависности од температуре и састава система.

Након тога је применом програма Pandat вер. 8.1 [19] минимизацијом укупне Гибсове енергије система изведен прорачун равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система а добијени резултати су упоређени са експерименталним подацима.

Одређени равнотежни дијаграми стања пружају увид у фазне трансформације, термичке особине, микроструктуру и друге важне особине испитиваних легура. Добијени резултати имају фундаментални и практични значај. Они омогућавају боље разумевање и сагледавање могућности практичне примене испитиваних легура Ag-Ge-X (X=Bi,In,Ga) тројних система.

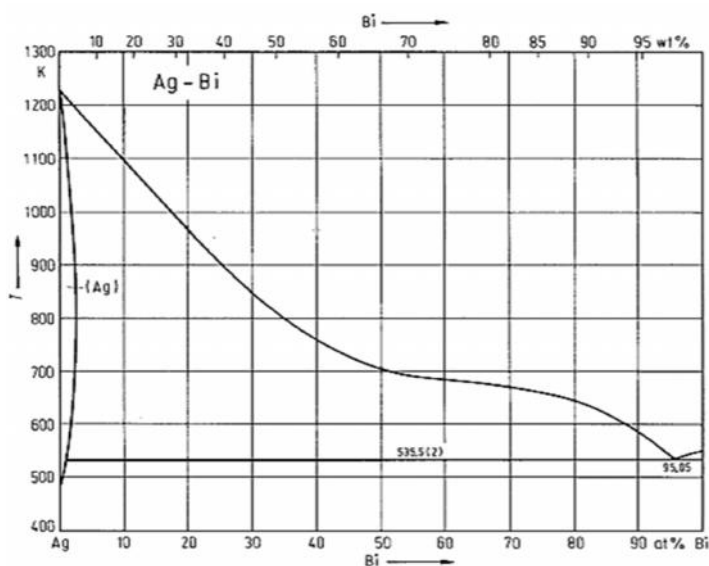
2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСПИТИВАЊА – РЕЛЕВАНТНИ БИБЛИОГРАФСКИ ИЗВОРИ

2.1. Двокомпонентни системи

У састав испитиваних тројних система Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) спада седам двојних система (Ag-Bi, Ag-Ga, Ag-Ge, Ag-In, Bi-Ge, Ga-Ge и Ge-In), који су описани у овом поглављу кроз доступне релевантне библиографске изворе.

2.1.1. Двојни Ag-Bi систем

Фазни дијаграм Ag-Bi система приказан на слици 1 је базиран на експерименталним подацима из референци [20-26].



Слика 1. Експериментално одређени фазни дијаграм двојног Ag-Bi система [20-26].

Двојни Ag-Bi систем гради еутектички фазни дијаграм са ограниченом растворљивошћу Bi у Fcc_A1 (Ag). Растворљивост Ag у Rhombo_A7 (Bi) је занемарљиво мала. Такође доступни експериментални подаци који су на располагању за овај Ag-Bi систем су дати у радовима Kleppa [20], Nathans [21], Predel [23], Karakaya и Thomsona [27].

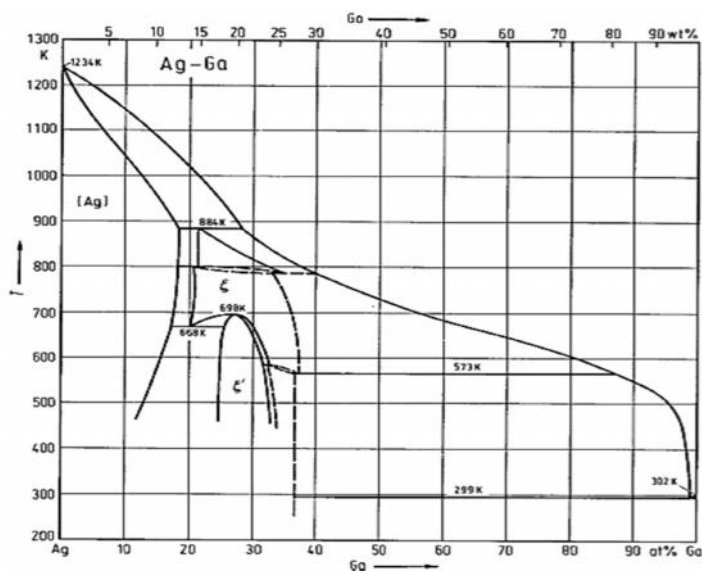
Енталпије формирања чврстих раствора на бази сребра је експериментално

одредио Predel [23]. Sommer и сарадници [22] су мерили интегралне енталпије мешања у целом концентрацијском опсегу. Раупог [28] је методом мерења електромоторних сила (EMF) одредио термодинамичку активност компоненти у течним легурама. Термодинамичке активности компоненти [20,23,29] су одређене и методом мерења притиска паре [30].

2.1.2. Двојни $Ag-Ga$ систем

Границе ликвидус и солидус линија су мерили Hume-Rothery и Andrews [31], Hume-Rothery са сарадницима [32], Predel и Stein [33], Weibke и Wiegles [34], Gunneas са сарадницима [35], Zhang са сарадницима [36], Feschotte и Bass [37], и Muller и Merl [38].

Температуре инваријантних реакција су мерили Predel и Stein [33], Weibke и Wiegles [34], Feschotte и Bass [37], Hume-Rothery и Andrews [39]. Фазни дијаграм према Predel [40] је приказан на слици 2.



Слика 2. Експериментално одређен фазни дијаграм двојног $Ag-Ga$ [40].

Термодинамичке особине течне фазе, користећи методу мерења електромоторне силе (EMF), одређивали су Danilin и Yatsenko [41] на 980 K, Predel and Schallner [42] на 1000 K и Jendrzejczyk-Handzlik и Fitzner [43] на 973 K. Енталпије мешања течних легура су мерили Predel и Stein [44] на 1323 K, Jendrzejczyk-Handzlik и Fitzner [43] на 1128 и

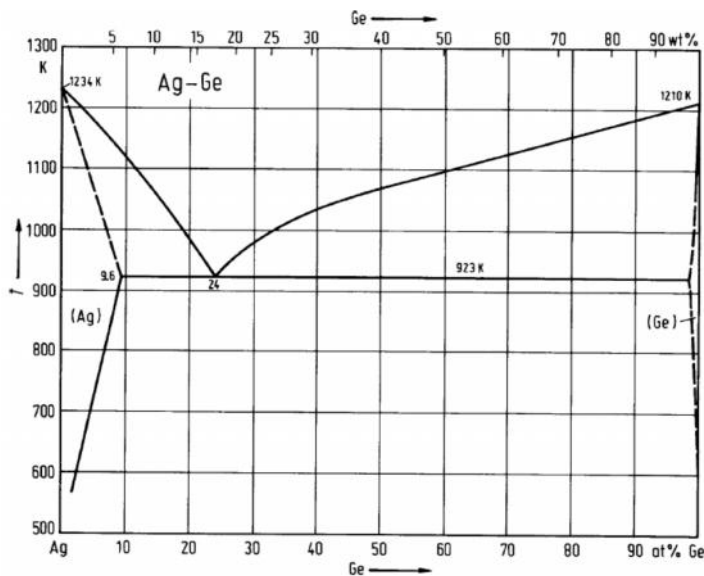
925 K, Веја [45] на 980 K и Веја и Laffite [46] на 773 K. Енталпије мешање течне фазе су зависне од температуре.

Истраживања термодинамичких особина чврстих фаза су врло ретка. Калориметријском методом на 864 и 746 K, Predel и Stein [33] су одредили енталпије формирања HCP_A3 и HCP_ORD фазе. Хемијски потенцијал Ga у Fcc_A1 фази су одредили Predel и Schallner [47] на 1000 K и Danilin и Yatsenko [41] на 980 K.

2.1.3. Двојни Ag-Ge систем

Двојни Ag-Ge систем је био тема истраживања многих истраживача [48-59]. Ag-Ge систем је прост еутектички систем, који се састоји од три фазе и то: Liquid, Fcc_A1(Ag) и Diamond_A4 (Ge). Briggs и сарадници [49], Maucher [50], Hume-Rothery и сарадници [51], Predel и Bamlstahl [52] и Nassam и сарадници [29] су одредили температуру и састав на којој се одвија еутектичка реакција.

Положај ликвидус линије у овом систему су испитали Briggs са сарадницима [49] и Maucher [50] као и Predel и Bamlstahl [52] за саставе од 64 at. % до 82 at. % германијума. Растворљивост Ge у Fcc_A1 (Ag) фази су одређивали Owen и Rowlands [53]. Pollock је [54] одредио састав Fcc_A1 (Ag) фазе на собној температури. Растворљивост Ag у Diamond_A4 (Ge), није потпуно позната. Равнотежни дијаграм стања Ag-Ge система према Predel-у [52] је приказан на слици 3.

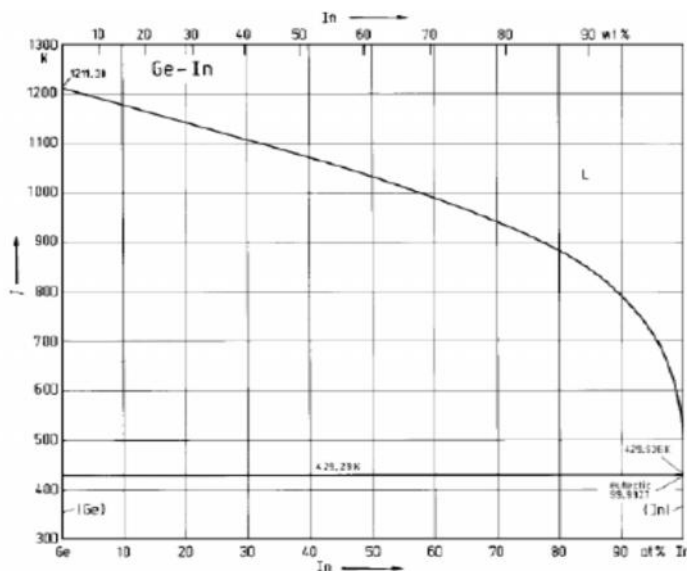


Слика 3. Експериментално одређен фазни дијаграм двојног Ag-Ge система [52].

Predel и сарадници [55] су, применом калориметрије, одредили енталпије формирања у чврстом раствору на бази Ag на 676 K. Ehrlich [56], Castanet и сарадници [57] и Itagaki [58] су калориметријски одредили интегралне енталпије мешања течних Ag-Ge легура. На основу претходних експерименталних вредности Hultgren са сарадницима [59] је конструисао криву промене енталпије мешања у функцији од састава на 1250 K која је у најоптималнијем слагању са експерименталним резултатима.

2.1.4. Двојни Ge-In систем

Користећи термијске анализе Klemm и сарадници [60] су испитивали ликвидус линију. Каснија мерења ликвидус вредности су одређивали Кеск и сарадници [61] и Thurmond и сарадници [62]. Базирајући се на овим експерименталним резултатима, Olesinski и сарадници [63] су конструисали фазни дијаграм приказан на слици 4. Растворљивост In у Ge су одређивали Thurmond [62], Mack [64], Khukhryanskii [65] и Alimov и сарадници [66].



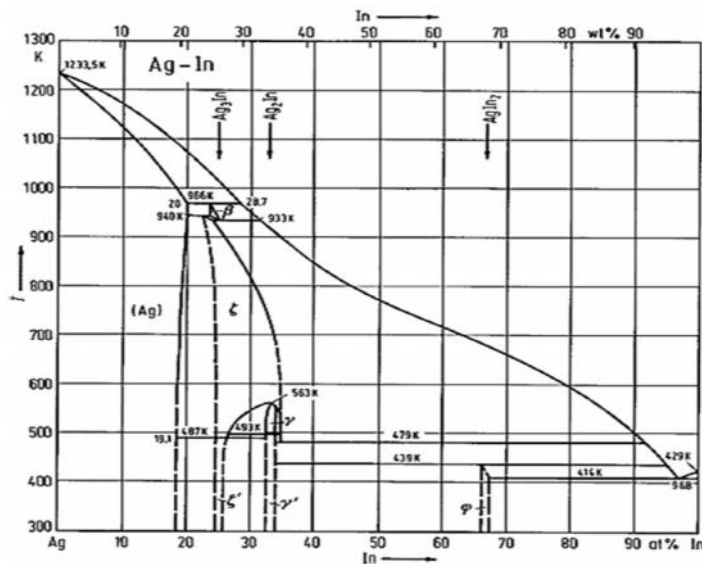
Слика 4. Експериментално одређен фазни дијаграм двојног Ge-In система [63].

Двојни Ge-In систем је прост еутектички систем са еутектикумом на температури од 156.25 °C која се одвија на страни богатијој са индијумом [67]. Код овог система нема растворљивости In у Ge као ни растворљивости Ge у In.

Енталпије мешања течних Ge-In легура је одређивао Predel са сарадницима [68] помоћу калориметријске методе на 1273 K. Баталин са сарадницима [69-70] је такође одређивао енталпије мешања течних Ge-In легура применом метада мерења електромоторних сила и калориметријске методе.

2.1.5. Двојни Ag-In систем

Фазне равнотеже за двојни Ag-In систем су одређивали Hansen и сарадници, Elliott, Shunk, Snyder и Campbell и сарадници [71-75]. Фазни дијаграм представљен на слици 5 је базиран на подацима од Hansen [71], укључујући и фазну равнотежу коју је одређивао Satow са сарадницима [76] као и промене од Uemura и сарадника [77].

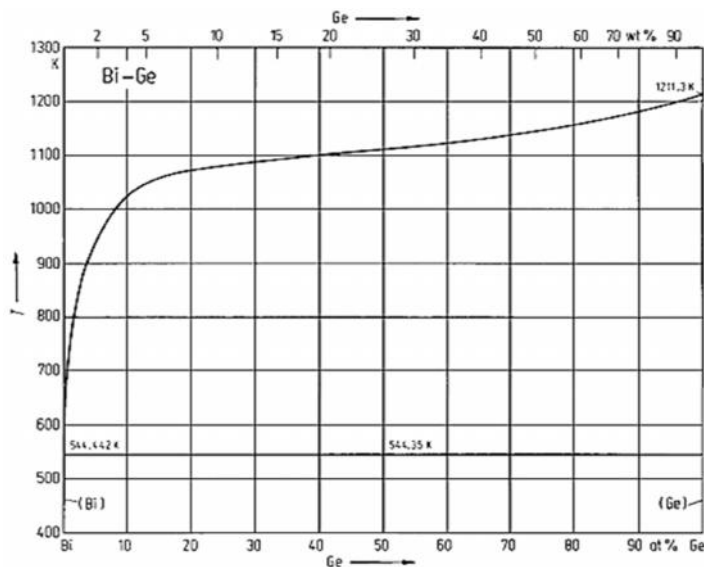


Слика 5. Експериментално одређен фазни дијаграм двојног Ag-In система [71].

Методом директне калориметрије Клеппа [78] на 723 K, Орг и Hultgren [79] на 317 K, Веја и Laffitte [80] на 773 и 1028 K, и Castanet са сарадницима [81] на 743 K и 1280 K су одређивали енталпије формирања. Енталпије мешања течних легура су одређивали Клеппа, Веја и сарадници и Castanet и сарадници [78,80,81]. Термодинамичке активности у течним Ag-In легурама су одређивали Przewdzieska-Mucielska и сарадници [82], Kameda и сарадници [83], Nozaki и сарадници [84] употребом методе мерења електромоторне силе а применом Knudsen масене спектрометрије Alcock и сарадници [85] и Qi и сарадници [86].

2.1.6. Двојни Bi-Ge систем

Фазне равнотеже у овом систему су прво испитивали Ruttewitt са сарадницима и Stöhr са сарадницима [87-88] применом термијске анализе, металографским испитивањима и рендгенском дифрактометријом. После тога, фазни дијаграм су експериментално испитивали Thurmond и Schweitzer са сарадницима [89-90]. На основу ових експерименталних резултата Olesinski са сарадницима [91] је конструисао фазни дијаграм Bi-Ge система приказан на слици 6.



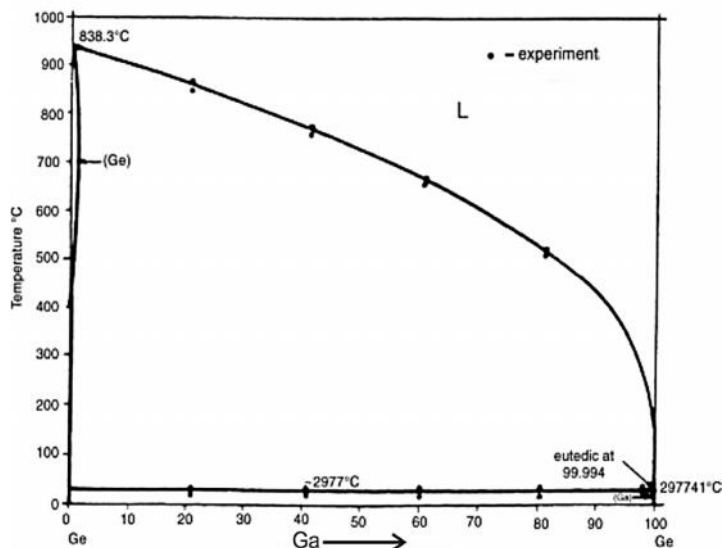
Слика 6. Експериментално одређен фазни дијаграм двојног Bi-Ge система [91].

Бинарни Bi-Ge систем је прост еутектички систем [91-92], који се састоји од три фазе: Liquid, Diamond_A4 и Rhombo_A7.

Predel и сарадници [93] су калориметријски одредили енталпије мешања у течним легурама на 1273 K. Mechkovski и сарадници [94] су применом квантитативне диференцијалне термијске анализе одредили енталпије мешања на 1296 K.

2.1.7. Двојни Ga-Ge систем

Фазне равнотеже у овом систему су испитивали Klemm и сарадници [95], Kesk и сарадници [96], Greiner и сарадници [97], de Roche [98], Savitski и сарадници [99], Trumbore и сарадници [100] и Thurmond и сарадници [101]. Базирајући се на резултатима поменутих аутора и коришћењем експериментално одређених енталпија мешања Olesinski и сарадници [102-103] су израчунали фазни дијаграм који је приказан на слици 7. Растворљивост Ga у Ge су одредили Thurmond и сарадници [104], Greiner [105] и Greiner и сарадници [106].



Слика 7. Експериментално одређен фазни дијаграм двојног Ga-Ge система [102,103].

Бинарни Ga-Ge систем је класичан еутектички систем. Јављају се у три фазе и то: Liquid, Diamond_A4 и Orthorhombic_Ga. Еутектичка реакција се јавља на 29.77 °C.

Kostov са сарадницима [5] је термодинамички анализирила овај систем, утврђени су коефицијенти активности, парцијалне моларне количине за обе компоненте на температурама 1073, 1173 и 1273 K, интеграл енталпије мешања за температуре од 350-1300 K. Калориметријском методом Predel и сарадници [107], Bergman и сарадници [108], Batalin и сарадници [109] и Eslami и сарадници [110] су одређивали енталпије мешања течних легура.

2.2. Тројни системи

У овом делу рада описани су досадашњи резултати који се односе на ова три испитивана тројна система Ag-Ge-In, Ag-Ge-Bi и Ag-Ge-Ga.

Претрагом релевантних библиографских извора утврђено је да за ова три тројна система до сада нема објављених резултата изизев података представљених у овом тексту а то су све истраживања у оквиру ове дисертације [111-113].

3. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА

Главни и основни циљеви докторске дисертације су испитивање фазних равнотежа, дефинисање равнотежних дијаграма стања и термодинамички прорачун Ag-Ge-Bi, Ag-Ge-In и Ag-Ge-Ga тројних система.

Крајњи резултат докторске дисертације је термодинамичко моделирање и прорачун свих фаза у испитиваним тројним системима на бази добијених експерименталних резултата. Ово ће омогућити прорачуне комплетних равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система који су у оптималном слагању са постојећим експерименталним резултатима.

У ту сврху сва три тројна система ће бити експериментално и аналитички испитивана. Експериментални рад обухвата извођење следећих активности и примену следећих метода:

- припрема узорака топљењем чистих метала у заштитној атмосфери и њихова термичка обрада,
- скенирајућа електронска микроскопија са EDS анализом (SEM-EDS) у циљу одређивања хемијског састава узорака и хемијског састава присутних фаза и
- диференцијална термијска анализа (DTA) у циљу одређивања ликвидус и солидус температура као и температура осталих фазних трансформација.

Експериментални резултати представљаће основ за термодинамичко моделирање и прорачун равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система. Термодинамичко моделирање присутних фаза ће бити изведено применом CALPHAD (calculation of phase diagrams) методе [114-116] уз употребу одговарајућих програма (PANDAT, ThermoCalc).

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

4.1. Експерименталне методе карактеризације легура

У овом поглављу описане су експерименталне технике које су примењиване за испитивање узорака.

4.1.1. Припрема узорака

Узорци, коришћени за експериментална истраживања приказана у овом раду, припремљени су од сребра, германијума, бизмута, индијума и галијума. Чистоћа ових метала је износила 99,999 мас. %. Маса узорака је износила око 3g. Након мерења одговарајућих маса метала приступило се изради легура.

Припрема узорака је извршена индукционим топљењем одмерених маса метала у заштитној атмосфери како би се спречила оксидација. Индукционо топљење је погодан начин за припрему узорака код којих постоји знатна разлика у испарљивости метала зато што је загревање брзо, узорак је кратко време у течном стању док припремљени узорци имају хомоген састав услед интензивног мешања током загревања.

Након топљена узорака вршено је додатно мерење узорака у циљу провере губитка масе. Губици масе су били мањи од 1 %.

Узорци намењени за SEM-EDS и XRD испитивања су након топљења жарени на 200 и 400 °C у трајању од пет недеља и након тога каљени у води.

4.1.2. Методе термијске анализе

У најширем смислу, термијска анализа представља мерење промене физичких и хемијских особина материјала у функцији од температуре.

Методе термијске анализе које имају најширу примену су:

- Диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC),

- Диференцијална термијска анализа (DTA),
- термогравиметрија (TG) i
- термомеханичка анализа (ТМА).

У овом раду биће представљени резултати који су добијени диференцијално термијском анализом (DTA).

DTA метода прати температурне разлике између испитиваног узорка и неког термички инертног еталона (референтни материјал) приликом загревања под једнаким условима.

Температурна разлика се јавља као последица различитих физичких или хемијских процеса у узорку (кристализација, испаравање, адсорпција, дехидратација, разлагање, итд.). Уређај региструје температурне разлике било да се ради о загревању или хлађењу константном брзином при истим условима. На дијаграму се могу јасно препознати егзотермни (услед ослобађања топлоте) односно ендотермни (услед примања топлоте) пикови. На слици 8 је приказан коришћени уређај.



Слика 8. Коришћен уређај Shimadzu, DTG-60A.

Термоелемент служи за детекцију температуре у испитиваном узорку и инертном материјалу. Инертни материјал мора бити изабран тако да се у њему не дешавају никакве промене. Када дође до ендотермног или екзотермног ефекта у узорку, региструје се разлика у температури. Аналогни сигнал са детектора се претвара у дигитални тј. топлотни проток, који се води до писача на коме се исцртава DTA крива.

Температуре фазних трансформација за оба тројна система су одређене DTA методом на уређају Shimadzu, DTG-60A. Масе испитиваних узорака су биле између 20 и 30 mg. Брзина загревања је износила 5°C/min.

Сваки DTA експеримент је поновљен три пута. Температуре фазних трансформација добијене приликом првог загревања су занемарене док су анализиране температуре добијене приликом другог и трећег загревања.

На основу поновљених мерења укупна експериментална несигурност детектованих температура фазних трансформација је процењена на $\pm 1^\circ\text{C}$.

Солидус температуре, тј. први пикови који су добијени током загревања, су вредности које су очитане на кривама загревања као онсет температуре, док су све остале температуре фазних трансформација очитане са пика као максималне температуре.

4.1.3. XRD анализа

X-ray дифрактометрија или XRD анализа је спроведена у циљу детекције присутних фаза у испитиваним узорцима. XRD анализе су вршене на уређају D2 PHASER фирме Bruker. Уређај је опремљен са динамичним сцинтилационим детектором и керамичком рендгенском Cu тубом (KFL-Cu-2K) у распону 2θ од 5 до 75.

Узорци за ову анализу су самлевени и преведени у фини прах. Подешени услови за рад су величина корака 0,02 и време корака 10s за све испитиване узорке.

Након снимања података и добијања дифрактограма приступило се обради података. Дифрактограми су састављени од пикова различитог интензитета. Детекција постојећих фаза је утврђена на основу интензитета пикова. Ова детекција је спроведена

у софтверском пакету Toras 4.2 уз примену података из ICCD базе података PDF-2 Release 2013. На слици 9 је приказан коришћени уређај.



Слика 9. XRD уређај модел D2 PHASER фирме Bruker.

4.1.4. Скенирајућа електронска микроскопија са EDS-ом (SEM-EDS)

Скенирајућа електронска микроскопија омогућава посматрање и карактеризацију веома широког спектра неорганских и органских материјала у нанометарској до милиметарске скале.

Могућност примена SEM-а је широка због могућности производње снимака при увећањима од 10 па чак и до 1 000 000 пута. Поред тога велика примена SEM уређаја је и због додатка спектрометра x-зрачења. Ови детектори омогућавају квалитативну и квантитативну хемијску анализу површине узорка као и линијско и површинско мапирање присутних хемијских елемената. Управо из овог разлога SEM је техника помоћу које вршимо и карактеризацију фаза.

Коришћени електронски микроскоп је JEOL JSM-6460 са EDS детектором. На слици 10 је приказан коришћени уређај.



Слика 10. Скенирајући електронски микроскоп модел JEOL JSM-6460.

Овај коришћени скенирајући електронски микроскоп се састоји од колоне, различитих електронских делова и EDS детектора. Колона се састоји од електронског топа са два електронска сочива, која утичу на путању електрона кроз евакуисану цев. Низак притисак у колони одржава вишестепени систем вакуум пумпи, које постижу вакуум од 10^{-4} до 10^{-10} Pa.

Електронски топ производи електроне и убрзава их у енергетском опсегу од 0,1 до 30 keV (100-30000 eV). Извор електрона је на негативном потенцијалу у односу на аноду, што убрзава електроне на путу ка узорку. Сврха електронског топа је да обезбеди стабилни сноп електрона подесиве енергије.

Приликом судара примарних електрона (електрона из електронског топа) са електронима са чврсте површине испитиваног узорка, долази до различитих типова интеракција. Бомбардовање електронима узорка производи бројне сигнале: секундарне електроне, повратно-расуте електроне, карактеристичне X-зраке, Аугер електроне и фотоне (катодолуминесценција).

Детектор мора бити у стању да прикупи одговарајуће зрачење које емитује узорак и да га претвори у електрични сигнал и даље се иде на електронску обраду и добијамо слику SEM-а. На сликама се може уочити структура испитиваног узорака.

Припрема узорака за ову анализу је извршена на класичан металографски начин. Узорци су прво брушени па полирани. Брушење узорака је вршено на уређају KNUTH-ROTOR, фирме Struers (слика 11). Полирање је рађено на уређају за полирање DP-U3 (слика 12), фирме Struers са додатком средства за полирање, дијамантска паста. Након полирања узорци су пребрисани алкохолом.



Слика 11. Уређај за брушење узорака, KNUTH ROTOR.



Слика 12. Уређај за полирање узорака, DP-U3.

5. ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПРОРАЧУН РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА CALPHAD МЕТОДОМ

5.1. CALPHAD метода

CALPHAD метода омогућава прорачун равнотежног дијаграма стања испитиваног система на бази познатих термодинамичких карактеристика испитиваног система.

За прорачун фазног дијаграма вишекомпонентног система потребно је извршити минимизацију укупне Гибсове енергије система, G , на основу познатих Гибсових енергија индивидуалних фаза присутних у систему:

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i = \min \quad (1)$$

Где је:

n_i - број молова

G_i - моларна Гибсова енергија фазе i .

CALPHAD метода користи различите моделе како би се описале зависности Гибсових енергија различитих фаза у функцији температуре, притиска и састава.

5.1.1. Модели

Гибсове енергија фазе ϕ може се представити сумом више чланова:

$$G^\phi = G^0 + G^{ideal} + G^{xx} \quad (2)$$

где је:

G^0 - Гибсова енергија механичке мешавине компонената (допринос чистих компонената),

G^{ideal} - Гибсова енергија мешања чистих раствора,

G^{xx} - ексцесна Гибсова енергија.

Гибсова енергија двокомпонентне стехиометријске фазе је дата као:

$$G^{\phi} = x_A^0 G_A^0 + x_B^0 G_B^0 + \Delta G^f \quad (3)$$

где је:

x_A^0, x_B^0 - молски удели елемената А и В дефинисани стехиометријом једињења,

G_A^0, G_B^0 - Гибсове енергије чистих елемената А и В у њиховим референтним стањима и

G^f - Гибсова енергија формирања једињења.

Двокомпонентни раствори као што су течна фаза и неуређени чврсти супституцијски раствори се термодинамички описују следећом једначином:

$$G^{\phi} = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum_{i=0}^n L_1 (x_A - x_B)^i \quad (4)$$

где су:

x_A^0, x_B^0 - молски удели елемената А и В,

G_A^0, G_B^0 - Гибсове енергије чистих елемената А и В за посматрану фазу ϕ .

Прва два члана одговарају члану $G^0 = G_A^0 + G_B^0$ у једначини (4). Трећи члан $RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = G^{ideal}$ одговара другом члану у једначини (2), док четврти члан $x_A x_B \sum_{i=0}^n L_1 (x_A - x_B)^i$ одговара члану G^{xx} у једначини (2).

$L_1 (x_A - x_B)^i$ - представља Redlich-Kister полином а

L_1 - коефицијенти представљају Redlich-Kister коефицијенте који се одређују термодинамичком оптимизацијом на основу доступних експерименталних података о термодинамици и фазној равнотежи испитиваног система.

Најсложенији и најопштији модел је модел подрешетки (engl. sublattice model) који се често користи за термодинамички опис интерметалних фаза. За случај двокомпонентне фазе са две подрешетке (А,В)р(А,В)q поједини чланови из једначине могу се изразити као:

$$G^0 = y_A^I y_A^{II} G_{A:A}^0 + y_A^I y_B^{II} G_{A:B}^0 + y_B^I y_A^{II} G_{B:A}^0 + y_B^I y_B^{II} G_{B:B}^0 \quad (5)$$

$$G^{ideal} = pRT \left[y_A^I \ln(y_A^I) + y_B^I \ln(y_B^I) \right] + qRT \left[y_A^{II} \ln(y_A^{II}) + y_B^{II} \ln(y_B^{II}) \right] \quad (6)$$

$$G^{xx} = y_A^I y_B^{II} \left[y_A^{II} \sum_{k=0} L_{A,B:A}^k (y_A^I - y_B^I)^k + y_B^{II} \sum_{k=0} L_{A,B:B}^k (y_A^I - y_B^I)^k \right] + y_A^{II} y_B^I \left[y_A^I \sum_{k=0} L_{A:A,B}^k (y_A^{II} - y_B^{II})^k + y_B^I \sum_{k=0} L_{B,A,B}^k (y_A^{II} - y_B^{II})^k \right] \quad (7)$$

где су:

y_A^I, y_B^I - молски удели компонената А и В на првој и другој подрешетки,

$G_{A:A}^0, G_{A:B}^0, G_{B:A}^0, G_{B:B}^0$ - Гибсове енергије,

$A_p A_q, A_p B_q, B_p A_q, B_p B_q$ - једињења,

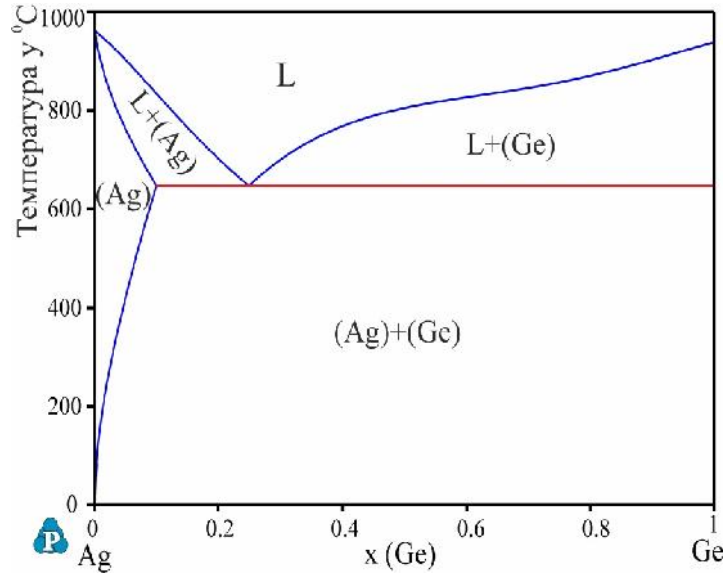
$L_{A,B:A}^k, L_{A,B:B}^k$ - интеракциони параметар између компонената А и В на првој подрешетки,

$L_{A:A,B}^k, L_{B,A,B}^k$ - интеракциони параметар између компонената А и В на другој подрешетки,

5.2. Прорачун равнотежних дијаграма стања тројних система

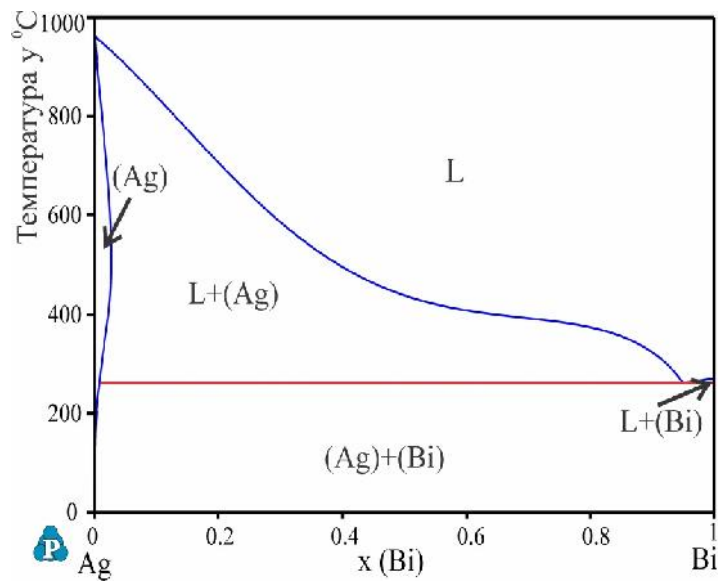
5.2.1. Тројни Ag-Ge-Bi систем

Иако нема објављених података за фазне равнотеже и термодинамику тројних Ag-Bi-Ge система, саставни двојни Ag-Ge, Ag-Bi и Bi-Ge системи су интензивно испитивани у прошлости. Велики број поузданих термодинамичких података за ове бинарне системе је доступан у литератури [18,117,118]. За израчунавање тројног Ag-Ge-Bi фазног дијаграма у овом раду термодинамички параметри су преузети из литературе. Подаци за бинарни Ag-Ge систем су узет од Wanga и сарадника [18], и прорачунати фазни дијаграм је представљен на слици 13.



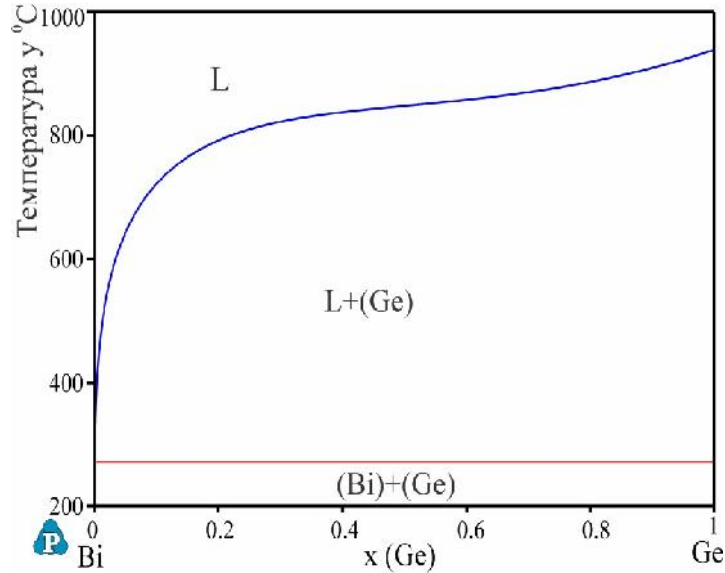
Слика 13. Прорачунати фазни дијаграм двојног Ag-Ge система [18].

За бинарни Ag-Bi систем параметри су преузети од Zoro и сарадника [117]. Прорачунати фазни дијаграм је приказан на слици 14.



Слика 14. Прорачунати фазни дијаграм двојног Ag-Bi система [117].

Параметри за прорачун бинарног Bi-Ge система су преузети од Chevalier [118] и фазни дијаграм је приказан на слици 15.



Слика 15. Прорачунати фазни дијаграм двојног Bi-Ge система [118].

Са слика се може видети да фазни дијаграми сва три саставна бинарна система представљају просте еутектичке системе са релативно малом растворљивости елемената и без појављивања интерметалних фаза. Чврсте фазе тројног Ag-Ge-Bi система и њихови кристалографски подаци су представљени у табели 1. Информације дате у табели 1 су базиране на литературним подацима за дате бинарне под-системе.

Табела 1. Разматране фазе у Ag-Ge-Bi систему и њихови кристалографски подаци

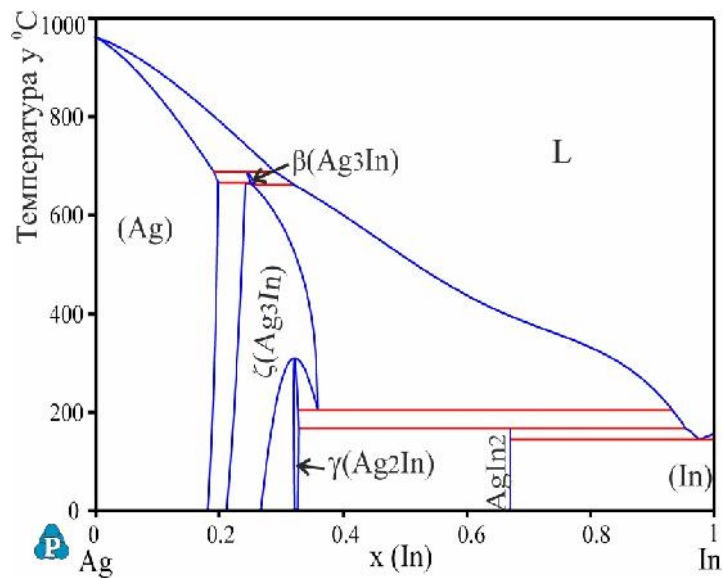
Термодинамичко име фазе	Фаза	Пирсонов симбол	Просторна група	Параметри кристалне решетке (Å)		Реф.
				$a=b$	c	
FCC_A1	(Ag)	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	4.0861		[12]
DIAMOND_A4	(Ge)	$cF8$	$Fd\bar{3}m$	5.65675		[13]
RHOMBO_A7	(Bi)	$hR2$	$R\bar{3}m$	4.535(2)	11.814(6)	[14]

На основу кристалографских података за конститутивне бинарне системе, три чврста раствора и једна ликвидус фаза се јављају као стабилне фазе у тројном Ag-Bi-Ge систему.

5.2.2. Тројни Ag-Ge-In систем

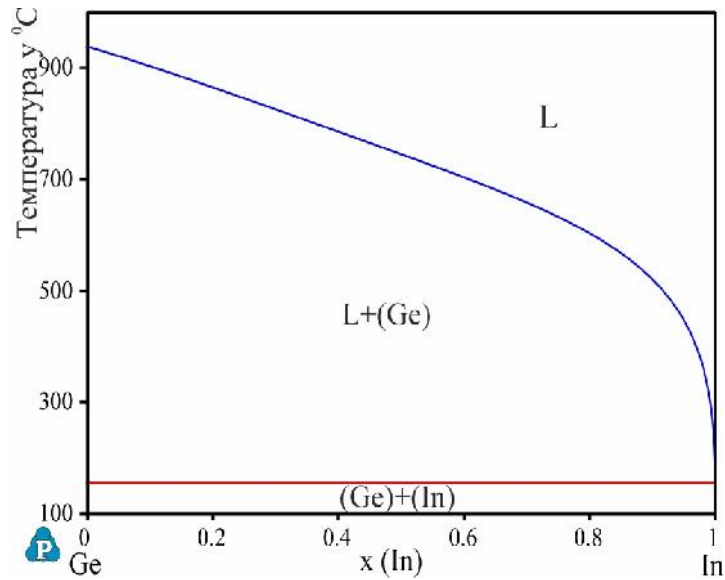
Тројни Ag-Ge-In систем није експериментално и термодинамички испитиван све до сада. Ипак, полазни бинарни Ag-Ge, Ag-In и Ge-In системи су детаљно проучавани у

прошлости и поуздани термодинамички скупови података за ове бинарне системе су доступни у литератури [18,119,120]. Оптимизовани термодинамички параметри од Wang и сарадника [18] за Ag-Ge бинарни систем, Кгоура и сарадника [119] за Ag-In бинарни систем и од Chevalier [120] за Ge-In бинарни систем су коришћени за термодинамички прорачун фазних дијаграма испитиваног тројног Ag-Ge-In система. На слици 13 је приказан бинарни Ag-Ge систем по подацима од Wang и сарадника. На слици 16 је приказан бинарни Ag-In систем, прорачунат коришћењем података датим од Кгоура и сарадника [119].



Слика 16. Прорачунати фазни дијаграм двојног Ag-In система [119].

На слици 17 је приказан бинарни Ge-In систем прорачунат коришћењем података од Chevalier [120].



Слика 17. Прорачунати фазни дијаграм двојног Ge-In система [120].

Базирајући се на подацима из литературе за бинарне подсистеме кристалографски подаци за чврсте фазе у тројном Ag-Ge-In систему су представљени у табели 2.

Табела 2. Разматране фазе у Ag-Ge-In систему и њихови кристалографски подаци

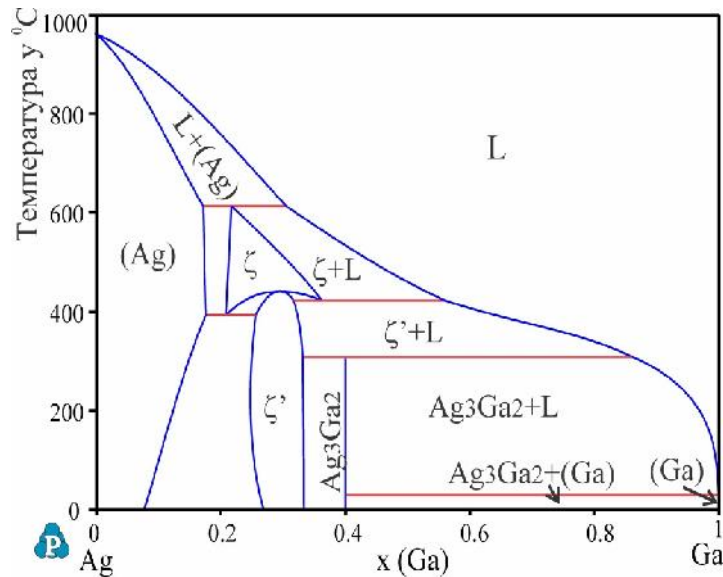
Термодинамичко име фазе	Фаза	Пирсонов симбол	Простор на група	Параметри кристалне решетке $l(10^{-10}\text{m})$		Реф
				$a=b$	c	
FCC_A1	(Ag)	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	4.0861		[19]
DIAMOND_A4	(Ge)	$cF8$	$Fd\bar{3}m$	5.65675		[20]
TETRAG_A6	(In)	$tI2$	$I4/mmm$	3.2523	4.9461	[21]
BCC_A2	$\beta(\text{Ag}_3\text{In})$	$cP2$	$Pm\bar{3}m$	4.144		[22]
HCP_A3	$\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$	$hP2$	$P6_3/mmc$	2.961	4.778	[22]
CUIN_GAMMA	$\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	$cP52$	$P\bar{4}3m$	9.887		[22]
AGIN2	AgIn_2	$tI12$	$I4/mcm$	6.881	5.620	[21]

Према кристалографским подацима о саставним бинарним системима у тројном Ag-Ge-In систему би требало да се појави течна фаза, три чврста раствора ((Ag), (Ge) и (In)) и четири бинарна интерметална једињења на страни бинарног Ag-In система ($\beta(\text{Ag}_3\text{In})$, $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$, $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ и AgIn_2).

5.2.3. Тројни Ag-Ge-Ga систем

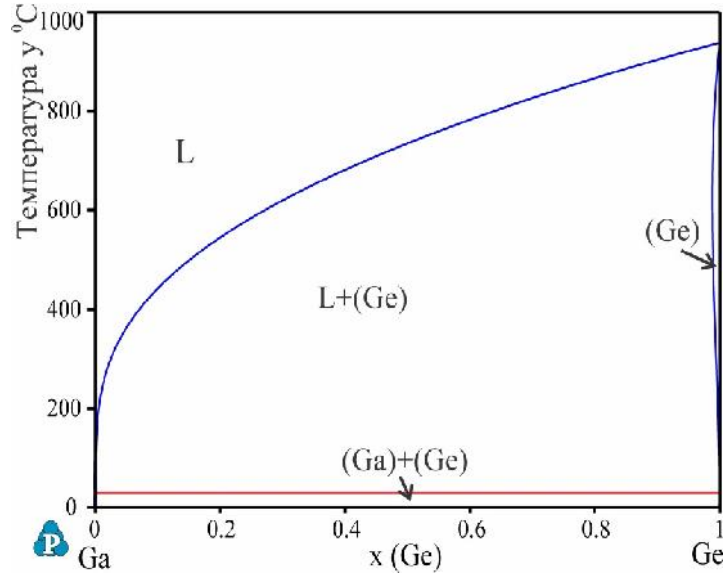
Према нашим сазнањима и колико нам је до сада позанато, нема објављених података у вези са тројним Ag-Ge-Ga системом. Поред тога, саставни бинарни системи су широко проучавани у прошлости и поуздани термодинамички подаци за ове бинарне системе су доступни у литератури. Оптимизовани бинарни термодинамички параметри за Ag-Ge бинарни систем коришћени у овом раду су преузети од Wangs и сарадника [18], за Ag-Ga бинарни систем од Gierlotke и Jendrzeczyk-Handzlika [121], и за Ge-Ga бинарни систем од Ansare и сарадника. [122]. Користећи оптимизоване термодинамичке податке од [18,121,122] и софтвер Pandat [123], бинарни фазни дијаграми су прорачунати.

На слици 13 је приказан бинарни Ag-Ge систем. На слици 18 је приказан прорачунати бинарни Ag-Ga систем коришћење термодинамичких параметара датим од стране од Gierlotke и Jendrzeczyk-Handzlika [121].



Слика 18. Прорачунати фазни дијаграм двојног Ag-Ga система [121].

Слика 19 представља прорачунати бинарни Ga-Ge систем коришћењем података од Ansare и сарадника [122].



Слика 19. Прорачунати фазни дијаграм двојног Ga-Ge система [122].

Табела 3 представља чврсте фазе у тројном Ag-Ge-Ga систему са њиховим кристалографским подацима.

Табела 3. Разматране фазе у Ag-Ge-Ga систему и њихови кристалографски подаци

Термодинамичко име фаза	Фаза	Пирсо нов симбол	Просторна група	Параметри кристалне решетке (Å)			Реф
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
FCC_A1	(Ag)	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	4.0861			[15]
DIAMOND_A4	(Ge)	<i>cF8</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	5.6567			[16]
ORTHORHOMBI C_GA	(Ga)	<i>oS8</i>	<i>Cmca</i>	4.5197	7.6633	4.5260	[17]
HCP_A3	ζ -Ag ₂ Ga	<i>hP2</i>	<i>P6$\bar{3}/mmc$</i>	2.8818		4.6956	[18]
HCP_ORD	ζ' -Ag ₂ Ga	<i>hP9</i>	<i>p$\bar{6}2m$</i>	7.7710		2.8788	[18]
AG3GA2	Ag ₃ Ga ₂	...	<i>Ptmm</i>	6.7271	3.8764	3.1802	[19]

Бинарни Ag-Ge и Ga-Ge системи, садрже само течну фазу и фазе чврстих раствора. С друге стране, у Ag-Ga систему, јављају се течна фаза, (Ag), (Ga), ζ -Ag₂Ga и ζ' -Ag₂Ga чврсти раствори, и једно интерметално једињење Ag₃Ga₂. Тако да у тројном систему треба да се јави течна фаза, 5 чврстих раствора, и једно интерметално једињење.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У овом делу рада су приказани добијени резултати за испитиване тројне системе.

6.1. Тројни Ag-Ge-In систем

Осамнаест легура из три вертикална пресека су испитивана DTA анализом и резултати су упоређени са прорачунатим вертикалним пресечима. Седам жарених легура на 200 °C су испитиване применом SEM-EDS и XRD анализе. Седам легура жарених на 400 °C је испитивано са SEM-EDS и XRD техником. Резултати EDS анализе за све жарене легуре су упоређени са прорачунатим изотермалним пресецима одговарајућих температура. Сви резултати су представљени у даљем делу рада.

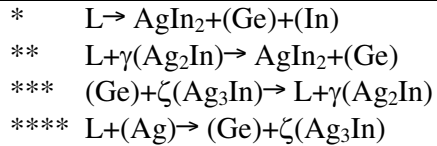
6.1.1. Диференцијално термијска анализа

Експериментални добијене температуре фазних трансформација 18 одабраних легура из три вертикална пресека испитиваних DTA анализом су представљени у табели 4. Температуре инваријантних реакција су очитане као онсет температуре док су температуре течних стања и температуре других фазних трансформација очитане са максимума. Одређивање температура фазних трансформација са DTA кривих је урађено ослањајући се на препоруке литература [124,125].

Табела 4. Експериментално одређене температуре фазних трансформација испитиваних легура тројног Ag-Ge-In система.

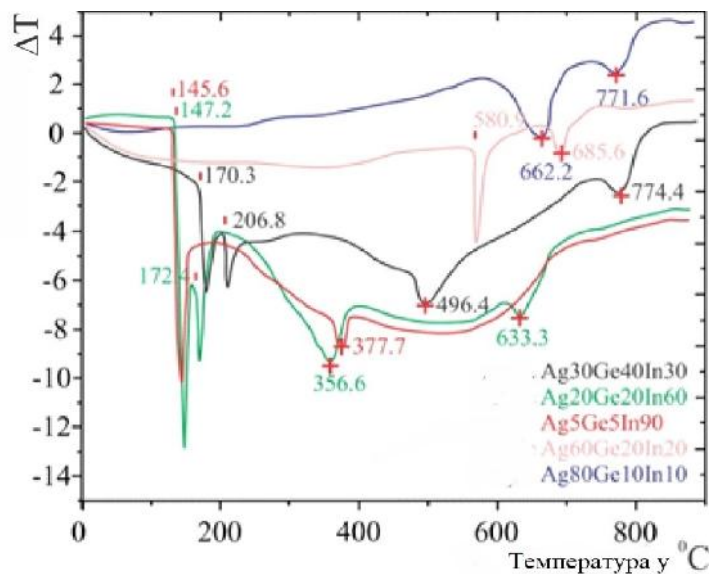
Почетни састав	Температуре фазне трансформације (°C)					
	Реакција (израчуната температура)				Друге трансформације	Ликвидус
	*			****		
(144.7)			(577.6)			
Вертикални пресек Ge-Ag ₅₀ In ₅₀						
47 at. % Ag 6 at. % Ge 47 at. % In		168.2±.3	208.6±.4			485.4±.3
40 at. % Ag 20 at. % Ge 40 at. % In		169.5±.2	203.8±.2		491.6±.2	684.3±.5
30 at. % Ag		170.3±.1	206.8±.5		496.4±.5	774.4±.6

40 at. % Ge 30 at. % In						
20 at. % Ag 60 at. % Ge 20 at. % In		170.6±.3			492.6±.4	826.8±.3
10 at. % Ag 80 at. % Ge 10 at. % In		168.8±.4	201.6±.2		486.2±.7	878.3±.6
Вертикални пресек In-Ag ₅₀ Ge ₅₀						
48 at. % Ag 48 at. % Ge 4 at. % In					662.6±.5	812.4±.3
42 at. % Ag 42 at. % Ge 16 at. % In				573.4±.8	619.6±.8	805.5±.6
40 at. % Ag 40 at. % Ge 20 at. % In			197.6±.1	582.6±.3	292.7±.5	801.8±.1
30 at. % Ag 30 at. % Ge 40 at. % In		163.2±.5	206.6±.4		445.9±.3	737.3±.2
20 at. % Ag 20 at. % Ge 60 at. % In	147.2±.6	172.4±.2			356.6±.2	633.3±.3
10 at. % Ag 10 at. % Ge 80 at. % In	147.2±.4	171.9±.1			266.8±.1	521.8±.4
5 at. % Ag 5 at. % Ge 90 at. % In	145.6±.3					377.7±.2
Вертикални пресек Ag-Ge ₅₀ In ₅₀						
20 at. % Ag 40 at. % Ge 40 at. % In		168.8±.5	206.2±.6		395.4±.8	753.6±.1
40 at. % Ag 30 at. % Ge 30 at. % In		168.2±.3	207.6±.7		538.2±.5	746.2±.4
60 at. % Ag 20 at. % Ge 20 at. % In				580.9±.4		685.6±.6
80 at. % Ag 10 at. % Ge 10 at. % In					662.2±.3	771.6±.5
86 at. % Ag 7 at. % Ge 7 at. % In					663.8±.7	829.2±.7
94 at. % Ag 3 at. % Ge 3 at. % In					306.8±.2 837.2±.4	926.6±.3



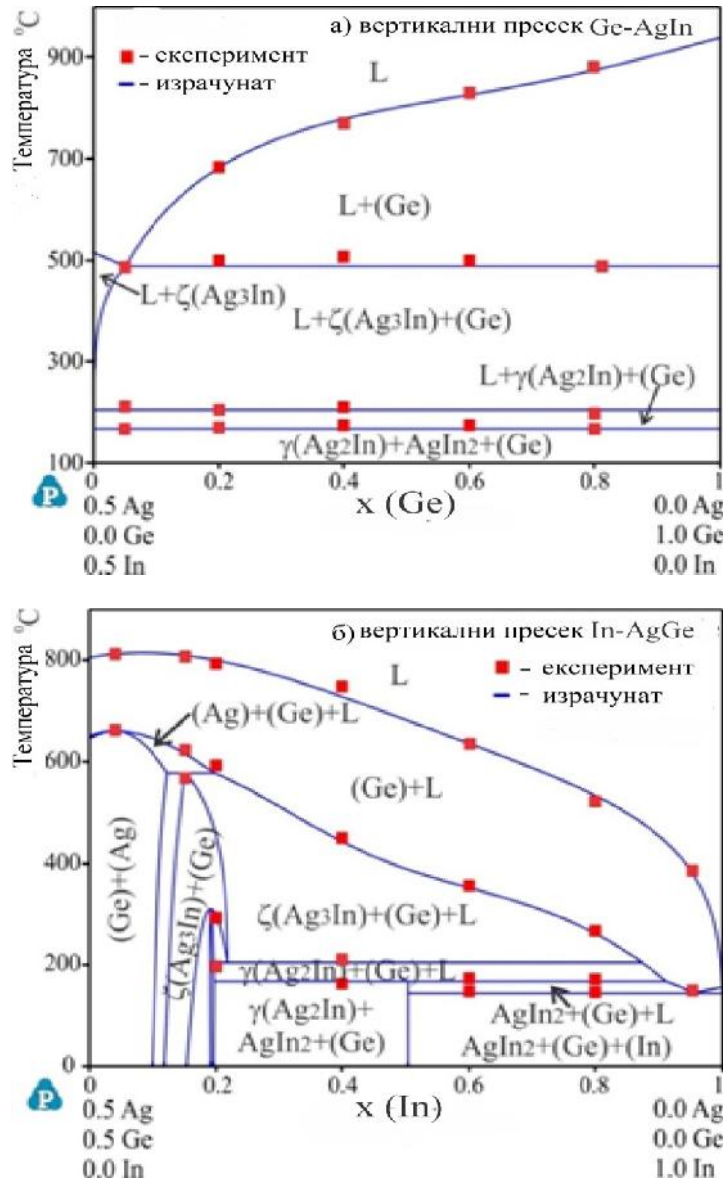
Према резултатима DTA тројна еутектичка реакција $L \rightarrow AgIn_2 + (Ge) + (In)$ је одређена са три узорка богата индијумом. Измерене температуре ове тројне еутектичке реакције су 145.6 и 147.2 °C што значи да су блиске једна другој.

Тројна $L + \gamma(Ag_2In) \rightarrow AgIn_2 + (Ge)$ инваријантне реакције је експериментално уочена на 10 тројних узорака. Измерене температуре инваријантне реакције варирају у интервалу од 163.2 до 172.4 °C. Тројна $(Ge) + \zeta(Ag_3In) \rightarrow L + \gamma(Ag_2In)$ инваријантне реакције је уочена на осам испитиваних узорака. Према експерименталним резултатима, ова реакција се појављује у температурном интервалу од 197.6 до 208.6 °C. Температура фазне трансформације у вези са $L + (Ag) \rightarrow (Ge) + \zeta(Ag_3In)$ инваријантном реакцијом је уочена на три тројна узорка. Експериментално одређене температуре ове реакције су 573.4, 580.9 и 582.6 °C. Друге измерене температуре приказане у табели 4 у вези су са температурама осталим фазних трансформација и ликвидуса. DTA криве загревања пет испитиваних узорака са сваког вертикалног пресека заједно са обележеним температурама фазних трансформација су илустроване на слици 20.

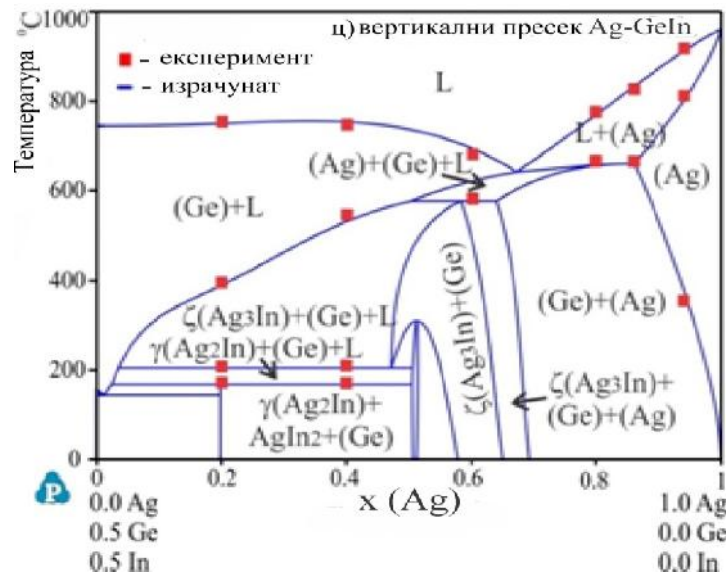


Слика 20. DTA криве загревања неколико узорака.

Експериментални подаци добијеним у ово раду ДТА методом представљеним у табели 4 су упоређени са прорачунатим вертикалним пресецима. На слици 21 су приказани фазни дијаграми упоређени са експерименталним подацима добијеним у овом раду коришћењем ДТА методе.



наставак



Слика 21. Упоредивање експерименталних DTA резултата и прорачунатих вертикалних пресека Ag-Ge-In тројног система.

Са слике 21 је видљиво да прорачунати вертикални пресеци могу добро описати експерименталне резултате и да се исти слажу са прорачуном. У већини случајева, експериментално одређене температуре инваријантних реакција и других температура фазних трансформација су благо повишене у доносу на прорачунате. На пример, прорачуната температура $L \rightarrow \text{AgIn}_2 + (\text{Ge}) + (\text{In})$ тројне еутектичке реакције је 144.7°C а експериментално одређене температуре ове реакције су 145.6°C и 147.2°C (табела 4). Може се видети да експерименти дају благо повишене температуре од прорачунатих али да разлика није значајна. Базирајући се на поређењу није неопходно додавати нове тројне параметре у термодинамички скуп података за опис тројног Ag-Ge-In система.

6.1.2. Изотермалне пресека на 200°C

Резултати EDS и XRD испитивања седам легура жарених на 200°C су представљене у табели 5. Подаци приказани у табели 5 обухватају, састав испитиваних легура и саставе фаза одређених помоћ EDS. Пошто су састави $\beta(\text{Ag}_3\text{In})$, $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ и $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ фазе добијени EDS анализом блиски једни другима, додатно испитивање у сврху разликовања коегзистирајућих фаза је спроведено XRD анализом. Параметри решетке представљених фаза су такође израчунати и приказани у табели 5. Одређивање

параметара решетке је обављено користећи Ритвелдов метод а подаци за поређење параметара решетке су преузети из литературе.

Табела 5. Експериментални резултати легура тројног Ag-Ge-In система жарених на 200 °C током пет недеља

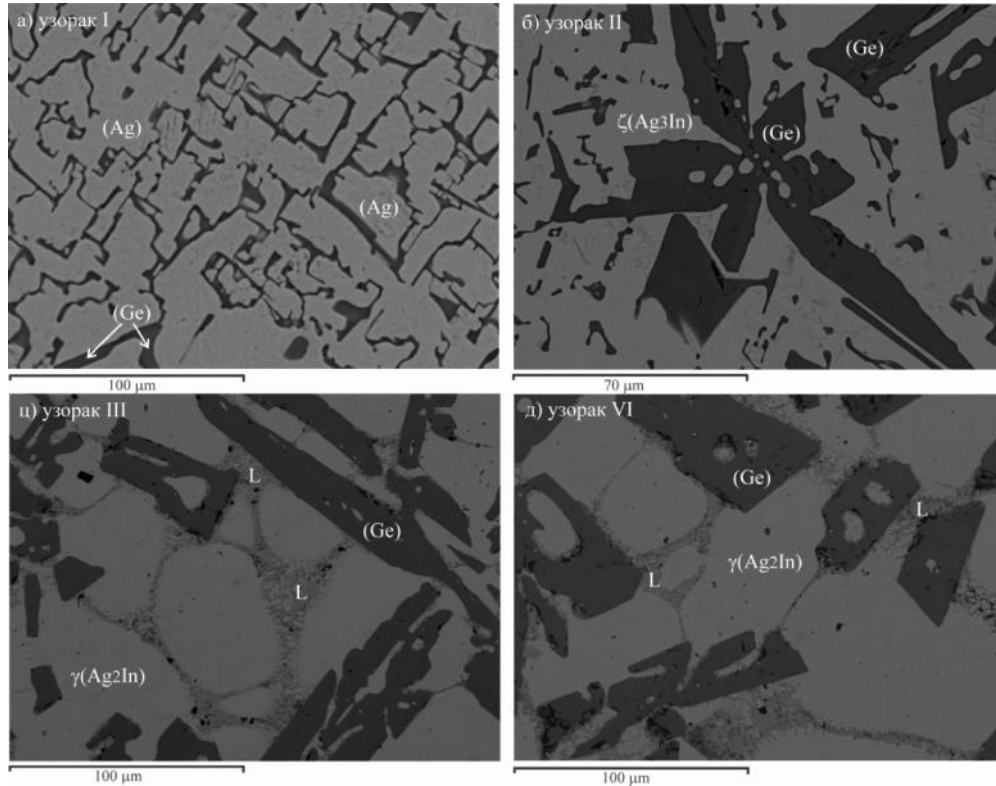
B.	Састав узорка (ат. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (ат. %) ^b			Параметри кристалне решетке $1(10^{10}\text{m})^b$	
		SEM-EDS	XRD	Ag	Ge	In	$a=b$	c
I	62.79±0.2 Ag 28.91±0.6 Ge 8.3±0.2 In	(Ag) (Ge)	(Ag) (Ge)	88.2±0.1 0.7±0.1	0.14±0.2 98.9±0.1	11.66±0.3 0.4±0.2	4.1224±0.0009 5.6545±0.0005	
II	58.92±0.3 Ag 20.88±0.1 Ge 20.2±0.7 In	(Ge) $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$	(Ge) $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$	0.3±0.3 75.9±0.3	99.4±0.1 0.3 ±0.2	0.3±0.3 23.8±0.4	5.6560±0.0001 2.9608±0.0008	4.7765±.0007
III	39.35±0.1 Ag 17.16±0.3 Ge 43.49±0.6 In	L (Ge) $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	- (Ge) $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	6.4±0.3 1.1±0.3 65.3±0.4	1.2±0.3 98.2±0.6 0.5±0.4	92.4±0.2 0.7±0.2 34.2±0.1	- 5.6523±0.0002 9.8845±0.0001	
IV	25.86±0.1 Ag 12.51±0.5 Ge 61.63±0.4 In	L (Ge) $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	- (Ge) $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	6.7±0.3 0.7±0.1 65.5±0.4	1.5±0.1 98.6±0.7 1.0±0.2	91.8±0.4 0.7±0.6 33.5±0.3	- 5.6527±0.0008 9.8836±0.0004	
V	19.23±0.4 Ag 38.62±0.3 Ge 42.15±0.3 In	L (Ge) $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	- (Ge) $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	6.2±0.3 1.0±0.2 65.3±0.4	0.8±0.2 98.1±0.3 0.5±0.4	93±0.3 0.9±0.4 34.2±0.5	- 5.6559±0.0003 9.8846±0.0002	
VI	34.8±0.2 Ag 36.37±0.5 Ge 28.83±0.3 In	L (Ge) $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	- (Ge) $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	6.4±0.3 1.2±0.4 64.8±0.5	1.6±0.4 97.8±0.5 1.2±0.5	92±0.5 1.0±0.3 34±0.2	- 5.6557±0.0001 9.8855±0.0008	
VII	15.38±0.6 Ag 60.04±0.2 Ge 24.58±0.2 In	L (Ge) $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	- (Ge) $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	5.8±0.6 0.5±0.3 64.6±0.2	1.4±0.3 99.2±0.2 1.0±0.6	92.8±0.6 0.3±0.2 34.4±0.1	- 5.6535±0.0003 9.8865±0.0005	

Две фазе су уочене на микроструктури узорка I (видети сл. 22a). EDS анализа је показала да је тамна фаза богата германијумом а да је светла фаза богата са сребром а које може да раствори 11.1 ± 0.3 ат. % индијума. Резултати XRD анализе утврђују да су детектоване фазе (Ge) и (Ag) чврсти раствори. Слика 23 представља XRD дифрактограм узорка I.

Две фазе су уочене на микроструктури узорка II. Микроструктура узорка II је дата на слици 22b где су јасно видљиве две фазе. Тамна фаза је богата германијум, док је сива фаза бинарна фаза богата са сребром а раствара 23.8 ± 0.4 ат. % индијума и 0.3 ± 0.2 ат. % германијума. Користећи XRD анализу детектоване фазе су идентификоване као (Ge) и $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$.

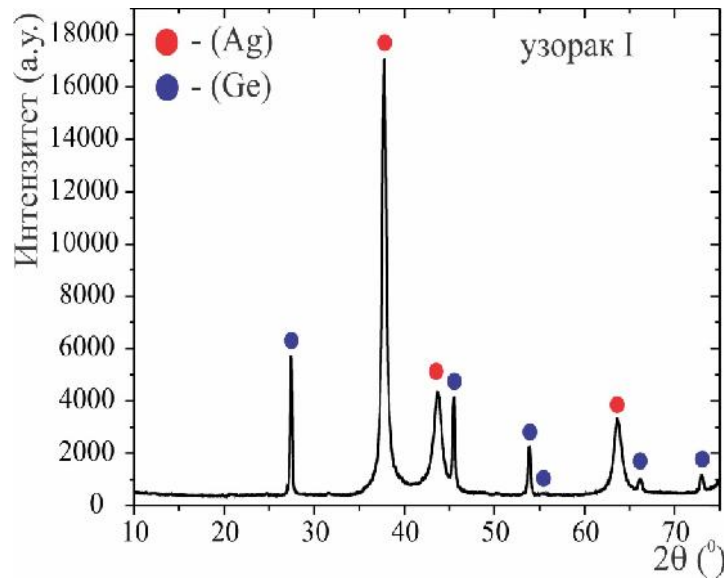
Експериментални резултати су показали да пет узорка (узорци од III до VII) имају идентичне микроструктуре које се састоје од три фазе које укључују течну фазу L, (Ge) чврст раствор и бинарно интерметално једињење $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$. Две репрезентативне микроструктуре узорка III и VI су дате на сликама 22.c) и 22.d) на којима су уочљиве три фазе L, (Ge) и $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$. Детектована течна фаза је богата индијумом са растворљивошћу Ag у интервалу од 5.8 до 6.7 ат. % и уз малу количину раствореног

германијума. Према резултатима EDS детектована фаза може бити (In) чврсти раствор или течна фаза. XRD испитивање нам је помогло да закључимо да према XRD анализи детектована фаза не може бити (In) чврст раствор јер нема максимума који одговарају (In) фази и да је детектована фаза заправо течна фаза. Друга, детектована фаза на тим узорцима је (Ge) чврст раствор уз растворљивост индијума од 0.3 до 1 at. % и 0.5 до 1.2 at. % сребра. Трећа, детектована фаза је бинарно интерметално једињење $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$, према EDS саставу ово такође може бити и $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$. Сходно да $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ и $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ фазе имају различите кристалне структуре, XRD тест потврђује да је детектована фаза у узорцима III до VII заправо $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$. Слика 22 представља четири карактеристичне микроструктуре тројних узорака жарених на 200 °C током пет недеља.



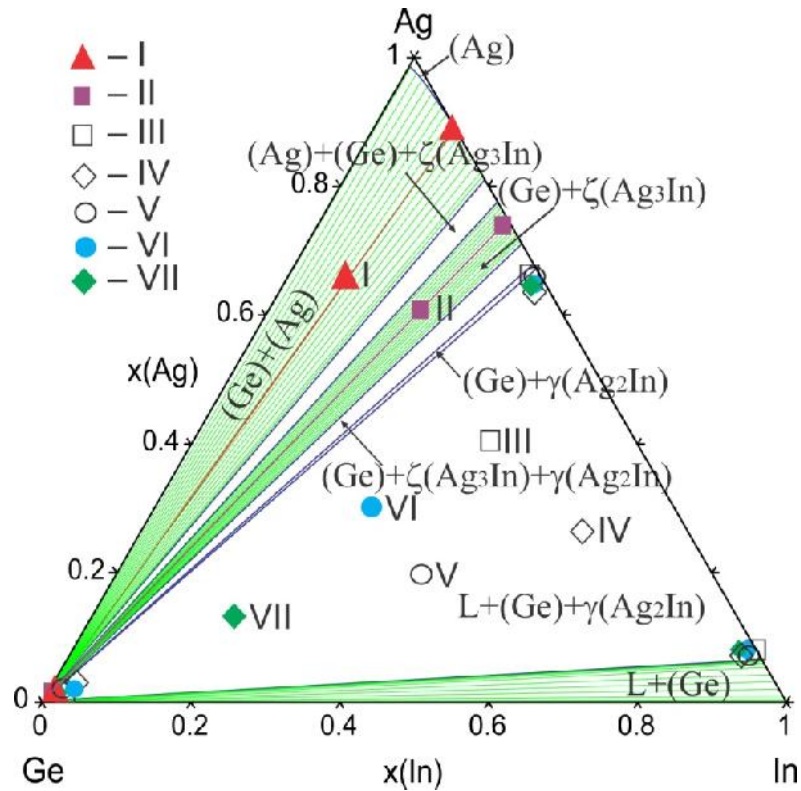
Слика 22. SEM микроструктура одабраних узорка жарених на 200 °C током пет недеља

На свим приказаним микроструктурама (Ge) чврсти раствор је тамна фаза, док су друге фазе светлије у поређењу са (Ge) чврстим раствором. На микроструктури узорка I, две фазе су видљиве, где је једна (Ge) чврст раствор детектован као тамна фаза и (Ag) као сива фаза. Две фазе су видљиве на микроструктури узорка II (Слика 22.b)), тамна фаза је (Ge) а сива је $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$. (Ge) чврст раствор, $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ и течна фаза су детектоване у микроструктури узорка III и VI. Течна фаза је заробљена између зрна чврстог раствора (Ge) и интерметалног једињења $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ која је детектована као сива фаза. Слика 23 представља XRD дифрактограм узорка са обележеним пиковима детектованих фаза.



Слика 23. XRD дифрактограм узорака легуре $Ag_{62.79}Ge_{28.91}In_{8.3}$ жареног на $200\text{ }^{\circ}C$ током пет недеља

На слици 24 је приказан прорачунати изотермални пресек на $200\text{ }^{\circ}C$ упоређен са EDS резултатима представљеним у табели 5.



Слика 24 Прорачунати изотермални пресек на $200\text{ }^{\circ}C$ упоређен са експерименталним резултатима

Са слике 24 се може видети добро слагање између прорачунатих и експерименталних резултата састава фаза. У узорку I, две исте фазе (Ag) и (Ge) чврсти раствори су примећене кроз прорачун и експеримент. Прорачунати састав (Ag) чврстог раствора је 89 at. % Ag, 11 at. % In што је слично експериментално одређеном саставу фазе 88.2 at. % Ag, 0.14 at. % Ge и 11.66 at. % In. Састав прорачунатог (Ge) чврстог раствора је износио 100 at. % Ge а експериментално одређен састав ове фазе је 0.7 at. % Ag, 98.9 at. % Ge и 0.4 at. % In. У узорку II, (Ge) и $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ фазе су детектоване експериментима и прорачуном. Прорачунати састав (Ge) чврстог раствора је 100 at. % Ge а експерименти показују да је састав (Ge) чврстог раствора 0.3 at. % Ag, 99.4 at. % Ge и 0.3 at. % In. Експериментално одређен састав $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ фазе је 75.9 at. % Ag, 0.3 at. % Ge и 23.8 at. % In а прорачунати састав 75 at. % Ag и 25 at. % In. Према прорачуну и експериментима узорци III, IV, V, VI, и VII припадају истом региону од три фазе $L+\gamma(\text{Ag}_2\text{In})+(\text{Ge})$ где су прорачунати састави фазе $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ 67 at. % Ag и 33 at. % In, L фазе 6.7 at. % Ag и 93.3 at. % In, и фазе (Ge) 100 at. % Ge. Према експериментима састави тих фаза се благо разликују али је увек близу прорачунатих вредностима, интервал састава $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ фазе је од 64.6 до 65.5 at. % Ag, 0.5 до 1.2 at. % Ge и 33.5 до 34.4 at. % In. Интервал састава L фазе 5.8 до 6.7 at. % Ag, 0.8 до 1.6 at. % Ge и 91.8 до 93 at. % In и за фазу (Ge) 0.5 до 1.2 at. % Ag, 97.8 до 99.2 at. % Ge и 0.3 до 1.0 at. % In.

Даље поредећи EDS резултате жарених узорака и прорачунатих вертикалних пресека може се приметити да резултати узорка II, $\text{Ag}_{58.92}\text{Ge}_{20.88}\text{In}_{20.2}$, жарени на 200 °C могу бити упоређени са Ag-GeIn вертикалним пресеком претпостављајући да је састав узорка II близак саставу легуре $\text{Ag}_{60}\text{Ge}_{20}\text{In}_{20}$. У узорку II, EDS методом две фазе су детектоване (Ge) и $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ и поредећи са прорачунатим вертикалним пресеком узорак II жарен на 200 °C се налази унутар (Ge)+ $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ фазног региона. Узорак III, $\text{Ag}_{39.35}\text{Ge}_{17.16}\text{In}_{43.49}$, ($\approx\text{Ag}_{40}\text{Ge}_{20}\text{In}_{40}$) жарен на 200 °C према EDS резултатима има три детектоване фазе L, (Ge) и $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$. Узорак III се може упоредити са Ge-AgIn вертикалним пресеком и према прорачуну узорак III је лоциран у региону од три фазе $L+(\text{Ge})+\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ истоветно како је и експериментом утврђено. Резултати узорка V, $\text{Ag}_{19.23}\text{Ge}_{38.62}\text{In}_{42.15}$, ($\approx\text{Ag}_{20}\text{Ge}_{40}\text{In}_{40}$) могу бити упоређени са Ag-Ge-In вертикалним пресеком и локација узорка V одговара $L+(\text{Ge})+\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ региону од три фазе, исти фазни регион као што је утврђен експериментима. У узорак VI, $\text{Ag}_{34.8}\text{Ge}_{36.37}\text{In}_{28.83}$, ($\approx\text{Ag}_{35}\text{Ge}_{35}\text{In}_{30}$) детектован је фазни регион $L+(\text{Ge})+\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ и овај узорак може бити

упоређен са In-AgGe вертикалним пресеком. Са слике 21.b) видљиво је да је позиција овог узорка лоцирана у региону од три фазе L+(Ge)+ γ (Ag₂In).

6.1.3. Изотермалне пресека на 400 °C

Експериментални резултати EDS и XRD анализе седам узорка жарених на 400 °C током пет недеље су представљени у табели 6.

Табела 6. Експериментални резултати легура тројног Ag-Ge-In система жарених на 400 °C током пет недеља

Н.	Састав узорка (ат. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (ат. %) ^b			Параметри кристалне решетке I(10 ⁻¹⁰ m) ^b	
		SEM-EDS	XRD	Ag	Ge	In	a=b	c
1	81.65±0.5 Ag 8.19±0.3 Ge 10.16±0.2 In	(Ag) (Ge)	(Ag) (Ge)	87.62±0.4 0.7±0.8	1.42±0.2 98.9±0.5	10.96±0.3 0.4±0.6	4.1198±.0003 5.6547±.0004	
2	55.48±0.6 Ag 28.69±0.1 Ge 15.83±0.3 In	(Ag) (Ge) ζ (Ag ₃ In)	(Ag) (Ge) ζ (Ag ₃ In)	79.3±0.3 0.8±0.5 75.6±0.4	2.5±0.1 98.7±0.4 0.9±0.5	18.2±0.1 0.5±0.2 23.5±0.1	4.1314±.0003 5.6544±.0008 2.9618±.0003	4.7785±.0002
3	42.53±0.6 Ag 32.51±0.2 Ge 24.96±0.2 In	L (Ge) ζ (Ag ₃ In)	- (Ge) ζ (Ag ₃ In)	34.41±0.3 1.0±0.3 65.3±0.4	2.54±0.3 97.6±0.6 0.8±0.4	63.05±0.2 1.4±0.2 33.9±0.1	- 5.6543±.0003 2.9576±.0006	4.7612±.0008
4	33.98±0.1 Ag 52.17±0.3 Ge 13.85±0.6 In	(Ge) ζ (Ag ₃ In)	(Ge) ζ (Ag ₃ In)	0.7±0.3 71.04±0.5	98.8±0.2 0.6±0.7	0.5±0.2 28.36±0.6	5.6524±.0005 2.9636±.0006	4.7728±.0003
5	11.66±0.5 Ag 77.72±0.3 Ge 10.62±0.2 In	L (Ge) ζ (Ag ₃ In)	- (Ge) ζ (Ag ₃ In)	34.51±0.3 1.1±0.2 66.3±0.4	2.37±0.7 97.1±0.2 0.5±0.4	63.12±0.3 1.8±0.4 33.2±0.5	- 5.6522±.0002 2.9476±.0004	4.7654±.0001
6	19.37±0.4 Ag 15.08±0.3 Ge 65.55±0.4 In	L (Ge)	- (Ge)	22.48±0.3 1.2±0.4	6.46±0.4 97.8±0.5	71.06±0.5 1.0±0.3	- 5.6532±.0002	
7	4.48±0.2 Ag 51.31±0.7 Ge 44.21±0.1 In	L (Ge)	- (Ge)	8.96±0.6 0.5±0.3	2.77±0.3 99.2±0.4	88.27±0.4 0.3±0.7	- 5.6534±.0001	

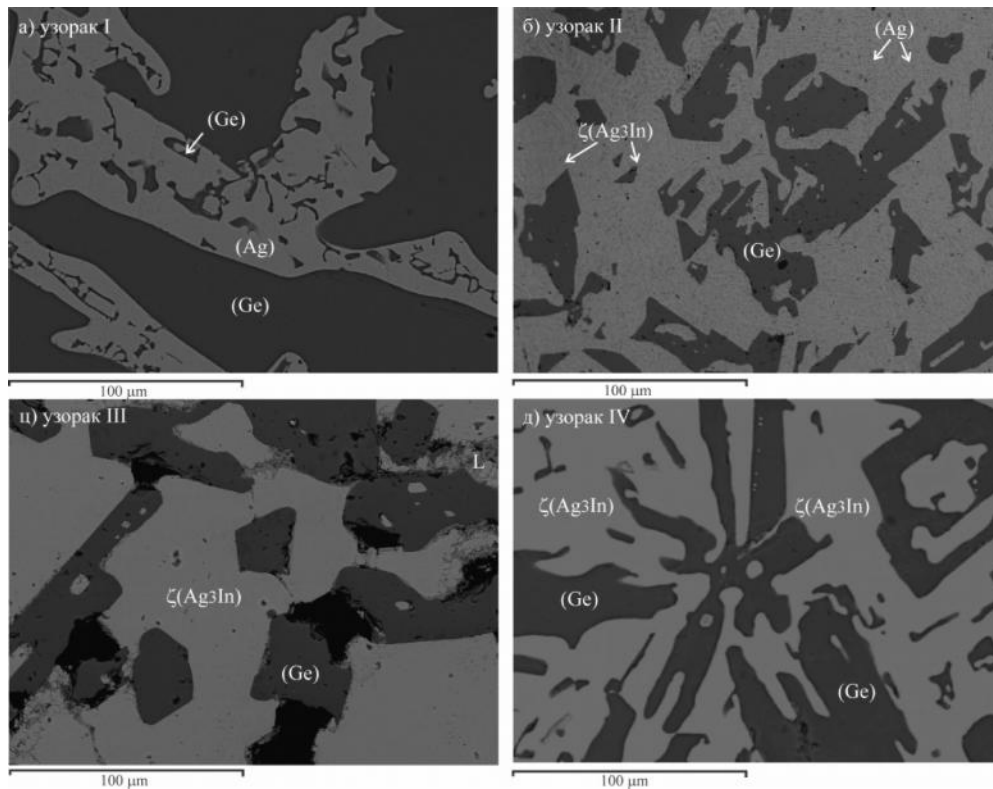
(Ag) и (Ge) фазе су детектоване у узорку 1. Микроструктура узорка 1 је дата на слици 25a. Резултати EDS су показали да чврст раствор (Ag) може да рааствори 10.96±0.3 ат. % индијума и 1.42±0.2 ат. % германијума.

Узорак 2 је из трофазног региона и микроструктура овог узорка је дата на слици 25b. Три детектоване фазе су чврст раствор (Ge) и чврст раствор (Ag) и једно бинарно интерметално једињење ζ (Ag₃In). Према резултатима EDS чврст раствор (Ag) може да раствори 18.2±0.1 ат. % индијума. На SEM микроструктури (видети сл. 25b)) чврст раствор (Ag) се појављује као светло сива фаза, интерметално једињење ζ (Ag₃In) као сива фаза а чврст раствор (Ge) најтамнија фаза.

Слична микроструктура од три фазе је идентификована на узорцима 3 и 5. Резултати EDS и XRD анализе потврђују да ти узорци припадају истом

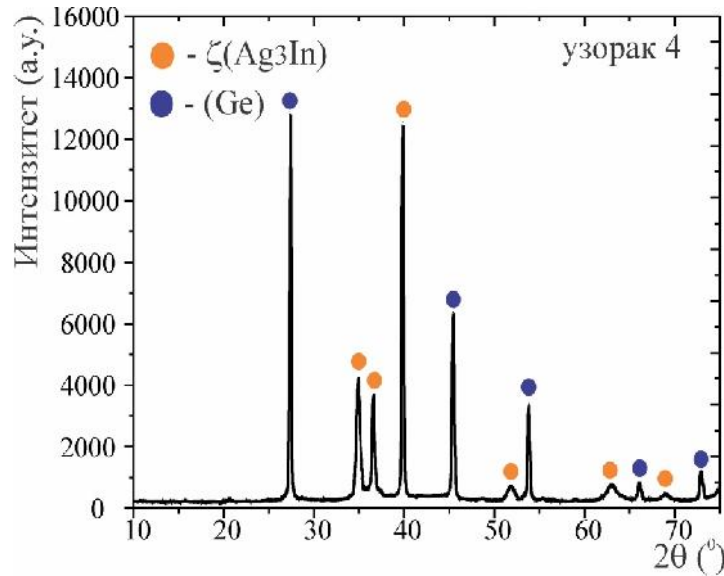
L+(Ge)+ ζ (Ag₃In) региону од три фазе. Детектована течна фаза се састоји од ≈ 34.5 at. % сребра, ≈ 2.5 at. % германијума и ≈ 63 at. % индијума. Једна репрезентативна микроструктура ових узорака је дата на слици 25с, са обележеним детектованим фазама. Представљена микроструктура је за узорак 3 где је најтамнија фаза чврст раствор (Ge), светла фаза је ζ (Ag₃In) бинарно интерметално једињење, течна фаза на 400 °C, је заробљена између зрна других фаза и рупа. Слика 25d) представља микроструктуру узорка 4, где су две фазе видљиве. EDS анализа показује да је једна од детектованих фаза богата (Ge) и XRD тестом је потврђено да та фаза представља чврсти раствор (Ge). Ова фаза на микроструктури се појављује као тамна фаза. Друга фаза је бинарно интерметално једињење ζ (Ag₃In) детектовано као сива фаза у микроструктури. Узорци 6 и 7 имају детектован исти регион од две фазе L+(Ge). Детектована течна фаза је богата индијумом а друга фаза је чврст рааствор (Ge).

Слика 25 представља четири карактеристичне микроструктуре узорака жарених на 400 °C током пет недеља.



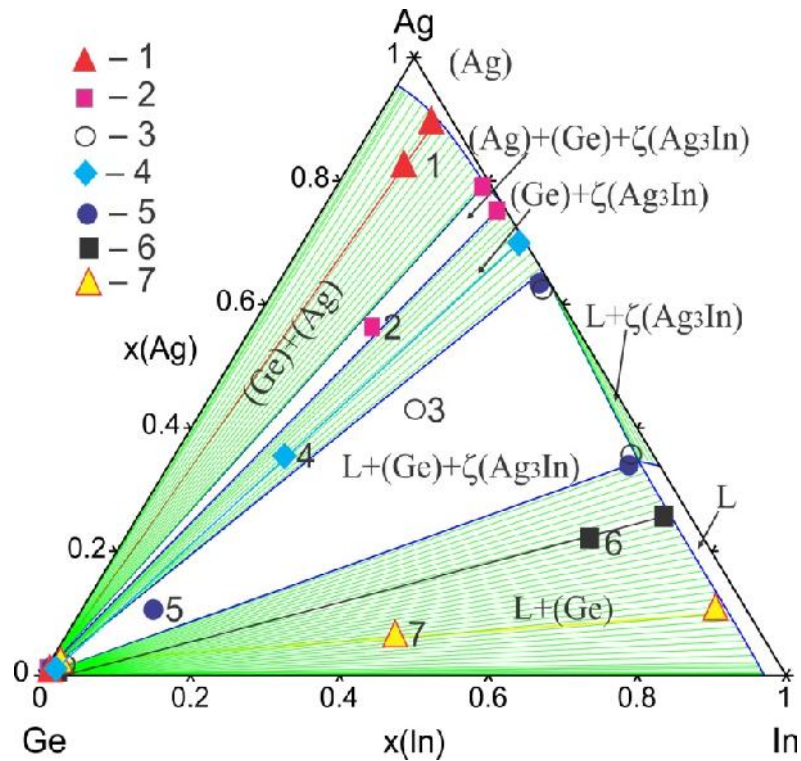
Слика 25. SEM микроструктура легуре жарених на 400 °C током пет недеља

Слика 26 приказује XRD дифрактограм узорка 4 жарен на 400 °C током пет недеља.



Слика 26. XRD дифрактограм узорка 4 жареног на 400 °C током пет недеља

На слици 27 је приказан прорачунати изотермални пресек на 400 °C, упоређен са EDS резултатима датим у табели 6.



Слика 27. Прорачунати изотермални пресек на 400 °C упоређен са експерименталним подацима

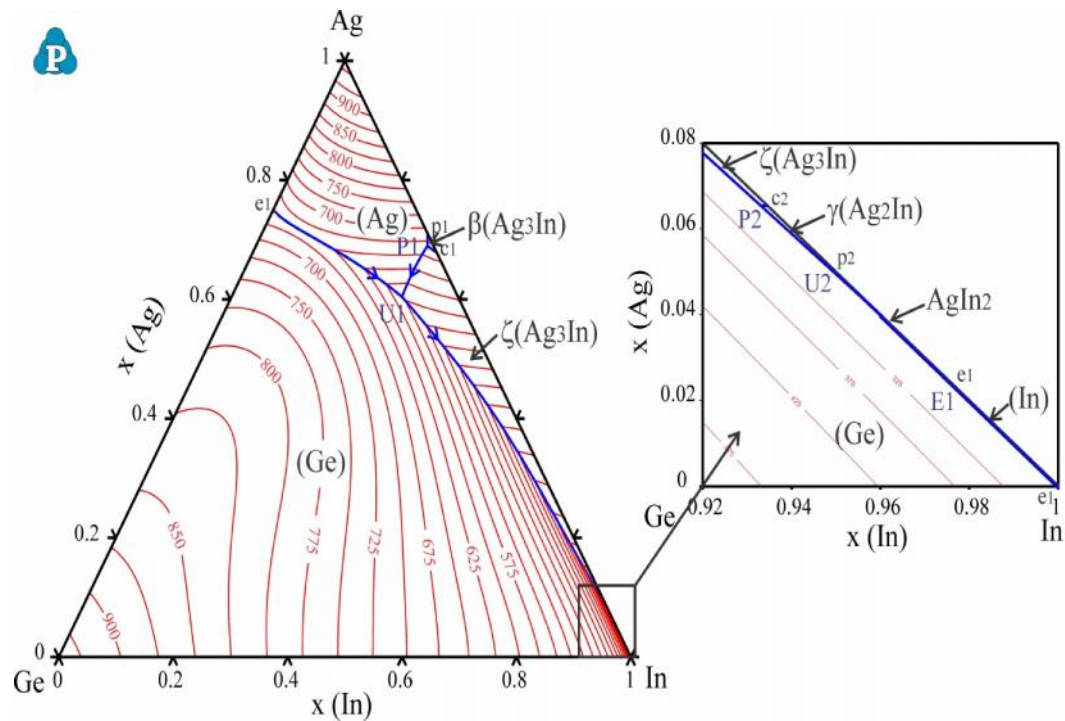
Упоредивањем EDS резултата и прорачуна запажа се следеће. Прорачунати фазни региони су као експериментално уочени региони. Састав прорачунатих и експериментално детектованих фаза се благо разликује. Узорак 1 се састоји од две фазе чврстог раствора (Ag) и чврстог раствора (Ge). Чврстог раствора (Ag) према прорачуну има састав 89 at. % Ag, 2.5 at. % Ge и 8.5 at. % In а експериментално одређен састав је 87.62 at. % Ag, 1.42 at. % Ge и 10.96 at. % In а друга фаза чврсти раствор (Ge) има прорачунати састав 100 at. % Ge и експериментално одређен састав 0.7 at. % Ag, 98.9 at. % Ge и 0.4 at. % In. Узорак 2 се састоји од три фазе, чврстог раствора (Ag), чврстог раствора (Ge) и интерметалног једињења $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$. Чврст раствор (Ag) има прорачунат састав 79 at. % Ag, 1 at. % Ge, и 20 at. % In и експериментално одређеним саставом 79.3 at. % Ag, 2.5 at. % Ge, и 18.2 at. % In, чврст раствор (Ge) са прорачунатим саставом 100 at. % Ge и експериментално одређеним саставом 0.8 at. % Ag, 98.7 at. % Ge, и 0.5 at. % In, а једињење $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ са прорачунатим саставом 76 at. % Ag и 24 at. % In и експериментално одређеним саставом 6 at. % Ag, 0.9 at. % Ge и 23.5 at. % In. У узорцима 3 и 5, је уочен исти регион од три фазе L+ $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ +(Ge). Прорачунати састав $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ фазе је 65.5 at. % Ag и 34.5 at. % In, течне фазе L 34.6 at. % Ag, 2.7 at. % Ge и 62.7 at. % In а чврстог раствора (Ge) 100 at. % Ge. Састав ове три фазе је близак са експериментално добијеним вредностима (видети табелу 6). У узорку 4, детектоване су две фазе, чврст раствор (Ge) и интерметално једињење $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$. Чврст раствор (Ge) према прорачуну има 100 at. % Ge док експерименти показују растворљивост Ag 0.7 at. % и 0.5 at. % In, друга фаза је $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ са експерименталним саставом 71.04 at. % Ag, 0.6 at. % Ge и 0.6 at. % In и прорачунатим саставом 70 at. % Ag и 30 at. % In. Узорци 6 и 7 припадају L+(Ge) региону од две фазе, за оба узорка прорачунати састави чврстог раствора (Ge) је 100 at. % Ge, док експерименти показују растворљивост Ag 0.5 и 1.2 at. % а In 0.3 и 1.0 at. % . Прорачунати састав L фазе, за узорак 6 је 22.7 at. % Ag, 5.3 at. % Ge и 72 at. % In, који има приближно једнаку вредност експерименталној исто се може закључити за узорак 7, где прорачунати састав има вредност 7.5 at. % Ag, 2.5 at. % Ge и 90 at. % In а експерименталне износе 8.96 at. % Ag, 2.77 at. % Ge и 88.27 at. % In.

Даљим поређењем EDS резултата и вертикалних пресека води ка следећим закључцима. EDS резултати узорка 1, $\text{Ag}_{81.6}\text{Ge}_{8.1}\text{In}_{10.16}$, ($\approx\text{Ag}_{80}\text{Ge}_{10}\text{In}_{10}$) жарен на 400 °C показују постојање две фазе чврстих раствора, (Ag) и (Ge). Резултати узорка 1, могу бити упоређени са Ag-GeIn прорачунатим вертикалним пресеком и локацијом $\text{Ag}_{80}\text{Ge}_{10}\text{In}_{10}$ узорка регион од две фазе се може уочити. У узорку 5, $\text{Ag}_{11.66}\text{Ge}_{77.72}\text{In}_{10.62}$,

($\approx\text{Ag}_{11}\text{Ge}_{78}\text{In}_{11}$) жареном на 400 °C регион од три фазе L+(Ge)+ $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ је детектован и по локацији састава овај узорак се може упоредити са прорачунатим Ge-AgIn вертикалним пресеком. На слици 21.а) при температури 400 °C и саставу од 78 at. % Ge регион од три фазе L+(Ge)+ $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ егзистира.

6.1.4. Ликвидус површина

Прорачуната ликвидус површина и тројне инваријантне реакције испитиваног тројног система Ag-Ge-In су представљене на слици 28 и у табели 7.



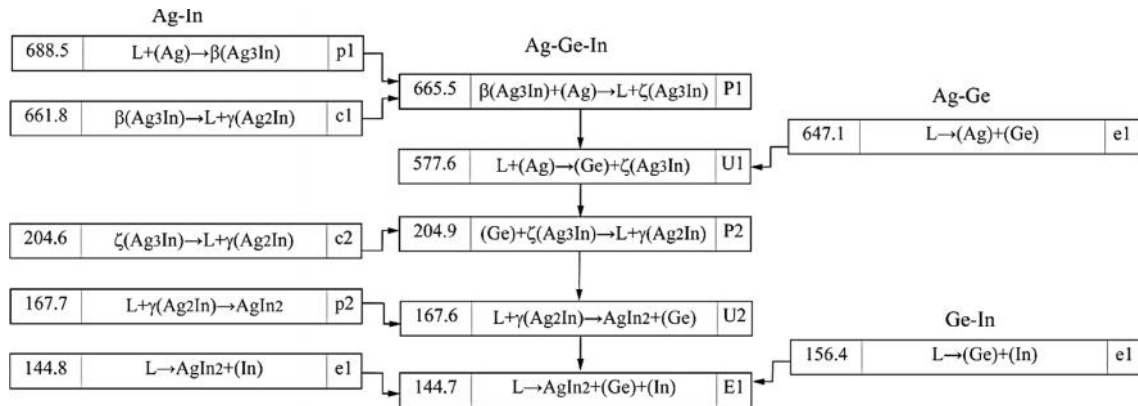
Слика 28. Пројекција ликвидус површине тројног Ag-Ge-In система

Предвиђена ликвидус површина показује постојање седам поља примарне кристализације и пет инваријантних реакција. Највеће поље примарне кристализације одговара чврстом раствору (Ge) док су преосталих шест у релацији са фазама из бинарног система Ag-In. Прорачунате инваријантне реакције које укључују течну фазу су представљене у табели 7.

Табела 7. Предвиђене инваријантне реакције које укључују течну фазу у тројном Ag-Ge-In систему.

T(°C)	Инваријантна реакција	Тип	ат. %(Ag)	ат. %(Ge)	ат. %(In)
665.5	$\beta(\text{Ag}_3\text{In})+(\text{Ag})\rightarrow \text{L}+\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$	P1	68.96	1.06	29.98
577.6	$\text{L}+(\text{Ag})\rightarrow (\text{Ge})+\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$	U1	60.43	9.79	29.78
204.9	$(\text{Ge})+\zeta(\text{Ag}_3\text{In})\rightarrow \text{L}+\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	P2	6.76	0.14	93.09
167.6	$\text{L}+\gamma(\text{Ag}_2\text{In})\rightarrow \text{AgIn}_2+(\text{Ge})$	U2	4.62	0.06	95.32
144.7	$\text{L}\rightarrow \text{AgIn}_2+(\text{Ge})+(\text{In})$	E1	2.42	0.03	97.55

Четири од пет прорачунатих реакција су експериментално потврђене ДТА мерењима из овог рада. Инваријантна реакција U1: $\text{L}+(\text{Ag})\rightarrow (\text{Ge})+\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ према прорачуну се одвија на 577.6 °C а експеримент упућује на температуре од 573.4, 580.9 и 582.6 °C. Прорачуната температура перитектичке реакције P2, $(\text{Ge})+\zeta(\text{Ag}_3\text{In})\rightarrow \text{L}+\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$ јесте 204.9 °C а према експерименту температура је у интервалу од 197.6 до 208.6 °C. Прорачуната температура инваријантне реакције (U2) је 167.6 °C а према експерименту ова температура је у интервалу од 163.2 до 172.4 °C. Последња инваријантна реакција је тројна еутектичка реакција $\text{L}\rightarrow \text{AgIn}_2+(\text{Ge})+(\text{In})$ са прорачунатом температуром од 144.7 °C а експериментална вредност је у интервалу од 145.6 до 147.2 °C, где се може видети да разлика између прорачуна и експеримента није велика. Слика 29 приказује шему реакција тројног Ag-Ge-In система.



Слика 29. Шематски приказ реакција Ag-Ge-In система са температурама у °C.

6.2. Тројни Ag-Ge-Bi систем

Дванаест тројних легура је испитивано DTA техником. По седам легура је жарено на 200 и 400 °C и испитивано SEM-EDS и XRD методом. Добијени експериментални резултати су упоређени са прорачунатим вертикалним пресецима и изотермалним пресецима.

6.2.1. Диференцијално термијска анализа

Дванаест тројних узорака из три различита вертикална пресека су испитивани употребом DTA и експериментални резултати су приказани у табели 8.

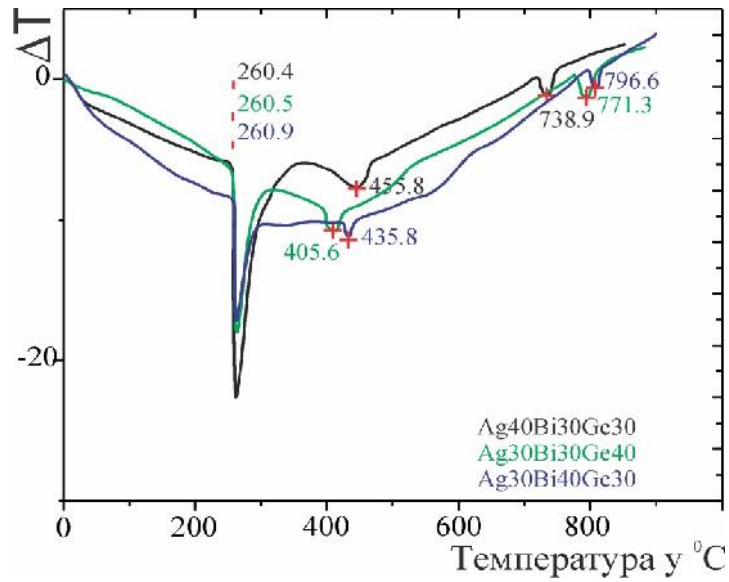
Табела 8. Експериментално одређене температуре фазних трансформација за испитиване легуре у тројном Ag-Bi-Ge систему.

Почетни састав	Температура фазне трансформације (°C)		
	Реакција (израчуната температура)	Друге трансформације	Ликвидус
	*(261.9)		
Вертикални пресек Ag-Bi ₅₀ Ge ₅₀			
20 at. % Ag 40 at. % Bi 40 at. % Ge	264.3	414.2	786.2
40 at. % Ag 30 at. % Bi 30 at. % Ge	260.4	455.8	738.9
60 at. % Ag 20 at. % Bi 20 at. % Ge	262.4	538.2	636.5
80 at. % Ag 10 at. % Bi 10 at. % Ge	263.1	540.3	712.6
Вертикални пресек Bi-Ag ₅₀ Ge ₅₀			
40 at. % Ag 40 at. % Bi 20 at. % Ge	262.3	485.3	776.8
30 at. % Ag 30 at. % Bi 40 at. % Ge	260.5	405.6	771.3
20 at. % Ag 20 at. % Bi 60 at. % Ge	261.6	387.2	721.1
10 at. % Ag 10 at. % Bi 80 at. % Ge	260.5	346.1	681.4

Вертикални пресек Ge–Ag ₅₀ Bi ₅₀			
40 at. % Ag 20 at. % Bi 40 at. % Ge	261.5	437.6	702.2
30 at. % Ag 40 at. % Bi 30 at. % Ge	260.9	435.8	796.6
20 at. % Ag 60 at. % Bi 20 at. % Ge	263.4	436.5	821.3
10 at. % Ag 80 at. % Bi 10 at. % Ge	262.5	435.7	866.5
* 261.9 L+(Ge)→ (Ag)+(Bi)			

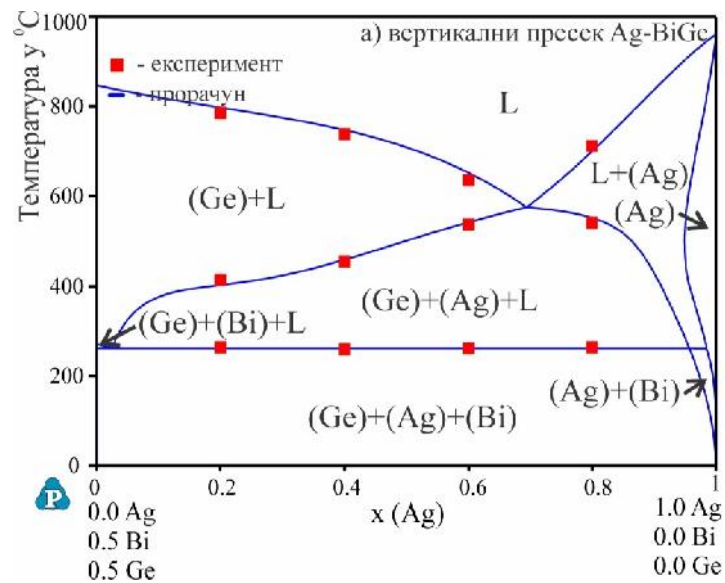
Три термална ефекта су идентификована за сваки испитивани узорак. Може бити примећено да су температуре првог идентификованог термалног ефекта скоро идентичне за све испитиване узорке. Ови резултати наводе да солидус температуре испитиваних легура оговарају тројној инваријантној реакцији. Упоредна анализа експерименталних резултата и резултата прорачуна фазних дијаграма показује да су идентификоване температуре фазних трансформација повезане са L+(Ge)→ (Ag)+(Bi) реакцијом. Експериментално одређене вредности температуре ове инваријантне реакције су у температурном опсегу од 260.4 до 264.3 °C. Највиша детектована температура фазне трансформације за сваку испитивану легуру приказану у табели 8 представља ликвидус температуру.

Слика 30 представља DTA криве грејања за три узорка из сваког вертикалног пресека са означеним температурама фазних трансформација.

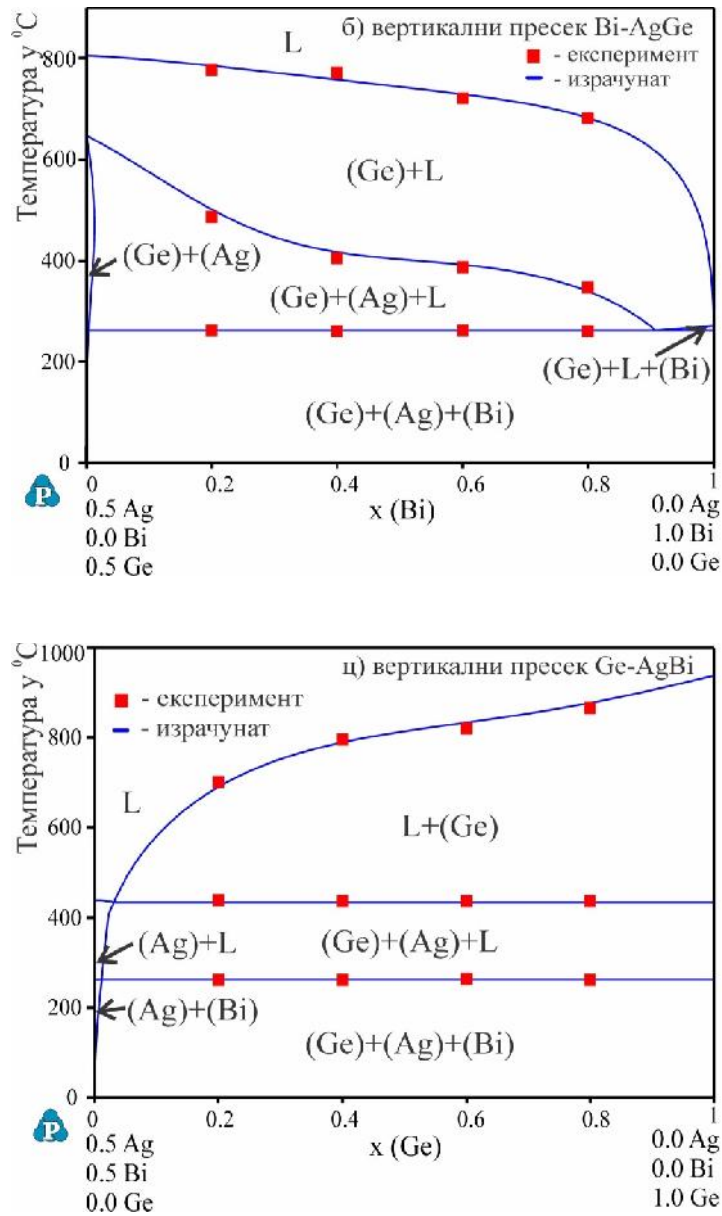


Слика 30. DTA криве грејања за неке узорке.

Три прорачуната вертикална пресека Ag-BiGe, Bi-AgGe и Ge-AgBi са обележеним температурама фазних трансформација добијених у овом раду (табела 8) су представљени на слици 31.



наставак



Слика 31. Прорачунати вертикални пресеци тројног Ag-Bi-Ge система упоређени са експерименталним подацима.

Из представљеног поређења, приметно је генерално добро слагање између израчунатих и експерименталних резултата. Мала разлика између израчунатих и експериментално одређених резултата је видљива у случају код одређених ликвидус температура.

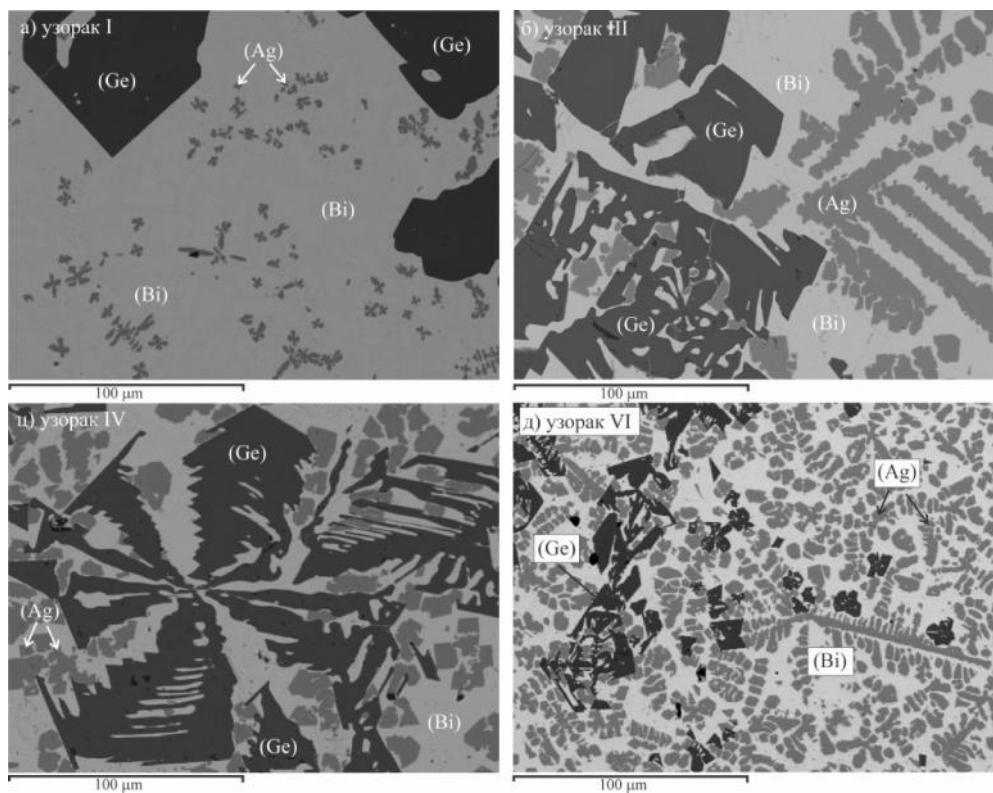
6.2.2. Изотермални пресек на 200 °C

SEM-EDS и XRD резултати за седам тројних узорака жарених на 200 °C су представљени у табели 9. Хемијски састав жарених узорака су одређени мапирањем целокупне полиране површине узорка. Састави фаза су одређени испитивањем исте фазе у пет различитих позиција и њихове средње вредности дате у табели 9. Добијени експериментални резултати су представљени у табели 9.

Табела 9. Експериментални резултати легура тројног Ag-Bi-Ge система жарених на 200 °C пет недеља

Б.	Састав узорака (ат.%)	Детектоване фазе		Састав фаза (ат. %)			Параметри кристалне решетке (Å)	
		SEM-EDS	XRD	Ag	Bi	Ge	<i>a=b</i>	<i>c</i>
I	9.3 Ag	(Ag)	(Ag)	96.3±.3	0.3±.5	3.4±.7	4.1031(5)	11.8145(3)
	80.3 Bi	(Bi)	(Bi)	0.8±.5	99.1±.1	0.1±.5	4.5348(3)	
	10.4 Ge	(Ge)	(Ge)	0.7±.1	0.5±.2	98.8±.1	5.6570(3)	
II	15.8 Ag	(Ag)	(Ag)	97.2±.2	0.8±.5	2.0±.1	4.0956(3)	11.8158(9)
	18.8 Bi	(Bi)	(Bi)	0.5±.8	98.2±.3	1.3±.8	4.5320(8)	
	65.4 Ge	(Ge)	(Ge)	0.3±.1	0.8±.2	98.9±.5	5.6568(7)	
III	44.8 Ag	(Ag)	(Ag)	97.6±.5	0.8±.8	1.6±.2	4.0923(4)	11.8132(7)
	26.7 Bi	(Bi)	(Bi)	0.5±.8	98.1±.4	1.4±.3	4.5348(8)	
	28.5 Ge	(Ge)	(Ge)	0.3±.3	0.3±.2	99.4±.8	5.6565(4)	
IV	30.7 Ag	(Ag)	(Ag)	98.3±.4	0.4±.5	1.3±.7	4.0897(1)	11.8154(5)
	29.6 Bi	(Bi)	(Bi)	0.5±.5	98.6±.7	0.9±.6	4.5365(5)	
	39.7 Ge	(Ge)	(Ge)	0.9±.7	0.6±.4	98.5±.5	5.6559(2)	
V	20.1 Ag	(Ag)	(Ag)	96.6±.2	1.5±.3	1.9±.3	4.0997(5)	11.8132(8)
	50.7 Bi	(Bi)	(Bi)	0.3±.3	98.3±.2	1.4±.4	4.5336(7)	
	30.2 Ge	(Ge)	(Ge)	0.8±.8	0.6±.7	98.6±.8	5.6559(8)	
VI	40.2 Ag	(Ag)	(Ag)	97.8±.3	1.4±.8	0.8±.2	4.0913(5)	11.8152(8)
	43.8 Bi	(Bi)	(Bi)	0.3±.2	98.9±.1	0.8±.3	4.5354(7)	
	16.0 Ge	(Ge)	(Ge)	0.7±.5	0.3±.5	99.0±.5	5.6569(2)	
VII	60.8 Ag	(Ag)	(Ag)	98.3±.8	1.3±.7	0.4±.7	4.0907(1)	11.8132(9)
	12.3 Bi	(Bi)	(Bi)	0.1±.7	98.7±.3	1.2±.4	4.5358(4)	
	26.9 Ge	(Ge)	(Ge)	0.5±.6	0.9±.2	98.6±.5	5.6569(3)	

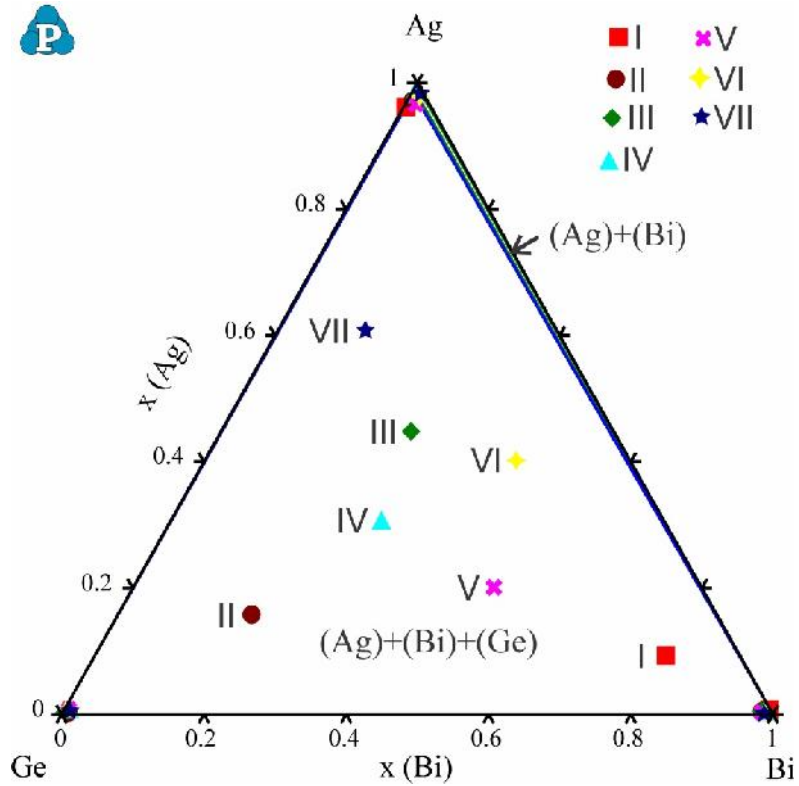
Са свих седам анализираних узорака детектована је иста трофазна микроструктура. Детектоване фазе су чврсти раствори (Ag), (Bi) и (Ge). EDS резултати показују да чврсти раствори (Ge) и (Bi) могу растворити и мању количину друга два елемента. Генерално, количина растворених елемената је око 2 ат. %. Трећи детектовани чврсти раствор (Ag) раствара више од 2 ат. % Bi и Ge. Највећа растворена количина Bi и Ge у чврсти раствор (Ag) је детектована за узорак I и генерално, Ge може бити растворен у већем износу од Bi. Четири карактеристичне микроструктуре узорака: I, III, IV и VI су дати на слици 32.



Слика 32. SEM микроструктуре легура жарених на 200 °C пет недеља

Трофазне микроструктуре су видљиве за све испитиване узорке. На микроструктурама чврст раствор (Ge) се појављују као тамна фаза, чврст раствор (Ag) као сива фаза и чврст раствор (Bi) као светла фаза.

Слика 33 показују поређење између EDS резултата и прорачунатог изотермалног пресека на 200 °C.



Слика 33. Прорачунат изотермални пресек на 200 ° у поређењу са експерименталним подацима

Као што може бити примећено EDS резултати се добро слажу са прорачунатим изотермалним пресеком на 200 °C.

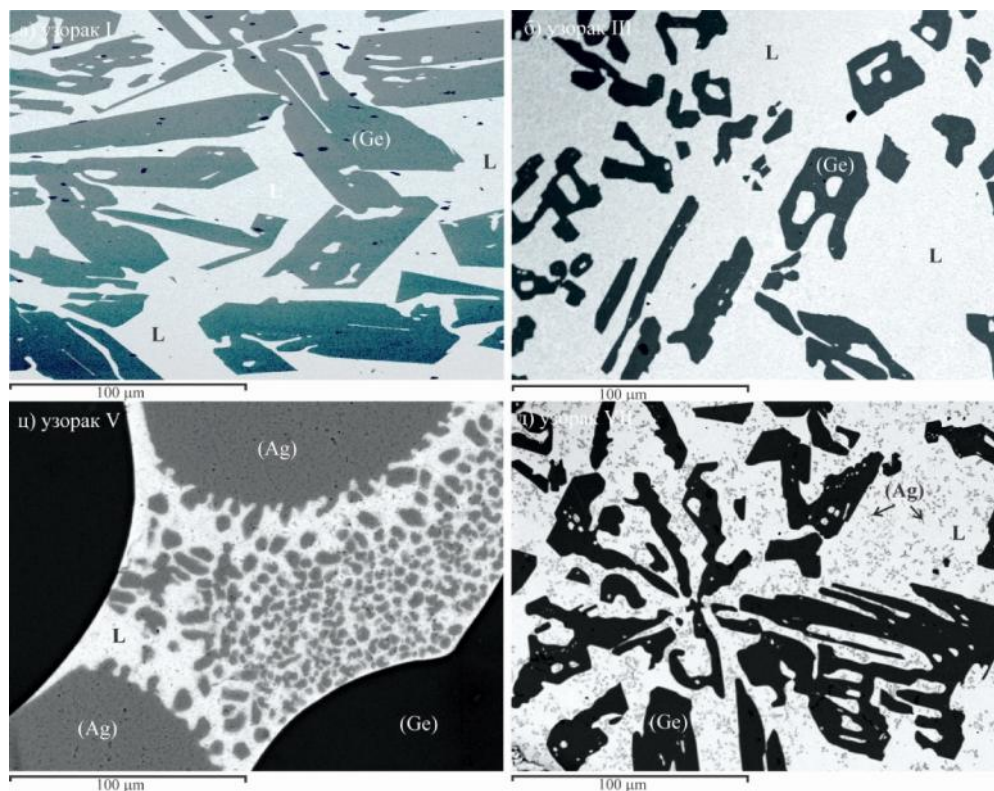
6.2.3. Изотермални пресек на 400 °C

Експериментално добијени резултати EDS и XRD анализе седам тројних узорака жарених на 400 °C током пет недеља су дати у табели 10.

Табела 10. Експериментални резултати легура тројног Ag-Bi-Ge система жарених на 400 °C пет недеља

Н.	Састав узорака (ат. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (ат. %)			Параметри кристалне решетке (Å)
		SEM-EDS	XRD	Ag	Bi	Ge	$a=b=c$
I	9.7 Ag 29.8 Bi 60.5 Ge	L (Ge)	(Ge)	21.8±.5 1.0±.8	76.2±.4 0.6±.2	2.0±.3 98.4±.6	5.6558(5)
II	5.1 Ag 56.3 Bi 38.6 Ge	L (Ge)	(Ge)	7.2±.1 0.3±.6	89.3±.5 0.6±.2	3.5±.7 99.1±.4	5.6569(3)
III	11.1 Ag 70.9 Bi 18.0 Ge	L (Ge)	(Ge)	13.3±.2 0.7±.8	83.1±.1 0.2±.4	3.6±.8 99.1±.2	5.6570(5)
IV	50.9 Ag 32.1 Bi 17.0 Ge	L (Ge) (Ag)	(Ge) (Ag)	31.2±.7 0.5±.5 93.3±.2	65.8±.8 0.8±.7 3.1±.2	3.0±.5 98.7±.3 3.6±.6	5.6559(8) 4.1015(3)
V	41.8 Ag 23.6 Bi 34.6 Ge	L (Ge) (Ag)	(Ge) (Ag)	30.1±.8 0.6±.1 91.5±.6	67.2±.4 0.2±.5 3.5±.7	2.7±.2 99.2±.1 5.0±.7	5.6569(8) 4.1210(5)
VI	40.8 Ag 10.3 Bi 48.9 Ge	L (Ge) (Ag)	(Ge) (Ag)	32.3±.7 0.9±.5 94.3±.2	66.3±.8 0.8±.2 1.8±.4	1.4±.4 98.3±.8 3.9±.3	5.6565(6) 4.0987(7)
VII	25.1 Ag 24.8 Bi 50.1 Ge	L (Ge) (Ag)	(Ge) (Ag)	32.1±.4 0.5±.3 92.6±.6	67.3±.6 0.4±.3 2.2±.2	0.6±.5 99.1±.2 5.2±.4	5.6569(9) 4.1115(3)

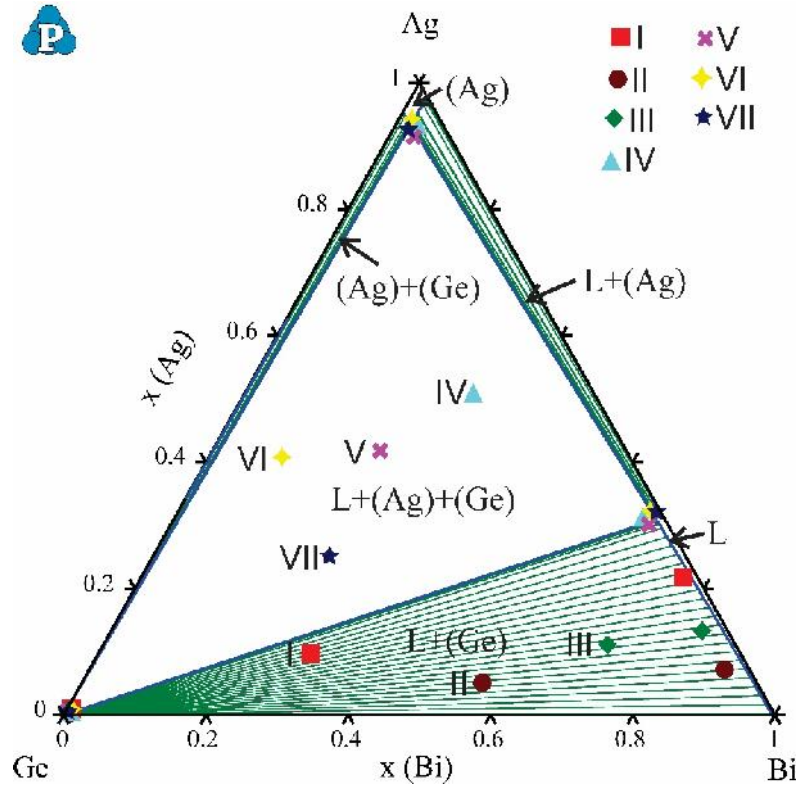
Двофазна L+(Ge) микроструктура је детектована на узорцима: I, II и III. Једна од детектованих фаза је богата германијумом и на основу XRD теста је потврђено да је то чврст раствор (Ge). Друга фаза је богата са бизмутом и на основу XRD резултата потврђено је да детектована фаза представља гашену течну фазу L. Узорци: IV, V, VI и VII су из истог трофазног региона L+(Ge)+(Ag). Детектоване фазе су течна фаза L, чврст раствор (Ge) и чврст раствор (Ag). EDS резултати показују да чврст раствор (Ag) може растворити малу количину бизмута и германијума. Четири карактеристичне микроструктуре узорака: I, III, V и VII жарених на 400 °C су приказане на слици 34.



Слика 34. SEM микроструктуре узорка жарених на 400 °C пет недеља

Микроструктуре узорка I и III су из двофазног региона, где је течна фаза L сива фаза и чврст раствор (Ge) тамна фаза. На микроструктури узорка V и VII, три фазе су видљиве. Чврст раствор (Ge) као тамна фаза, чврст раствор (Ag) као сива фаза и течна фаза L као светло сива фаза.

На слици 35, је приказан прорачунати изотермални пресек на 400 °C. На слици 35 су уцртани и EDS резултати састава фаза и узорка. Један исти симбол је коришћен за обележавање EDS резултата састава узорка и састава фаза које су детектоване у том узорку.

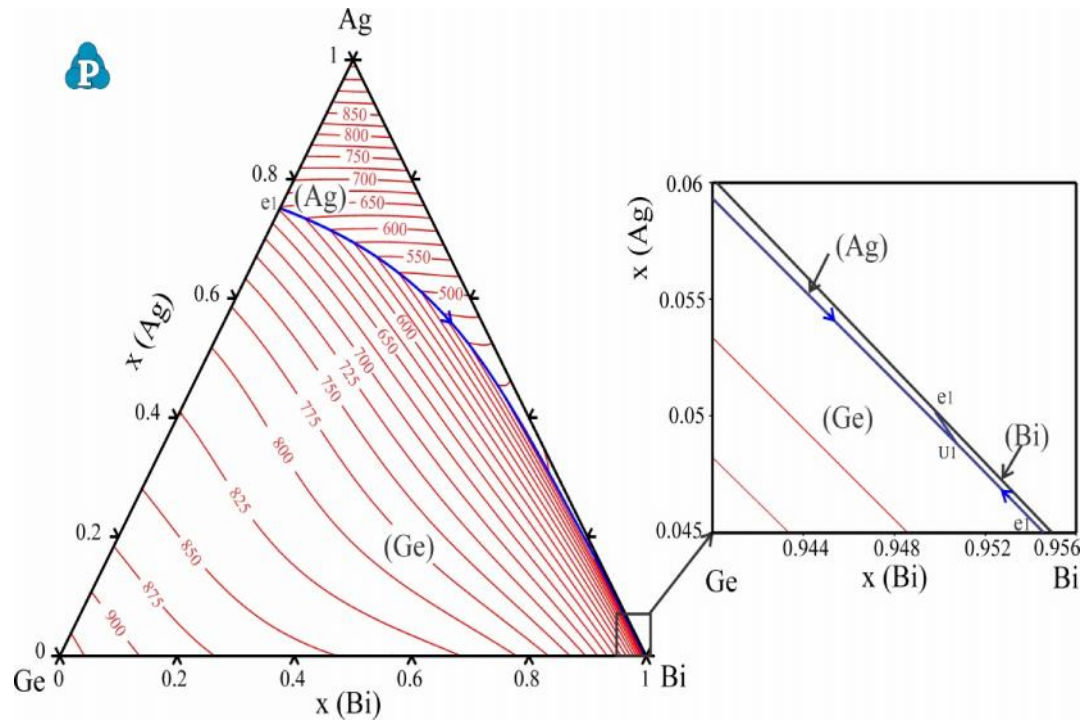


Слика 35. Прорачунати изотермални пресек на 400 °C у поређењу са експерименталним подацима

На основу упоредног приказа EDS резултата и прорачуна јасно је видљиво да је постигнуто добро слагање између резултата. Мало али незнатно одступање се примећује за састав течне фазе али одступање је незнатно и мање од 2 ат. %. Тако да коришћени термодинамички сет података није потребно допуњавати са тројним параметрима.

6.2.4. Ликвидус површина

Прорачуната ликвидус површина и инваријантне реакције испитиваног Ag-Bi-Ge тројног система приказане су на слици 36 и табели 11.



Слика 36. Пројекција ликвидус површине тројног Ag-Ge-Bi система

Прорачуната пројекција ликвидус површина тројног Ag-Bi-Ge систем укључује три поља примарне кристализације (Ag), (Ge) и (Bi) и једну инваријантну реакцију. Највеће поље примарне кристализације је (Ge) фаза док је поље примарне кристализације (Bi) фазе занемарљиво мало.

Табела 11 представља податке о прорачунатим инваријантним реакцијама укључујући ликвидус фазу.

Табела 11. Предвиђена инваријантна реакција у тројном Ag-Bi-Ge систему

T (°C)	Инваријантна реакција	Тип	ат. %(Ag)	ат. %(Bi)	ат. %(Ge)
261.9	$L+(Ge) \rightarrow (Ag)+(Bi)$	U1	4.88	95.07	0.05

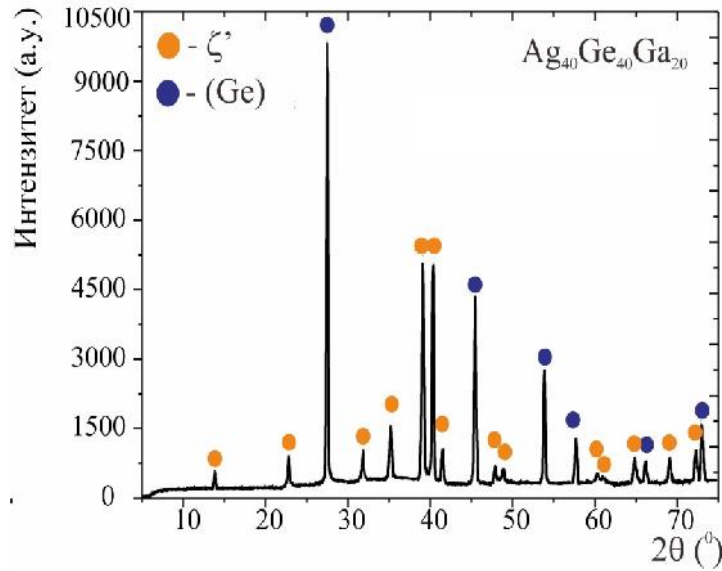
Према прорачунатим резултатима тројна инваријантна реакција се појављује на температури од 261.9 °C.

6.3. Тројни Ag-Ge-Ga систем

Укупно 36 тројних легура је испитивано DTA, SEM-EDS и XRD техником. Добијени експериментални резултати 12 испитиваних легура су упоређени са прорачунатим вертикалним пресецима Ag–Ge₅₀Ga₅₀, Ge–Ag₅₀Ga₅₀, и Ga–Ag₅₀Ge₅₀. Резултати EDS анализе легура жарених на 200 °C су упоређени са прорачунатим изотермалним пресеком на 200 °C а резултати EDS анализе легура жарених на 400 °C са изотермалним пресеком на 400 °C.

6.3.1. Диференцијално термијска анализа

Температуре фазних трансформација 12 тројних легура су одређене користећи DTA методу. Састави испитиваних легура леже дуж 3 различита вертикална пресека (Ag–Ge₅₀Ga₅₀, Ge–Ag₅₀Ga₅₀, и Ga–Ag₅₀Ge₅₀). Четири узорка по пресеку су припремљена и испитивана а добијени резултати су дати у табели 12. Сви узорци који су испитивани са DTA анализирани су и уз помоћ XRD како би се проверила фазна равнотежа. Према добијеним резултатима XRD анализе узорци Ag₂₀Ge₄₀Ga₄₀, Ag₄₀Ge₃₀Ga₃₀, Ag₃₀Ge₃₀Ga₄₀, Ag₂₀Ge₂₀Ga₆₀, Ag₁₀Ge₁₀Ga₈₀, Ag₄₀Ge₂₀Ga₄₀, Ag₃₀Ge₄₀Ga₃₀, Ag₂₀Ge₆₀Ga₂₀ и Ag₁₀Ge₈₀Ga₁₀ имају три фазе, и припадају трофазном региону (Ga)+(Ge)+Ag₃Ga₂. Код узорака Ag₆₀Ge₂₀Ga₂₀ и Ag₈₀Ge₁₀Ga₁₀ детектоване су три фазе (Ag), (Ge) и ζ' док су у узорку Ag₄₀Ge₄₀Ga₂₀ детектоване две фазе (Ge) и ζ'. Слика 37 представља XRD дифрактограм узорка Ag₄₀Ge₄₀Ga₂₀ са којим су детектоване две фазе.

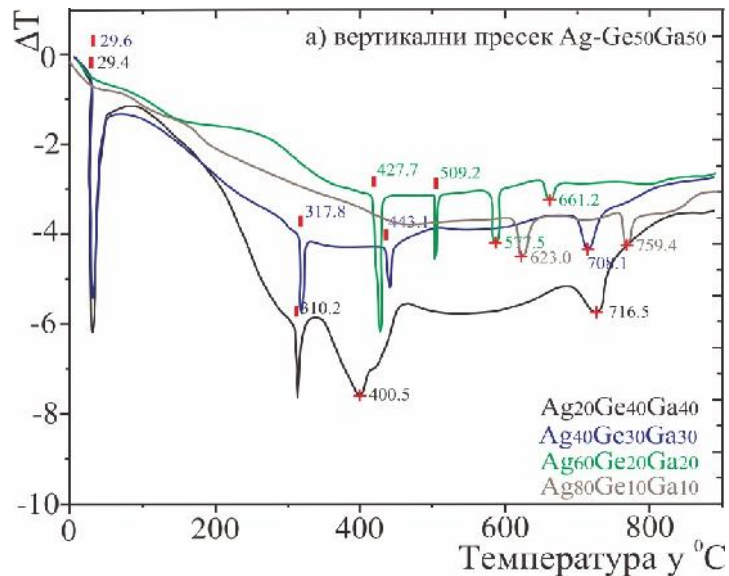

 Слика 37. XRD дифрактограм узорка $Ag_{40}Ge_{40}Ga_{20}$.

Табела 12. Експериментално одређене температуре фазних трансформација за испитиване легуре тројног Ag-Ge-ga система.

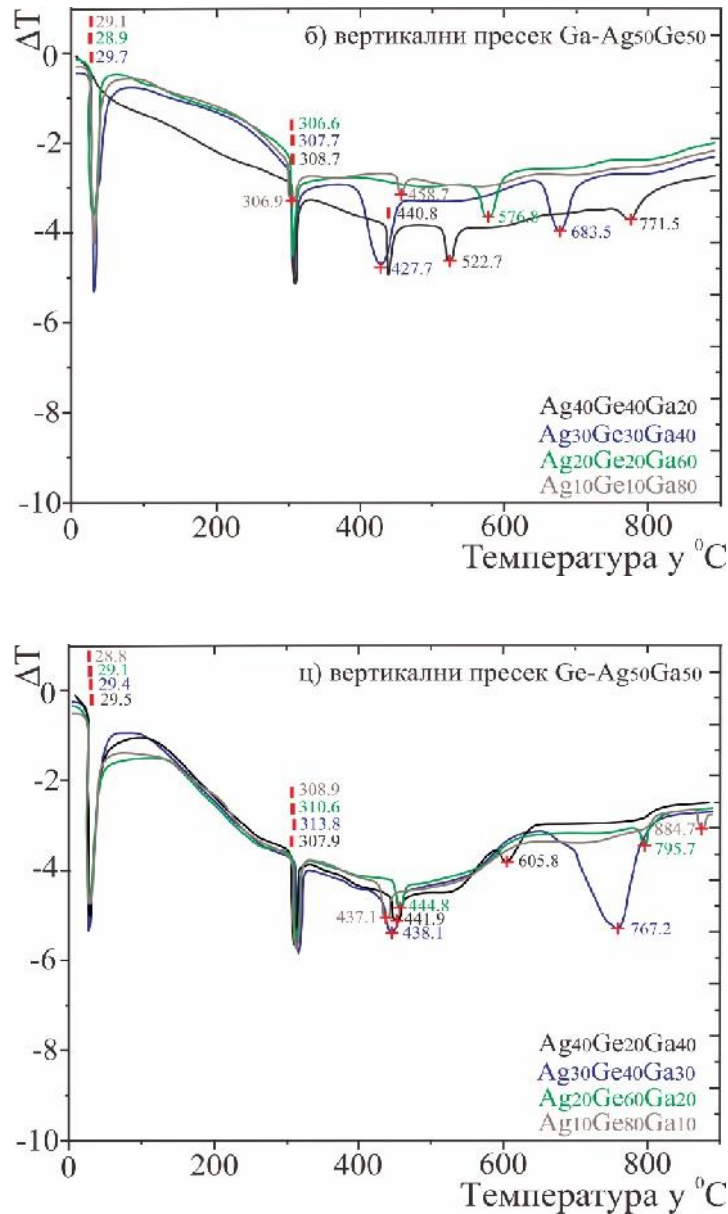
Полазни састав	Температура фазне трансформације (°C)						Друге трансформације	Ликвидус
	Реакција (израчуната температура)							
	*	**	***	****	*****			
	(29.6)	(305.1)	(417.9)	(436.1)	(503.2)			
Вертикални пресек Ag-Ge ₅₀ Ga ₅₀								
20 at. % Ag 40 at. % Ge 40 at. % Ga	29.4	310.2				400.5	716.5	
40 at. % Ag 30 at. % Ge 30 at. % Ga	29.6	317.8		443.1			708.1	
60 at. % Ag 20 at. % Ge 20 at. % Ga			427.7		509.2	577.5	661.2	
80 at. % Ag 10 at. % Ge 10 at. % Ga						623.0	759.4	
Вертикални пресек Ga-Ag ₅₀ Ge ₅₀								
40 at. % Ag 40 at. % Ge 20 at. % Ga		308.7		440.8		522.7	771.5	
30 at. % Ag 30 at. % Ge 40 at. % Ga	29.7	307.7				427.7	683.5	
20 at. % Ag 20 at. % Ge 60 at. % Ga	28.9	306.6					576.8	
10 at. % Ag	29.1					306.9	458.7	

10 at. % Ge 80 at. % Ga							
Вертикални пресек Ge-Ag ₅₀ Ga ₅₀							
40 at. % Ag 20 at. % Ge 40 at. % Ga	29.5	307.9				441.9	605.8
30 at. % Ag 40 at. % Ge 30 at. % Ga	29.4	313.8				438.1	767.2
20 at. % Ag 60 at. % Ge 20 at. % Ga	29.1	310.6				444.8	795.7
10 at. % Ag 80 at. % Ge 10 at. % Ga	28.8	308.9				437.1	884.7
* L → Ag ₃ Ga ₂ +(Ge)+(Ga) ** L+ζ' → Ag ₃ Ga ₂ +(Ge) *** (Ge)+ζ(Ag ₂ Ga) → (Ag)+ζ' **** (Ge)+ζ(Ag ₂ Ga) → L+ζ' ***** L+(Ag) → (Ge)+ζ(Ag ₂ Ga)							

На слици 38, приказане су ДТА криве загревања свих испитиваних узорака. Графикони су подељени по вертикалним пресецима, ради лакшег сагледавања резултата.



наставак

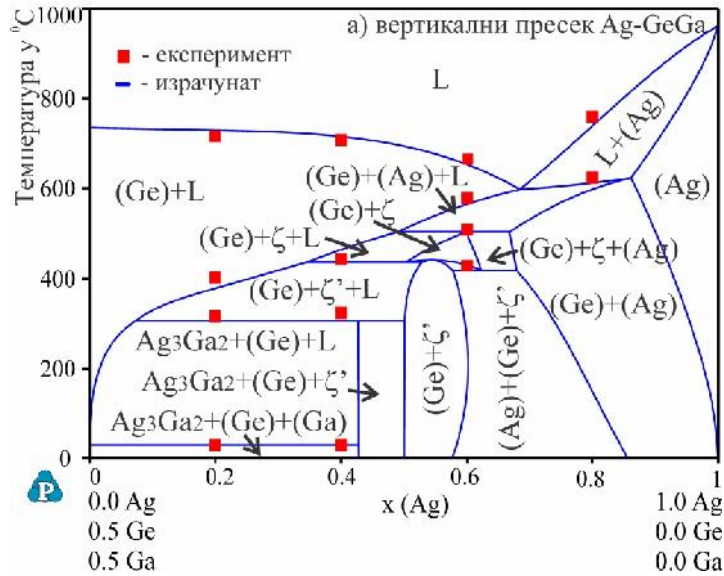


Слика 38. DTA криве загревања узорка са вертикалних пресека: а) Ag-Ge₅₀Ga₅₀, б) Ga-Ag₅₀Ge₅₀ и в) Ge-Ag₅₀Ga₅₀.

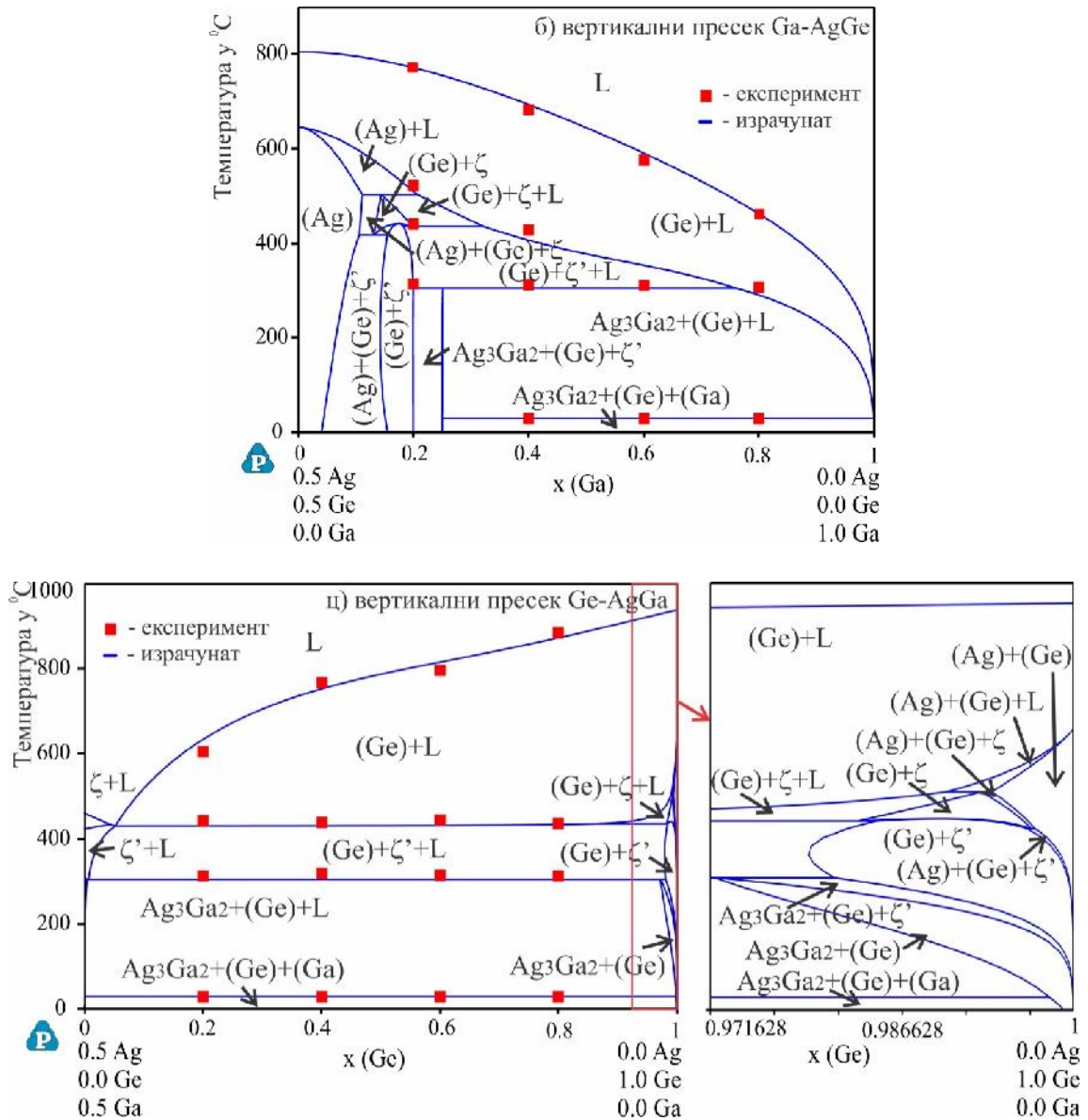
Температуре пет инваријантних реакција и температуре ликвидуса су одређене коришћењем DTA теста. Утврђено је да се тројна еутектичка реакција $L \rightarrow Ag_3Ga_2 + (Ge) + (Ga)$ јавља унутар температурног интервала од 28.8 до 29.7 °C. Температура ове тројне еутектичке реакције је одређена анализом девет узорка (сва четири узорка из вертикалног пресека Ge-Ag₅₀Ga₅₀, три из вертикалног пресека Ga-

Ag₅₀Ge₅₀ и два из вертикалног пресека Ag-Ge₅₀Ga₅₀). Слично томе, температура $L+\zeta' \rightarrow Ag_3Ga_2+(Ge)$ инваријантне реакције је утврђена анализом девет узорка. Измерени температурни интервал у ком се јавља ова реакција је нешто шири него у претодном случају, и простире се од 306.6 до 317.8 °C. Ако се пажљивије погледају експериментално добијене вредности (табела 12), може се претпоставити да је вероватније да ће тачна температура ове инваријантне реакције бити ближе доњој граници датог темепературног интервала. Ова претпоставка је подржана чињеницом јер је само код једног узорка (Ag₄₀Ge₃₀Ga₃₀) температура ове реакције одређена на 317.8 °C док код свих осталих узорка измерене температуре су 5 до 10 °C ниже. Температуре инваријантних реакција $(Ge)+\zeta(Ag_2Ga) \rightarrow (Ag)+\zeta'$ и $L+(Ag) \rightarrow (Ge)+\zeta(Ag_2Ga)$, су одређене термијском анализом помоћу узорка Ag₆₀Ge₂₀Ga₂₀ и добијене експерименталне вредности ових реакција су 427.7 и 509.2 °C, редно. Температура инваријантне реакције $(Ge)+\zeta(Ag_2Ga) \rightarrow L+\zeta'$ је одређена анализом два узорка и добијене вредности су 443.1 и 440.8 °C. Осим температура инваријантних реакција са DTA техником су детектоване и ликвидус температуре као и температуре других фазних трансформација (табела 12).

Слика 39 приказује упоредни приказ прорачунатих вертикалних пресека Ag-GeGa, Ge-AgGa и Ga-AgGe са експериментално добијеним подацима коришћењем DTA методе.



наставак



Слика 39. Прорачунати вертикални пресеци тројног Ag-Ge-Ga система упоређени са експериментални подацима: а) Ag-GeGa, б) Ga-AgGe и с) Ge-AgGa.

Са слике 39 се може видети да се експериментални резултати слажу са резултатима термодинамичког прорачуна. У већини случајева, експериментално одређена температура инваријантних реакција и других температура фазних трансформација мало је виша него прорачунате вредности али ипак разлика није велика. Базирајући се на блиском слагању резултата може се закључити да није

неопходно додати тројне параметре у термодинамички скуп података за потребе описа тројног Ag-Ge-Ga система изузев података коришћених за саставне бинарне системе.

6.3.2. Изотермални пресек на 200 °C

У сврху испитивања изотермалног пресека на 200 °C, 12 тројних легура су жарене на 200 °C током пет недеља потом испитане користећи EDS и XRD технику. Добијени експериментални резултати су дати у табели 13.

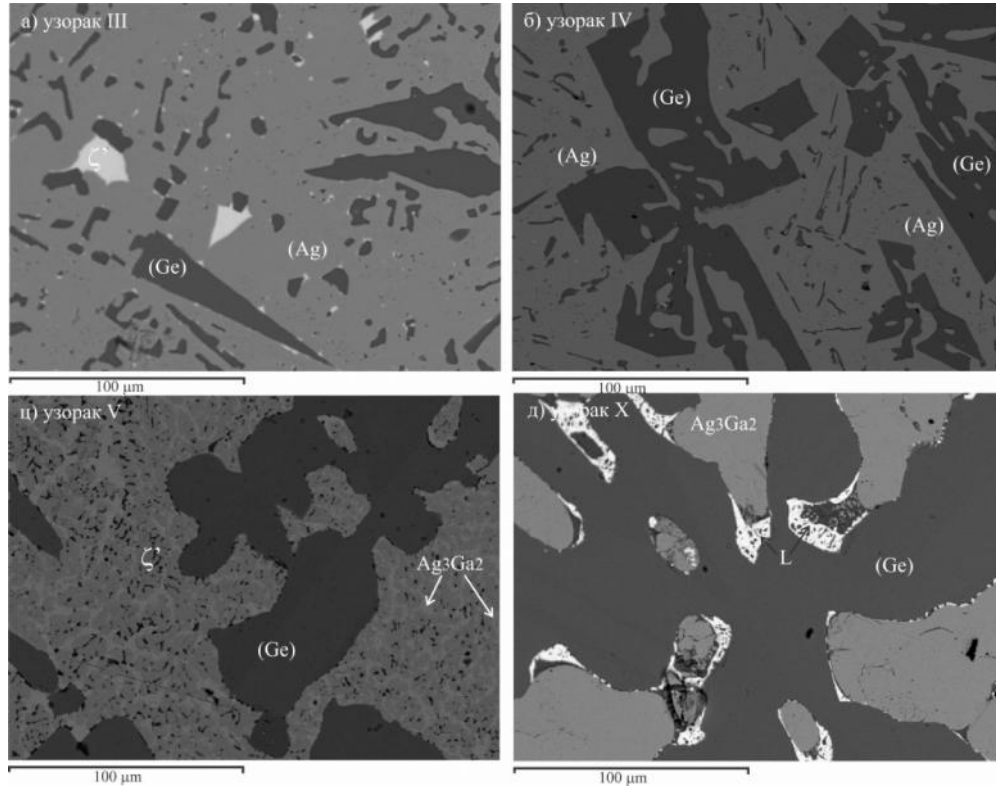
Табела 13. Експериментални резултати легура тројног Ag-Ge-Ga система жарених на 200 °C током пет недеља

N.	Састав узорка (ат. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (ат. %)			Параметри кристалне решетке (Å)		
		SEM-EDS	XRD	Ag	Ge	Ga	a	b	c
I	19.3 Ag	L		3.6±.3	1.0±.1	95.4±.3			
	39.8 Ge	(Ge)	(Ge)	0.1±.1	98.0±.4	1.9±.2	5.6523(5)		
	40.9 Ga	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	61.1±.7	0.3±.3	38.6±.5	6.7265(4)	3.8748(3)	3.1798(1)
II	40.8Ag	L		4.0±.8	0.9±.5	95.1±.4			
	29.7 Ge	(Ge)	(Ge)	0.1±.3	99.1±.8	0.8±.4	5.6534(8)		
	29.5 Ga	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	59.6±.2	0.6±.2	39.8±.8	6.7265(5)	3.8718(7)	3.1811(3)
III	59.7 Ag	(Ge)	(Ge)	0.8±.1	98.4±.5	0.8±.2	5.6587(4)		
	20.1 Ge	(Ag)	(Ag)	88.1±.1	0.4±.5	11.5±.2	4.1090(5)		
	20.2 Ga	ζ'	ζ'	74.0±.3	0.3±.1	25.7±.3	7.7691(3)		2.8808(1)
IV	80.8 Ag	(Ge)	(Ge)	1.1±.4	98.0±.8	0.9±.5	5.6538(3)		
	8.3 Ge	(Ag)	(Ag)	90.1±.5	0.5±.3	9.4±.7	4.0898(1)		
	10.9 Ga								
V	39.4 Ag	(Ge)	(Ge)	0.9±.3	98.1±.6	1.0±.2	5.6587(3)		
	40.9 Ge	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	60.9±.6	0.1±.4	39.0±.3	6.7247(5)	3.8747(5)	3.1789(3)
	19.7 Ga	ζ'	ζ'	67.1±.7	0.8±.5	32.1±.6	7.7608(5)		2.8875(3)
VI	30.6 Ag	L		3.8±.5	0.9±.7	95.3±.7			
	29.7 Ge	(Ge)	(Ge)	0.7±.2	98.3±.9	1.0±.3	5.6523(2)		
	39.7 Ga	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	58.5±.3	0.1±.7	41.4±.2	6.7223(3)	3.8733(8)	3.1815(2)
VII	19.5 Ag	L		4.5±.1	1.0±.1	94.5±.3			
	19.8 Ge	(Ge)	(Ge)	0.7±.1	98.0±.3	1.3±.2	5.6567(7)		
	60.7 Ga	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	60.9±.8	0.6±.1	38.5±.7	6.7248(7)	3.8786(6)	3.1798(2)
VII I	8.9 Ag	L		3.2±.5	1.1±.5	95.7±.2			
	9.3 Ge	(Ge)	(Ge)	0.4±.8	97.7±.3	1.9±.2	5.6556(3)		
	81.8 Ga	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	61.1±.3	0.1±.2	38.8±.5	6.7233(4)	3.8716(8)	3.1804(3)
IX	40.0 Ag	L		3.6±.2	1.3±.8	95.1±.2			
	20.9 Ge	(Ge)	(Ge)	0.7±.2	98.1±.1	1.2±.1	5.6513(8)		
	39.1 Ga	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	58.9±.1	0.1±.5	41.0±.4	6.7285(5)	3.8753(7)	3.1813(3)
X	31.1 Ag	L		4.0±.4	1.6±.6	94.4±.3			
	39.3 Ge	(Ge)	(Ge)	0.9±.5	97.9±.5	1.2±.2	5.6554(8)		
	29.6 Ga	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	58.8±.6	0.4±.3	40.8±.2	6.7213(5)	3.8786(1)	3.1789(7)
XI	18.3 Ag	L		3.9±.1	0.7±.2	95.4±.1			
	60.8 Ge	(Ge)	(Ge)	1.0±.2	98.5±.2	0.5±.6	5.6532(2)		
	20.9 Ga	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	59.5±.1	0.1±.5	40.4±.4	6.7256(7)	3.8738(4)	3.1798(4)
XII	10.5 Ag	L		3.8±.6	0.5±.7	95.7±.3			
	81.2 Ge	(Ge)	(Ge)	0.7±.7	97.8±.6	1.5±.2	5.6589(3)		
	8.3 Ga	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	61.1±.3	0.1±.3	38.8±.7	6.7275(1)	3.8718(6)	3.1808(9)

Према резултатима представљеним у табели 13, узорци тројних легура обележени бројевима I, II и VI до XII припадају трофазном региону L+(Ge)+Ag₃Ga₂. Резултати EDS (табела 13) показују да је идентификована течна фаза богата са Ga и да садржи малу количину Ag и Ge (око 5 ат. % у односу на укупан процентуални садржај). Такође, примећено је да се (Ge) фаза раствара мање од 2 ат. % у односу на укупан проценат Ag и Ga. Резултати EDS такође сугеришу да је трећа посматрана фаза Ag₃Ga₂ интерметално једињење, узимајући у обзир да је одређени састав врло близак теоријском саставу Ag₃Ga₂ фазе (60 ат. % Ag и 40 ат. % Ga). Резултати добијени XRD анализом потврђују постојање истих фаза утврђених са EDS анализом.

У случају узорка III, три фазе (Ge)+(Ag)+ζ' су у равнотежи. Пошто су састави ζ' и ζ фазе врло слични, њихово разликовање је могуће само путем XRD анализе која је потврдила да је идентификована фаза заправо ζ'. Испитивањем узорка IV откривено је присуство чврстих раствора (Ge) и (Ag) док су у микроструктури узорка V, одређене три фазе ((Ge), ζ' и Ag₃Ga₂). Три равнотежне фазе су (Ge), ζ' и интерметално једињење Ag₃Ga₂ и њихово присуство је потврђено резултатима XRD.

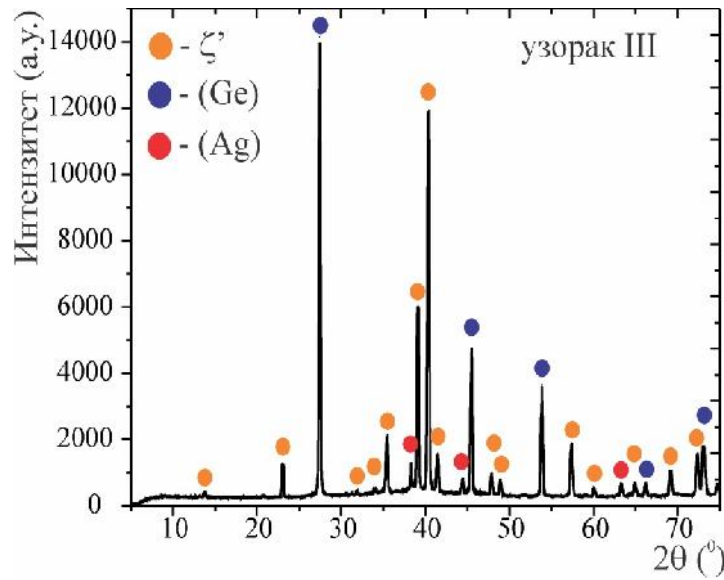
Четири карактеристичне микроструктуре испитаних узорака (III, IV, V и X) су представљене на слици 40.



Слика 40. SEM микроструктуре узорка жарених на 200 °C током пет недеља: а) узорак III, б) узорак IV, ц) узорак V и д) узорак X.

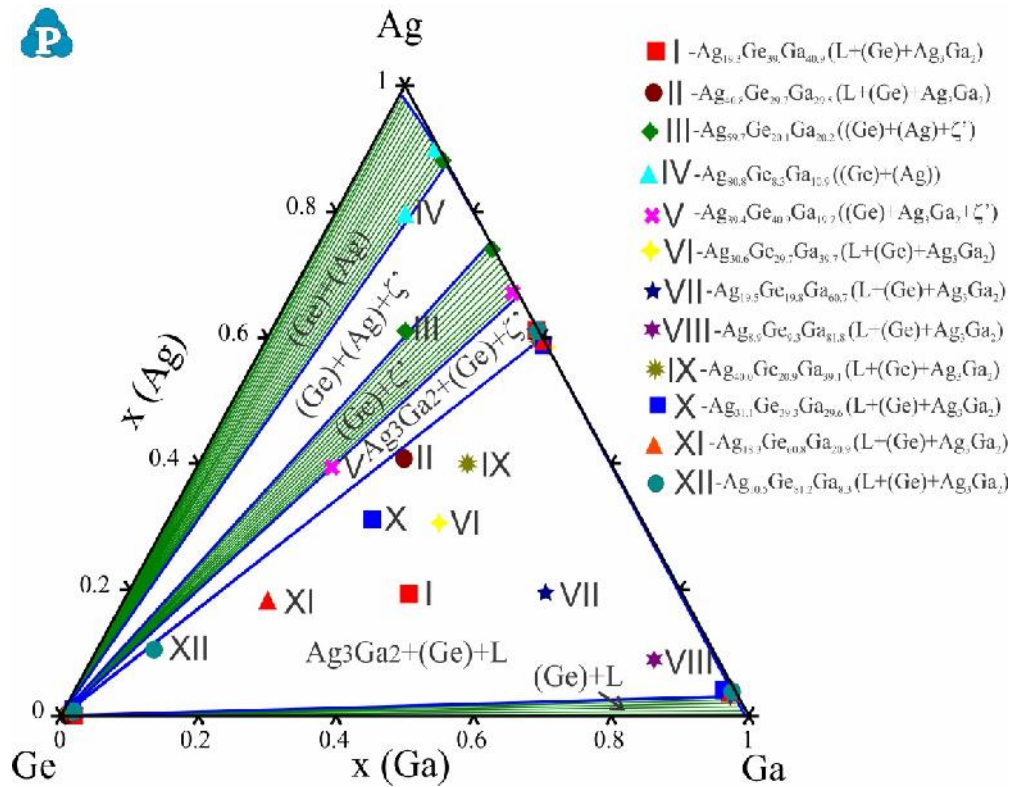
Са слике 40 се примећује да се унутар свих представљених микроструктура чврсти раствор германијум појављује као тамна фаза. Микроструктура узорка III сачињена је од три коегзистирајуће фазе: (Ge) фаза као тамна фаза, (Ag) фаза као сива фаза и ζ' фаза као светла фаза. Чврсти раствори (Ge) и (Ag) су детектовани у микроструктури узорка IV, где (Ge) може бити посматран као тамна фаза и (Ag) као сива фаза. Узорак V представља регион од три фазе (Ge)+ ζ' +Ag₃Ga₂, где је (Ge) тамна фаза, ζ' сива фаза и Ag₃Ga₂ светла фаза. Последња микроструктура представљена на слици 40d припада узорку X где су L+(Ge)+Ag₃Ga₂ фазе присутне. Са микроструктуре узорка X чврст раствор (Ge) се појављује као тамна фаза, Ag₃Ga₂ као сива фаза и течна фаза L као светла фаза заробљена између (Ge) и Ag₃Ga₂ зрна.

На слици 41 је приказан XRD дифрактограм узорка III.



Слика 41. XRD дифрактограм узорка III жареног на 200 °C током пет недеља

На слици 42 је приказан прорачунати изотермални пресек на 200 °C, упоређен са EDS резултатима из табеле 13.



Слика 42. Прорачунати изотермални пресек на 200 °C упоређен са експерименталним подацима.

Са слике 42 јасно се може видети слагање између прорачунатог изотермалног пресека и експерименталних података. Ово сугерише да није неопходно уводити нове тројне интеракционе параметре већ термодинамички скуп података заснован на бинарним подацима који даје разумно слагање и код тројних дијаграма.

6.3.3. Изотермални пресек на 400 °C

Експериментално добијени резултати EDS и XRD анализе 12 тројних узорака жарених на 400 °C током пет недеља су представљени у табели 14.

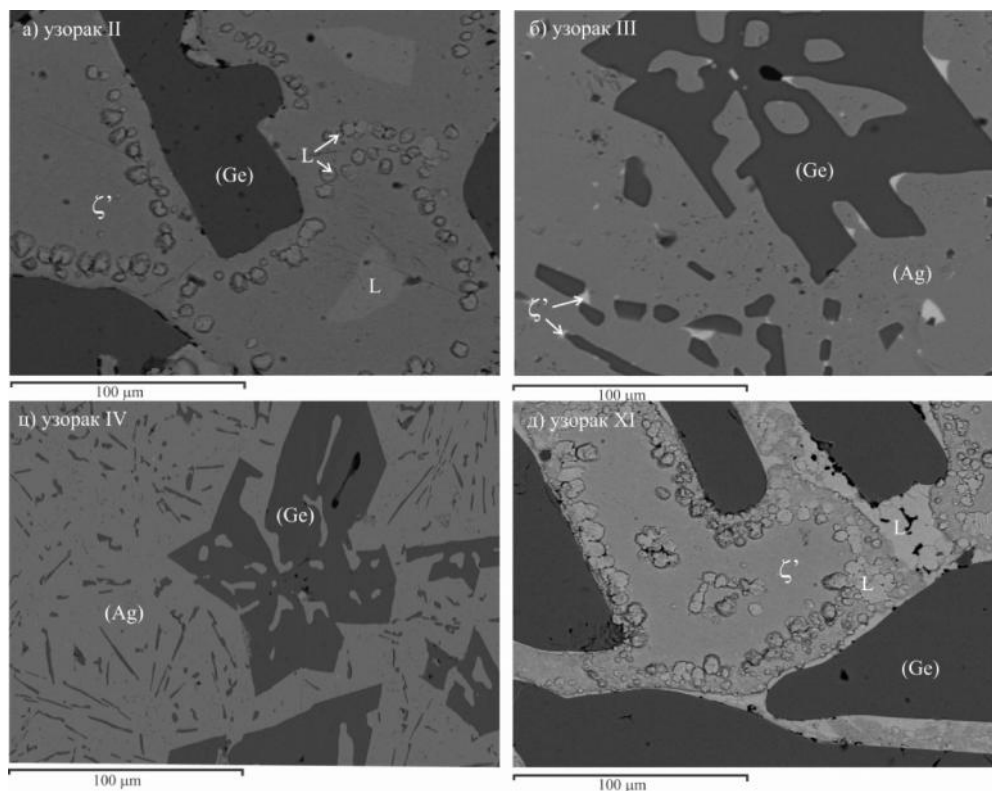
Табела 14. Експериментални резултати легура из тројног Ag-Ge-Ga система жарених на 400 °C током пет недеља

N.	Састав узорака (ат. %)	Детектоване фазе		Састав фазе (ат. %)			Параметри кристалне решетке (Å)	
		SEM-EDS	XRD	Ag	Ge	Ga	<i>a=b</i>	<i>c</i>
I	21.8 Ag 40.5 Ge 37.7 Ga	L (Ge)	(Ge)	30.1±.1 0.8±.7	6.1±.2 98.1±.3	63.8±.2 1.1±.1	5.6531(8)	
II	39.2Ag 30.1 Ge 30.7 Ga	L (Ge) ζ'	(Ge) (Ge) ζ'	39.1±.3 0.6±.2 68.9±.5	4.1±.1 99.1±.1 1.0±.5	56.8±.5 0.3±.4 30.1±.1	5.6543(8) 7.7676(5)	2.8815(2)
III	60.1 Ag 21.3 Ge 18.6 Ga	(Ge) (Ag) ζ'	(Ge) (Ag) ζ'	0.4±.1 80.1±.1 72.5±.8	98.6±.8 2.4±.3 0.7±.2	1.0±.5 17.5±.7 26.8±.4	5.6549(8) 4.1651(3) 7.7698(1)	2.8809(2)
IV	80.8 Ag 9.5 Ge 9.7 Ga	(Ge) (Ag)	(Ge) (Ag)	0.5±.5 87.1±.4	98.6±.4 1.0±.3	0.9±.4 11.9±.1	5.6567(6) 4.1101(3)	
V	37.8 Ag 41.3 Ge 20.9 Ga	L (Ge) ζ'	(Ge) (Ge) ζ'	38.1±.7 0.8±.8 66.8±.1	4.8±.5 98.3±.2 1.0±.8	57.1±.3 0.9±.3 32.2±.4	5.6515(9) 7.7613(7)	2.8801(3)
VI	28.7 Ag 30.5 Ge 40.8 Ga	L (Ge) ζ'	(Ge) (Ge) ζ'	37.9±.5 0.7±.1 67.4±.4	5.0±.4 98.9±.3 0.4±.2	57.1±.2 0.4±.2 32.2±.1	5.6587(1) 7.7613(1)	2.8799(1)
VII	19.5 Ag 19.3 Ge 61.2 Ga	L (Ge)	(Ge)	23.6±.3 0.8±.5	3.7±.1 98.6±.6	72.7±.3 0.6±.6	5.6532(2)	
VIII	9.4 Ag 10.5 Ge 80.1 Ga	L (Ge)	(Ge)	9.5±.6 0.5±.2	6.6±.3 98.5±.1	83.9±.1 1.0±.2	5.65528(8)	
IX	38.2 Ag 21.3 Ge 40.5 Ga	L (Ge) ζ'	(Ge) (Ge) ζ'	38.1±.1 0.8±.7 65.8±.2	3.9±.7 99.1±.5 0.3±.2	58.0±.1 0.1±.2 33.9±.3	5.6543(3) 7.7608(5)	2.8815(3)
X	30.3 Ag 38.2 Ge 31.5 Ga	L (Ge) ζ'	(Ge) (Ge) ζ'	39.3±.5 0.7±.3 66.7±.8	3.4±.4 97.7±.2 0.5±.7	57.3±.4 1.6±.4 32.8±.1	5.6589(8) 7.7625(3)	2.8821(1)
XI	18.7 Ag 61.4 Ge 19.9 Ga	L (Ge) ζ'	(Ge) (Ge) ζ'	38.7±.1 0.5±.4 66.3±.7	4.1±.3 99.1±.3 1.1±.2	57.2±.6 0.4±.2 32.6±.3	5.6564(2) 7.7613(5)	2.8807(3)
XII	9.5 Ag 79.7 Ge	L (Ge)	(Ge)	38.5±.5 0.1±.2	3.9±.2 98.7±.7	57.6±.1 1.2±.2	5.6535(8)	

	10.8 Ga	ζ'	ζ	66.7 \pm 3	0.8 \pm 4	32.5 \pm 4	7.7632(3)	2.8805(8)
--	---------	----------	---------	--------------	-------------	--------------	-----------	-----------

Базирајући се на резултатима представљеним у табели 14 четири различита фазна региона су детектована. Два су двофазна региона а друга два су трофазна региона. Микроструктура са две фазе је детектована на узорцима: I, VII и VIII. Детектоване фазе су чврст раствор (Ge) и течна фаза L богата са галијумом. Узорци: II, V, VI, IX-XII су из трофазног L+ ζ' +(Ge) региона. Уочено је да (Ge) фаза у свим случајевима раствара малу количину друга два елемента максимум 2 ат. %. Друга посматрана фаза се састоји од сребра и галијума и има максималну растворљивост германијума 1.1 ат. %. Базирајући се на односу сребра и галијума 2:1, детектована фаза би могла бити ζ' или ζ . Резултати XRD показују да у свим случајевима детектована фаза одговара ζ' фази. Трећа детектована фаза је богата галијумом и сребром и трећа фаза представља гашену течну фазу. Узорак III се састоји од 3 фазе које према резултатима XRD јесу чврсти раствори (Ge), (Ag) и ζ' . Ово је у складу са резултатима EDS анализе која такође показује да су детектоване фазе (Ge), (Ag) и ζ' . Узорак IV је детектовао две фазе (Ge) и (Ag). Фаза богата са германијумом је идентификована као чврсти раствор (Ge), базирајући се на хемијском саставу и резултатима XRD. Друге фаза богата сребром има 11.9 ат. % раствореног галијума и према резултатима XRD анализе идентификована је као чврсти раствор (Ag). Ово је такође потврђено подацима из литературе који истичу да чврсти раствор (Ag) на 400 °C може да раствори \approx 18 ат. % Ga.

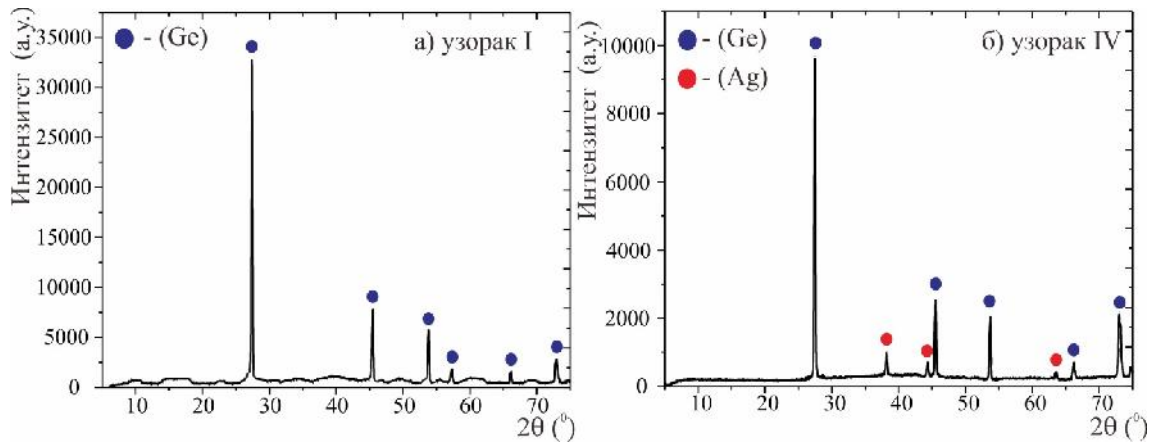
Четири карактеристичне микроструктуре узорака: II, III, IV и XV жарених на 400 °C су приказане на слици 43.



Слика 43. SEM микроструктуре одабраних узорка жарених на 400 °C током пет недеља: а) узорак II, б) узорак III, в) узорак IV и д) узорак XI.

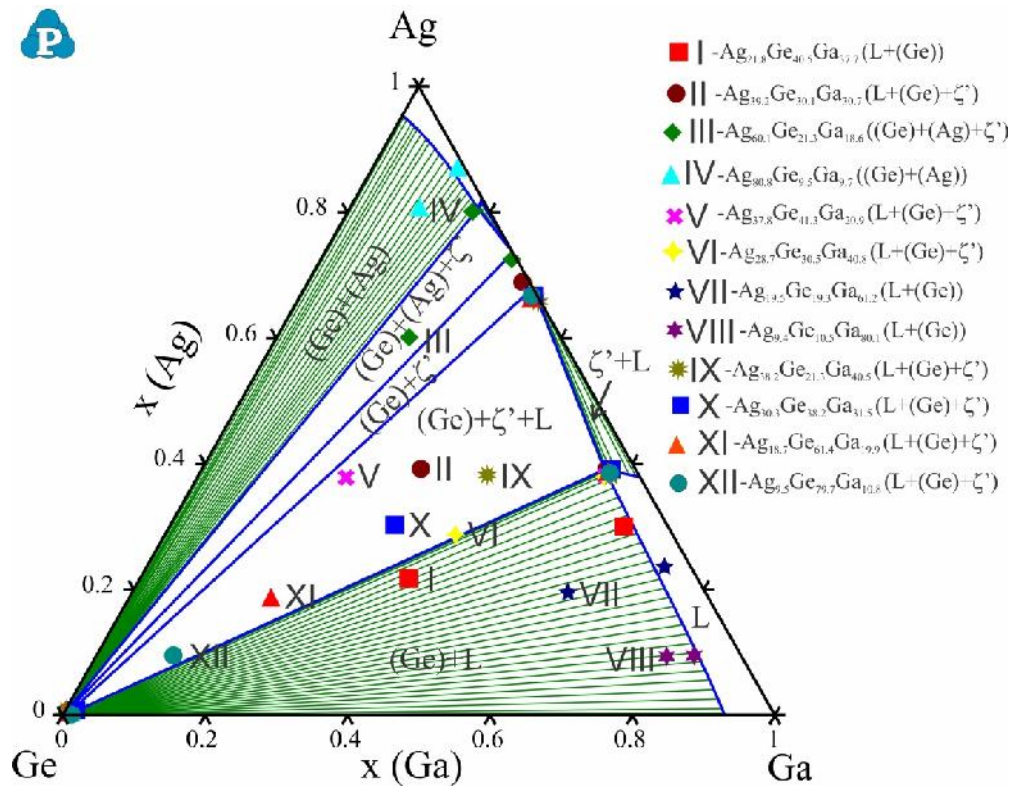
У оквиру микроструктуре узорка II представљене на слици 43а, три фазе се могу уочити. Тамна фаза која одговара чврстом раствору (Ge), сива фаза одговара ζ' фази, и овална сива фаза, одговара течној фази L. На слици 43b три фазе су детектоване и обележене. Прва је чврст раствор (Ge), присутан као тамна фаза, други је чврст раствор (Ag) присутан као сива фаза а светла фаза је ζ' фаза. Микроструктура узорка II (слика 43c) састоји се од две фазе: чврстог раствора (Ge) као тамне фазе и чврстог раствора (Ag) као сиве фазе. Последња микроструктура (слика 4d) представља микроструктуру узорка XI који припада региону са три фазе L+ζ'+(Ge). Може се видети да је микроструктура прилично слична узорку II и да су детектоване исте фазе. Фаза (Ge) се појављује као тамна фаза, ζ' као сива а течна фаза L као овална сива фаза.

На слици 44 су приказана су два XRD дифрактограма за узорке I и IV.



Слика 44. XRD дифрактограм узорака а) I и б) IV жарених на 400 °C пет недеља

Слика 45, представља упоредни приказ прорачунатог изотермалног пресека са експерименталним резултатима добијених EDS анализом.

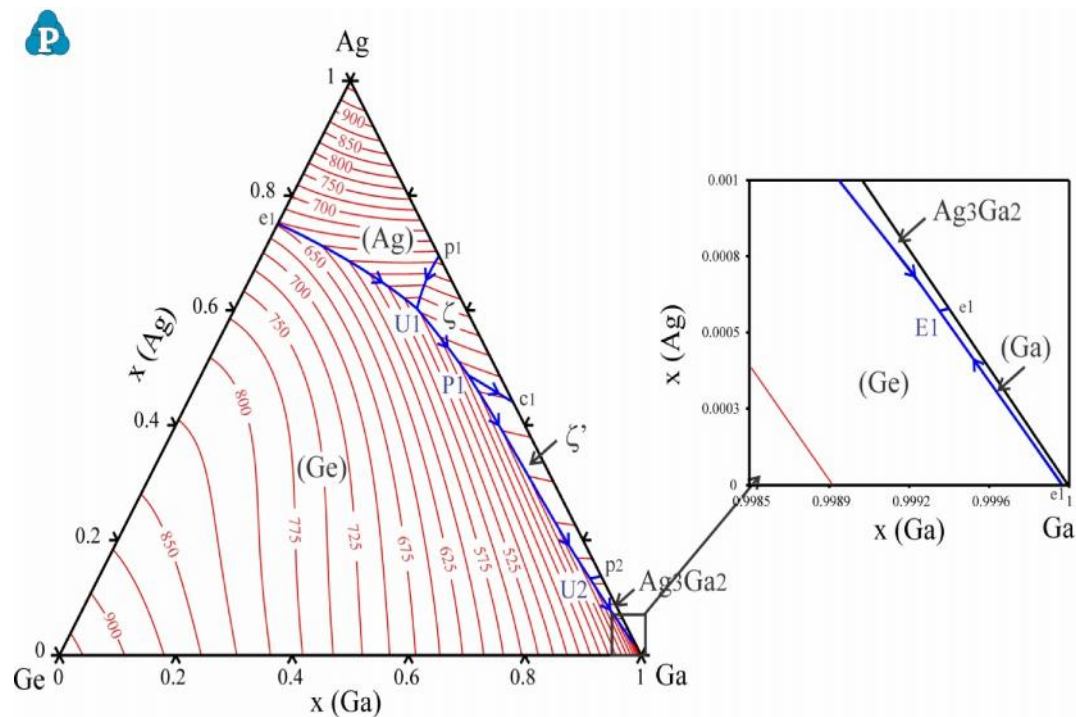


Слика 45. Прорачунати изотермални пресек на 400 °C упоређен са експерименталним подацима.

На основу упоредног приказа видљиво је разумно слагање прорачунатих састава фаза и експериментално добијених вредности.

6.3.4. Ликвидус површина

Употребом термодинамичког сета података за тројни Ag-Ge-Ga систем извршен је прорачун пројекције ликвидус површине и карактеристичних инваријантних реакција. Прорачуната пројекција ликвидус површина и тројне инваријантне реакције су представљене на слици 46 и табели 15.



Слика 46. Пројекција ликвидус површине тројног Ag-Ge-Ga система.

Резултати прорачуна показују шест поља примарне кристалације на предвиђеној ликвидус површини (слика 46). Највеће поље примарне кристалације одговара чврстом раствору (Ge) док су других пет поља сродни фазама од Ag-Ga бинарног система. Прорачунате инваријантне реакције које су укључене у ликвидус површину су дате у табели 15.

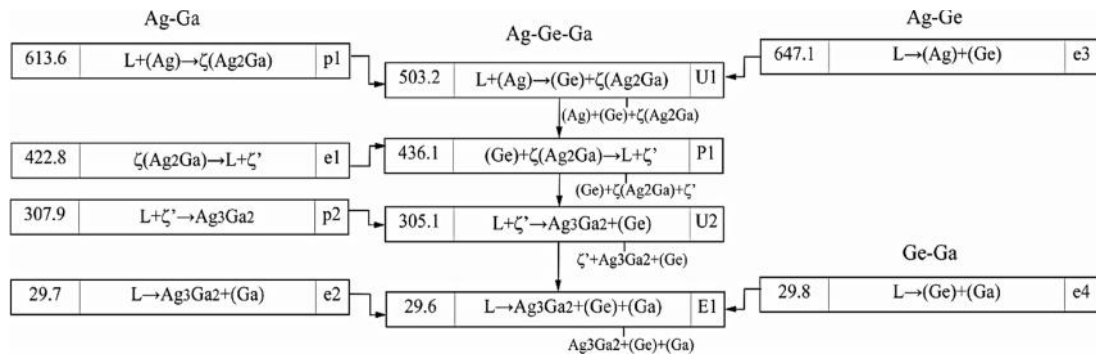
Табела 15. Предвиђене инваријантне реакције у тројном Ag-Ge-Ga систему.

Т (°C)	Инваријантна реакција	Тип	Атомски проценат %		
			Ag	Ga	Ge
503.2	$L+(Ag) \rightarrow (Ge)+\zeta(Ag_2Ga)$	U1	60.30	31.32	8.38
436.1	$(Ge)+\zeta(Ag_2Ga) \rightarrow L+\zeta'$	P1	48.68	45.94	5.38
305.1	$L+\zeta' \rightarrow Ag_3Ga_2+(Ge)$	U2	13.32	84.55	2.13
29.6	$L \rightarrow Ag_3Ga_2+(Ge)+(Ga)$	E1	0.05	99.93	0.02

Према резултатима прорачуна, постоје две реакције U - типа, једна перитектичка P - типа, и једна еутектичка E - типа реакција. Све реакције су такође експериментално одређене путем DTA анализе (видети табелу 15). Прорачун показује да је температура инваријантне реакције U1: $L+(Ag) \rightarrow (Ge)+\zeta(Ag_2Ga)$ 503.2 °C док експериментално одређена температура износи 509.2 °C. Ова температура је одређена базирајући се на испитивању једног тројног узорка $Ag_{60}Ge_{20}Ga_{20}$. Прорачуната температура при којој се одвија перитектичка реакција P1: $(Ge)+\zeta(Ag_2Ga) \rightarrow L+\zeta'$ износи 436.1 °C док су експериментално одређене температуре 440.8 и 443.1 °C.

Прорачуната температура U2: $L+\zeta' \rightarrow Ag_3Ga_2+(Ge)$ инваријантне реакције је 305.1 °C, док према експерименталним резултатима температура иде од 306.6 до 317.8 °C. Преостала инваријантна реакција је тројна еутектичка реакција $L \rightarrow Ag_3Ga_2+(Ge)+(Ga)$. Прорачуни показују да се реакција одвија на 29.6 °C, док су експериментално добијене температуре у интервалу од 28.8 до 29.7 °C. Као што је речено раније, све експериментално добијене температуре су благо повишене него оне прорачунате. Поред тога, може се видети да је разлика између прорачунатих и експерименталних вредности мала и да је у свим случајевима мања од 10 °C (што је генерално прихватљив ниво грешке за одређивање температуре код тројних система).

На слици 47, је приказана реакциона шема тројног Ag-Ge-Ga система.



Слика 47. Реакциона шема тројног Ag-Ge-Ga система.

7. ЗАКЉУЧАК

Сва три тројна система су експериментално и теоријски испитивани. Коришћене експерименталне технике су DTA, EDS и XRD. Добијени резултати су упоређени са прорачунатим фазним дијаграмима и генерално добро слагање је постигнуто, тако да сет података који су коришћени у овој дисертацији су поуздани. Појединачно закључци за сваки тројни систем су дати у даљем тексту.

Тројни Ag-Ge-In систем је експериментално испитан DTA, EDS и XRD техникама. DTA резултати су коришћени за детектовање температура фазних трансформација за 18 испитиваних тројних узорака из три вертикална пресека. Користећи ову технику, температуре четири инваријантне реакције, друге температуре фазних трансформација и температуре течне фазне трансформације су експериментално одређене. Седам узорака по изотермалном пресеку на 200 и 400 °C су испитивани EDS и XRD методама. EDS анализа није детектовала ново једињење нити велику растворљивост трећег елемента у оквиру бинарних једињења. Експериментални резултати су упоређени са прорачунатим фазним дијаграмима. Прорачун је обављен базирајући се на термодинамичким параметрима за полазне бинарне системе и након упоређивања, разумно поклапање је постигнуто. Разлике између прорачунатих и експериментално одређених температура су мање од 10 °C а разлика фазног састава је мања од 2 at. %. Ово води до закључка да није неопходно уводити тројне интеракционе параметре за потребе дефинисања тројног Ag-Ge-In фазног дијаграма.

Фазни дијаграм тројног Ag-Bi-Ge система је испитиван по први пут. У експерименталном делу рада тројни Ag-Bi-Ge систем је експериментално испитиван употребом DTA, EDS и XRD анализе. Температуре фазних трансформација за дванаест испитиваних узорака из три вертикална пресека су мерени употребом DTA анализе. Термални ефекти, настали током појаве тројне инваријантне реакције $L+(Ge) \rightarrow (Ag)+(Bi)$ су одређене путем DTA мерења. Експериментално детектоване температуре ове инваријантне реакције су у распону од 260.4 до 264.3 °C и у релацији су са израчунатом температуром од 261.9 °C. Поређење између експериментално одређених температури фазних трансформација и израчунатих резултата показују добро заједничко слагање. Микроструктурална испитивања чернаест узорака из тројног Ag-Bi-Ge система су извршена употребом SEM-EDS и XRD анализе. Са по седам

узорака по изотермалном пресеку на 200 и 400 °C. Резултати показују да чврст раствор (Ag) може растворити Bi и Ge елементе. Поређење EDS резултата и прорачунатог изотермалног пресека на 200 °C и 400 °C показује добро слагање. Веома добро слагање између експерименталних и прорачунатих резултата у свим случајевима води до закључка да није непоходно уводити тројне интеракционе параметре за термодинамички опис фазног дијаграма тројног Ag-Bi-Ge система.

Фазни дијаграми тројног Ag-Ge-Ga система је теоријски и експериментално испитиван користећи DTA, SEM-EDS и XRD технике. Дванаест тројних легура из три вертикална пресека (Ag-GeGa, Ge-AgGa и Ga-AgGe) су испитиване. Температуре четири инваријантне реакције, друге температуре фазних трансформација и ликвидус температуре су експериментално одређене. Резултати показују да су експериментално одређене температуре фазних трансформација благо повишене, али су у блиском поклапању са прорачунатим дијаграмима. За разлике између прорачунатих и експериментално одређених температура је утврђено да су мање од 10 °C. Изотермални пресеци на 200 и 400 °C су такође експериментално испитани. Укупно је испитано 12 тројних узорака по пресеку. Испитивање микроструктурног и фазног састава је вршено користећи EDS и XRD метод и није се дошло до откривања присуства нових једињења али је откривено и да нема велике растворљивости трећег елемента у бинарним једињењима. Добијени резултати путем EDS и XRD анализе такође потврђују исправност прорачунатих изотермалних пресека. Уочено је блиско слагање између експерименталних и теоријски добијене равнотежне фазе, што води ка закључку да није неопходно уводити тројне интеракционе параметре за термодинамички опис фазног дијаграма тројног Ag-Ge-Ga система.

Равнотежни дијаграми стања тројних Ag-Ge-X (X=Bi,In,Ga) система нису испитивани ни у каквом погледу, стога закључујемо да ће подаци који су представљени у дисертацији за ове тројне системе бити од великог значаја. Добијени резултати ће употпунити познавање и дефинисање ових система. Како је употреба легура ових тројних система значајна у индустрији полупроводника, оптичких каблова, оптичких дискова, флеш меморија, ауто-индустрији представљена истраживања су од значаја у смеру практичне примене неке од ових легура у наведеним областима.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. Jendrzeczyk-Handzlik, D. Zivkovic, W. Gierlotka, D. Manasijevic, K. Fitzner, D. Minic, J. Min. Metall. Sec. B, 43 B(2), (2007) 161-169.
- [2] C. Xu, D. Yi, C. Wu, H. Liu, W. Li, Mater. Sci. Eng. A, 538, (2012) 202-209.
- [3] H. Kazemi, L. Weber, Thermochim. Acta, 544, (2012) 57-62.
- [4] N. Agrawal, M. Sarkar, M. Chawda, V. Ganesan, Mater. Chem. Phys., 143, (2013) 330-335.
- [5] A. Kostov, D. Zivkovic, Z. Zivkovic, J. Therm. Anal. Calorim., 60, (2000) 473-487.
- [6] D. Ielmini, A.L. Lacaita, Mater. Today, 14(12), (2011) 600-607.
- [7] J. M. del Pozo, L. Díaz, J. Non-Cryst. Solids, 243, (1999) 45-51.
- [8] E.M. Vinod, R. Naik, R. Ganesan, K.S. Sangunni, J. Non-Cryst. Solids. 358 (2012) 2927-2930.
- [9] P. Nemes, V. Nazabal, A. Moreac, J. Gutwirth, L. Benes, M. Frumar, Mater. Chem. Phys. 136 (2012) 935-941.
- [10] S. Raoux, W. Welnic, D. Ielmini, Chem. Rev. 110 (2010) 240-267.
- [11] S. L. Ou, C.P. Cheng, C.Y. Yeh, C.J. Chung, K.S. Kao, R.C. Lin, Adv. Mater. Res. 189-193 (2011) 4430-4433.
- [12] A.M. Akhmetova, A.T. Dinsdale, A.V. Khvan, V.V. Cheverikin, A.V. Kondratyev, D.O. Ivanov
- [13] D. Ielmini, A. L. Lacaita, Materials Today, Experimental investigations of the Ag–Cu–Ge system. Original Research Article Journal of Alloys and Compounds, Volume 630, 5 May 2015, Pages 84-93 (2011), V 14, N12, 600-607.
- [14] A. Kostov, D. Živković and Ž. Živković, Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia, Vol. 20, No. 2, (2001), 137-141.
- [15] S.R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids 141 (1992) 200.
- [16] N. Ohshima, J. Appl. Phys. 79 (1996) 8357.
- [17] M. Premović, D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, J Alloys Compd. 610, (2014) 161-168.
- [18] J. Wang, Y. J. Liu, C. Y. Tang, L. B. Liu, H. Y. Zhou, Z. P. Jin, Thermodynamic description of the Au–Ag–Ge ternary system, Thermochim. Acta, 2011, 512, p 240-246

- [19] A. A. Bahgat, E. A. Mahmoud, A. S. Abd Rabo, I. A. Mahdy, *Physica B* 382 (2006) 271-278.
- [20] O.J. Kleppa, The thermodynamic properties of the moderately dilute liquid solutions of copper silver, and gold in thallium, lead, and bismuth, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 446–452.
- [21] M.W. Nathans, M. Leider, Bismuth alloys. I. Liquidus curves of the bismuth– copper bismuth–silver, and bismuth–gold systems, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 2012–2015.
- [22] F. Sommer, D. Eschenweck, and B. Predel, *Z. Metallkd.* 71, 249 (1980).
- [23] B. Predel, H. Bankstahl, Metastable phases in the silver–bismuth system, *Z. Metallkd.* 67 (1976) 793–799.
- [24] Zimmermann, B., Henig, E.T., Lukas, H.L.: *Z. Metallkde.* 67 (1976) 815.
- [25] Hansen, M., Anderko, K.: *Constitution of Binary Alloys.*, New York: McGraw-Hill 1958.
- [26] Elliott, R.P., Shunk, F.S.: *Bull. Alloy Phase Diagrams* 1 (1980) 62.
- [27] I. Karakaya, W.J. Thomson, *J. Phase Equilib.* 14 (1993) 525.
- [28] Raynor, J.B.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67 (1963) 629.
- [29] S. Hassam, M. Gambino, and J.P. Bros, *Z. Metallkd.* 85, 460 (1994).
- [30] B. Predel and A. Emam, *Z. Metallkd.* 64, 496 (1973).
- [31] W. Hume-Rothery, K.W. Andrews, *J. Inst. Met.* 68 (1942) 133.
- [32] W. Hume-Rothery, P.W. Reynolds, G.V. Raynor, *J. Inst. Met.* 66 (1940) 191.
- [33] B. Predel, D.W. Stein, *Metallurgica* 20 (1972) 681.
- [34] E. Weibke, L. Wiegles, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 226 (1936) 201.
- [35] E. Gunneas, O.B. Karlsen, A. Olsen, O.T. Zagierski, *J. Alloys Compd.* 297 (2000) 144.
- [36] Y. Zhang, Q.L. Liu, J.B. Li, J.K. Liang, J. Luo, F.S. Liu, Y.G. Xiao, G.R. Rao, *J. Alloys Compd.* 399 (2005) 155.
- [37] P. Feschotte, P. Bass, *J. Less-Comm. Met.* 171 (1991) 157.
- [38] K. Muller, W. Merl, *ETA-A* 80 (1959) 515.
- [39] W. Hume-Rothery, K.W. Andrews, *Z. Metallkd.* 50 (1959) 661.
- [40] Predel, B., Stein, D.W.: *Acta Metallurgica* 20 (1972) 68.
- [41] V.N. Danilin, S.P. Yatsenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally* (3) (1968) 224.
- [42] B. Predel, U. Schallner, *Z. Metallkd.* 63 (1972) 341.
- [43] D. Jendrzeczyk-Handzlik, K. Fitzner, in preparation for publication.
- [44] B. Predel, D.W. Stein, *Acta Metall.* 20 (1972) 515

- [45] R. Beja, PhD Thesis, Centre de Recherchers de Microcalorimetrie et de Thermochemie do C.N.R.S., Marsellie, France.
- [46] R. Beja, M. Laffite, C. R. Acad. Sci. Paris 267C (1968) 123.
- [47] Predel, U. Schallner, Inst. Metall. 27 (1972) 1098
- [48] R.W. Olesinki, G.J. Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagrams 9 (1988) 58–64.
- [49] T.R. Briggs, R.O. McDuffie, L.H. Willisford, J. Phys. Chem. 33 (1929) 1080– 1096.
- [50] H. Maucher, Forschungsarb. Metallkd. Röntgenmet. 20 (1936) 1–32.
- [51] W. Hume-Rothery, G.V. Raynor, P.W. Reynolds, H.K. Packer, J. Inst. Met. 66 (1940) 209–239.
- [52] B. Predel, H. Bamstahl, J. Less-Common Met. 43 (1975) 191–203.
- [53] E.A. Owen, V.W. Rowlands, J. Inst. Met. 66 (1940) 361–379.
- [54] D.D. Pollock, Trans. Metall. Soc. AIME 239 (1967) 1768–1770.
- [55] Predel, B., Stein, D.W.: Z. Naturforsch. 26a (1971) 722.
- [56] Ehrlich, K.: Dissertation Univ. München, FRG 1965.
- [57] Castanet, R., Laffitte, M.: C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C 267 (1968) 204.
- [58] Itagaki, K., Yazawa, A.: Nippon Kinzoku Gakkaishi (J. Jpn. Inst. Met.) 32 (1968) 1294.
- [59] Hultgren R, Desai PD, Hawkins DT, Gleiser M, Kelley KK (1973) Selected values of the thermodynamic properties binary alloys. American Society of Metals, Metals Park Ohio
- [60] Klemm, W., Klemm, L., Hohmann, E., Volk, H., Orlamünder, E., Klein, H.A.: Z. Anorg. Allg. Chem. 256 (1948) 239
- [61] Keck, P.H., Broder, J.: Phys. Rev. Lett. 90 (1953) 521
- [62] Thurmond, C.D., Kowalchik, M.: Bell Syst. Tech. J. 39 (1960) 169
- [63] Olesinski, R.W., Kanani, N., Abbaschian, G.J.: Bull. Alloy Phase Diagrams 6 (1985) 536
- [64] Mack, G.: Z. Phys. 152 (1958) 26
- [65] Khukhryanskii, Y.P.: Sov. Phys. Solid State 6 (1964) 1222
- [66] Alimov, O.M., Goncharov, L.A., Zeynalov, D.A., Kervalishvili, P.D.: Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 16 (1980) 751
- [67] K.P. Gupta, The Indian Institute of Metals, India, ASM International , JPEDAV (2009) 30, 398–401
- [68] Predel, B., Stein, D.W.: Z. Metallkd. 61 (1970) 909
- [69] Batalin, G.I., Beloborodova, E.A., Stukalo, V.A.: Zh. Fiz. Khim. 45 (1971) 2002; Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) 45 (1971) 1136

- [70] Batalin, G.I., Beloboradova, G.A., Minenko, N.N., Stukalo, V.A., Chernenko, V.Y.: Zh. Fiz. Khim. 50 (1976) 360; Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) 50 (1976) 211 [133] Ruttewit, K., Masing, G.: Z. Metallkd. 32 (1940) 52
- [71] Hansen, M., Anderko, K.: .Constitution of Binary Alloys., New York: McGraw-Hill 1958.
- [72] Elliott, R.P.: .Constitution of Binary Alloys., First Supplement, New York: McGraw-Hill 1965.
- [73] Shunk, F.A.: .Constitution of Binary Alloys., Second Supplement, New York: McGraw-Hill 1969.
- [74] Snyder, H.J.: Trans. AIME 239 (1967) 1385.
- [75] Campbell, A.N., Wagemann, R., Ferguson, R.B.: Can. J. Chem. 48 (1970) 1703.
- [76] Satow, T., Uemura, O., Yamakawa, S.: Trans. Jpn. Inst. Met. 15 (1974) 253.
- [77] Uemura, O., Satow, T.: Trans. Jpn. Inst. Met. 14 (1973) 199.
- [78] O.J. Kleppa, J. Phys. Chem. 56 (1956) 446.
- [79] R.L. Orr, R. Hultgren, J. Phys. Chem. 65 (1961) 378.
- [80] R. Beja, M. Laffitte, C.R. Acad. Sci., Paris C 267 (1968) 123; R. Be'ja', The'se d'Etat Sc. Physiques, Marseille, 1969.
- [81] R. Castanet, Y. Claire, M. Laffitte, J. Chim. Phys. Biol. 67 (4) (1970) 789.
- [82] Przewdziecka-Mycielska, E., Terpilowski, J., Strozecka, K.: Arch. Hutnictwa 8 (1963) 85.
- [83] Kameda, K., Yoshida, Y., Sakairi, S.: J. Jpn. Inst. Met. 45 (1981) 614.
- [84] Nozaki, T., Shimoji, M., Niwa, K.: Trans. Jpn. Inst. Met. 7 (1966) 52.
- [85] Alcock, C.B., Sridhar, R., Svedberg, R.C.: Acta Metallurgica 17 (1969) 839.
- [86] G.J. Qi, M. Hino, T. Azakami, Mater. Trans. JIM 30 (1989) 575.
- [87] Ruttewitt, K., Masing, G.: Z. Metallkde. 32 (1940) 52.
- [88] Stöhr, H., Klemm, W.: Z. Anorg. Chem. 244 (1940) 205.
- [89] Thurmond, C.D.: J. Phys. Chem. 57(1953) 827.
- [90] Schweitzer, D.G., Weeks, J.R.: ASM Trans. Q. 54 (1961) 185.
- [91] Olesinski, R.W. and Abbaschian, G.J., The Bi-Ge (Bismuth- Germanium) System, Bull Alloy Phase Diagrams, 1986, vol. 7, no. 6, pp. 535-540, 589-590.
- [92] Glazov, V.M. and Zemskov, V.S., Fiziko-khimicheskie osnovy legirovaniya poluprovodnikov (Physicochemical Principles of Semiconductor Doping), Moscow: Nauka, 1967.
- [93] Predel, B., Stein, D.W.: Z. Metallkde. 62 (1971) 381.

- [94] Mechkovskii, L.A., Zhuk, P.P., Vecher, A.A.: Zh. Fiz. Khim. 52 (1978) 2960; Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) 52 (1978) 1702.
- [95] Klemm, W., Klemm, L., Hohmann, E., Volk, H., Orlamünder, E., Klein, H.A.: Z. Anorg. Allg. Chem. 256 (1948) 239
- [96] Keck, P.H., Broder, J.: Phys. Rev. Lett. 90 (1953) 521
- [97] Greiner, E.S., Breidt jr., P.: Trans. AIME 203 (1955) 187
- [98] de Roche, N.: Z. Metallkd. 48 (1957) 58
- [99] Savitskii, Y.M., Baron, V.V., Tylkina, M.A.: Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) 3 (1958) 310
- [100] Trumbore, F.A., Porbanskiy, F.E., Tartaglia, A.A.: J. Phys. Chem. Solids 11 (1959) 239
- [101] Thurmond, C.D., Kowalchik, M.: Bell Syst. Tech. J. 39 (1960) 169
- [102] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, Binary Alloys Phase Diagrams 6(3) (1985) 258- 262.
- [103] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, Binary Alloys Phase Diagrams 7(3) (1986) 219- 222.
- [104] Thurmond, C.D., Trumbore, F.A., Kowalchik, M.: J. Chem. Phys. 25 (1956) 799
- [105] Greiner, E.S.: J. Met. 4 (1952) 1044
- [106] Greiner, E.S., Breidt jr., P.: Trans. AIME 203 (1955) 187
- [107] Predel, B., Stein, D.W.: Z. Metallkd. 62 (1971) 499
- [108] Bergman, C., Bros, J.P., Laffitte, M.: Thermochim. Acta 2 (1971) 259
- [109] Batalin, G.I., Beloborodova, E.A., Stukulo, V.A., Trofimora, S.S.: Ukr. Khim. Zh. 38 (1972) 2131
- [110] H. Eslami, Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, P. Leydet, J. Less-Common Metals 64 (1979) 31±44.
- [111] Dušan Milisavljević, Duško Minić, Milena Premović, Dragan Manasijević, Nebojša Košanin, Experimental examination and thermodynamic description of the ternary Ag-Ge-In system, Thermochimica Acta, 665 (2018) 1–10.
- [112] Dušan Milisavljević, Duško Minić, Milena Premović, Dragan Manasijević, Ljubiša Balanović, Experimental examination and thermodynamic description of ternary Ag-Ge-Ga system, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 126 (2019) 55–64
- [113] Dušan Milisavljević, Duško Minić, Milena Premović, Dragan Manasijević, Vladan Ćosović, Nebojša Košanin, Combined Thermodynamic Description And Experimental Investigation Of The Ternary Ag-Bi-Ge System, International Journal Of Thermophysics, (2019) 40: 29.
- [114] <http://www.calphad.org/>

- [115] N. Saunders, A.P. Miodownik, CALPHAD (A Comprehensive Guide), Elsevier, London, 1998.
- [116] H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, Computational Thermodynamics: The Calphad method, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.
- [117] E. Zoro, C. Servant, B. Legendre, Thermodynamic assessment of the Ag–Au–Bi system, Calphad, 2007, 31, p 89-94
- [118] P. Y. Chevalier, Thermodynamic evaluation of the Bi-Ge system, Thermochem. Acta, 1988, 132, p 111-116
- [119] A. Kroupa, A.T. Dinsdale, A. Watson, J. Vrestal, J. Vıřdal, A. Zemanova, JOM 59(7) (2007) 20-25.
- [120] P.Y. Chevalier, Thermochem. Acta 155 (1989) 227-240.
- [121] W. Gierlotka, D. Jendrzeczyk-Handzlik, Thermodynamic description of the binary Ag–Ga system, J. Alloys Compd., 509 (1) (2011), pp. 38–42.
- [122] I. Ansara, J.P. Bros, M. Gambino, Thermodynamic analysis of the germanium-based ternary systems Al-Ga-Ge, Al-Ge-Sn, Ga-Ge-Sn, Calphad, 3 (1979), pp. 225-233.
- [123] W. Cao, S. L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y. A. Chang, R. Schmid-Fetzer, W. A. Oates, PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multicomponent phase diagram calculation and materials property simulation, Calphad, 33 (2) (2009), pp. 328–342.
- [124] J. C. Zhao, Methods for Phase Diagram Determination, Elsevier, 2007.
- [125] P. Fima, A. Gazda, J. Therm. Anal. Calorim. 112 (2013) 731–737.

Биографија аутора

После завршене средње школе Гимназије у Косовској Митровици, 2002. године уписује факултет. Дипломирао је 2007. године на Факултету техничких наука у Косовској Митровици, са просечном оценом 8.45 у току студија и стекао звање дипломирани инжењер технологије.

Такође исте године завршава два семестра пост-дипломских студија на тему друштвено-политичких наука у Ослу (Норвешка). 2010. године, у RTI Institute (North Carolina, USA) завршава стручно усавршавање из области локалне и федералне самоуправе. 2012. године је одрадио шестомесечно стажирање и стручно усавршавање у Главном директорату локалне самоуправе (Лисабон, Португал). 2014. године је успешно комплетирао једномесечни курс за више службенике у развоју модерних европских социјалних предузећа у Прагу (Чешка). 2015. године је успешно комплетирао друго пост-дипломско двосеместрално усавршавање на најбољем америчком универзитету за јавну администрацију (School for Public & Environmental Affairs, Indiana University) и добио звање експерта у области јавне администрације.

Уписао је докторске академске студије 2014. године на Катерди за Технолошко инжењерство на Факултету Техничких наука у Косовској Митровици.

Још током студија је активно учествовао у научно-истраживачком раду. Данас има 3 публикована рада у међнародним часописима са импакт фактором, 1 рад у националном часопису међнародног значаја, 8 саопштења на међнародним скуповима штампана у целисти, 1 саопштење на међнародним скуповима штампана у изводу и 1 рад презентован на интернационалним студентским симпозијумима штампан у изводу.

Област интересовања су му двојни и вишекомпонентни метални системи, карактеризација материјала, CALPHAD метод, термодинамика материјала и кристалографија.

Тренутно живи и ради у Новом Саду.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани: Душан Милисављевић

Број индекса: 4/2014

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Експериментална испитивања и термодинамички прорачун тројних Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) система“

- 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 докторанта

У Косовској Митровици, _____

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора: Душан Милисављевић

Број индекса: 2/2014

Студијски програм: Технолошко инжењерство

Наслов рада: Експериментална испитивања и термодинамички прорачун тројних Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) система

Ментор: Проф. др Душко Минић

Потписани: Душан Милисављевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.**

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

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

Потпис докторанда

У Косовској Митровици, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Експериментална испитивања и термодинамички прорачун тројних Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) система“

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 Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици 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).

Пот пис докторанда

У Косовској Митровици, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.