

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ
СА ПРИВРЕМЕНИМ СЕДИШТЕМ У
КОСОВСКОЈ МИТРОВИЦИ

ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА

Александар Р. Марковић

УТИЦАЈ ХЕМИЈСКОГ САСТАВА НА
МИКРОСТРУКТУРУ, МЕХАНИЧКЕ И
ЕЛЕКТРИЧНЕ ОСОБИНЕ ЛЕГУРА
ТРОЈНИХ Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga)
СИСТЕМА

Докторска дисертација

Косовска Митровица, 2020

UNIVERSITY OF PRISTINA
TEMPORARY SETTLED IN
KOSOVSKA MITROVICA

FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES

Aleksandar R. Marković

EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION
ON THE MICROSTRUCTURE,
MECHANICAL AND ELECTRICAL
PROPERTIES OF THE TERNARY
Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) ALLOYS

Doctoral Dissertation

Kosovska Mitrovica, 2020

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

др Владан Ћосовић, научни саветник

Институт за хемију, технологију и металургију у Београду

Датум одбране: _____

УТИЦАЈ ХЕМИЈСКОГ САСТАВА НА МИКРОСТРУКТУРУ, МЕХАНИЧКЕ И ЕЛЕКТРИЧНЕ ОСОБИНЕ ЛЕГУРА ТРОЈНИХ Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) СИСТЕМА

Сажетак

У докторској дисертацији су изложени резултати испитивања утицаја хемијског састава на микроструктуру, механичке и електричне особине легура тројних Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) система.

Експериментални део дисертације обухвата припрему легура испитиваних тројних система. Микроструктуре легура испитиване су помоћу оптичке микроскопије и скенирајуће електронске микроскопије (SEM). Фазе представљене у микроструктури откривене су рендгено дифрактометријском анализом (XRD), а састави енергетски дисперзивном спектрометријом (EDS). Такође је мерена тврдоћа по Brinell методи и електрична проводљивост. Коришћењем добијених резултата и ANOVA анализом предложен је математички модел за израчунавање својстава за све саставе легура.

Прорачун равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система је извршен применом CALPHAD методе и софтверског пакета Pandat. Резултати обухватају испитивање микроструктуре, прорачунате изотермалне пресеке на одговарајућим температурама, вредности тврдоће и електричне проводљивости за испитиване тројне системе.

Кључне речи: *Ag-Bi-Ge систем, Ag-Ge-In систем, Ag-Ga-Ge систем, SEM-EDS анализа, XRD анализа, изотермални пресеци, тврдоћа и електрична проводљивост.*

Научна област: Техничко – технолошке науке

Ужа научна област: Материјали

УДК број: 669.225.017.13.018.2(043.3)

EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION ON THE MICROSTRUCTURE, MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE TERNARY Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) ALLOYS

Abstract

The doctoral dissertation presents the results of effect of chemical composition on the microstructure, mechanical and electrical properties of the ternary Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) alloys.

The experimental part of the dissertation covers the preparation of alloys of the tested ternary systems. The microstructures of the alloys were examined by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The phases presented in the microstructure were detected by X-ray diffractometer (XRD) and by energy dispersive spectrometry (EDS). Brinell hardness and electrical conductivity were also measured. Using the obtained results and ANOVA analysis, a mathematical model was proposed to calculate the properties for alloy along with different compositions.

Calculation of the equilibrium phase diagrams of the ternary systems were performed by using the CALPHAD method and Pandat software package. Calculated phase diagrams were isothermal sections at selected temperatures. Thesis results include microstructure testing, calculated and experimental tests of hardness and electrical conductivity and equilibrium phase diagrams.

Keywords: *Ag-Bi-Ge system, Ag-Ge-In system, Ag-Ga-Ge system, SEM-EDS analysis, XRD analysis, isothermal sections, hardness and electrical conductivity.*

Scientific field: Technical - technological sciences

Scientific subfield: Materials

UDC number: 669.225.017.13.018.2(043.3)

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	3
2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСПИТИВАЊА.....	6
2.1. Двојни системи	6
2.1.1. Двојни Ag-Ge систем.....	6
2.1.2. Двојни Ag-Bi систем.....	7
2.1.3. Двојни Ag-Ga систем	8
2.1.4. Двојни Ag-In систем.....	9
2.1.5. Двојни Bi-Ge систем.....	10
2.1.6. Двојни Ga-Ge систем	11
2.1.7. Двојни Ge-In систем.....	11
2.2. Тројни системи.....	12
3. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА	13
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	15
4.1. Припрема узорака	15
4.2. Рендгено дифрактометријска анализа (XRD).....	16
4.3. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) са енергетски дисперзивном спектрометријом (EDS).....	17
4.4. Мерење тврдоће	19
4.5. Мерење електричне проводљивости.....	22
5. ПРОРАЧУН РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА	25
5.1. CALPHAD метода.....	25
5.1.1. Модели.....	25
5.2. Прорачун равнотежних дијаграма стања тројних система	28
5.2.1. Тројни Ag-Ga-Ge систем.....	28
5.2.2. Тројни Ag-Bi-Ge систем	28
5.2.3. Тројни Ag-Ge-In систем.....	29
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	31
6.1. Тројни Ag-Ga-Ge систем	31
6.1.1. Изотермални пресек на 300 °C	31
6.1.2. Изотермални пресек на 100 °C.....	34
6.1.3. Микроструктурна анализа	38
6.1.4. Мерење тврдоће по Brinell методи	41

6.1.5. Електрична проводљивост	43
6.2. Тројни Ag-Bi-Ge систем	44
6.2.1. Изотермални пресек на 500 °C	44
6.2.2. Изотермални пресек на 100 °C	49
6.2.3. Микроструктурна анализа	52
6.2.4. Мерење тврдоће по Brinell методи	56
6.2.5. Електрична проводљивост	61
6.3. Тројни Ag-Ge-In систем.....	64
6.3.1. Изотермални пресек на 25 °C.....	64
6.3.2. Мерење тврдоће по Brinell методи.....	68
6.3.3. Електрична проводљивост	72
7. ЗАКЉУЧАК	75
ЛИТЕРАТУРА	77

1. УВОД

Због високих потреба тржишта за рачунарима, побољшања рачунарских перформанси су веома захтевна. Неки од захтева су брзо покретање рачунара или преносних рачунара и спремност за рад за мање од секунде, као и чување велике количине података у веома малом простору. Због ових захтева потребно је развити универзалну меморију која може да чита, пише и брише податке великом брзином, као и да користи мало енергије уз разумне трошкове развоја и производње. Легуре на бази германијума неопходне су у савременој технологији израде меморијских материјала и за производњу DVD-а, оптичких дискова, флеш меморија, Blue-ray дискова итд. Прва легура $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ [1] израђена је као користан меморијски материјал, али побољшавања високе температурне стабилности ових легура је и даље била неопходна. Дакле, легуре Ge-Sb су побољшаване са Те [2-6], а тројне легуре попут $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ су изабране као потенцијални материјали за промену фаза. Показало се да је тројна легура $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ најповољнија за употребу у меморијским уређајима. Ова тројна легура је погодна јер је време прекида много брже, али недостатак је ниска температура кристализације, па су потребна додатна истраживања у овој области. Са друге стране, сребро, германијум, бизмут, индијум, галијум [7-13] и њихове легуре добијају све већи значај у индустрији електронике због својих повољних топлотних и електричних својстава. Због широке могуће примене легура на бази сребра и германијума, важно је истражити вишекомпонентне легуре на бази Ag-Ge.

Пошто се својства материјала могу променити додавањем других елемената охрабрујуће је проучавање различитих легура на начин да би се добиле легуре са добрим својствима. У овом раду смо се фокусирали на Ge легуре и њихова својства [14-18], због техничког значаја система заснованих на Ge и њихова посебна примена као меморијских материјала (PCM материјали) [19-22]. Због свега тога, у овој дисертацији су испитивана три тројна система на бази Ag и Ge: Ag-Ga-Ge, Ag-Bi-Ge и Ag-Ge-In.

Тројни Ag-Ga-Ge систем претходно је истраживан од стране Milisavljević и сарадника [23]. У том раду предложен је поуздан сет термодинамичких података [24-26] и експериментално потврђен експерименталним истраживањем 36 легура из три вертикална пресека (Ag-GeGa, Ge-AgGa и Ga-AgGe) и два изотермална пресека на 200 и 400 °C. Пошто је поуздан скуп термодинамичких података добијен предходним истраживањем [23], у овом раду су коришћени исти термодинамички параметри за прорачун три изотермална пресека на: 25, 100 и 300 °C. Поред провере фазне равнотеже, испитивана су и нека од важних својстава као што су тврдоћа и електрична проводљивост. Разлог испитивања ових својстава је због доприноса даљем развоју подручија примене.

Тројни Ag-Ge-Bi систем такође је претходно експериментално и аналитички истражен од стране Milisavljevića и сарадника [27]. Испитивани узорци су из три вертикална пресека и два изотермална пресека на 200 и 400 °C. Као резултат тога предложен је поуздан сет термодинамичких података. На основу резултата из предходног рада [27], термодинамички скуп података коришћен је у овом раду за прорачун изотермалних пресека на 25, 100 и 500 °C. За бољи увид у својства Ag-Ge-Bi легура, истражене су тврдоћа и електрична проводљивост. На основу експерименталних резултата и коришћењем одговарајућег математичког модела, ова својства су предвиђена дуж читавог опсега састава.

Електрична и механичка својства тројног Ag-Ge-In система нису раније испитивана. Разлог овог истраживања је експериментално испитивање електричних и механичких својстава тројнох Ag-Ge-In легура на собној температури (≈ 25 °C). Фазна равнотежа у тројном Ag-Ge-In систему експериментално је раније испитана од стране Milisavljević и сарадника [28]. Они су експериментално истраживали тројне легуре из три вертикална пресека Ag-GeIn, Ge-AgIn и In-AgGe и два изотермална пресека на 200 и 400 °C. Комбиновањем експерименталних резултата и термодинамичких параметара за конститутивне двојне системе предложене у литератури [29-31], Milisavljević и сарадници су предложили поуздан низ термодинамичких података. Термодинамички скуп података који су предложили Milisavljević и сарадници користили смо у нашем раду за прорачун изотермалног пресека на 25 °C. Тројне

легура Ag-Ge-In система испитиване су Brinell-овим тестом тврдоће и тестом електричне проводљивости. Експериментални резултати Brinell-ове тврдоће и електричне проводљивости коришћени су за добијање математичког модела за процену тих својстава за сваки састав легура на собној температури (≈ 25 °C). Добијени резултати пружили су бољи увид у својства легура што би требало допринети даљњем проширивању њихових могућности примене.

Основни циљ ове докторске дисертације је утицај хемијског састава на микроструктуру, механичке и електричне особине легура тројних Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) система.

Коришћени експерименти за испитивања ових тројних система су: оптичка микроскопија, скенирајућа електронска микроскопија (SEM) са енергетски дисперзивном спектрометријом (EDS), рендгено дифрактометријска анализа (XRD), мерења тврдоће по Brinell методи и мерења електричне проводљивости.

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. На овај начин је дефинисана зависност Gibbsove енергије појединачних фаза у зависности од температуре и састава система.

Термодинамички прорачуни изотермалних пресека изведени су коришћењем софтвера Pandat вер. 8.1 [32]. Минимизацијом укупне Gibbsove енергије система изведен је прорачун равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система а добијени резултати су упоређени са експерименталним подацима.

Због значајне примене ових легура, разумевање њихових својстава је питање од великог значаја. Добијени резултати представљени у овом раду требали би имати користи за индустрију, јер се могу користити као основа за пројектовање и развој нових легура.

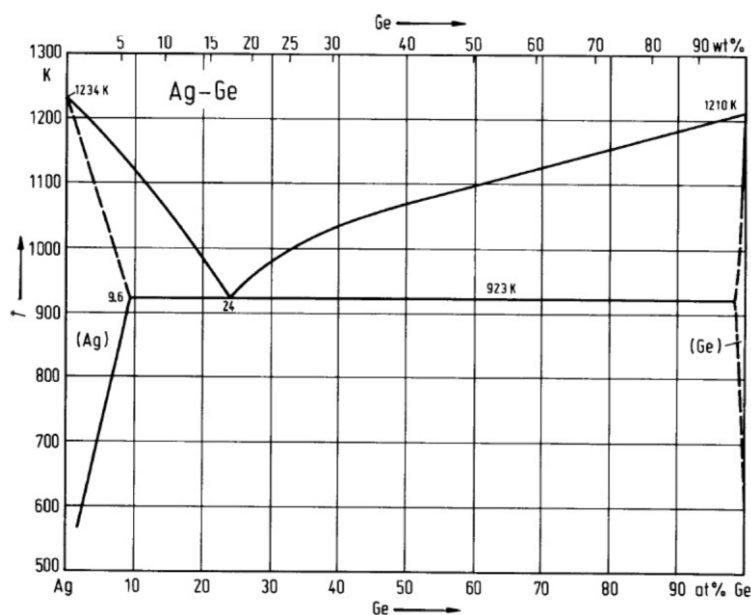
2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСПИТИВАЊА

2.1. Двојни системи

Испитивани тројни системи: Ag-Ge-Bi, Ag-Ge-In и Ag-Ge-Ga се састоје од седам двојних система: Ag-Ge, Ag-Bi, Ag-Ga, Ag-In, Bi-Ge, Ga-Ge и Ge-In, који су описани у овом поглављу на основу досадашњих доступних испитивања.

2.1.1. Двојни Ag-Ge систем

Двојни Ag-Ge систем је до сада много пута био истраживан [33-43]. То је прост еутектички систем, који се састоји од три фазе и то: течна фаза, (Ag) чврст растоп и (Ge) чврст растоп. Maucher [33], Briggs [34], Hume-Rothery [35] и Predel и Vamlstahl [36] су одредили температуру и састав на којој се одвија еутектичка реакција. Растворљивост Ge у (Ag) чврстом растопу су одређивали Owen и Rowlands [37]. Pollock [38] је одредио састав (Ag) чврсте фазе на собној температури. Равнотежни дијаграм стања Ag-Ge система према Predelu [36] је приказан на слици 1.

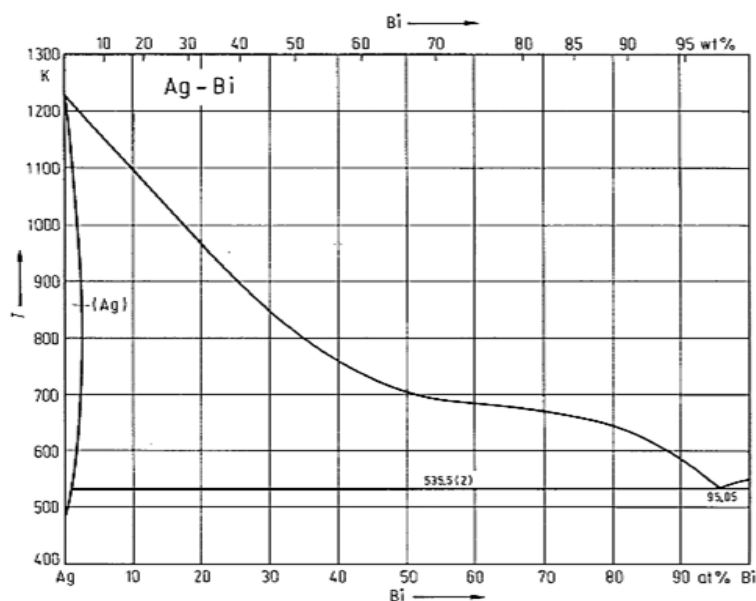


Слика 1. Фазни дијаграм двојног Ag-Ge система [36].

Predel и сарадници [39] су, применом калориметрије, одредили енталпије формирања у чврстом раствору на бази Ag на 676 K. Itagaki [40], Ehrlich [41], Castanet и сарадници [42] су калориметријски одредили интегралне енталпије мешања течних Ag-Ge легура.

2.1.2. Двојни Ag-Bi систем

Двојни Ag-Bi систем гради еутектички фазни дијаграм са ограниченом растворљивошћу Bi у (Ag) чврстом растопу. Растворљивост Ag у (Bi) чврстом растопу је занемарљиво мала. На слици 2 је приказан фазни дијаграм двојног Ag-Bi система на основу података из литературе [43-50].



Слика 2. Фазни дијаграм двојног Ag-Bi система [43-50].

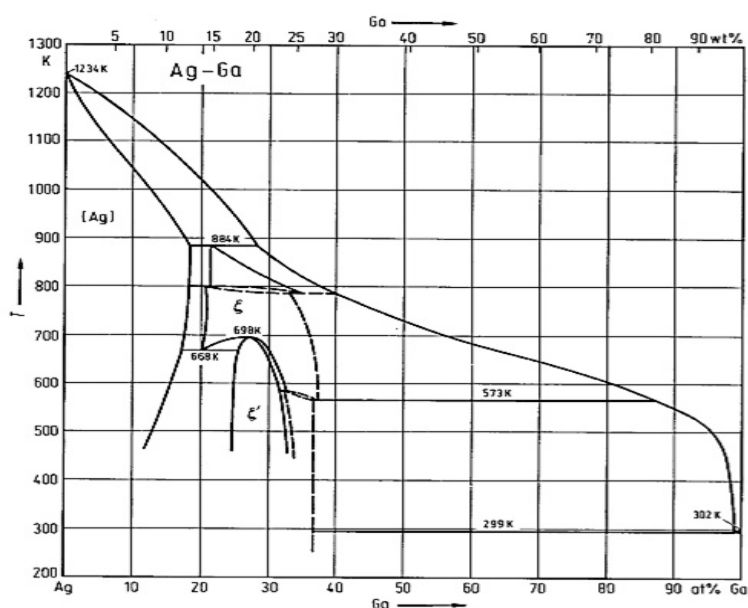
У радовима Клеппа [43], Nathans [44], Predel [45] и Karakaya и Thomsona [46] су доступни експериментални подаци који се односе за овај систем.

Енталпије формирања чврстих раствора на бази сребра је експериментално одредио Predel [45]. Sommer и сарадници [47] су мерили енталпије мешања у целом концентрацијском опсегу. Раупог [48] је методом мерења електромоторних сила одредио термодинамичку активност компоненти у течним легурама. Термодинамичке активности компоненти [43,45,49] су одређене и методом

мерења притиска паре [50].

2.1.3. Двојни Ag-Ga систем

Фазни дијаграм двојног Ag-Ga система према Predelu [51] је приказан на слици 3.



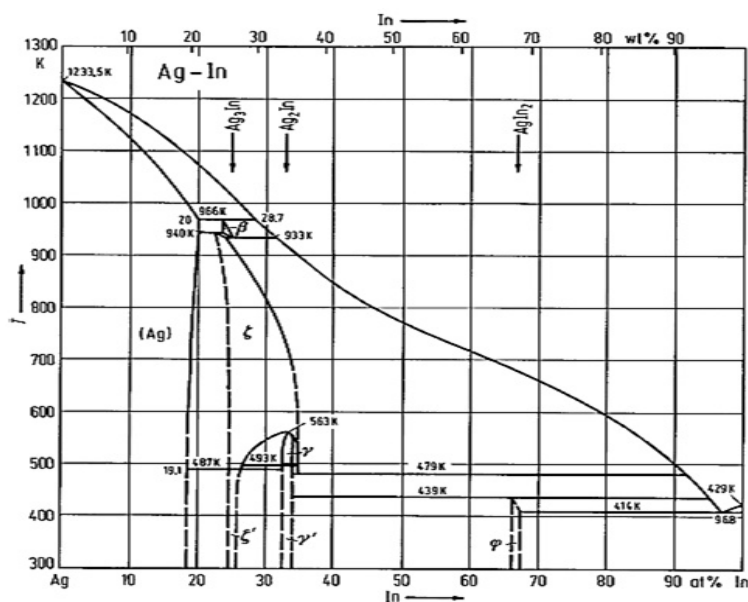
Слика 3. Фазни дијаграм двојног Ag-Ga система [51].

Температуре инваријантних реакција су мерили Predel и Stein [52], Weibke и Wiegles [53], Feschotte и Bass [54] и Hume-Rothery и Andrews [55]. Hume-Rothery и Andrews [56], Hume-Rothery са сарадницима [57], Predel и Stein [52], Weibke и Wiegles [53], Gunneas са сарадницима [58], Zhang са сарадницима [59], Feschotte и Bass [54] и Muller и Merl [60] су мерили границе ликвидус и солидус линија. Користећи методу мерења електромоторне силе термодинамичке особине течне фазе одређивали су Danilin и Yatsenko [61] на 980 K, Predel и Schallner [62] на 1000 K и Jendrzeczyk-Handzlik и Fitzner [63] на 973 K. Predel и Stein [52] су одредили енталпије формирања HCP_A3 и HCP_ORD фазе. Хемијски потенцијал Ga у Fcc_A1 фази су одредили Predel и Schallner [64] на 1000 K и Danilin и Yatsenko [61] на 980 K. Енталпије мешања течних легура су мерили Predel и Stein [65] на

1323 K, Jendzejczyk-Handzlik и Fitzner [63] на 1128 и 925 K, Веја [66] на 980 K и Веја и Laffite [67] на 773 K. Енталпије мешање течне фазе су зависне од температуре.

2.1.4. Двојни Ag-In систем

За двојни Ag-In систем, фазне равнотеже су одређивали: Snyder, Elliott, Shunk, Campbell и сарадници и Hansen и сарадници [68-72]. На слици 4 је приказан фазни дијаграм двојног Ag-In система [72]. Фазну равнотежу је одређивао Satow са сарадницима [73] и Uemura са сарадницима [74].

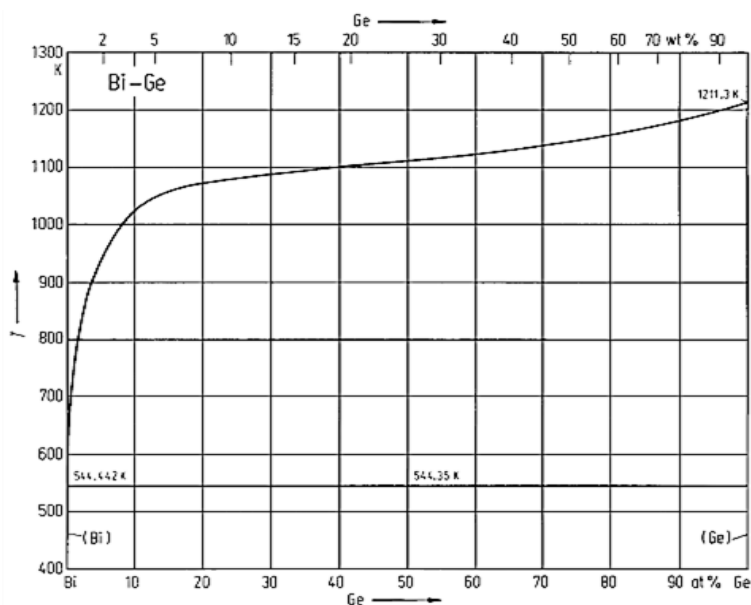


Слика 4. Фазни дијаграм двојног Ag-In система [72].

Orr и Hultgren [75], Kleppa [76], Веја и Laffite [77] и Castanet са сарадницима [78] су одређивали енталпије формирања. Енталпије мешања течних легура су одређивали Kleppa, Веја и сарадници и Castanet и сарадници [75,77,78]. Термодинамичке вредности за овај систем су одређивали Kamada и сарадници [79], Przedziecka-Mycielska и сарадници [80] и Nozaki и сарадници [81] употребом методе мерења електромоторне силе, а применом масене спектрометрије, Alcock и сарадници [82] и Qi и сарадници [83].

2.1.5. Двојни Bi-Ge систем

Olesinski са сарадницима [84] је конструисао фазни дијаграм двојног Bi-Ge система приказан на слици 5.

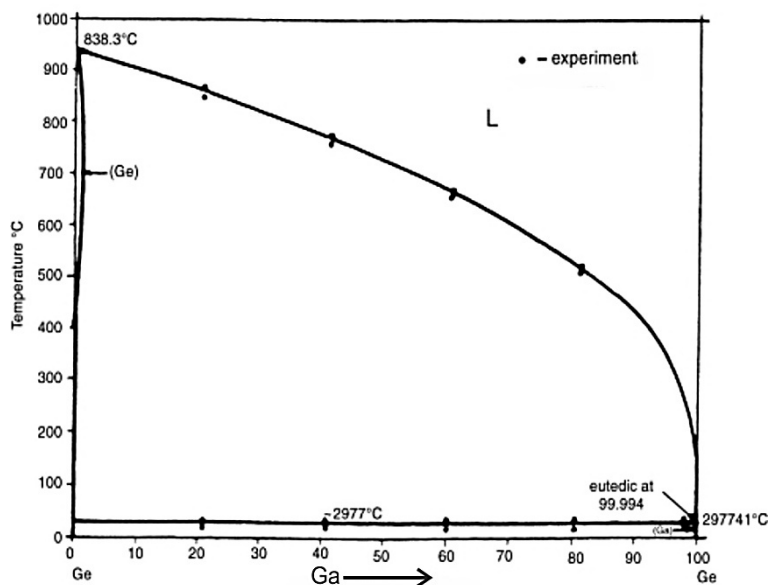


Слика 5. Фазни дијаграм двојног Bi-Ge система [84].

Mechkovski и сарадници [85] су применом диференцијалне термијске анализе одредили енталпије мешања. Predel и сарадници [86] су одредили енталпије мешања у течним легурама на 1273 K. Двојни Bi-Ge систем је прост еутектички систем [84,87], који се састоји од три фазе: течне фазе, (Ge) чврстог растопа и (Bi) чврстог растопа. Фазне равнотеже за овај систем су испитивали Ruttewitt са сарадницима и Stöhr са сарадницима [88,89] применом DTA и XRD методе. После њих, овај систем су испитивали Thurmond и Schweitzer са сарадницима [90,91].

2.1.6. Двојни Ga-Ge систем

Двојни Ga-Ge систем је еутектички систем, који се састоји из три фазе и то: течна фаза, (Ge) чврст растоп и (Ga) чврст растоп. Olesinski и сарадници [92,93] су прорачунали фазни дијаграм који је приказан на слици 6.

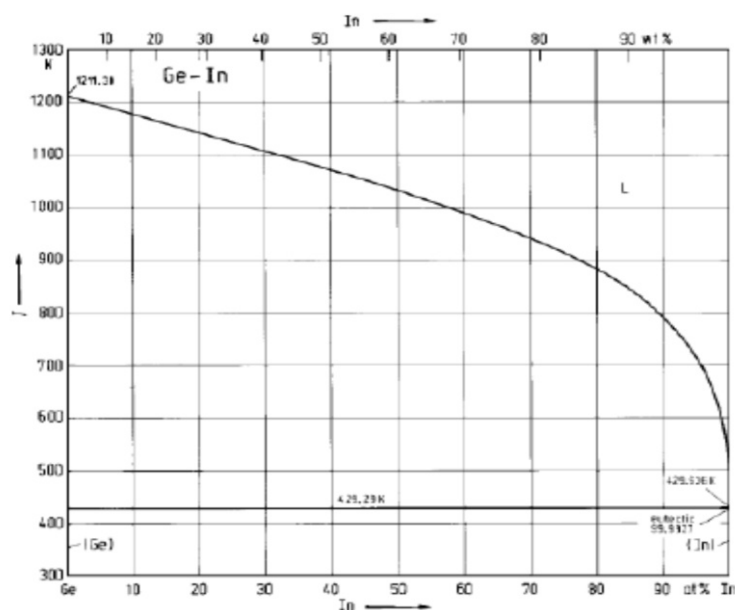


Слика 6. Фазни дијаграм двојног Ga-Ge система [92,93].

Фазне равнотеже у овом систему су испитивали Greiner и сарадници [94], de Roche [95], Savitski и сарадници [96] и Klemm и сарадници [97]. Растворљивост Ga у Ge су одредили Greiner и сарадници [98], Thurmond и сарадници [99] и Greiner [100]. Енталпије мешања течних легура калориметријском методом одређивали су Predel и сарадници [101], Bergman и сарадници [102], и Batalin и сарадници [103].

2.1.7. Двојни Ge-In систем

Двојни Ge-In систем је прост еутектички систем. Код овог система нема растворљивости In у Ge, као ни растворљивости Ge у In [104]. Keck и сарадници [105] и Thurmond и сарадници [106] су мерили вредности ликвидуса. Olesinski и сарадници [107] су конструисали фазни дијаграм, који је приказан на слици 7.



Слика 7. Фазни дијаграм двојног Ge-In система [107].

Klemm и сарадници [108] су испитивали ликвидус линију. Khukhryanskii [109], Alimov и сарадници [110], Thurmond [111] и Mack [112] су одређивали растворљивост In у Ga. Batalin са сарадницима [113,114] је применом калориметријске методе одређивао енталпије мешања течних Ge-In легура.

2.2. Тројни системи

На основу прегледа литературе и релевантних библиографских извора утврђено је да за ова три испитивана тројна система (Ag-Ge-In, Ag-Ge-Bi и Ag-Ge-Ga), поред радова од Milisavljevic и сарадника [23,27,28], који су вршили експериментална испитивања и термодинамички прорачун на 200 и 400 °C, нема података везаних за испитивања утицаја хемијског састава на микроструктуру, механичке и електричне особине, изузев података представљених у оквиру ове докторске дисертације [115-117].

3. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА

Познавање микроструктуре, механичких, електричних и термичких карактеристика испитиваних система као и одређивање њихове међузависности ће пружити могућност јаснијег сагледавања потенцијалне примене испитиваних легура у пракси.

Главни и основни циљеви докторске дисертације су испитивање фазних равнотежа, утицај хемијског састава на микроструктуру и особине испитиваних тројних система.

Веза између структуре материјала, његових особина и примене је добро позната и представља основ савремене науке.

Утицај хемијског састава на микроструктуру, механичке и електричне особине легура тројних Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) система, који су тема ове докторске дисертације још увек су, највећим делом, непознати, тако да је основно истраживачко питање докторске дисертације везано за дефинисање равнотежних дијаграма стања, као и механичких и електричних особина ових испитиваних тројних система.

У ту сврху сва три тројна система су експериментално и аналитички испитивана. Експериментални рад је обухватао 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,
- рендгено – дифрактометријска анализа (XRD), у циљу идентификације присутних фаза у узорцима легура и одређивања кристалографских параметара присутних кристалних решетки,
- оптичка микроскопија (LOM), у циљу анализе микроструктуре испитиваних легура,

- Одређивање електропроводљивости и тврдоће у циљу карактеризације испитиваних легура.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

У овом делу рада су приказани коришћени уређаји и описане експерименталне технике које су примењиване за испитивање особина легура испитиваних тројних система

4.1. Припрема узорка

За припрему испитиваних узорка легура коришћени су Ag, Ge, Bi, In и Ga, метали високе чистоће (99,999 mas.%), произведени од Alfa Aesar (Немачка). Укупна маса сваког узорка износила је 3 g. Измерене масе узорка су више пута топљене у заштитној атмосфери аргона високе чистоће. Просечан губитак тежине узорка током топљења био је око 1 mas.%.

За тројни Ag-Ga-Ge систем, након топљења узорци су подељени у три групе (прва група је жарена на 300 °C, друга група на 100 °C и трећа група на 25 °C за мерење електричне проводљивости и тврдоће). Узорци за испитивање изотермалних пресека на 300 °C и 100 °C затворени су у вакумске кварцне цеви и затим жарени до температуре која је 50 °C већа од температуре топљења Ag. Узорци легуре су затим охлађени до 300 °C (прва група) и 100 °C (друга група), при брзини хлађења од 5 °Cmin⁻¹. Узорци су држани на 300 °C током четири недеље и шест недеља на 100 °C, а затим су угашени у мешавини воде и леда да би се сачувала жељена равнотежа на 300 и 100 °C. Ти узорци су припремљени и коришћени за SEM-EDS и XRD анализу.

Као и за предходни систем и за тројни Ag-Bi-Ge систем, узорци легуре су припремани на исти начин, осим што су узорци за SEM-EDS и XRD анализу жарени на 500 °C и 100 °C.

За тројни Ag-Ge-In систем узорци су прво истопљени, затим лагано хлађени до собне температуре и на крају подвргнути свим експерименталним тестовима.

4.2. Рендгено дифрактометријска анализа (XRD)

Подаци добијени рендгено дифрактометријском анализом (XRD) узорка легура забиљежени су на уређају D2 PHASER, фирме: Bruker, Karlsruhe, Немачка. То је прашкасти дифрактометар опремљен динамичким сцинтилационим детектором и керамичком рендгенском бакарном колоном (KFL-Cu-2K) у распону 2θ , од 10° до 75° са степеном корака од $0,02^\circ$. Ова анализа се ради у циљу детектовања присутних фаза у узорцима.

Пре XRD анализе, одабрани узорци су прво преведени у фини прах помоћу кугличног млина (YKT-04 machine), а тако добијени узорци су затим смештени у посебне држаче и пресовани да би се добили компактни узорци. Снимљени XRD подаци су потом анализирани помоћу софтвера TOPAS 4.2, међународног центра за дифракционе податке (ICDD) и базе података (PDF2 2013). Параметри решетке одређивани су помоћу софтверског пакета TOPAS. Коришћени уређај је приказан на слици 8.



Слика 8. Уређај за XRD анализу, модел D2 PHASER.

4.3. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) са енергетски дисперзивном спектрометријом (EDS)

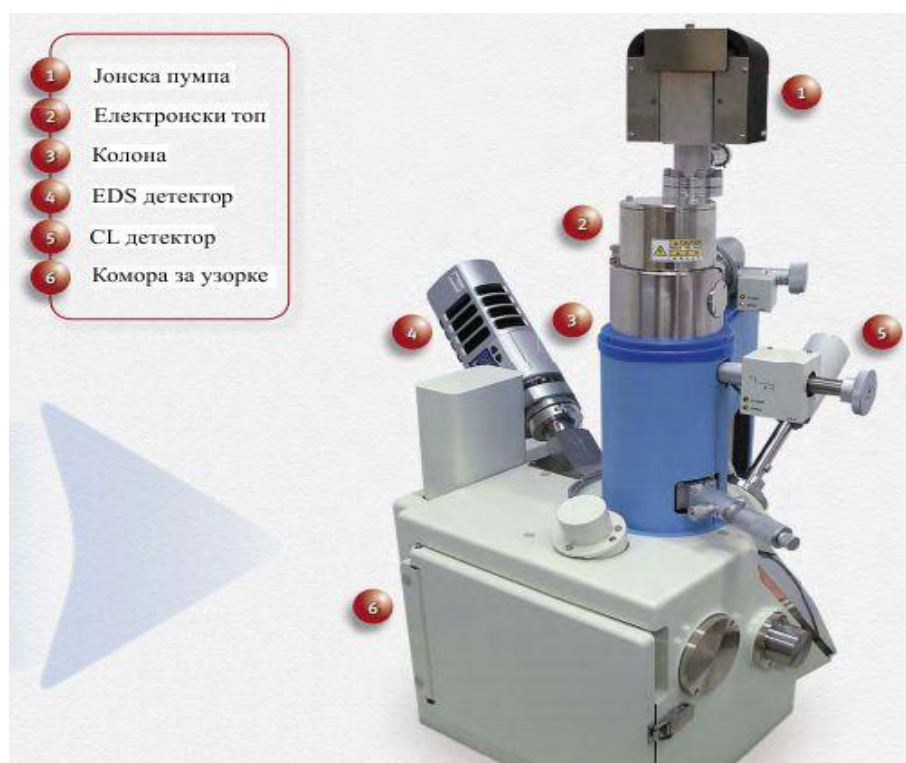
Састави узорака легура одређени су коришћењем скенирајућег електронског микроскопа (SEM), модел: JEOL JSM-6460 који је опремљен енергетски дисперзивним спектрометром (EDS детектор) (Oxford Instruments X-act). Узорци за SEM-EDS анализу прво су самлевени помоћу папирног песка, полирани дијамантском пастом, а потом очишћени у ултразвучној кади. Укупни састави распаљених узорака одређени су мапирањем целих полираних површина узорака. Супротно томе, састави посматраних фаза одређени су испитивањем површине исте фазе у различитим деловима узорка (најмање пет различитих положаја исте фазе је испитивано по фази). Хемијске саставе фаза утврђених у овом истраживању представљале су средње вредности засноване на најмање пет појединачних анализа.

Могућности примене овог уређаја су широке, због увећања до милион пута. Поред тога велика примена SEM уређаја је и због додатка спектрометра x-зрачења. Уз помоћ ових детектора могуће је вршити и квалитативну и квантитативну хемијску анализу површине узорка као и линијско и површинско мапирање присутних хемијских елемената. Карактеризација присутних фаза је вршена помоћу ове технике. На слици 9 је приказан коришћени уређај.



Слика 9. Скенирајући електронски микроскоп, модел JEOL JSM-6460.

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 служе да утичу на путању електрона. 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. На слици 10 су приказани основни делови SEM-а.



Слика 10. Основни делови SEM-а.

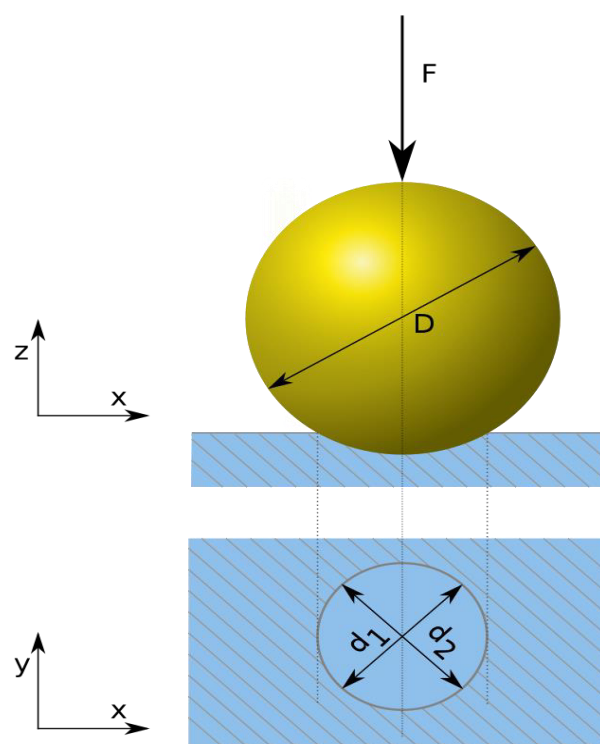
4.4. Мерење тврдоће

Најчешћи показатељ за одређену врсту материјала јесу механичка својства тог материјала. Од механичких особина ми смо испитивали само тврдоћу. Најчешће коришћене статичке методе су методе по: Brinell, Vickers и Rockwell. У нашем раду тврдоћа је испитивана методом по Brinell.

Тврдоћа по Brinell представља отпор који материјал пружа продирању утискивача. На тај начин у испитиваном материјалу настаје отисак у облику круга, одговарајуће ширине и дубине. Испитивање тврдоће по Brinell спада у групу испитивања материјала где долази до оштећења узорака услед пенетрације. Овај поступак испитивања материјала први је предложио шведски инжењер Johan August Brinell 1900. године. И то је био први, широко прихваћени и стандардизовани поступак испитивања тврдоће материјала.

Код испитивања тврдоће по Brinell утискивач је челична куглица, различитих величина: 10, 5, 2,5, 2 и 1 mm, а сила се бира према предвиђеној

тврдоћи материјала. Трајање мерења може бити различито, што је материјал мекши то је трајање дуже. Пречник утискивача зависи од дебљине узорака који се испитује, па тако за дебљину узорака већу од 6 mm, користи се куглица пречника 10 mm, за дебљину узорака 3 до 6 mm, користи се куглица пречника 5 mm, за дебљину узорака мању од 3 mm, користи се куглица пречника 2,5 mm. Осим тога, мора се водити рачуна да дебљина узорака треба бити барем осам пута већа од дебљине утиснуте куглице.



Слика 11. Приказ испитивања тврдоће по Brinellu.

У овом раду мерење тврдоће испитивних узорака вршено је на уређају INNOVATEST, модел Nexus 3000. Узорци који су испитивани методом по Brinellu оптерећивани су истом силом од 294,2 N, а време утискивања је било у трајању 15 s.

На слици 12 је приказан коришћени уређај.



Слика 12. Уређај за мерење тврдоће по Brinellu, модел Nexus 3000.

Предности испитивања тврдоће по Brinellu су:

- лако мерење величине отиска, довољно је помоћно мерило,
- једноставна припрема површине, довољно је и грубо брушење,
- метода је селективна.

Недостаци испитивања тврдоће по Brinellu су:

- не могу се мерити материјали високе тврдоће,
- тврдоћа је зависна од оптерећења, па према висини оптерећења треба изабрати одговарајућу силу,
- отисак је релативно велик, па функционално оштећује површину узорака.

4.5. Мерење електричне проводљивости

Електрична проводљивост представља физичку величину која описује својство материјала да проводи електричну енергију. Електрична проводљивост представља реципрочну вредност електричне отпорности. Може се одредити мерењем електричне проводљивости дужине електричног проводника у смеру електричне енергије и површине његовог попречног пресека. Јединица за електричну проводљивост у SI систему је сименс по метру (S/m).

Коришћени уређај за нашу анализу је приказан на слици 13.

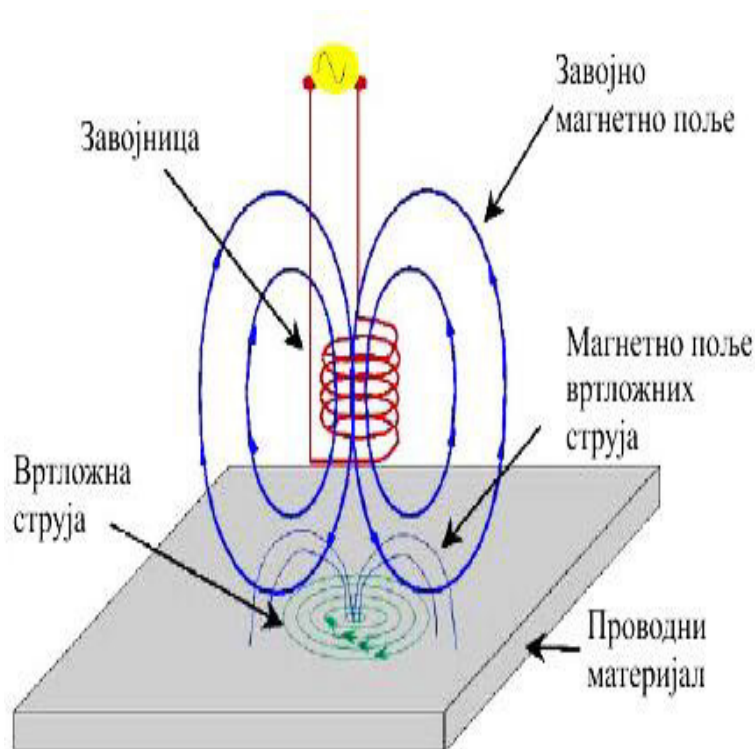


Слика 13. Уређај за мерење електричне проводљивости, модел SIGMATEST 2,069.

Мерење електричне проводљивости легура одабраних тројних система вршена је на уређају SIGMATEST 2,069 са вртложном струјом.

Узрок вртлижних струја у материјалу је електромагнетна индукција. Када наизменична струја протиче кроз завојницу, око завојнице се ствара променљиво магнетно поље. Под утицајем променљивог магнетног поља у електричном

проводљивом материјалу индукују се вртложне струје (слика 14).



Слика 14. Индуковање вртложних струја у материјалу

Вртложне струје које су индуковане унутар проводљивог материјала стварају своје властито магнетно поље, које је супротног смера у односу на магнетно поље завојнице. Интеракција између два супротно усмерена магнетна тока узрокује слабљење укупног магнетног тока. На крају то резултира смањењем импеданце завојнице.

Постоји неколико фактора који утичу на рад сонде за тестирање вртложним струјама. Главни фактори су:

- проводљивост материјала има директан утицај на ток вртложних струја, и то тако што је већа проводљивост материјала већа је и јачина вртложних струја на површини, а тиме је и бољи рад сонде за мерење. Дубина продирања опада повећањем електричне проводљивости испитног материјала,

- фреквенција струје је врло важан фактор који утиче углавном на дубину продирања и један је од фактора којим се лако управља при тестирању. При нижим фреквенцијама продирање је дубље у материјал,
- Lift-off фактор представља утицај ваздуха између сонде и испитиваног материјала. Наиме удаљеност сонде од материјала је битна, јер што је удаљеност већа, магнетни ток је мањи, а тиме и индукована вртложна струја у материјалу, што увелико утиче на сонду,
- ивични ефекат се јавља када се сонда приближи ивици објекта који се испитује, јер долази до изобличења тока магнетног поља.

5. ПРОРАЧУН РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА

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 Gibbsove енергије система G , на основу познатих Gibbsovih енергија индивидуалних фаза присутних у систему:

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

где су:

n_i - број молова

G_i - моларна Gibbsova енергија фазе.

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

5.1.1. Модели

Gibbsova енергија фазе ϕ може се представити сумом више чланова:

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

где су:

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

G^{ideal} - Gibbsova енергија мешања чистих раствора и

G^{xx} - Екссесна Gibbsова енергија.

Gibbsова енергија двокомпонентне стехиометријске фазе је дата као:

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

где су:

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

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

G^f - Gibbsова енергија формирања једињења.

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

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

где су:

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

G_A^0, G_B^0 - Gibbsове 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 (2). 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 (A,B)_p(A,B)_q поједини чланови из једначине могу се изразити као:

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

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

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

где су:

y^I, y^II - молски удели компонената А и В на првој и другој подрешетки,

$G_{A:A}^0, G_{A:B}^0, G_{B:A}^0, G_{B:B}^0$ - Gibbsove 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-Ga-Ge систем

На основу предходних истраживања [23] и информацијама о двојним системима [118-122] у тројном Ag-Ga-Ge систему требало би да се појави седам фаза. Једна је течна фаза (L) и шест чврстих фаза ((Ag), (Ge) и (Ga) чврсти растопи и ζ -Ag₂Ga, ζ' -Ag₂Ga и Ag₃Ga₂ интерметална једињења). Листа чврстих фаза са њиховим кристалографским подацима дата је у табели 1.

Табела 1. Кристалографски подаци о чврстим фазама тројног Ag-Ga-Ge система.

Термодинамичко име фаза	Фаза	Пирсонов симбол	Просторна група	Реф.
FCC_A1	(Ag)	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	[118]
DIAMOND_A4	(Ge)	<i>cF8</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	[119]
ORTHORHOMBIC_GA	(Ga)	<i>oS8</i>	<i>Cmca</i>	[120]
HCP_A3	ζ -Ag ₂ Ga	<i>hP2</i>	<i>P6$\bar{3}/mmc$</i>	[121]
HCP_ORD	ζ' -Ag ₂ Ga	<i>hP9</i>	<i>P$\bar{6}2m$</i>	[121]
AG3GA2	Ag ₃ Ga ₂	...	<i>Pmmm</i>	[122]

5.2.2. Тројни Ag-Bi-Ge систем

За прорачун фазне равнотеже у тројном Ag-Bi-Ge систему коришћени су термодинамички подаци за двојне подсистеме [123-125]. Термодинамички параметри за двојни Ag-Ge систем су од Wang и сарадника [123], за двојни Ag-Bi систем од Zoro и сарадника [124] и за двојни Bi-Ge систем од Chevalier [125]. На основу података из литературе, у тројном Ag-Bi-Ge систему требало би да се појаве четири различите фазе. Једна фаза је течна фаза која је означена као L фаза, а у овој фази се појављују сва три елемента Ag, Bi и Ge. Чврсте фазе су (Ag), (Bi) и (Ge) чврсти растопи. У раду Milisavljevića и сарадника [27] утврђено је да чврсти растопи (Bi) и (Ge) могу растворити занемарљиву количину друга два елемента, док (Ag) чврст растоп може да раствара германијум (максимално ≈ 9

at.% на еутектичкој температури) и бизмут (максимално ≈ 2.5 at.%). Кристалографски подаци за чврсте фазе приказани су у табели 2.

Табела 2. Кристалографски подаци о чврстим фазама тројног Ag-Bi-Ge система

Термодинамичко име фаза	Фаза	Пирсонов симбол	Просторна група	Параметри решетке (Å)		Реф.
				$a=b$	c	
FCC_A1	(Ag)	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	4.0861		[118]
DIAMOND_A4	(Ge)	$cF8$	$Fd\bar{3}m$	5.65675		[119]
RHOMBO_A7	(Bi)	$hR2$	$R\bar{3}m$	4.535±.002	11.81±.006	[126]

(Ag) чврст растоп је стабилан од 0 до 961,8 °C и може да раствара максимално 9 at.% германијума и 2,5 at.% бизмута. Овај чврсти растоп има кубну кристалну структуру са просторном групом $Fm\bar{3}m$ и параметрима решетке $a=b=c=4.0861$ Å. (Ge) чврст растоп је стабилан од 0 до 938,2 °C. Према литератури, (Ge) чврст растоп не раствара сребро и бизмут. (Ge) чврст растоп има кубну кристалну структуру са просторном групом $Fd\bar{3}m$ и параметрима решетке $a=b=c=5.65675$ Å. Трећи чврст растоп је (Bi), а ова фаза је стабилна од 0 до 271,4 °C. Богата је бизмутом, а према литератури не раствара сребро и германијум. (Bi) чврст растоп има ромбоедарску кристалну структуру са просторном групом $R\bar{3}m$ и параметрима решетке $a=b=4.535$ Å и $c=11.814$ Å.

5.2.3. Тројни Ag-Ge-In систем

Оптимизовани термодинамички параметри за конститутивне двојне системе тројног Ag-Ge-In система преузети су од Wang и сарадника [29], за двојни Ag-Ge систем, Кроура и сарадника [30], за двојни Ag-In систем и од Chevalier [31], за двојни Ge-In систем. На основу података из литературе за двојне подсистеме, кристалографски подаци за чврсте фазе у тројном Ag-Ge-In систему сумирани су и приказани у табели 3 [118,119,127-129].

Табела 3. Кристалографски подаци о чврстим фазама тројног Ag-Ge-In система.

Термодинамичко име фаза	Фаза	Пирсонов симбол	Просторна група	Параметри решетке (Å)		Реф.
				$a=b$	c	
FCC_A1	(Ag)	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	4.0861		[118]
DIAMOND_A4	(Ge)	$cF8$	$Fd\bar{3}m$	5.65675		[119]
TETRAG_A6	(In)	$tI2$	$I4/mmm$	3.2523	4.9461	[127]
BCC_A2	$\beta(\text{Ag}_3\text{In})$	$cP2$	$Pm\bar{3}m$	4.144(4)		[128]
HCP_A3	$\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$	$hP2$	$P6_3/mmc$	2.961(2)	4.778(4)	[128]
CUIN_GAMMA	$\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$	$cP52$	$P\bar{4}3m$	9.887(4)		[128]
AGIN2	AgIn_2	$tI12$	$I4/mcm$	6.881(4)	5.620(4)	[129]

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

6.1. Тројни Ag-Ga-Ge систем

За тројни Ag-Ga-Ge систем шест узорака легура жарених на 300 °C су испитивани применом SEM-EDS и XRD анализама. Дрених шест узорака легура жарених на 100 °C је такође испитивано са SEM-EDS и XRD анализама. Резултати EDS анализе за све жарене узорке су упоређени са прорачунатим изотермалним пресецима одговарајућих температура. Дванаест лагано хлађених тројних узорака подвргнуто је испитивању механичких и електричних својстава. Сви резултати су представљени у даљем делу рада.

6.1.1. Изотермални пресек на 300 °C

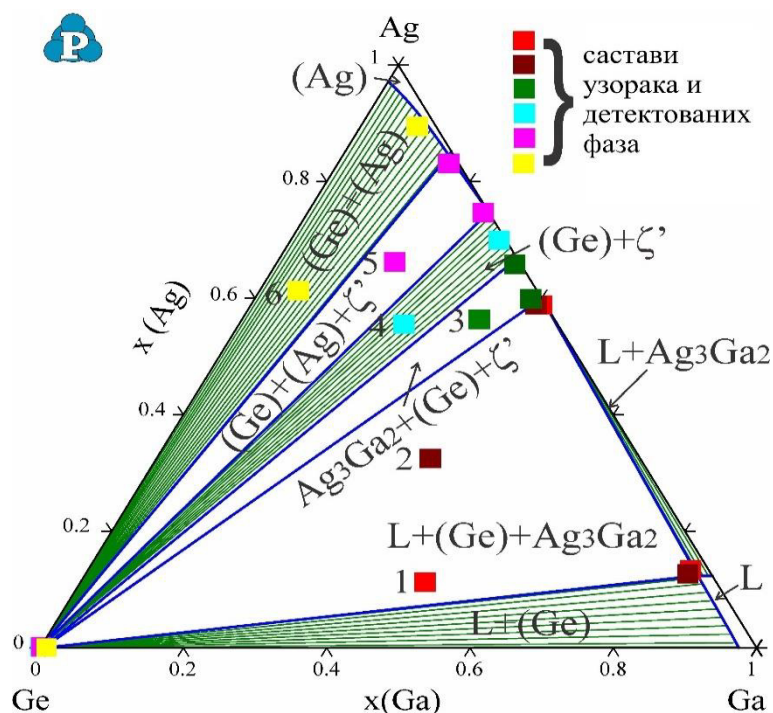
За испитивање фазне равнотеже на 300 °C, шест узорака је анализирано SEM-EDS и XRD методама. Резултати експеримента су приказани у табели 4.

Табела 4. SEM-EDS и XRD резултати за одабране тројне Ag-Ga-Ge узорке жарене на 300 °C током четири недеље.

Б.	Састав узорака (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решете $l(10^{-10}\text{m})$		
		SEM-EDS	XRD	Ag	Ge	Ga	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	Ag 11.19	L		13.45±0.2	2.41±0.3	84.14±0.2	5.6581(7)	3.8751(7)	3.1792(5)
	Ga 48.23	(Ge)	(Ge)	0.12±0.3	99.79±0.1	0.09±0.4			
	Ge 40.58	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	58.94±0.1	0.49±0.5	40.57±0.3			
2	Ag 32.59	L		12.63±0.7	3.18±0.2	84.19±0.1	5.6601(3)	3.8751(3)	3.1813(5)
	Ga 38.26	(Ge)	(Ge)	0.13±0.5	99.76±0.1	0.11±0.3			
	Ge 29.15	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	58.74±0.2	1.50±0.4	39.76±0.2			
3	Ag 56.27	ζ'	ζ'	65.74±0.1	0.77±0.6	33.49±0.2	7.7531(5)	3.8792(2)	2.8752(1)
	Ga 33.07	(Ge)	(Ge)	0.09±0.3	99.79±0.1	0.12±0.4			
	Ge 10.66	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	59.97±0.5	1.45±0.4	38.58±0.4			
4	Ag 55.64	ζ'	ζ'	70.05±0.5	0.83±0.3	29.12±0.7	7.7222(3)	5.6563(2)	2.8855(3)
	Ga 23.05	(Ge)	(Ge)	0.09±0.7	99.80±0.1	0.11±0.5			
	Ge 21.31	(Ge)	(Ge)						
5	Ag 66.15	ζ'	ζ'	74.79±0.2	0.67±0.1	24.54±0.5	7.6834(5)	4.1103(7)	2.8831(5)
	Ga 16.51	(Ge)	(Ge)	0.07±0.5	99.85±0.1	0.08±0.3			
	Ge 17.34	(Ag)	(Ag)	83.23±0.7	1.24±0.6	15.53±0.3			
6	Ag 61.41	(Ge)	(Ge)	0.03±0.1	99.9±0.1	0.07±0.1	5.6559(2)	4.1090(4)	
	Ga 5.43	(Ag)	(Ag)	89.61±0.1	2.48±0.2	7.91±0.1			
	Ge 33.16	(Ag)	(Ag)						

Унутар шест анализираних узорака откривено је пет различитих фазних региона. Узорци 1 и 2 имају течну фазу (L), (Ge) чврст растоп и Ag_3Ga_2 интерметално једињење у микроструктури. Састави детектованих фаза у оба узорка су близу један другом. Течна фаза је богата галијумом, (Ge) чврст растоп је богат са германијумом и занемарљивом растворљивошћу сребра и галијума, док интерметално једињење Ag_3Ga_2 има састав близак теоријском, са 60 at.% сребра и 40 at.% галијума. Откривене фазе у микроструктури узорка 3 су: ζ' и (Ge) чврсте фазе и интерметално једињење Ag_3Ga_2 . Узорак 4 има ζ' и (Ge) чврсте фазе. Фаза ζ' је богата сребром (70,05 at.%), галијумом (29,12 at.%), и занемарљивом количином германијума (0,83 at.%). Узорак 5 има: ζ' , (Ge) и (Ag) чврсте фазе у микроструктури. У узорку 6 идентификоване су фазе чврстих растопа (Ag) и (Ge). Растворљивост сребра и галијума у (Ge) чврстом растопу је занемарљива, а растворљивост галијума у (Ag) чврстом растопу износи 7,91 at.%.

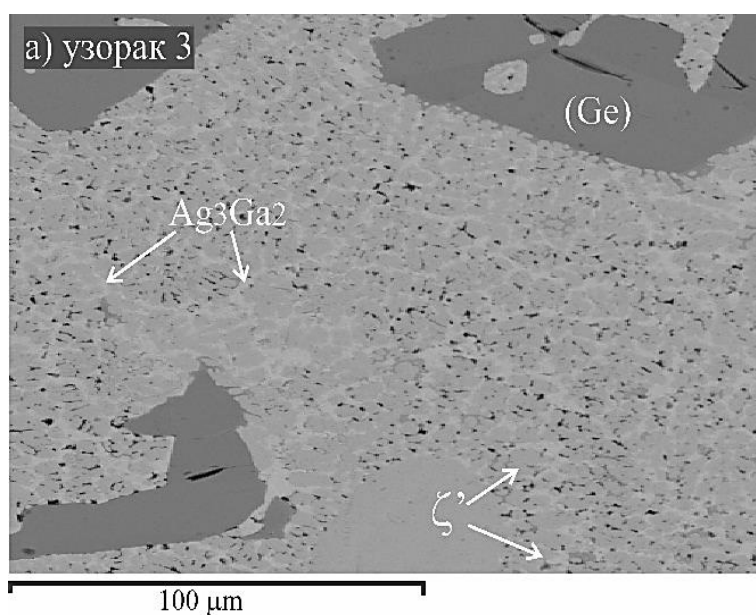
Резултати EDS-а, дати у табели 4, су упоређени се са прорачунатим изотермалним пресеком на 300 °C (слика 15). На слици 15 укупни састави и састави постојећих фаза одређених EDS анализом су обележени коришћењем идентичних симбола у различитим бојама.



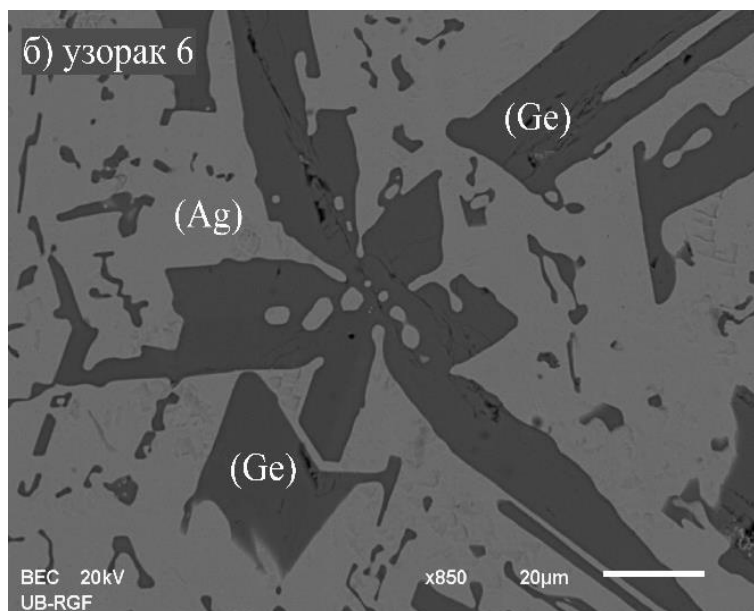
Слика 15. Прорачунати изотермални пресек тројног Ag-Ga-Ge система на 300 °C са EDS резултатима датим у табели 4.

Девет различитих фазних области прорачунато је за изотермални пресек на 300 °C. Два су једнофазна региона (L и (Ag)), четири су двофазна региона (L+(Ge), L+Ag₃Ga₂, (Ge)+ζ' и (Ge)+(Ag)), а три су трофазна региона (L+(Ge)+Ag₃Ga₂, (Ge)+ζ'+Ag₃Ga₂ и (Ge)+(Ag)+ζ'). Пет од ових девет фазних региона је експериментално потврђено. Упоредивањем прорачунатих и експерименталних резултата постигнуто је изузетно добро слагање.

Микроструктуре добијене SEM анализом два узорка који су жарени на 300 °C приказани су на слици 16 као илустрација.



наставак



Слика 16. Микроструктуре узорака легура жарених на 300 °C за а) узорак 3 и б) узорак 6.

Микроструктура узорка 3 укључује: ζ' , (Ge) и Ag_3Ga_2 чврсте фазе. (Ge) чврст растоп се појављује као тамна фаза, ζ' чврста фаза као сива, а Ag_3Ga_2 интерметално једињење као светла фаза. Узорак 6 укључује (Ge) и (Ag) чврсте растопе у микроструктури. Као и код микроструктуре узорка 3, (Ge) чврст растоп се појављује у микроструктури узорка 6 као тамна фаза, док се (Ag) чврст растоп појављује као сива фаза.

6.1.2. Изотермални пресек на 100 °C

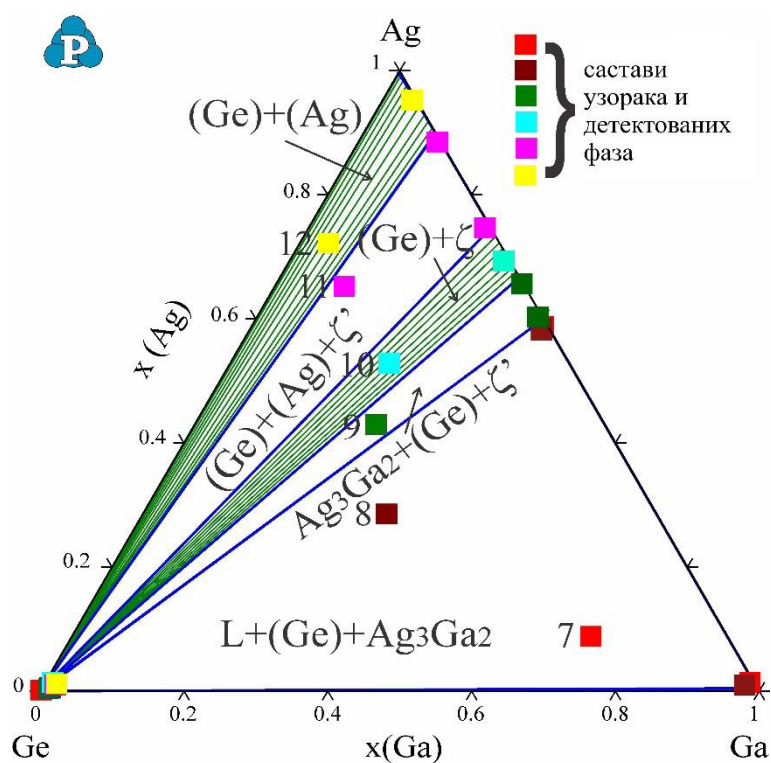
И код овог изотермалног пресека, шест легура жарених на 100 °C коришћено је за испитивање фазних равнотежа на 100 °C. Резултати SEM-EDS и XRD анализа за легуре жарене на 100 °C приказане су у табели 5.

Табела 5. SEM-EDS и XRD резултати за одабране тројне Ag-Ga-Ge узорке жарене на 100 °C током шест недеље.

Б.	Састав узорка (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решетке l(10 ⁻¹⁰ m)		
		SEM-EDS	XRD	Ag	Ge	Ga	a	b	c
7	8.92 Ag	L		1.31±0.3	0.55±0.2	98.14±0.2	5.6573(3)	3.8744(3)	3.1775(3)
	72.22 Ga	(Ge)	(Ge)	0.09±0.2	99.77±0.4	0.14±0.3			
	18.86 Ge	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	58.94±0.3	0.49±0.4	40.57±0.2	6.7183(4)		
8	28.68 Ag	L		1.10±0.3	1.57±0.5	97.33±0.5	5.6569(5)	3.8747(3)	3.1767(2)
	33.95 Ga	(Ge)	(Ge)	0.60±0.2	98.37±0.5	1.03±0.3			
	37.37 Ge	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	58.12±0.1	1.08±0.6	40.80±0.4	6.7187(3)		
9	43.09 Ag	ζ'	ζ'	65.53±0.4	0.32±0.6	34.15±0.1	7.7521(8)		2.8743(5)
	25.28 Ga	(Ge)	(Ge)	0.40±0.3	98.58±0.2	1.02±0.1			
	31.63 Ge	Ag ₃ Ga ₂	Ag ₃ Ga ₂	60.18±0.4	0.60±0.4	39.22±0.2	6.7248(2)	3.8738(1)	3.1787(2)
10	52.77 Ag	ζ'	ζ'	69.44±0.6	0.77±0.3	29.79±0.5	7.7213(5)		2.8832(1)
	22.10 Ga	(Ge)	(Ge)	1.48±0.5	97.47±0.3	1.05±0.3			
	25.13 Ge	(Ge)	(Ge)	74.59±0.4	0.95±0.2	24.46±0.4	7.6815(2)		2.8811(3)
11	65.32 Ag	ζ'	ζ'	1.03±0.2	97.30±0.4	1.67±0.3	5.6558(3)		
	9.56 Ga	(Ge)	(Ge)	88.38±0.2	0.69±0.1	10.93±0.7			
	25.12 Ge	(Ag)	(Ag)				4.1073(8)		
12	72.32 Ag						5.6538(1)		
	4.02 Ga	(Ge)	(Ge)	1.30±0.1	97.47±0.5	1.30±0.2			
	23.66 Ge	(Ag)	(Ag)	95.37±0.3	0.52±0.3	4.11±0.1	4.0893(1)		

Идентификовано је пет различитих фазних региона: три трофазна региона (L+(Ge)+Ag₃Ga₂, ζ'+(Ge)+Ag₃Ga₂ и ζ'+(Ge)+(Ag)) и два двофазна региона ((ζ'+(Ge) и (Ge)+(Ag)). Постојање L+(Ge)+Ag₃Ga₂ трофазног региона потврђено је експерименталним резултатима добијеним за узорке 7 и 8. ζ'+(Ge)+Ag₃Ga₂ трофазни регион идентификован је микроструктуралном анализом узорка 9. Двофазни регион ζ'+(Ge) откривен је у узорку 10. Трећи трофазни регион ζ'+(Ge)+(Ag) је детектован унутар узорка 11. Узорак 12 укључује (Ge) и (Ag) чврсте растопе као постојеће фазе. На основу EDS резултата течна фаза је богата галијумом, (Ge) чврст растоп је богат германијумом и може да раствори занемарљиву количину сребра и галијума, интерметално једињење Ag₃Ga₂ има сличан састав као теоријски, чврста фаза ζ' је богата сребром и галијумом, а (Ag) чврст растоп је богат сребром и може да раствара више галијума од германијума.

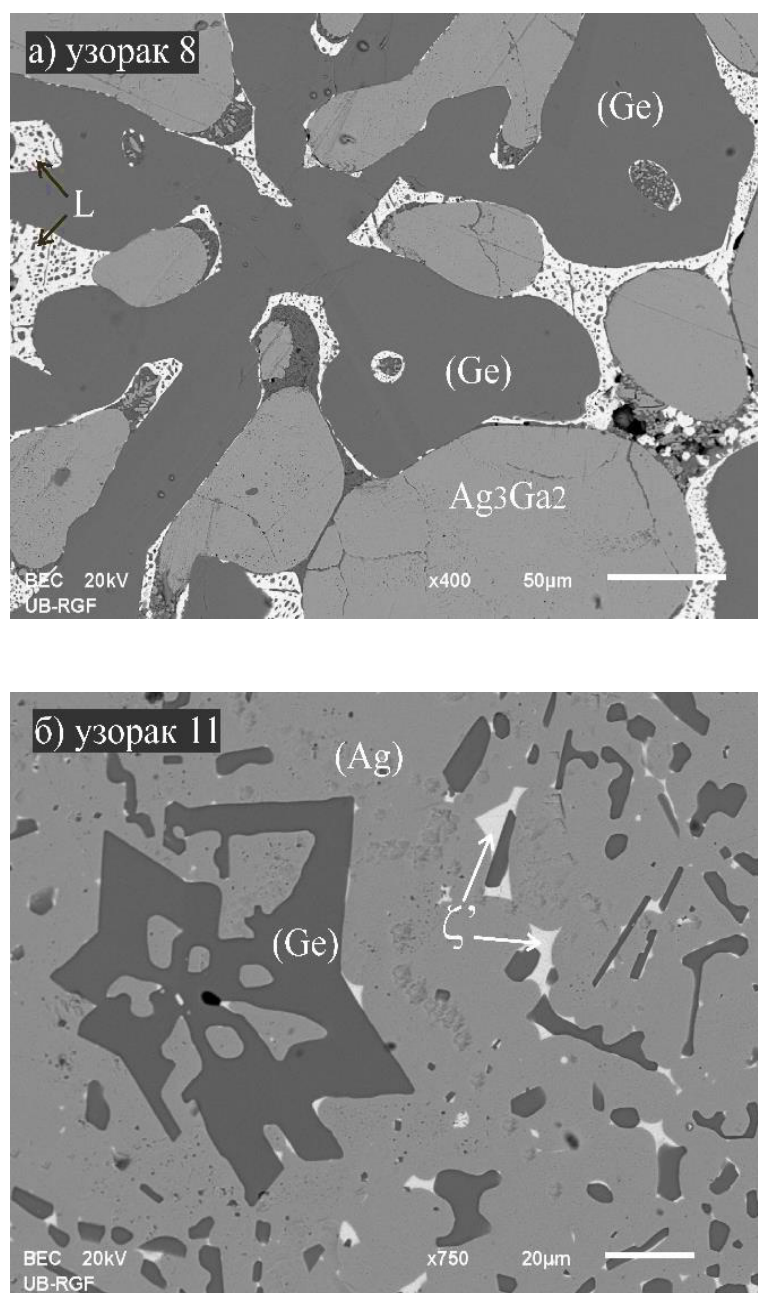
Сви експериментални састави фаза су упоређени са теоријским (прорачунати изотермални пресек на 100 °C) и приказани на слици 17. На слици 17 представљен је прорачунати изотермални пресек на 100 °C са EDS резултатима датима у табели 5. Укупни састави и састави постојећих фаза одређени EDS анализом су обележени коришћењем идентичних симбола у различитим бојама.



Слика 17. Прорачунати изотермални пресек тројног Ag-Ga-Ge система на 100 °C са EDS резултатима датим у табели 5.

Прорачунати изотермални пресек на 100 °C има пет различитих фазних региона. Прорачунати фазни региони исти су као и експериментално детектовани. Упоредивањем EDS састава фаза и прорачунатог састава видљиво је добро подударање.

Слика 18 приказује микроструктуру узорака 8 и 11.



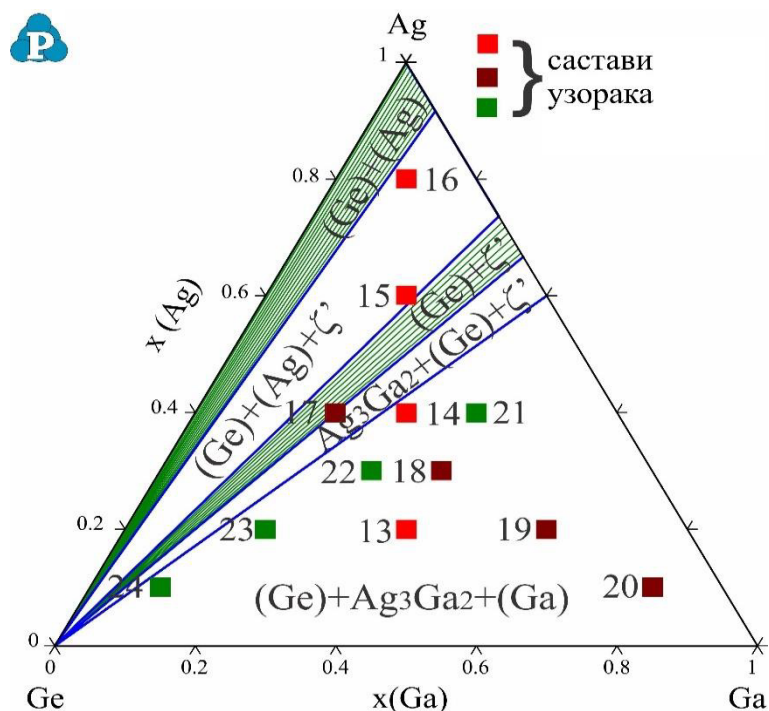
Слика 18. Микроструктуре узорка легура жарених на 100 °C за а) узорак 8 и б) узорак 11.

У микроструктури узорка 8 видљиве су три фазе: (L) фаза се појављује као светла фаза, (Ge) чврст растоп као тамна фаза и интерметално једињење Ag_3Ga_2 као сива фаза. Микроструктура узорка 11 укључује: ζ' , (Ge) и (Ag) чврсте фазе у микроструктури. (Ge) чврст растоп се појављује као тамна фаза, ζ' чврста фаза као светла и (Ag) чврст растоп се појављује као сива фаза.

6.1.3. Микроструктурна анализа

Дванаест лагано хлађених тројних узорака (обележених бројевима од 13 до 24) подвргнуто је испитивању механичких и електричних својстава. Укупни састави узорака били су смештени дуж три вертикална пресека (узорци од 13 до 16, дуж вертикалног пресека Ag-GaGe, узорци од 17 до 20, дуж вертикалног пресека Ga-AgGe и узорци од 21 до 24, дуж вертикалног пресека Ge-AgGa). Пре одређивања тврдоће и електричне проводљивости узорци су анализирани помоћу XRD-а, а њихова микроструктура је посматрана светлосном оптичком микроскопијом. Резултати XRD анализе девет узорака показали су да узорци 13, 14, 18-24 имају (Ga) чврст растоп, (Ge) чврст растоп и интерметално једињење Ag_3Ga_2 у микроструктури. Микроструктура узорка 15 укључује (Ge) чврст растоп и ζ чврсту фазу. Узорак 16 има (Ag) чврст растоп, (Ge) чврст растоп и ζ' чврсту фазу, а узорак 17, интерметално једињење Ag_3Ga_2 , (Ge) чврст растоп и ζ' чврсту фазу.

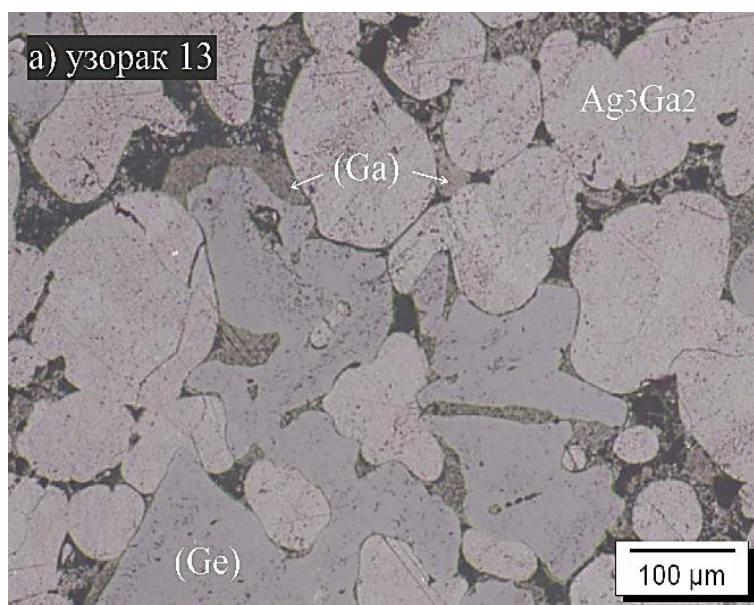
На слици 19 приказан је прорачунати изотермални пресек на 25 °C са означеним номиналним саставом испитиваних тројних легура.



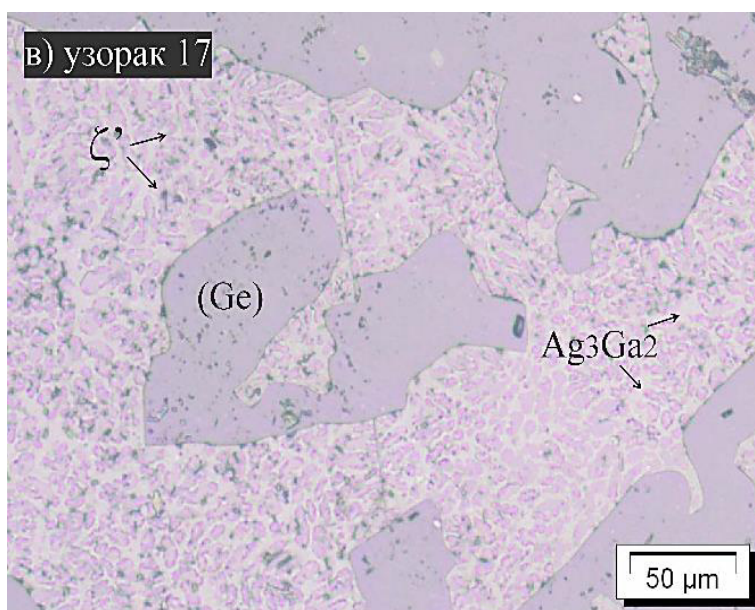
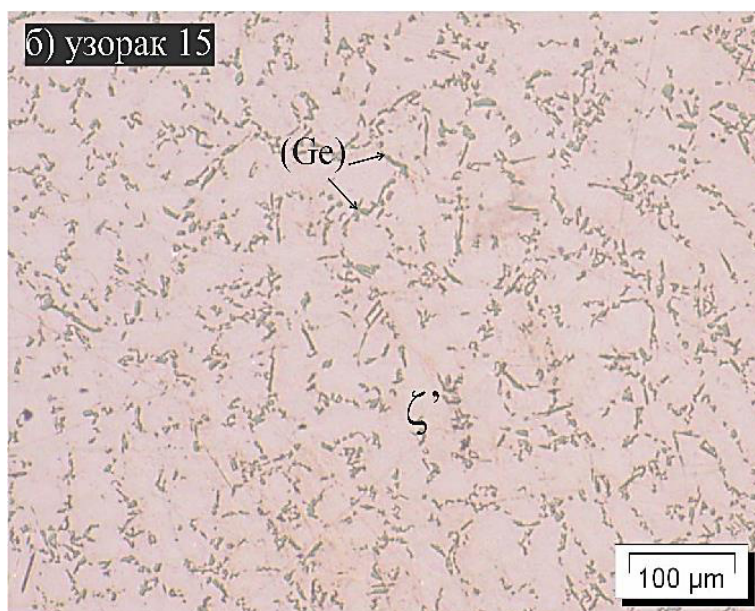
Слика 19. Прорачунати изотермални пресек тројног Ag-Ga-Ge система на 25 °C са обележеним саставима испитиваних легура.

Према прорачуну, узорци означени бројевима 13, 14 и од 18 до 24 припадају трофазном региону (Ga)+Ag₃Ga₂+(Ge), узорак 15 припада двофазном региону (Ge)+ζ', узорак 16 трофазном региону (Ag)+(Ge)+ζ' и узорак 17 трофазном региону Ag₃Ga₂+(Ge)+ζ'. Упоредивањем резултата XRD-а и прорачуна израчунавају се и експериментално одређују исти фазни региони.

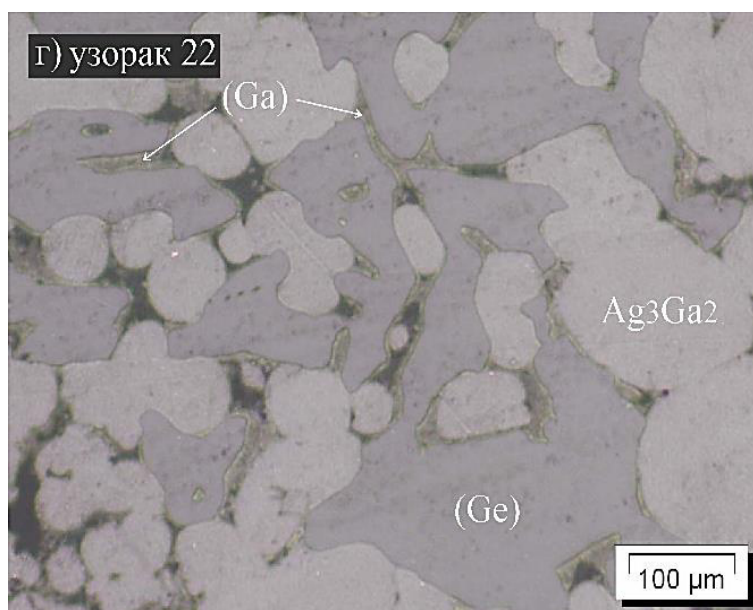
Ови узорци су даље коришћени за мерење механичких и електричних особина. Микроструктуре узорака 13, 15, 17 и 22 приказане су на слици 20.



наставак



наставак



Слика 20. Микроструктуре за: а) узорак 13, б) узорак 15, в) узорак 17 и г) узорак 22.

Фазе које се појављују у микроструктурама обележене су на представљеним сликама.

6.1.4. Мерење тврдоће по Brinell методи

Дванаест тројних и три двојна узорка подвргнуто је мерењима тврдоће по Brinell методи. Обављена су по три мерења за сваки узорак. На основу поновљених мерења, израчунате су средње вредности тврдоће по Brinell-у и представљене су у табели 6. У табела 6 такође су приказани укупни састави и фазне фракције испитиваних легура. Фазне фракције испитиваних легура на собној температури израчунате су помоћу термодинамичке базе података и проверене металографском анализом. Литерарне вредности тврдоће за чисте елементе [130] су такође приказане у табели 6 због поређења.

Табела 6. Састави испитиваних узорака са израчунатим фазним фракцијама на собној температури и тврдоћа добијена по Brinell методи.

Б.	Састав легуре (at.%)	Прорачунати удео фазе (%)	Измерена вредност (MN/m ²)			Средња вредност (MN/m ²)
			1	2	3	
Б1	Ga ₅₀ Ge ₅₀	50%(Ga), 50%(Ge)	106	102.4	121.6	110
13	Ag ₂₀ Ga ₄₀ Ge ₄₀	27%(Ga), 33%Ag ₃ Ga ₂ , 40%(Ge)	31.1	37.3	45.3	37.9
14	Ag ₄₀ Ga ₃₀ Ge ₃₀	3%(Ga), 67%Ag ₃ Ga ₂ , 30%(Ge)	71.6	68.0	86.6	75.4
15	Ag ₆₀ Ga ₂₀ Ge ₂₀	20%(Ge), 6%(Ag), 74%ζ'	226.4	324.3	249.2	266.6
16	Ag ₈₀ Ga ₁₀ Ge ₁₀	10%(Ge), 76%(Ag), 14%ζ'	120.1	120.9	310.5	183.8
	Ag	100%Ag				24.5 [130]
Б2	Ag ₅₀ Ge ₅₀	50%(Ag), 50%(Ge)	94.8	89.6	93.4	92.6
17	Ag ₄₀ Ga ₂₀ Ge ₄₀	40%(Ge), 60%ζ'	165.5	145.2	113.6	141.4
18	Ag ₃₀ Ga ₄₀ Ge ₃₀	30%(Ge), 50%Ag ₃ Ga ₂ , 20%(Ga)	90.7	80.2	88.6	86.5
19	Ag ₂₀ Ga ₆₀ Ge ₂₀	20%(Ge), 47%(Ga), 33%Ag ₃ Ga ₂ ,	29.3	25.0	28.1	27.46
20	Ag ₁₀ Ga ₈₀ Ge ₁₀	10%(Ge), 17%Ag ₃ Ga ₂ , 73%(Ga)	23.7	23.2	23.4	23.43
	Ga	100%Ga				60 [130]
Б3	Ag ₅₀ Ga ₅₀	83%Ag ₃ Ga ₂ , 17%(Ga)	77.6	68.4	78.4	74.8
21	Ag ₄₀ Ga ₄₀ Ge ₂₀	20%(Ge), 67%Ag ₃ Ga ₂ , 13%(Ga)	68.6	71.3	63.8	67.9
22	Ag ₃₀ Ga ₃₀ Ge ₄₀	40%(Ge), 50%Ag ₃ Ga ₂ , 10%(Ga)	126.4	142.1	138.6	135.7
23	Ag ₂₀ Ga ₂₀ Ge ₆₀	40%(Ge), 6%(Ga), 33%Ag ₃ Ga ₂	244.6	230.5	238.6	237.9
24	Ag ₁₀ Ga ₁₀ Ge ₈₀	80%(Ge), 3%(Ga), 17%Ag ₃ Ga ₂	230.5	213.8	193.4	212.5
	Ge	100%Ge				366.7 [130]

На основу добијених резултата, приказаних у табели 6, може се видети да узорци богати Ge, 23 и 24 имају високе вредности Brinell тврдоће. Њихова микроструктура је заснована на бази (Ge) чврстих растопа и Ag₃Ga₂ интерметалног једињења са веома малом фракцијом (Ga) чврстог растопа. Међу свим испитиваним легурама, највећа вредност Brinell тврдоће је забележена на узорку 15 са високим садржајем Ag. Иако чисто Ag има веома малу тврдоћу, високе вредности тврдоће на узорку 15 су вероватно последица веома великом фазном фракцијом (0.74) од ζ' интерметалног једињења. Најнижа вредност Brinell тврдоће је забележена на узорцима 19 и 20 богатим Ga. Њихове микроструктуре се састоје од чврстих растопа (Ga) и (Ge) и интерметалног једињења Ag₃Ga₂, са веома великим фазама фракције (Ga) чврстог растопа. Може се закључити да се са повећањем чврстих фаза (Ge) и ζ' повећавају и тврдоће легура, док повећање (Ga) чврстог растопа води до смањења тврдоће легура.

6.1.5. Електрична проводљивост

Истих дванаест тројних и три двојна узорка који су се користили за испитивање тврдоће, користили су се и за мерење електричне проводљивости. Мерења електричне проводљивости за сваки узорак су извођена у четири тачке, а добијени резултати су приказани у табели 7, заједно са литерарним вредностима електричне проводљивости за чисте конститутивне елементе [131].

Табела 7. Састави испитиваних узорака са израчунатим фазним фракцијама на собној температури и вредности електричне проводљивости.

Б.	Састав легуре (ат.%)	Прорачунати удео фазе (%)	Вредност (MS/m)				Средња вредност (MS/m)
			1	2	3	4	
Б1	Ga ₅₀ Ge ₅₀	50%(Ga), 50%(Ge)	1.812	1.767	1.641	1.412	1.658
13	Ag ₂₀ Ga ₄₀ Ge ₄₀	27%(Ga), 33%Ag ₃ Ga ₂ , 40%(Ge)	5.824	5.723	5.877	5.768	5.798
14	Ag ₄₀ Ga ₃₀ Ge ₃₀	3%(Ga), 67%Ag ₃ Ga ₂ , 30%(Ge)	2.511	2.509	2.561	2.528	2.527
15	Ag ₆₀ Ga ₂₀ Ge ₂₀	20%(Ge), 6%(Ag), 74%ζ'	4.26	4.396	4.302	4.346	4.326
16	Ag ₈₀ Ga ₁₀ Ge ₁₀	10%(Ge), 76%(Ag), 14%ζ'	8.776	8.776	8.824	8.812	8.797
	Ag	100%Ag					62 [131]
Б2	Ag ₅₀ Ge ₅₀	50%(Ag), 50%(Ge)	9.862	11.064	10.104	10.026	10.264
17	Ag ₄₀ Ga ₂₀ Ge ₄₀	40%(Ge), 60%ζ'	2.103	2.098	2.122	2.083	2.102
18	Ag ₃₀ Ga ₄₀ Ge ₃₀	30%(Ge), 50%Ag ₃ Ga ₂ , 20%(Ga)	6.706	6.768	6.742	6.684	6.725
19	Ag ₂₀ Ga ₆₀ Ge ₂₀	20%(Ge), 47%(Ga), 33%Ag ₃ Ga ₂	3.585	3.338	3.357	3.464	3.436
20	Ag ₁₀ Ga ₈₀ Ge ₁₀	10%(Ge), 17%Ag ₃ Ga ₂ , 73%(Ga)	4.332	4.298	4.283	4.274	4.297
	Ga	100%Ga					7.1 [131]
Б3	Ag ₅₀ Ga ₅₀	83%Ag ₃ Ga ₂ , 17%(Ga)	13.70	13.568	12.986	13.486	13.437
21	Ag ₄₀ Ga ₄₀ Ge ₂₀	20%(Ge), 67%Ag ₃ Ga ₂ , 13%(Ga)	3.579	3.559	3.557	3.584	3.57
22	Ag ₃₀ Ga ₃₀ Ge ₄₀	40%(Ge), 50%Ag ₃ Ga ₂ , 10%(Ga)	5.954	6.324	6.248	6.306	6.208
23	Ag ₂₀ Ga ₂₀ Ge ₆₀	40%(Ge), 6%(Ga), 33%Ag ₃ Ga ₂	1.068	1.060	1.055	1.063	1.062
24	Ag ₁₀ Ga ₁₀ Ge ₈₀	80%(Ge), 3%(Ga), 17%Ag ₃ Ga ₂	0.603	0.601	0.5999	0.6026	0.602
	Ge	100%Ge					1.344[131]

Претпоставља се да хемијски састав легуре има снажан утицај на електричну проводљивост. Претпоставља се и да електрична проводљивост углавном расте са растом садржаја сребра. Из проучаваних тројних узорака са саставом по пресеку са једнаким моларним деловима Ga и Ge највећа електрична проводљивост је добијена код легуре 16, са највећим садржајем Ag. Ипак, позитивна корелација између легуре која садржи Ag и електричне проводљивости легуре није баш јака, што доводи до закључка да осим састава легуре, фазни

састојци и њихова количина могу такође значајно да утичу на електричну проводљивост [132].

6.2. Тројни Ag-Bi-Ge систем

По шест легура је жарено на 500 и 100 °C и испитивано SEM-EDS и XRD методама. Добијени експериментални резултати су упоређени са прорачунатим изотермалним пресецима. Дванаест тројних узорака подвргнуто је испитивању механичких и електричних особина. Сви резултати везани за овај тројни систем су представљени у даљем делу рада.

6.2.1. Изотермални пресек на 500 °C

Шест тројних узорака је жарено на 500 °C током четири недеље, а затим анализирано помоћу SEM-EDS и XRD анализама. Резултати експеримента су приказани у табели 8.

Табела 8. SEM-EDS и XRD резултати за одабране тројне Ag-Bi-Ge узорке жарене на 500 °C током четири недеље.

Б.	Састав узорака (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решетке $l(10^{-10}\text{m})$ $a=b=c$
		SEM-EDS	XRD	Ag	Bi	Ge	
1	7.89 Ag 50.80 Bi 41.31 Ge	L (Ge)	(Ge)	10.77±0.2 0.80±0.1	86.41±0.2 1.30±0.1	2.82±0.1 97.9±0.3	5.6532±0.0006
2	22.71 Ag 51.68 Bi 25.61 Ge	L (Ge)	(Ge)	29.09±0.3 0.92±0.3	66.37±0.1 1.01±0.2	4.54±0.6 98.07±0.1	5.6538±0.0007
3	26.83 Ag 33.04 Bi 40.13 Ge	L (Ge)	(Ge)	42.48±0.4 0.5±0.1	51.39±0.1 0.89±0.1	6.13±0.2 98.61±0.1	5.6552±0.0003
4	42.06 Ag 9.57 Bi 48.37 Ge	L (Ge) (Ag)	(Ge) (Ag)	60.17±0.5 0.73±0.2 91.67±0.3	31.29±0.3 0.89±0.4 1.73±0.5	8.54±0.3 98.38±0.2 6.6±0.1	5.6549±0.0001 4.1023±0.0005
5	59.97 Ag 19.97 Bi 20.06 Ge	L (Ge) (Ag)	(Ge) (Ag)	62.85±0.3 0.98±0.5 90.02±0.4	28.85±0.4 1.13±0.5 2.73±0.1	8.3±0.1 97.89±0.2 7.25±0.2	5.6532±0.0004 4.1029±0.0003
6	77.06 Ag 19.53 Bi 3.41 Ge	L (Ag)	(Ag)	60.18±0.2 93.73±0.3	36.48±0.2 3.28±0.2	3.34±0.1 2.99±0.1	4.1019±0.0002

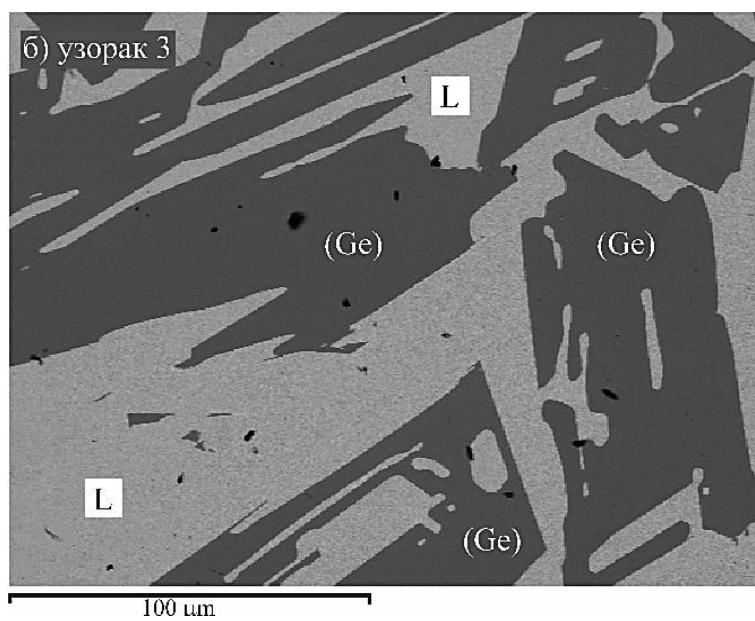
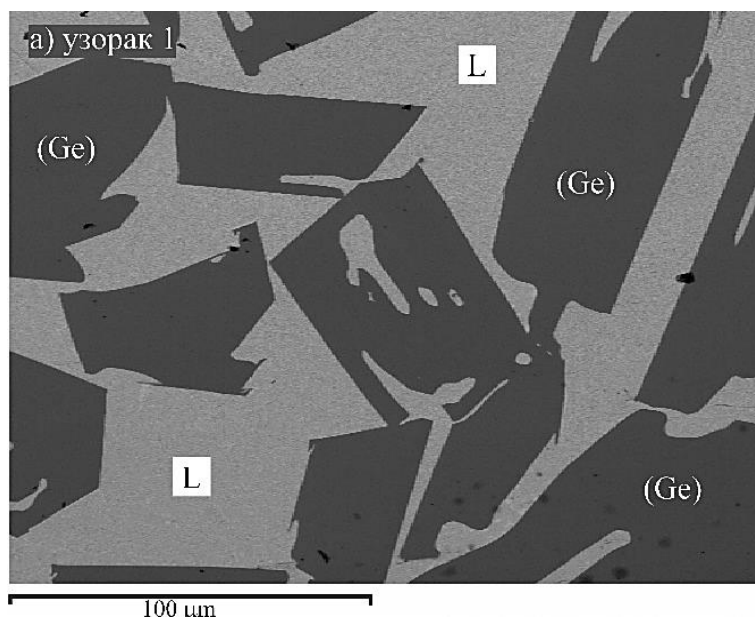
Унутар шест испитиваних узорака откривена су три различита фазна региона. Два су двофазна региона: L+(Ge) и L+(Ag), а један је трофазни регион

L+(Ge)+(Ag). Узорци 1, 2 и 3 припадају истом фазном региону L+(Ge). Откривено је да је течна фаза богата бизмутом и сребром, док је чврста фаза (Ge) богата германијумом. Узорци 4 и 5 имају исте три фазе у микроструктури. Откривене фазе су L течна фаза, (Ge) чврст растоп и (Ag) чврст растоп. У узорку 6 детектоване су две фазе (L и чврсти растоп (Ag)).

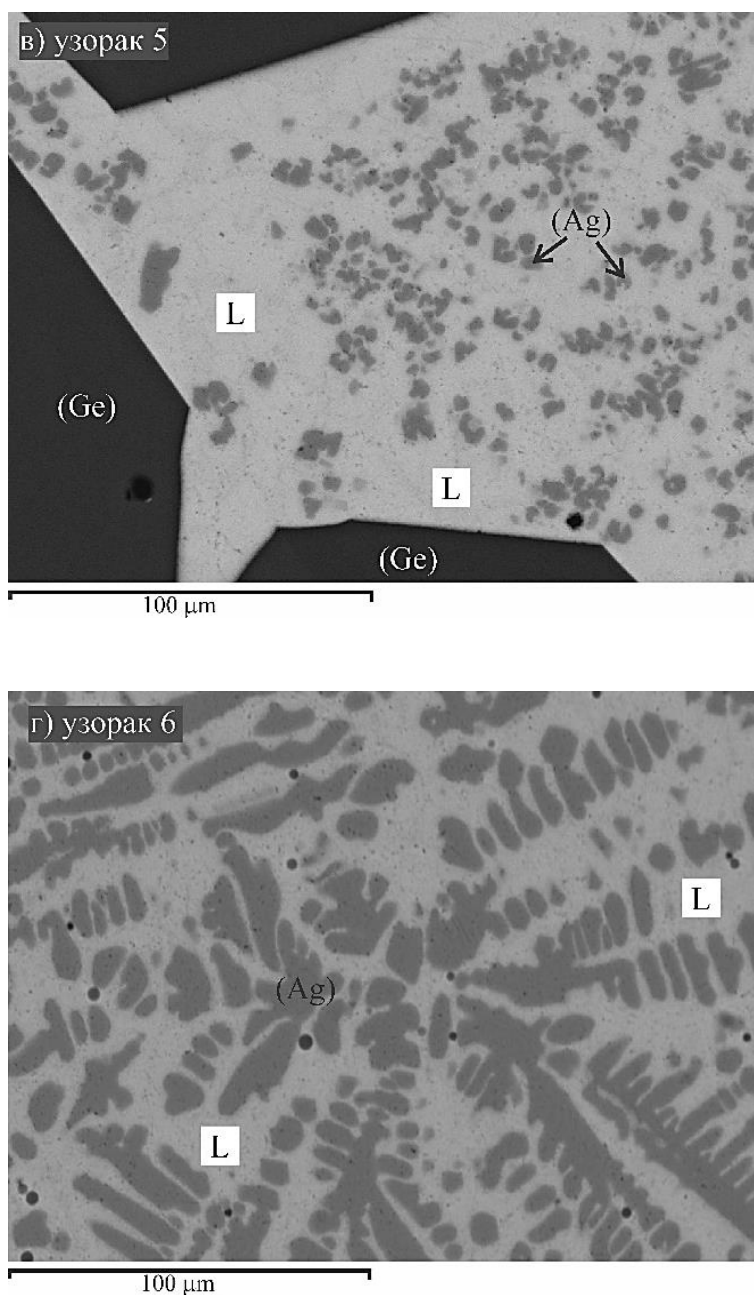
Примећено је да се за узорке од 1 до 6 повећава садржај сребра (узорак 1, 7,89 at.% сребра и узорак 6, 77,06 at.% сребра). Повећање садржаја сребра доводи до микроструктурних промена, па се у микроструктурама узорака 1, 2 и 3 откривају L и (Ge) чврст растоп. У узорку 4, састав сребра је 42,06 at.%, а поред L и (Ge) чврстог растопа, детектован је и (Ag) чврст растоп. Ово трофазно подручје је такође откривено у узорку 5. Узорак 5 има 59,97 at.% сребра. Садржај сребра у узорку 6 је 77,06 at.% и у микроструктури узорка 6 детектоване су L и (Ag) чврст растоп. У свим узорцима L фаза је стабилна, док се стабилност чврстих растопа (Ge) и (Ag) мења у зависности од састава узорака. Дакле, у узорцима 1 до 5, чврсти растоп (Ge) је стабилан, а у узорку 6 када је састав германијума у узорку 3,41 at.% (Ge) чврст растоп није стабилан. (Ag) чврст растоп је стабилан у узорцима 4, 5 и 6. Ови узорци су богати сребром.

Одређени параметри решетке чврстих растопа (Ag) и (Ge) упоређују се са литерарним вредностима [118,119]. Оба чврста растопа растварају одређену количину другог два елемента и одређени параметри решетке се мало мењају за (Ag) у височије и за (Ge) у ниже вредности, али разлика је и даље премала у поређењу са литературним вредностима.

На слици 21 приказане су четири микроструктуре снимљене SEM-ом.



наставак

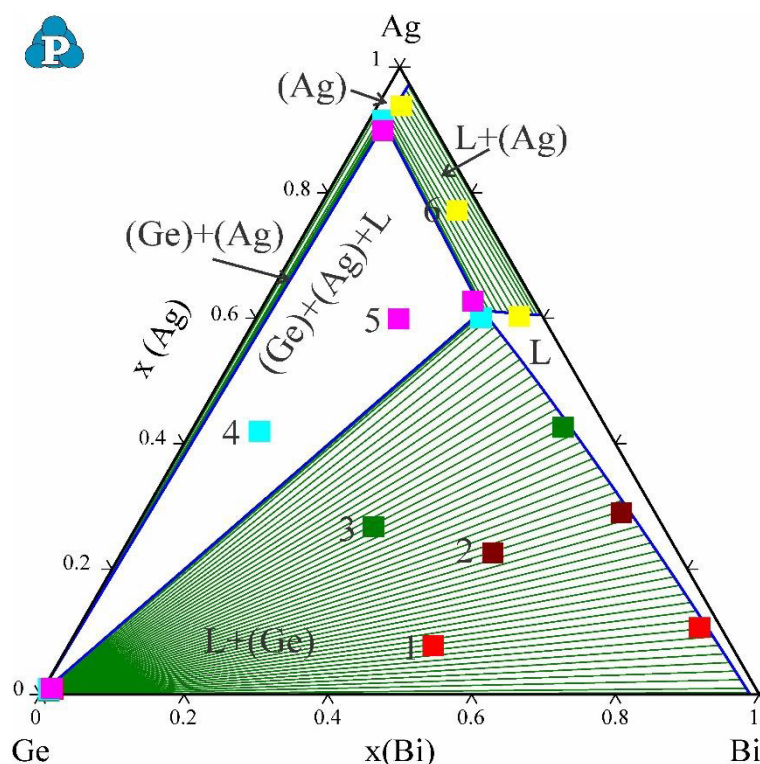


Слика 21. Микроструктуре узорка легура жарених на 500 °C за
а) узорак 1, б) узорак 3, в) узорак 5 и г) узорак 6.

Микроструктуре узорка 1 (сл. 21а) и 3 (сл. 21б) имају исте фазе у микроструктури: L као сива фаза и (Ge) чврст растоп као тамна фаза. Слика 21в представља микроструктуру узорка 5 са три видљиве фазе: L као светло сива фаза, (Ag) чврст растоп као сива фаза и (Ge) чврст растоп као тамна фаза. Последња

представљена микроструктура је за узорак 6, на коме су обележене две фазе: L фаза као светло сива фаза и (Ag) чврст растоп као сива фаза.

Експериментално добијени резултати EDS анализе приказани у табели 8 упоређују се са прорачунатим изотермалним пресеком на 500 °C. Слика 22 приказује изотермални пресек на 500 °C са EDS резултатима представљеним у табели 8.



Слика 22. Прорачунати изотермални пресек тројног Ag-Bi-Ge система на 500 °C са EDS резултатима датим у табели 8.

Прорачунати изотермални пресек на 500 °C има шест различитих фазних региона. Два су једнофазна региона (L и (Ag)), три су двофазна региона (L+(Ge), L+(Ag) и (Ge)+(Ag)), а један је трофазни регион ((Ge)+(Ag)+L). Три од њих пет су експериментално потврђена анализом узорака жарених на 500 °C. Двофазна област L+(Ge) експериментално је потврђена унутар узорака 1, 2 и 3.

Упоређивањем фазног састава добијеним EDS анализом и прорачунатог фазног састава (прорачунати изотермални пресек), видљиво је да се прорачунати и експериментални састави L и (Ge) фаза у узорцима 1, 2 и 3 добро преклапају. У узорцима 4 и 5 откривено је трофазно подручје (Ge)+(Ag)+L. Упоређивањем

резултата EDS-а са резултатима прорачуна може се приметити да се састави (Ge) чврстог растопа добро слажу, састави за L и (Ag) чврстог растопа се мало разликују, али је разлика врло мала, свега 1 at.%. Узорак 6 потврдио је постојање двофазног региона L+(Ag) и састав обе експериментално детектоване фазе је у добром слагању са прорачуном.

6.2.2. Изотермални пресек на 100 °C

Шест тројних узорака жарених на 100 °C експериментално су испитивани коришћењем SEM-EDS и XRD техника. Добијени резултати испитивања су приказани табели 9.

Табела 9. SEM-EDS и XRD резултати за одабране тројне Ag-Bi-Ge узорке жарене на 100 °C током седам недеља.

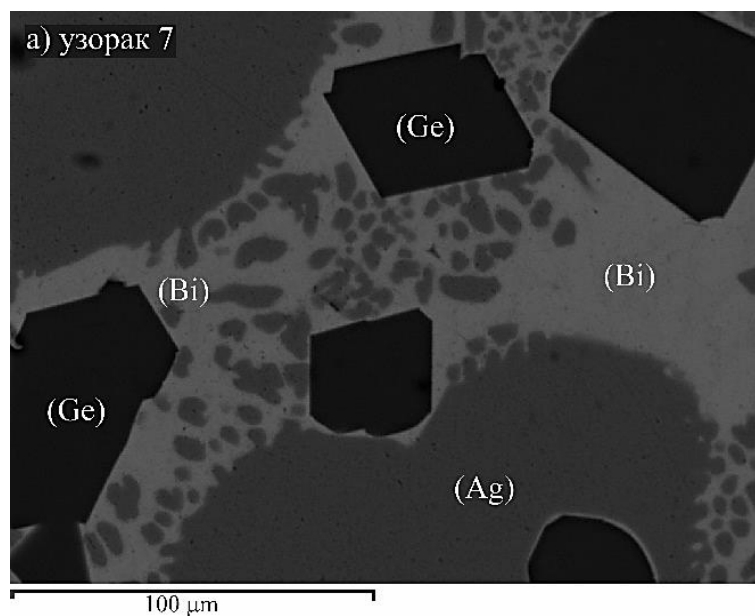
Б.	Састав узорака (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решетке l(10 ⁻¹⁰ m)	
		SEM-EDS	XRD	Ag	Bi	Ge	a=b	c
7	62.03 Ag	(Ag)	(Ag)	98.05±0.3	0.75±0.4	1.2±0.2	4.0891±0.0003	11.8153±0.0002
	22.81 Bi	(Bi)	(Bi)	0.05±0.2	98.92±0.1	1.03±0.5	4.5356±0.0002	
	15.16 Ge	(Ge)	(Ge)	0.08±0.1	0.12±0.2	99.8±0.1	5.6563±0.0007	
8	55.23 Ag	(Ag)	(Ag)	98.03±0.1	1.02±0.2	0.95±0.2	4.0892±0.0006	11.8155±0.0007
	18.65 Bi	(Bi)	(Bi)	0.80±0.1	98.71±0.1	0.49±0.2	4.5358±0.0005	
	26.12 Ge	(Ge)	(Ge)	0.80±0.6	1.20±0.3	98.00±0.3	5.6543±0.0002	
9	32.80 Ag	(Ag)	(Ag)	98.32±0.2	0.87±0.4	0.81±0.1	4.0879±0.0008	11.8148±0.0005
	18.62 Bi	(Bi)	(Bi)	0.31±0.2	99.07±0.5	0.62±0.5	4.5353±0.0003	
	48.58 Ge	(Ge)	(Ge)	0.30±0.5	0.52±0.3	99.18±0.2	5.6559±0.0002	
10	32.18 Ag	(Ag)	(Ag)	98.25±0.4	1.08±0.3	0.67±0.3	4.0885±0.0005	11.8150±0.0008
	34.60 Bi	(Bi)	(Bi)	0.51±0.4	99.03±0.2	0.46±0.5	4.5353±0.0001	
	33.22 Ge	(Ge)	(Ge)	0.71±0.3	0.58±0.4	98.71±0.2	5.6551±0.0007	
11	9.33 Ag	(Ag)	(Ag)	98.72±0.2	0.18±0.2	1.1±0.1	4.0873±0.0005	11.8163±0.0002
	32.22 Bi	(Bi)	(Bi)	0.51±0.1	98.31±0.2	1.18±0.2	4.5359±0.0002	
	58.45 Ge	(Ge)	(Ge)	0.82±0.2	0.13±0.1	99.05±0.3	5.6556±0.0003	
12	7.28 Ag	(Ag)	(Ag)	98.31±0.1	0.92±0.2	0.77±0.5	4.0880±0.0001	11.8161±0.0001
	65.86 Bi	(Bi)	(Bi)	0.81±0.3	98.52±0.2	0.67±0.2	4.5357±0.0004	
	26.86 Ge	(Ge)	(Ge)	0.52±0.1	0.71±0.1	98.77±0.3	5.6552±0.0002	

У свим испитиваним узорцима детектоване су три исте фазе. Испитивани узорци су обележени бројевима од 7 до 12, а састав сребра у узорцима се повећава од броја 7 до броја 12. Различити састави узорака нису резултирали променама детектованих фаза. Детектоване фазе су (Ag), (Bi) и (Ge) чврсти растопи. Свака фаза је богата једним елементом, а остала два елемента се могу растворити у малим количинама, око 2 at.%. Тако откривени (Ag) чврст растоп, богат је сребром, а количина сребра је у распону од 98,03 at.% до 98,72 at.%. (Bi) чврст растоп богат је бизмутом, а количина бизмута је у опсегу од 98,31 at.% до 99,07

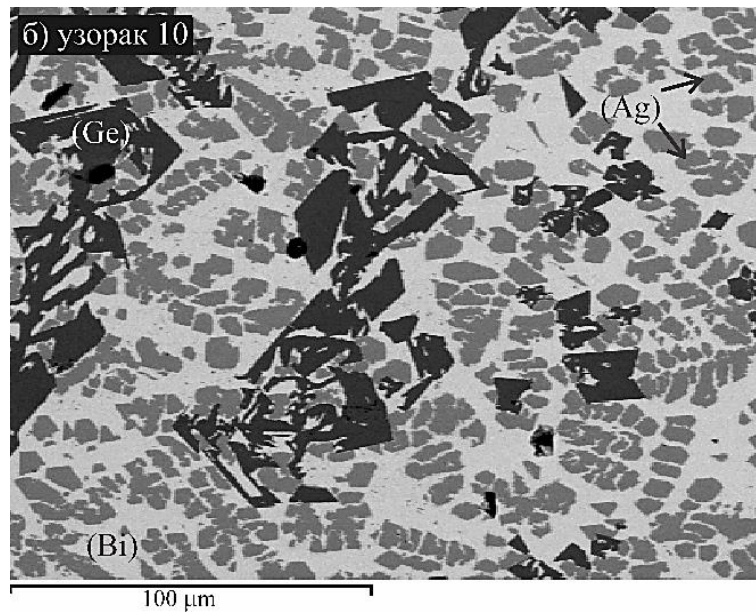
at.%. Трећи чврст растоп је (Ge), богат германијумом, а његов садржај се креће од 98,00 at.% до 99,80 at.%.

XRD анализом је такође утврђено да постоје три фазе у узорцима, исте фазе које су детектоване EDS-ом. Параметри решетке откривених фаза раствора блиски су са литерарним вредностима [118,119,126]. Састав узорака и чврстих растопа није значајно утицао на параметре решетке, јер се у сваком узорку откривају исте три фазе.

На слици 23 приказане су микроструктуре узорака 7 и 10.



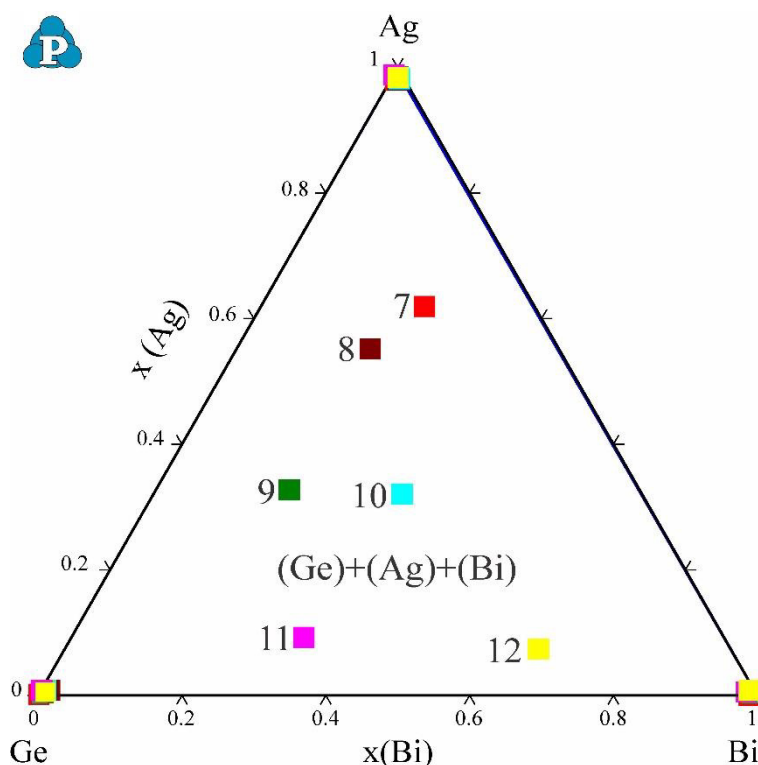
наставак



Слика 23. Микроструктуре узорка легура жарених на 100 °C за
а) узорак 7 и б) узорак 10.

На микроструктурама узорка 7 и 10 виде се три фазе: (Ge) чврст растоп као тамна фаза, (Ag) чврст растоп као сива фаза и (Bi) чврст растоп као светло сива фаза.

На слици 24 приказан је прорачунати изотермални пресек на 100 °C са EDS резултатима представљеним у табели 9.

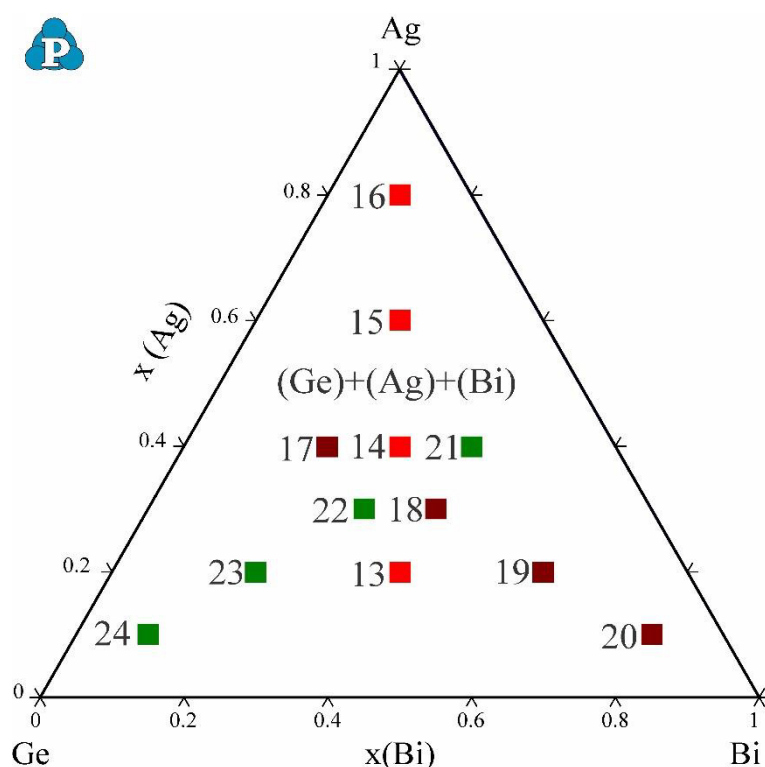


Слика 24. Прорачунати изотермални пресек тројног Ag-Bi-Ge система на 100 °C са EDS резултатима датим у табели 9.

Као што је видљиво са слике 24, прорачунати изотермални пресек на 100 °C има само једно трофазно подручје (Ge)+(Ag)+(Bi). Прорачуната фазна област иста је као и експериментално откривена фазна област. Упоређивањем резултата EDS фазног састава и прорачунатог састава видљиво је добро подударанје.

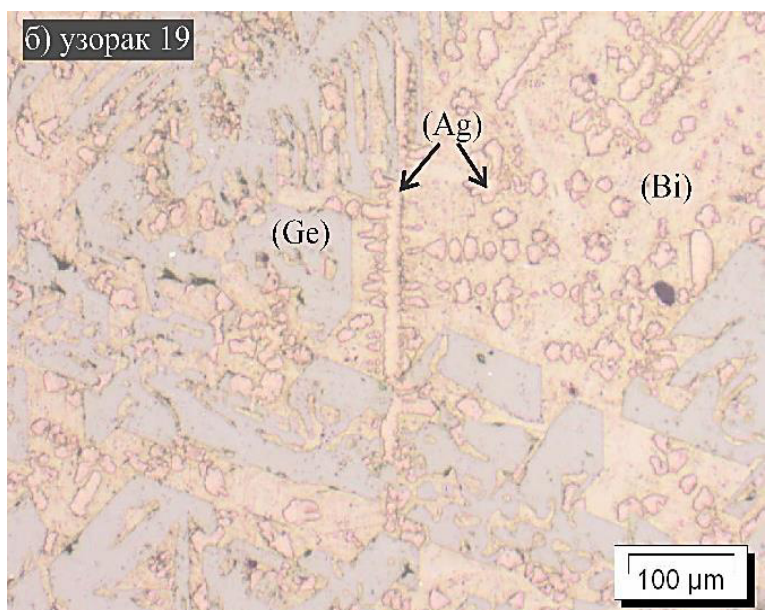
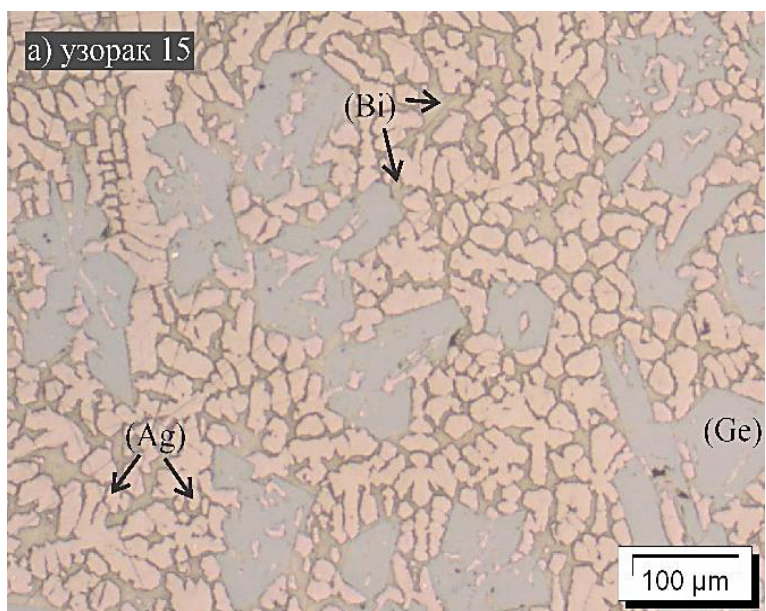
6.2.3. Микроструктурна анализа

Дванаест узорака посматрано је светлосним оптичким микроскопом. Састави тројних узорака су постављени дуж три вертикална пресека: Ag-BiGe, Bi-AgGe и Ge-AgBi. Из сваког пресека припремљена су четири узорка и обележена бројевима од 13 до 24. Прва четири узорка су из пресека Ag-BiGe, узорци 17-20 су из пресека Bi-AgGe, а узорци 21-24 су из пресека Ge-AgBi. На слици 25 приказан је прорачунати изотермални пресек на 25 °C са обележеним саставом припремљених узорака.

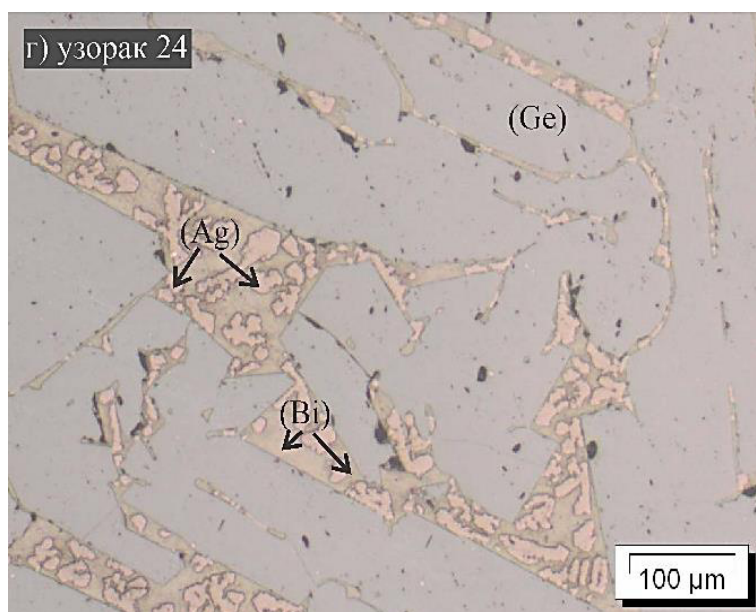
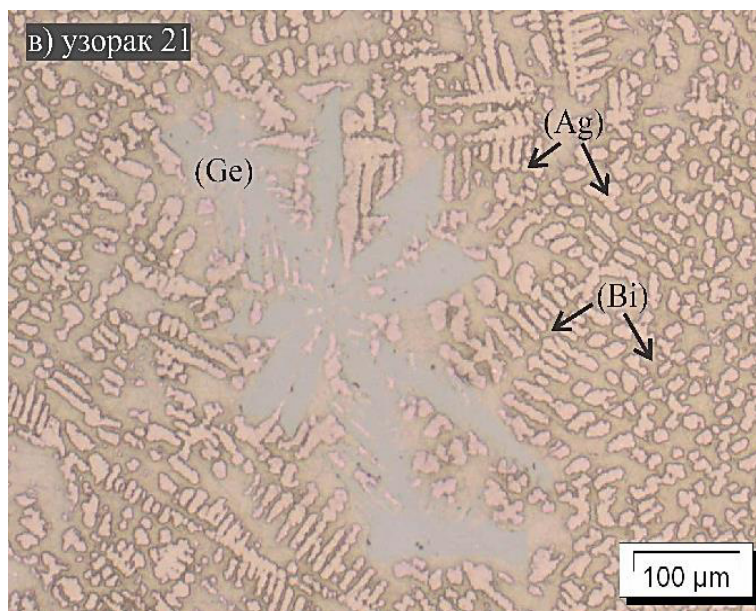


Слика 25. Прорачунати изотермални пресека тројног Ag-Bi-Ge система на 25 °C са обележеним саставима испитиваних легура.

Из изотермалног пресека на 25 °C видљиво је само једно трофазно подручје. Према прорачуну, сви истраживани узорци треба да имају три фазе: (Ag), (Bi) и (Ge) чврсте растопе у својим микроструктурама. Након посматрања узорака у свих 12 узорака видљиве су три фазе. Помоћу XRD анализе утврђено је да те три фазе одговарају (Ag), (Bi) и (Ge) чврстим растопима, исто као што је прорачунато. Четири микроструктуре узорака 15, 19, 21 и 24 приказане су као илустрација на слици 26.



наставак



Слика 26. Микроструктуре за: а) узорак 15, б) узорак 19, в) узорак 21 и г) узорак 24.

У свим приказаним микроструктурама могу се приметити три фазе: (Ge) чврст растоп као тамна фаза, (Ag) чврст растоп као светла фаза и (Bi) чврст растоп као сива фаза.

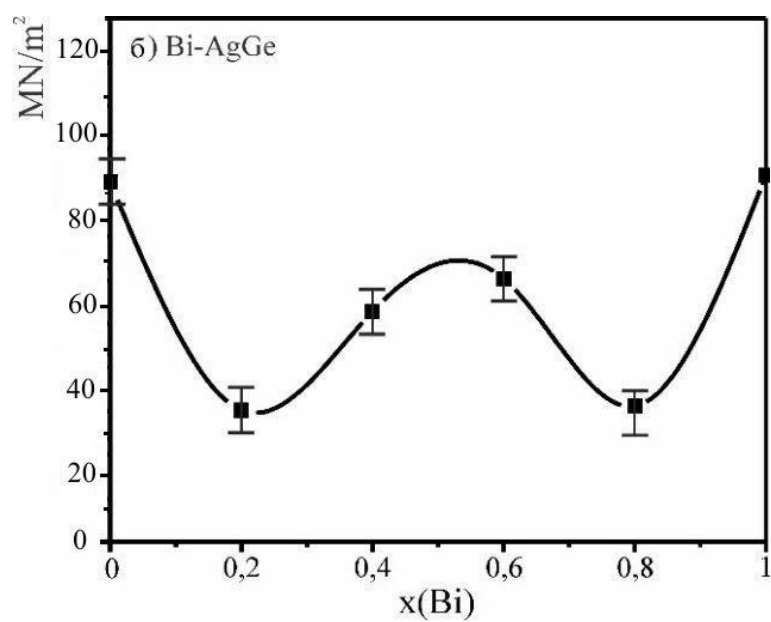
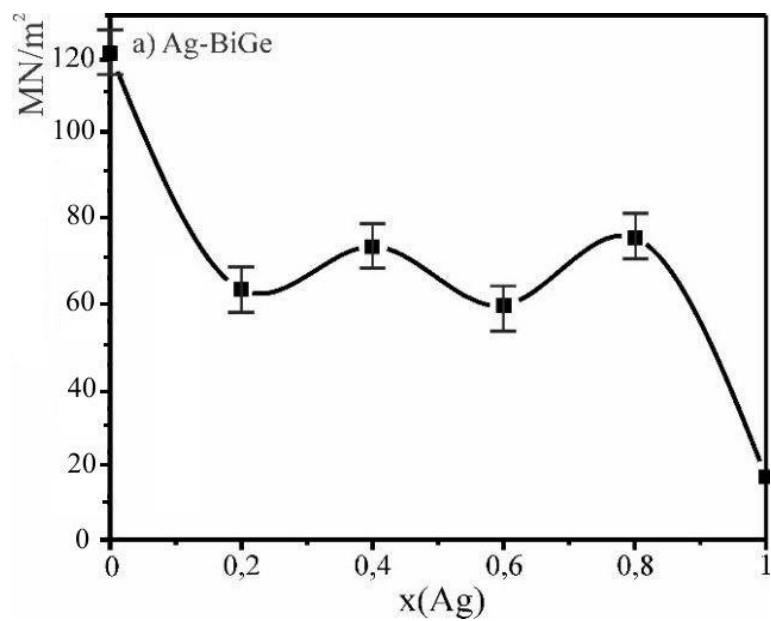
6.2.4. Мерење тврдоће по Brinell методи

Коришћењем Brinell-овог теста тврдоће утврђене су вредности тврдоће дванаест тројних и три двојне легуре. Тврдоћа је мерена на три различита положаја у узорку, а приказ резултата дат је у табели 10, заједно са литерарним вредностима тврдоће за чисте елементе [130].

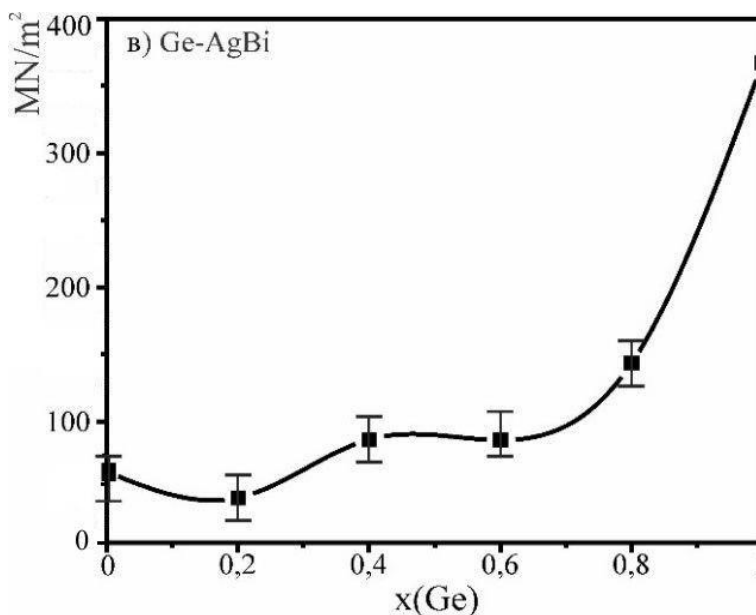
Табела 10. Тврдоћа добијена по Brinell методи за тројни Ag-Bi-Ge систем

Б.	Молски удео компоненти			Вредности тврдоће (MN/m ²)			Средња вредност (MN/m ²)
	x(Ag)	x(Bi)	x(Ge)	1	2	3	
Б1	0	0.5	0.5	117.4	124.2	122.6	121.4
13	0.2	0.4	0.4	56.2	59.0	86.8	67.3
14	0.4	0.3	0.3	61.0	103.1	67.4	77.16
15	0.6	0.2	0.2	66.6	52.2	72.4	63.73
16	0.8	0.1	0.1	113.5	62.8	61.0	79.1
	1	0	0				24.5 [130]
Б2	0.5	0	0.5	94	89.6	94.2	92.6
17	0.4	0.2	0.4	41.7	28.8	50.2	40.23
18	0.3	0.4	0.3	48.8	74.6	65.0	62.8
19	0.2	0.6	0.2	55.5	71.5	84.1	70.36
20	0.1	0.8	0.1	26.5	47.4	49.6	41.16
	0	1	0				94.2 [130]
Б3	0.5	0.5	0	60.6	63.4	64.1	62.7
21	0.4	0.4	0.2	38.4	59.6	32.1	43.36
22	0.3	0.3	0.4	66.2	78.3	116.0	86.83
23	0.2	0.2	0.6	83.2	71.5	104.7	86.46
24	0.1	0.1	0.8	98.8	184.4	146.9	143.46
	0	0	1				366.7 [130]

Слика 27 приказује графички приказ односа између тврдоће по Brinellу испитиваних легура из три вертикална пресека и састава легуре.



наставак



Слика 27. Средња вредност тврдоће по Brinellу испитиваних Ag-Bi-Ge легура за пресеке: а) Ag-BiGe, б) Bi-AgGe и в) Ge-AgBi.

Са слике 27 и из табеле 10 видљиво је да се тврдоћа узорака од 13 до 23 креће у распону од 40,23 (узорак 17) до 86,83 (узорак 22) MN/m². Утврђена тврдоћа за узорак 24 износи 143,46 MN/m², што је знатно више од осталих вредности. Овако висока вредност тврдоће може бити повезана са веома високим садржајем германија у овој легури (80 at.%).

Употребом експериментално одређених вредности тврдоће дате у табели 10 и софтверског пакета Desig Expert v.9.0.3.1 развијен је математички модел зависности Brinell-ове тврдоће од састава за тројне Ag-Bi-Ge легуре. Коришћење Scheffe модела [133,134] предложен је Special Quartic модел. Дијагноза статистичких својстава претпостављеног модела показала је да расподела остатака није нормална и да је потребно трансформирати математички модел да би се задовољили услови нормалности. Вох-Сох дијагностика препоручује „Square-root“ трансформацију за стабилизацију одступања.

Коначна једначина предиктивног модела у односу на стварне компоненте је:

$$(HB)=7.49355x(Bi)+7.34549x(Ag)+18.13107x(Ge)+3.32183x(Bi)x(Ag)-8.6749x(Bi)x(Ge)-12.37878x(Ag)x(Ge)-119.02516x(Bi)x(Ag)x(Ge^2) \quad (8)$$

Поновљена анализа трансформације Square-root модела потврђује значај Transformed Special Quartic модела. У овом случају ANOVA потврђује адекватност Reduced Special Quartic модела (табела 11).

Табела 11. ANOVA за Reduced Special Quartic Mixture модел

Извор	Извор квадрата	df	Средњи квадрат	F вредност	р-вредност prob > F
Модел	380.353	6	63.392	29.967	7.7E-14
Линеарна мешавина	282.783	2	141.392	66.840	6.4E-14
AB	1.069	1	1.069	0.505	4.8E-01
AC	7.969	1	7.969	3.767	5.9E-02
BC	16.227	1	16.227	7.671	8.3E-03
ABC ²	9.844	1	9.844	4.653	3.7E-02
Преостало	90.961	43	2.115		
Недостатак	58.665	11	5.333	5.284	1.0E-04
Чиста грешка	32.296	32	1.009		
Укупно	471.314	49			

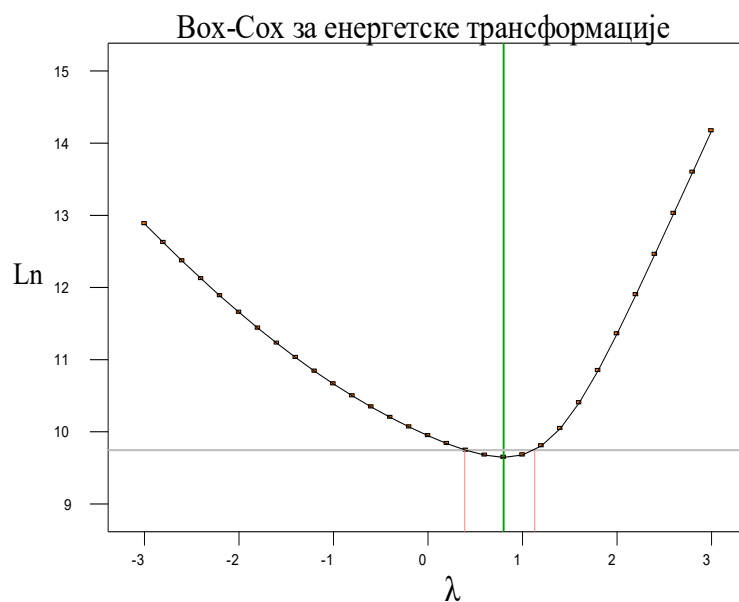
F-вредност модела је 29.967 и подразумева да је модел значајан. У овом случају су сви изрази модела значајни. R-квадрат и остале статистике након ANOVA имају одговарајуће вредности које потврђују оправданост избора усвојеног математичког модела (табела 12).

Табела 12. R-квадрат и остале статистике након ANOVA

Std. Dev.	1.454	R-Квадрат	0.807
Mean	9.125	Adj R-Квадрат	0.780
C.V. %	15.939	Pred R-Квадрат	0.651
PRESS	164.518	Adeq Precision	19.819

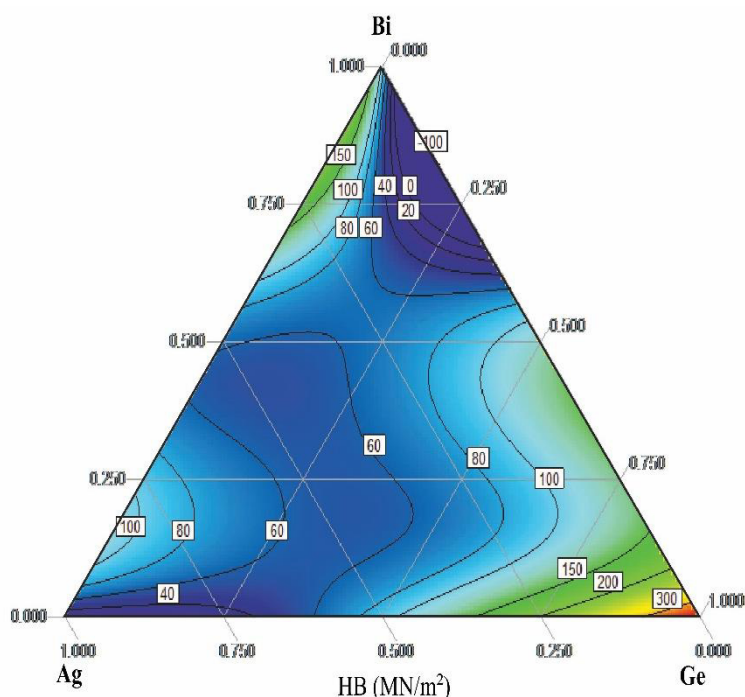
Након трансформације и редукције модела, одступање одзива се стабилизира, расподела варијабле одговора је ближа нормалној дистрибуцији, а подобност модела с подацима се побољшава.

Након примењеног поступка Вох-Соx, вредност λ је 0,50, оптимална вредност λ је 0,35, а интервал поузданости од 95% за λ (низак С.И.=0.00, високи С.И.=0.67) садржи вредност 0,50. (слика 28).



Слика 28. Вох-Соx за енергетске трансформације.

Скица изо-линија за Brinell-ову тврдоћу легура дефинисана једначином 8 приказана је на слици 29.



Слика 29. Израчунате изо-линије Brinell-ове тврдоће у тројном Ag-Bi-Ge систему.

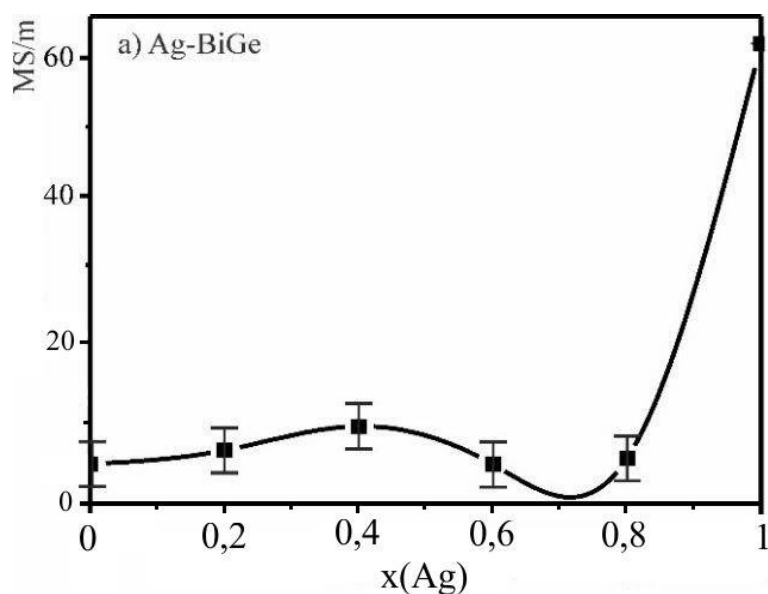
6.2.5. Електрична проводљивост

Мерења електричне проводљивости изведена су на истој групи узорака који су коришћени за одређивање тврдоће. За све испитиване узорке мерења електричне проводљивости поновљена су четири пута на различитим местима, а добијене вредности за сваку измерену тачку дате су у табели 13. Поред измерених вредности, табела 13 такође укључује израчунате средње вредности и литературне вредности електричне проводљивости чистих елемената [131].

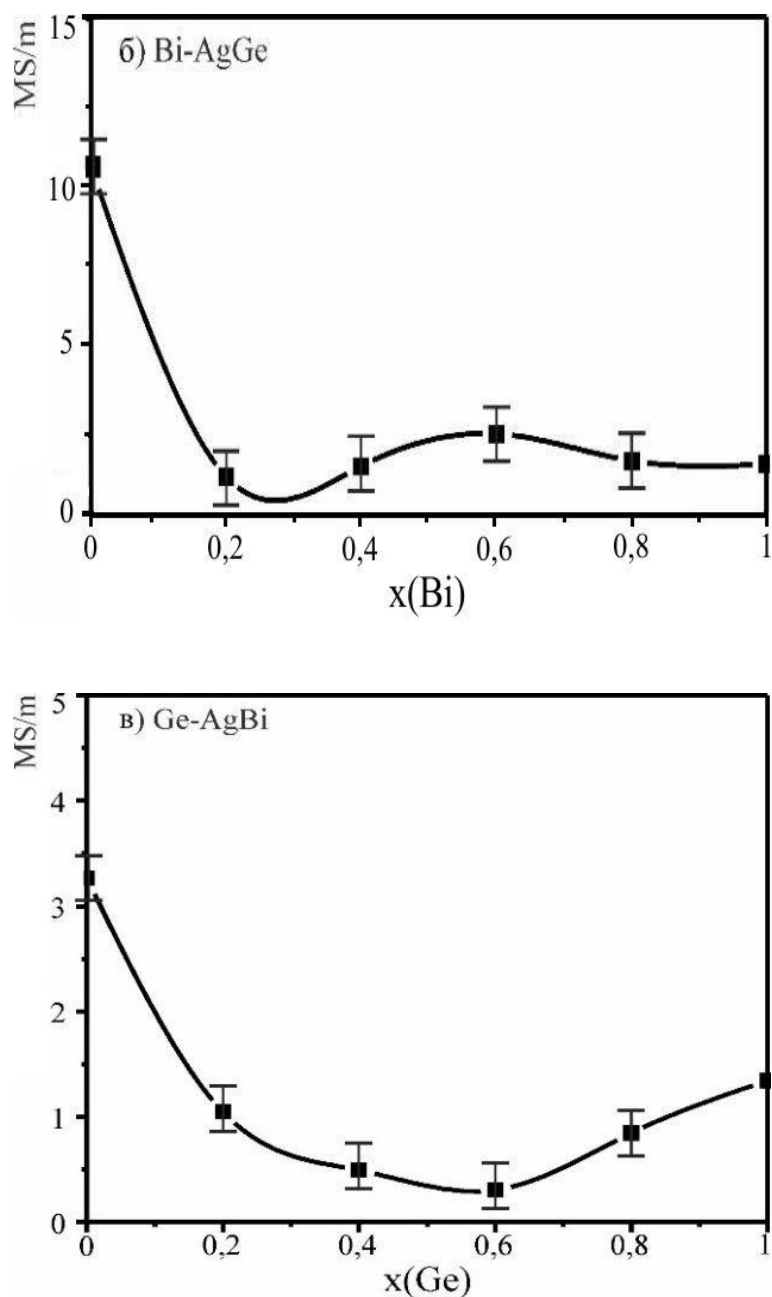
Табела 13. Електрична проводљивост за тројни Ag-Bi-Ge систем.

Б	Молски удео компоненти			Вредности електричне проводљивости (MS /m)				Средња вредност (MS/m)
	x(Ag)	x(Bi)	x(Ge)	1	2	3	4	
Б1	0	0.5	0.5	1.24	1.012	1.12	1.355	1.124
13	0.2	0.4	0.4	0.3328	0.3057	0.3079	0.3051	0.3129
14	0.4	0.3	0.3	0.6459	0.6746	0.6472	0.6633	0.6578
15	0.6	0.2	0.2	1.013	1.136	1.064	1.144	1.089
16	0.8	0.1	0.1	1.908	1.951	1.984	1.899	1.936
	1	0	0					62 [131]
Б2	0.5	0	0.5	10.186	10.328	10.164	10.378	10.264
17	0.4	0.2	0.4	0.4676	0.4653	0.4802	0.4782	0.4728
18	0.3	0.4	0.3	0.8375	0.8358	0.83	0.6975	0.8002
19	0.2	0.6	0.2	1.842	1.8126	1.8288	1.8226	1.8265
20	0.1	0.8	0.1	0.9636	0.9689	0.9824	0.9795	0.9736
	0	1	0					0.86 [131]
Б3	0.5	0.5	0	3.314	3.244	3.268	3.242	3.267
21	0.4	0.4	0.2	1.055	1.041	1.052	1.047	1.049
22	0.3	0.3	0.4	0.4982	0.4835	0.4944	0.4978	0.4935
23	0.2	0.2	0.6	0.3059	0.3047	0.3056	0.3083	0.306
24	0.1	0.1	0.8	0.8639	0.869	0.8744	0.7807	0.847
	0	0	1					1.34 [131]

На слици 30 приказан је графички приказ резултата (средња вредност) датих у табели 13 ради лакшег прегледа резултата.



наставак



Слика 30. Електрична проводљивост испитиваних Ag-Bi-Ge легура за пресеке: а) Ag-BiGe, б) Bi-AgGe и в) Ge-AgBi.

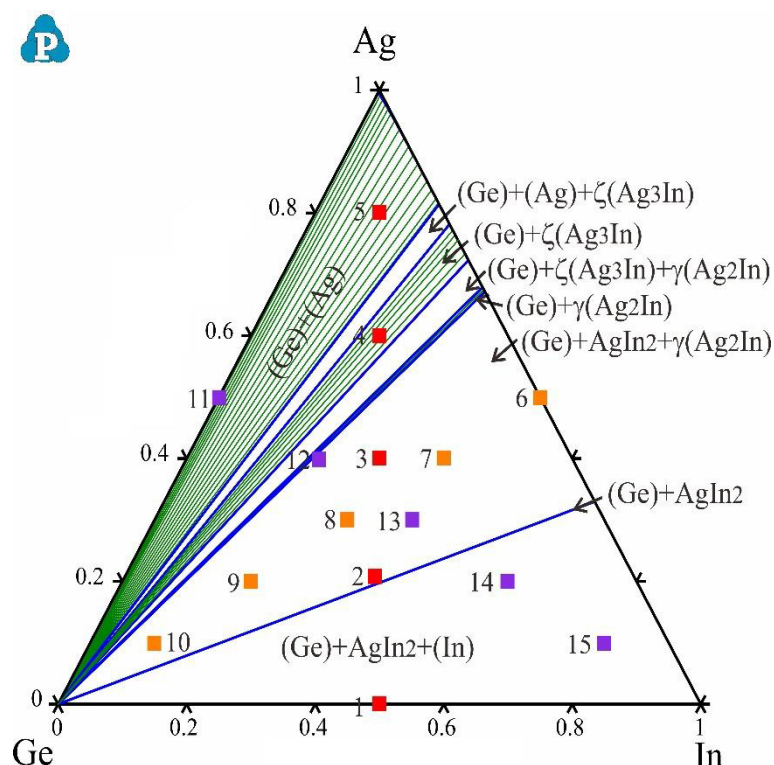
Експериментално утврђена вредност електричне проводљивости у свим тројним узорцима је близу једна другој, а хемијски састав не доприноси промени електричне проводљивости.

6.3. Тројни Ag-Ge-In систем

На укупно 15 испитиваних легура тројног Ag-Ge-In система вршена су испитивана механичких (Brinell-ов тест тврдоће) и електричних особина. Добијени експериментални резултати везани за овај тројни систем су представљени у даљем делу рада.

6.3.1. Изотермали пресек на 25 °C

На слици 31 приказан је прорачунати изотермални пресек тројног Ag-Ge-In система на 25 °C. Одабрани узорци легура експериментално испитивани су такође означени на слици 31.



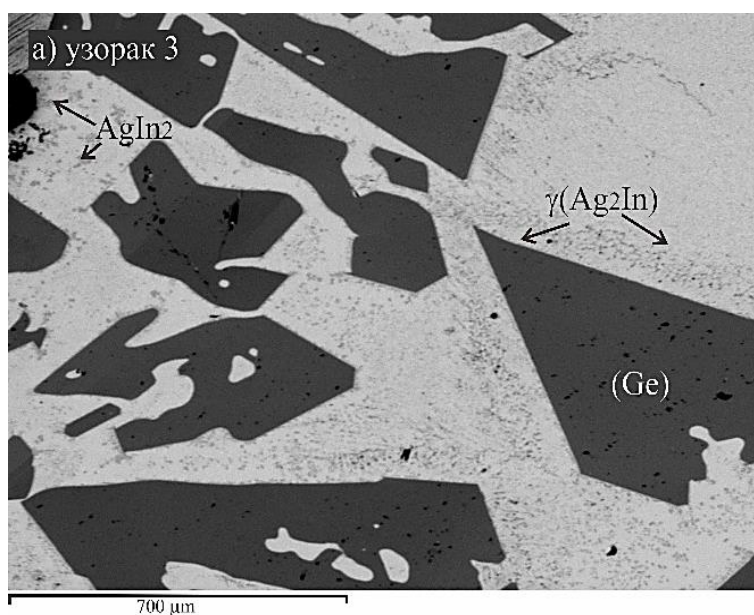
Слика 31. Прорачунати изотермални пресек тројног Ag-Ge-In система на 25 °C са обележеним саставима испитиваних легура.

Састави одабраних узорка легуре леже дуж три вертикална пресека (црвени квадрати Ag-Ge₅₀In₅₀, наранџасти квадрати Ge-Ag₅₀In₅₀ и љубичасти

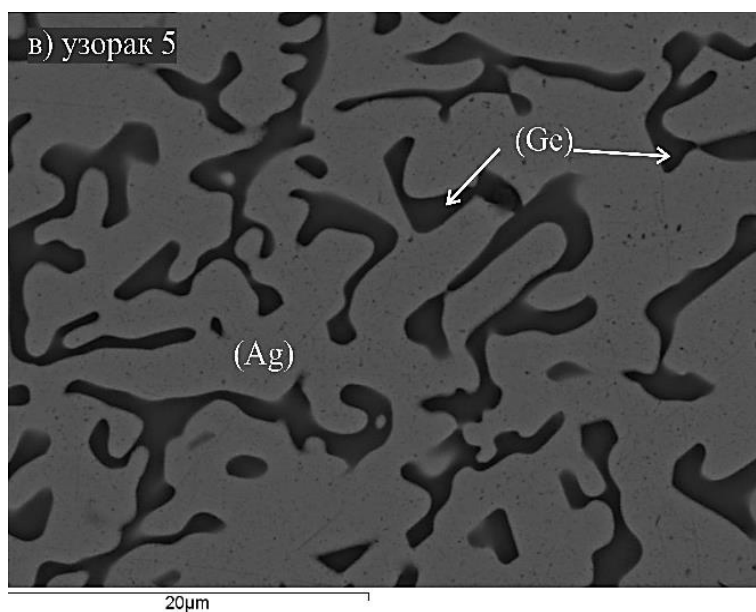
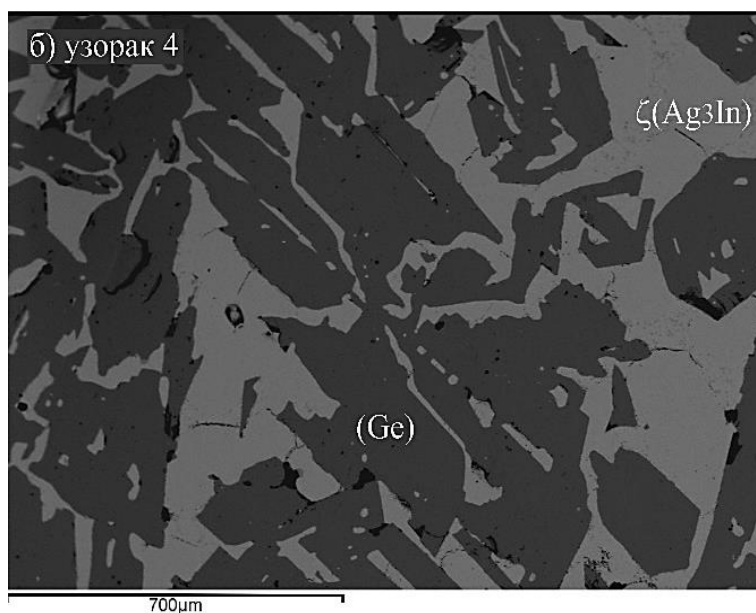
квадрати In-Ag₅₀Ge₅₀). Осам различитих фазних региона је прорачунато у изотермалном пресеку на 25 °C. Четири су двофазна ргиона: (Ge)+AgIn₂, (Ge)+γ(Ag₂In), (Ge)+ζ(Ag₃In) и (Ge)+(Ag), четири су трофазна региона: (Ge)+AgIn₂+(In), (Ge)+AgIn₂+γ(Ag₂In), (Ge)+ζ(Ag₃In)+γ(Ag₂In) и (Ge)+ζ(Ag₃In)+(Ag). Од осам предвиђених фазних региона четири су експериментално потврђена EDS и XRD анализама.

Резултати EDS-а и XRD-а потврдили су постојање истих фаза. У микроструктурама узорака 3, 9 и 13 откривене су три фазе: (Ge), AgIn₂ и γ(Ag₂In). Према прорачунатом фазном дијаграму на слици 31 видљиво је да испитивани узорци 3, 9 и 13 припадају истом трофазном региону (Ge)+AgIn₂+γ(Ag₂In), а и експериментима су откривене исте фазе. У узорцима 4 и 5, откривене су две фазе. Узорак 4 припада двофазном региону (Ge)+ζ(Ag₃In). Исти фазни регион експериментално је откривен и EDS и XRD анализама. Узорак 5 припада двофазном региону (Ge)+(Ag), истом фазном подручију као што је предвиђено прорачуном. Последњи испитивани узорак 14, према прорачуну припада трофазном региону (Ge)+AgIn₂+(In), а експериментима су откривене те исте фазе.

Три SEM микроструктуре одабраних узорака 3, 4 и 5 су приказане на слици 32.



наставак

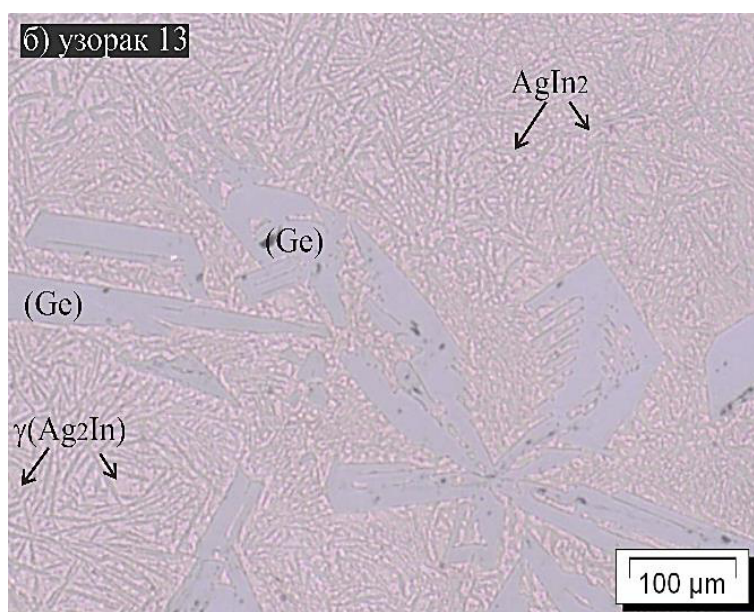
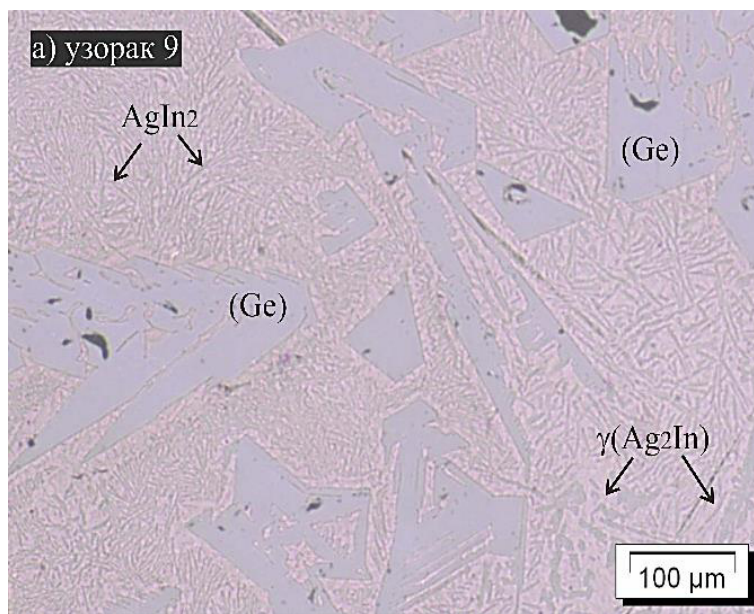


Слика 32. Микроструктуре узорака: а) узорак 3, б) узорак 4 и в) узорак 5.

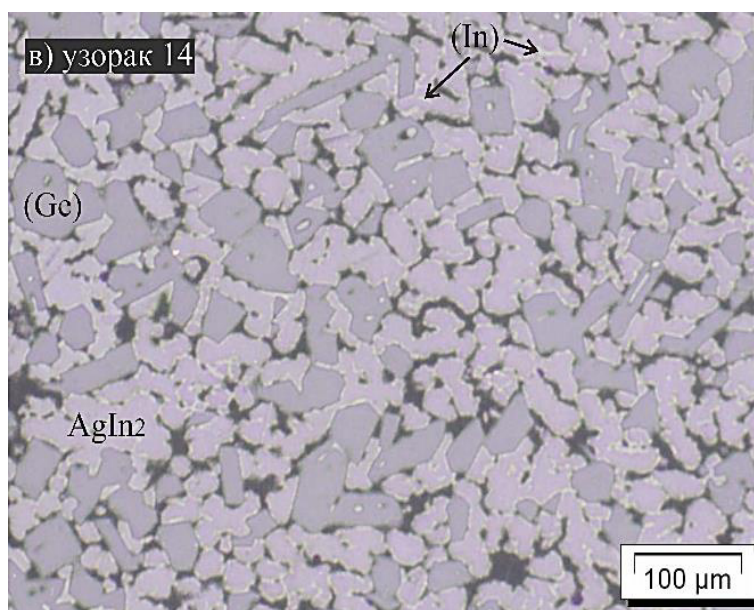
Микроструктура узорка 3, дата на слици 32а има три фазе у микроструктури. Тамна фаза је (Ge) чврст растоп, сива фаза је интерметално једињење AgIn_2 , а светло сива фаза је интерметално једињење $\gamma(\text{Ag}_2\text{In})$. Узорак 4 је из двофазног региона $(\text{Ge})+\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ и на микроструктури (видети сл. 32б), (Ge) чврст растоп је тамна фаза, а $\zeta(\text{Ag}_3\text{In})$ интерметално једињење сива фаза.

Последња микроструктура на слици 32 је за узорак 5, на којој су откривене две фазе: тамна фаза је (Ge) чврст растор, а сива фаза (Ag) чврст растор.

Слика 33 приказује три микроструктуре снимљене оптичким микроскопом, одабраних узорака: 9, 13 и 14.



наставак

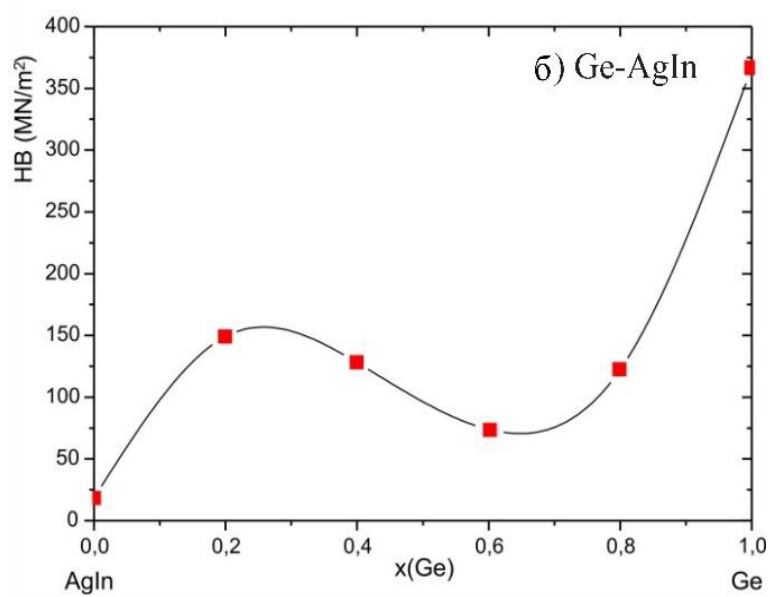
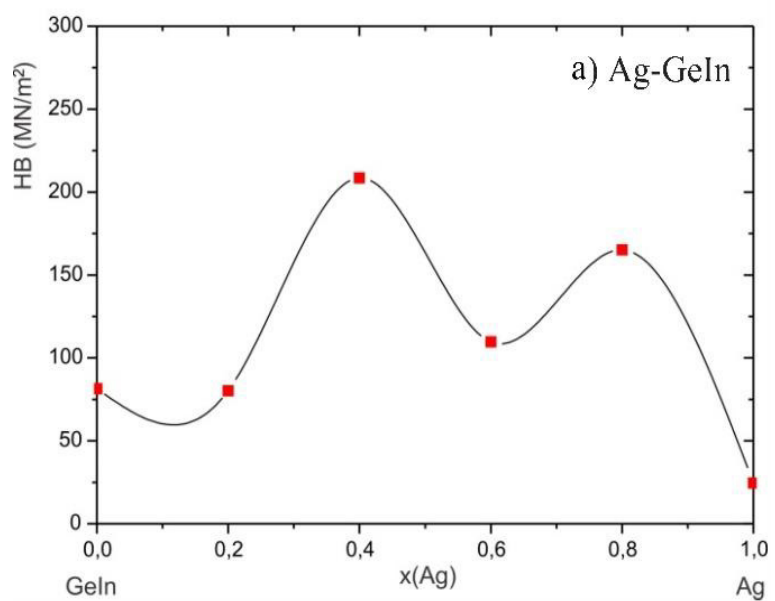


Слика 33. Микроструктуре узорка: а) узорак 9, б) узорак 13 и в) узорак 22.

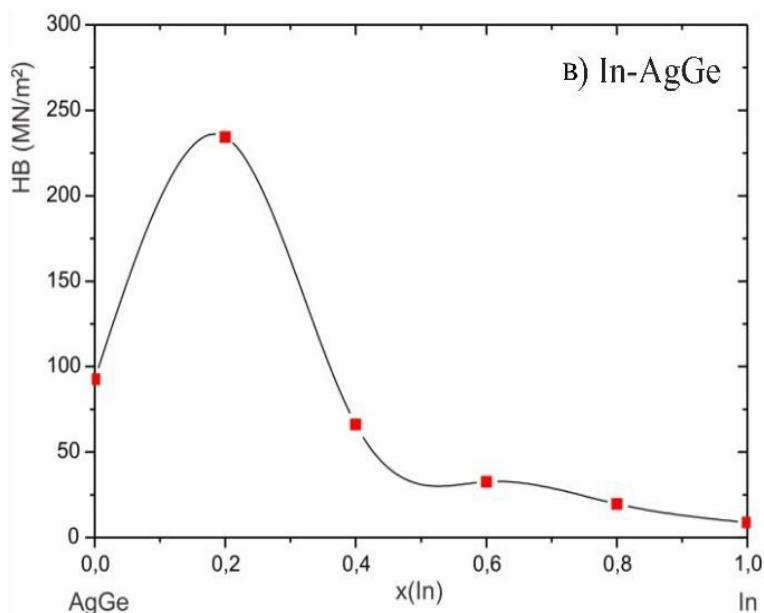
Узорци 9 и 13 имају исте фазе у микроструктури. Откривене фазе су означене на микроструктурама на слици 33а за узорак 9 и на слици 33б за узорак 13, са припадајућим називом фазе. Три фазе: Ge, AgIn₂ и γ (Ag₂In) су видљиве у микроструктурама. Слика 33в, приказује микроструктуру узорка 14 на којој су видљиве три фазе. Фазе су (Ge) и (In) чврсти растопи и AgIn₂ интерметално једињење.

6.3.2. Мерење тврдоће по Brinell методи

Дванаест тројних и три двојна узорка (означена на слици 31) експериментално су испитивани Brinell-овим тестом тврдоће. Тврдоћа легура мерена је на три различита положаја на узорцима. На основу добијених резултата израчуната је средња вредност за сва три мерења. Ради лакше визуализације резултата средња вредност као функција састава приказана је у графичком облику на слици 34.



наставак



Слика 34. Тврдоћа по Brinellу испитиваних Ag-Ge-In легура за пресеке: а) Ag-GeIn, б) Ge-AgIn и в) In-AgGe.

Слика 34а приказује понашање тврдоће легура са повећањем садржаја сребра. Са повећањем садржака сребра у легурама мења си и сама тврдоћа легуре. Она је највећа у легури са саставом Ag₄₀Ge₃₀In₃₀. Слика 34б приказује понашање тврдоће легура са повећањем састава германијума. Из експерименталних резултата видљиво је да се додавањем германијума тврдоћа смањује до легуре састава Ag₂₀Ge₆₀In₂₀, док се од легуре са саставом Ag₁₀Ge₈₀In₁₀ тврдоћа почиње повећавати. Слика 34в приказује тврдоћу легура са повећањем садржаја индијума и резултати показују да се додавањем индијума тврдоћа смањује.

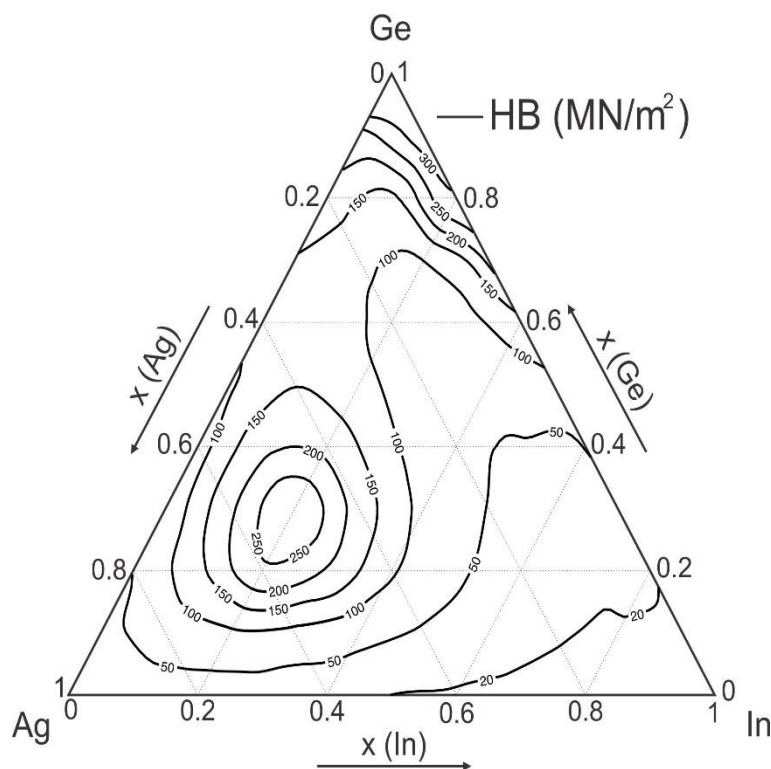
Употребом овог мерења и математичког модела предложена је математичка једначина за прорачун тврдоће по Brinellу. Да би се дефинисао математички модел зависности тврдоће по Brinellу и састава за тројне легуре коришћен је софтверски пакет Design Expert v.9.0.3.1. На основу резултата од Cornell [133], Lazić [134] и Kolarević са сарадницима [135], који удовољавају захтевима адекватности препоручен је специјални квартални модел:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^{q-1} \sum_j^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j}^{q-2} \sum_{j<k}^{q-1} \sum_k^q \beta_{ijk} x_i^2 x_j x_k + \sum_{i<j}^{q-2} \sum_{j<k}^{q-1} \sum_k^q \beta_{ijk} x_i x_j^2 x_k + \sum_{i<j}^{q-2} \sum_{j<k}^{q-1} \sum_k^q \beta_{ijkk} x_i x_j x_k^2 \quad (9)$$

Висока вредност F параметра ($F = 65,88$) и малог p, ($p < 0,0001$) показују да је у анализи варијансе (ANOVA) одабрани модел задовољавајући. Коначна једначина предиктивног модела у односу на стварне компоненте је:

$$\begin{aligned} 1/(HB)^2 = & 0.05813x(Ge) + 0.17328x(Ag) + 0.31658x(In) - 0.04916x(Ge)x(Ag) - \\ & 0.32222x(Ge)x(In) - 0.0814x(Ag)x(In) + 3.92744x(Ge^2)x(Ag)x(In) - \\ & 7.25474x(Ge)x(Ag^2)x(In) \end{aligned} \quad (10)$$

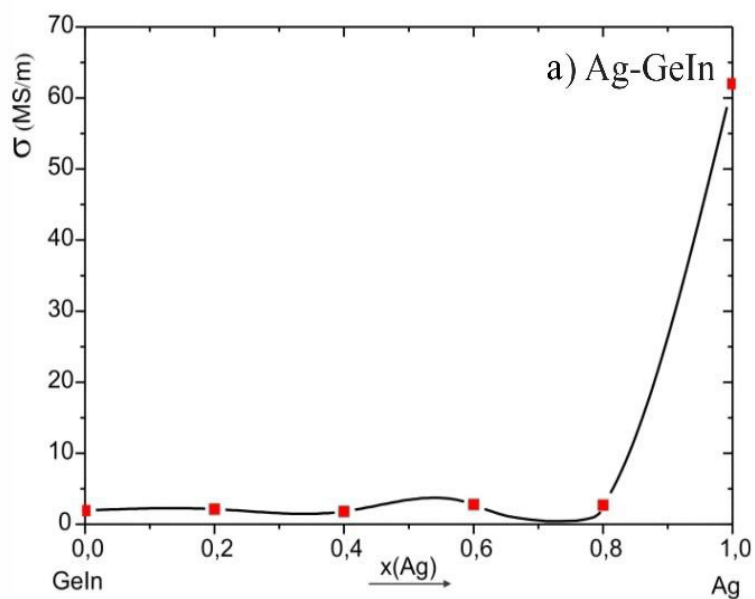
Дводимензионални дијаграм тврдоће по Brinellу легура у тројном Ag-Ge-In систему, израчунат на основу једначине (10), приказан је на слици 35.



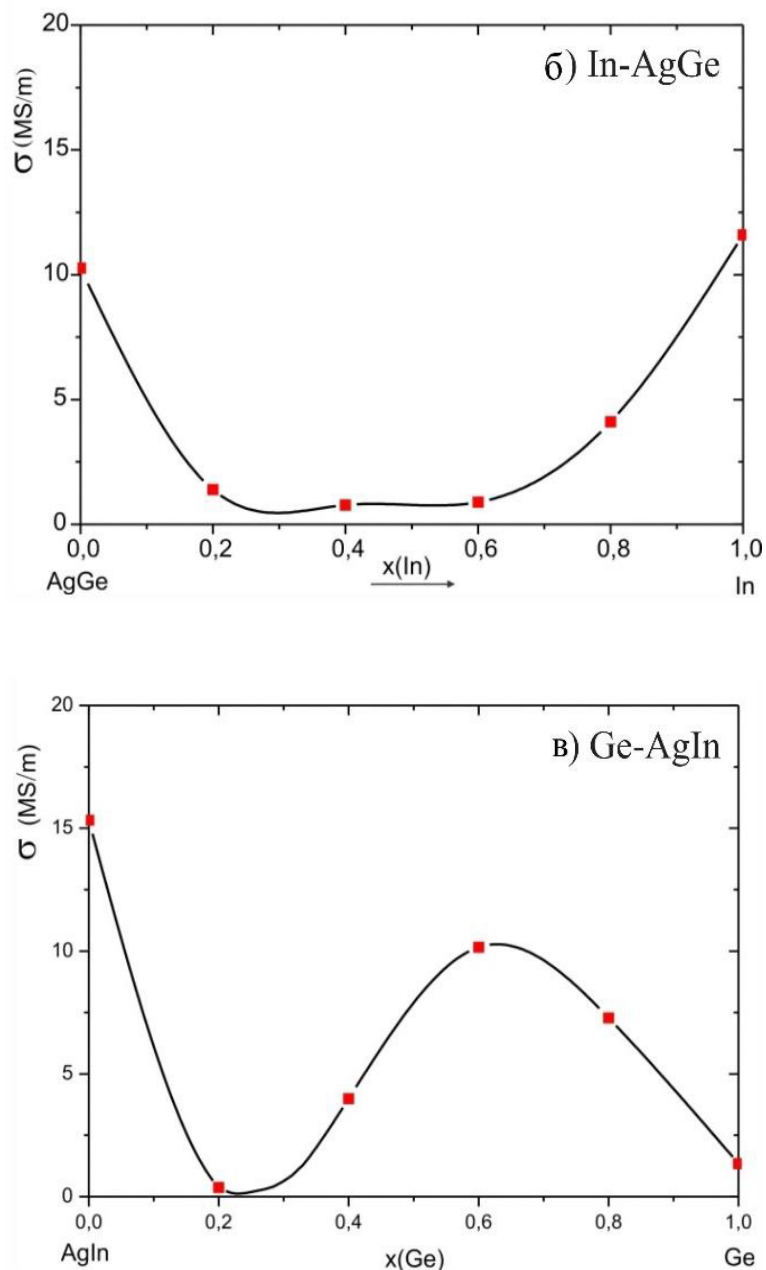
Слика 35. Израчунате изо-линије Brinell-ове тврдоће у тројном Ag-Ge-In систему.

6.3.3. Електрична проводљивост

На истим узорцима на којима је мерена тврдоћа, вршена су и мерења електричне проводљивости. На слици 36 приказана је графичка корелација између електричне проводљивости и молске фракције компонената за све испитиване узорке. Електрична проводљивост легура мерена је у четири различите тачке, а средња вредност на основу тих мерења графички је приказана је на слици 36, а коришћена је касније и за прорачун.



наставак



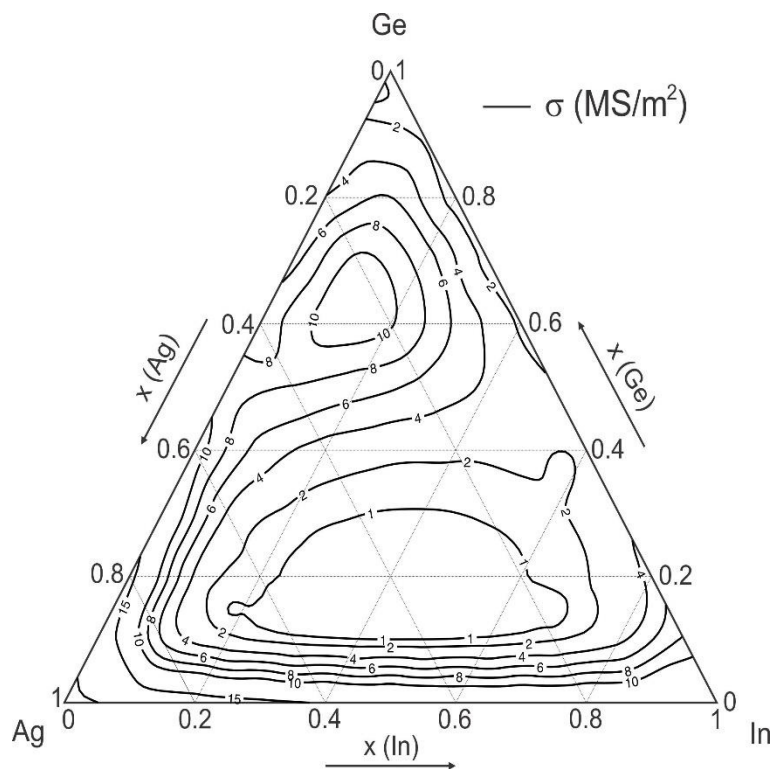
Слика 36. Електрична проводљивост испитиваних Ag-Bi-In легура за пресеке: а) AgGeIn, б) In-AgGe и в) Ge-Ag₅₀In.

Коришћењем истог поступка као и за опис тврдоће по Brinellу, предложене су математичке једначине за прорачун електричне проводљивости. Изабрани математички модел био је Special Quartic. Висока вредност F параметра ($F=34,11$) и мала вредност p , ($p<0,0001$) показују да је у анализи варијансе (ANOVA)

одабрани модел задовољавајући. Коначна једначина предиктивног модела у односу на стварне компоненте је:

$$\begin{aligned} \ln(\sigma) = & 0.69591x(\text{Ge}) + 3.02351x(\text{Ag}) + 2.66519x(\text{In}) + 1.38301x(\text{Ge})x(\text{Ag}) - \\ & 3.91755x(\text{Ge})x(\text{In}) - 0.76495x(\text{Ag})x(\text{In}) + 175.22616x(\text{Ge}^2)x(\text{Ag})x(\text{In}) - \\ & 159.8468x(\text{Ge})x(\text{Ag}^2)x(\text{In}) - 137.19795x(\text{Ge})x(\text{Ag})x(\text{In}^2) \end{aligned} \quad (11)$$

Изо-линије електричне проводљивости дефинисане једначином (11) приказане су на слици 37.



Слика 37. Израчунате изо-линије електричне проводљивости у тројном Ag-Ge-In систему.

7. ЗАКЉУЧАК

У овој дисертацији тројни Ag-Ga-Ge, Ag-Bi-Ge и Ag-Ge-In системи су испитивани, како теоријски тако и експериментално. Од експерименталних техника коришћени су: оптичка микроскопија, скенирајућа електронска микроскопија (SEM) са енергетски дисперзивном спектрометријом (EDS), рендгено дифрактометријска анализа (XRD), мерења тврдоће по Brinell методи и мерења електричне проводљивости. Сет података који су добијени и представљени у овој докторској дисертацији су поуздани. У даљем делу рада су укратко представљени резултати за сваки систем појединачно.

За тројни Ag-Ga-Ge систем експериментално су истражена два изотермална пресека, на 100 и 300 °C и термодинамички екстраполирана. SEM-EDS и XRD анализа примењене су за микроструктурну анализу одабраних тројних узорка након дуготрајног жарења. Експериментално одређени састави коегзистирајућих фаза били су у добром слагању са сродним прорачунатим саставима. Сprovedени експерименти нису показали било какве нове тројне фазе или велику растворљивост трећег елемента у двојним фазама. Оптичка микроскопија и XRD анализа заједно са мерењима тврдоће и електричне проводљивости изведене су на три двојне и дванаест лагано хлађених тројних легура. Експериментално одређене фазе XRD анализом су упоређене са прорачунатим изотермалним пресеком на 25 °C и постигнута је добра сагласност између резултата. Резултати мерења тврдоће по Brillell методи и електричне проводљивости представљени су и дискутовани у односу на саставе легура и фазних састојака.

Тројни Ag-Bi-Ge систем је експериментално испитиван коришћењем неколико експерименталних техника. Два изотермална пресека на 100 и 500 °C експериментално су истраживана XRD и SEM-EDS техникама и термодинамички екстраполирана. Експериментални резултати упоређени су са прорачунатим фазним дијаграмима на 100 и 500 °C и постигнуто је добаро слагање између резултата. Помоћу EDS-а није детектовано никакво ново тројно једињење нити велика растворљивост елемената. Испитивања микроструктуре, тврдоће и

електричне проводљивости изведена су на дванаест тројних легура и три двојне легуре. На свих дванаест тројних легура детектоване су три фазе у микроструктури. XRD методом је потврђено да су откривене фазе чврсти растопи (Ag), (Bi) и (Ge), а прорачунавањем фазног дијаграма на 25 °C потврђено је да су сви узорци из трофазног подручја (Ag)+(Bi)+(Ge). На истим узорцима мерена је тврдоћа по Brinell методи и електрична проводљивост. Резултати тврдоће и електричне проводљивости коришћени су за предвиђање тих својстава дуж целог састава тројног Ag-Bi-Ge система.

Код тројног Ag-Ge-In система неке карактеристичне легуре различитог састава експериментално су тестиране SEM-EDS-ом, XRD-ом, оптичком микроскопијом, тврдоћом по Brinellu и електричном проводљивошћу. Коришћењем термодинамичког скупа података, прорачунт је изотермални пресек на 25 °C и предвиђено је осам различитих фазних региона. У припремљеним узорцима утврђено је да су четири од осам фазних региона потврђени резултатима EDS-а и XRD-а. Са SEM-ом и оптичком микроскопијом посматране су микроструктуре испитиваних легура. Сви узорци су тестирани тврдоћом по Brinell методи и електричном проводљивошћу.

Утицај хемијског састава на микроструктуру, механичке и електричне особине легура тројних Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) система нису до сада испитиване, стога закључујемо да ће подаци који су представљени у овој дисертацији за ове тројне системе бити од великог значаја. Добијени резултати су значајни за практичну примену неке од ових легура у одговарајућим областима индустрије.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Y. C. Chen, C. T. Rettner, S. Raoux, G. W. Burr, S. H. Chen, R. M. Shelby, M. Salinga, W. Risk, T. D. Happ, G. M. McClelland, M. Breitwisch, A. Schrott, J. B. Philipp, M. H. Lee, R. Cheek, T. Nirschl, M. Lamorey, C. F. Chen, E. Joseph, S. Zaidi, B. Yee, H. L. Lung, R. Bergmann, C. Lam, IEEE Int. Electron Dev. Mtg., 777, (2006).
- [2] S. Raoux, M. Wuttig, Science and App., (2009).
- [3] S. Rapux, Advances in Nonvolatile Memory and Storage Technology, (2014), 161-199.
- [4] T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, M. Woda, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Wuttig, Nat. Mat., 10, (2011), 202-208.
- [5] A.V. Kolobov, J. Tominaga, P. Fons, Springer, Cham., (2017).
- [6] N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, M. Takao, Jpn. J. Appl. Phys., 26, (1987), 61-66.
- [7] H. Kazemi, L. Webre, Therm. Act., 544, (2012), 57-62.
- [8] N. Agrawal, M. Sarkar, M. Chawda, V. Ganesan, Mat. Chem. and Phys., 143, (2013), 330-335.
- [9] A. Kostov, D. Zivkovic, Z. Zivkovic, Therm. Act., 338, (1999), 35-43.
- [10] D. Kalaba, A. Sedmak, Z. Radakovic, M. Milos, Therm. Scien., 14(2), (2010), 437-450.
- [11] G. Ren, I. J. Wilding, M. N. Collins, J. of All. and Comp., 665, (2016), 251-260.
- [12] G. Ren, M. N. Collins, Mat. Des., 119, (2017), 133-140.
- [13] G. Ren, M. N. Collins, J. of All. and Comp., 791, (2019), 559-566.
- [14] M. Premović, D. Minić, I. Manasijević, D. Živković, Mater Test., 57 (10), (2015), 883.
- [15] M. Premović, D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, Kovové Mater., 54 (1), (2016) 45.
- [16] M. Premovic, D. Minić, M. Kolarevic, D. Manasijevic, D. Živković, A. Djordjevic, D. Milisavljevic, Rev Metal., 53 (3), (2017), e098.

- [17] M. Premovic, Y. Du, D. Minic, C. Zhang, D. Manasijevic, Lj. Balanovic, I. Markovic, *J. Alloy Compd.*, 726, (2017), 820.
- [18] M. Premović, D. Minić, V. Cosović, D. Manasijević, D. Živković, *Metal. Mater. Trans.*, 45, (2014), 4829.
- [19] A. L. Lacaíta, D. J. Wouters, *Phys. Status Solidi A Appl. Mater.*, 205, (2008), 2281.
- [20] S. L. Ou, C. P. Cheng, C. Y. Yeh, C. J. Chung, K. S. Kao, R. C. Ryn, *Adv. Mater. Res.*, 189, (2011),
- [21] D. Ielmini, A. L. Lacaíta, *Mater.*, 14 (12), (2011), 600.
- [22] P. Nemeč, V. Nazabal, A. Moreac, J. Gutwirth, L. Benes, M. Frumar, *Mater. Chem. Phys.*, 136, (2012), 935.
- [23] D. Milisavljević, D. Minić, M. Premović, D. Manasijević and Lj. Balanović, *J. Phys. Chem. Solids.*, 126, (2019), 55–64.
- [24] J. Wang, Y. J. Liu, C. Y. Tang, L. B. Liu, H. Y. Zhou and Z. P. Jin, *Therm. Acta.*, 512, (2011), 240–246.
- [25] W. Gierlotka and D. Jendrzeczyk-Handzlik, *J. Alloy. Comp.*, 509 (1), (2011), 38–42.
- [26] I. Ansara, J. P. Bros and M. Gambino, *Calphad*, 3, (1979), 225–233.
- [27] D. Milisavljević, D. Minić, M. Premović, D. Manasijević, V. Čosović, N. Košanin *Inter. J. of Ther.phys.*, 40 (2019), 29.
- [28] D. Milisavljević, D. Minić, M. Premović, D. Manasijević, N. Košanin, *Thermochim. Acta*, 665, (2018), 1.
- [29] J. Wang, Y. J. Liu, C. Y. Tang, L. B. Liu, H. Y. Zhou, Z. P. Jin, *Thermochim. Acta*, 512, (2011), 240.
- [30] A. Kroupa, A. T. Dinsdale, A. Watson, J. Vrestal, J. Vızdal, A. Zemanova, *JOM*, 59 (7), (2007), 20.
- [31] P. Y. Chevalier, *Thermochim. Acta*, 155, (1989), 227.
- [32] W. Cao, S. L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y.A. Chang, R. Schmid-Fetzer and W.A. Oates, *Calphad*, 33 (2), (2009), 328–342.
- [33] H. Maucher, *Forschungsarb. Metallkd. Röntgenmet.* 20, (1936), 1–32.
- [34] T. R. Briggs, R. O. McDuffie, L. H. Willisford, *J. Phys. Chem.* 33, (1929), 1080–1096.

- [35] W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, P. W. Reynolds, H. K. Packer, *J. Inst. Met.*, 66, (1940), 209–239.
- [36] B. Predel, H. Bamstahl, *J. Less-Common Met.*, 43, (1975), 191–203.
- [37] E. A. Owen, V. W. Rowlands, *J. Inst. Met.*, 66, (1940), 361–379.
- [38] D. D. Pollock, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239, (1967), 1768–1770.
- [39] B. Predel, D. W. Stein, *Z. Naturforsch.*, 26a, (1971), 722.
- [40] K. Itagaki, A. Yazawa, *J. Jpn. Inst. Met.*, 32, (1968), 1294.
- [41] K. Ehrlich, Dissertation Univ. München, FRG, (1965).
- [42] R. Castanet, M. Laffitte, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 267, (1968), 204.
- [43] O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 60, (1956), 446–452.
- [44] M. W. Nathans, M. Leider, *J. Phys. Chem.*, 66, (1962), 2012–2015.
- [45] B. Predel, H. Bankstahl, *Z. Metallkd.*, 67, (1976), 793–799.
- [46] I. Karakaya, W. J. Thomson, *J. Phase Equilib.*, 14, (1993), 525.
- [47] F. Sommer, D. Eschenweck, and B. Predel, *Z. Metallkd.*, 71, 249, (1980).
- [48] J. B. Raynor, *Phys. Chem.*, 67, (1963), 629.
- [49] S. Hassam, M. Gambino, and J. P. Bros, *Z. Metallkd.*, 85, 460, (1994).
- [50] B. Predel and A. Emam, *Z. Metallkd.*, 496, (1973).
- [51] B. Predel, D. W. Stein, *Acta Metallurgica*, 20, (1972), 68.
- [52] B. Predel, D. W. Stein, *Metallurgica*, 20, (1972), 681.
- [53] E. Weibke, L. Wiegles, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 226, (1936), 201.
- [54] P. Feschotte, P. Bass, *J. Less-Comm. Met.*, 171, (1991), 157.
- [55] W. Hume-Rothery, K. W. Andrews, *Z. Metallkd.*, 50, (1959), 661.
- [56] W. Hume-Rothery, K. W. Andrews, *J. Inst. Met.*, 68, (1942), 133.
- [57] W. Hume-Rothery, P. W. Reynolds, G. V. Raynor, *J. Inst. Met.*, 66, (1940), 191.
- [58] E. Gunneas, O. B. Karlsen, A. Olsen, O. T. Zagierski, *J. Alloys Compd.*, 297, (2000), 144.
- [59] 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.
- [60] K. Muller, W. Merl, *ETA-A*, 80, (1959), 515.
- [61] V. N. Danilin, S. P. Yatsenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally*, (3), (1968), 224.
- [62] B. Predel, U. Schallner, *Z. Metallkd.*, 63, (1972), 341.
- [63] D. Jendrzeczyk-Handzlik, K. Fitzner, in preparation for publication.

- [64] Predel, U. Schallner, *Inst. Metall.*, 27, (1972), 1098.
- [65] B. Predel, D. W. Stein, *Acta Metall.*, 20, (1972), 515.
- [66] R. Beja, PhD Thesis, Centre de Recherchers de Microcalorimetrie et de Thermochimie do C.N.R.S., Marsellie, France.
- [67] R. Beja, M. Laffite, *C. R. Acad. Sci. Paris 267C*, (1968), 123.
- [68] Snyder, H.J.: *Trans. AIME* 239 (1967) 1385.
- [69] Elliott, R.P.: *.Constitution of Binary Alloys., First Supplement*, New York: McGraw-Hill 1965.
- [70] Shunk, F.A.: *.Constitution of Binary Alloys., Second Supplement*, New York: McGraw-Hill 1969.
- [71] Campbell, A.N., Wagemann, R., Ferguson, R.B.: *Can. J. Chem.* 48 (1970) 1703.
- [72] Hansen, M., Anderko, K.: *.Constitution of Binary Alloys.*, New York: McGraw-Hill 1958.
- [73] Satow, T., Uemura, O., Yamakawa, S.: *Trans. Jpn. Inst. Met.* 15 (1974) 253.
- [74] Uemura, O., Satow, T.: *Trans. Jpn. Inst. Met.* 14 (1973) 199.
- [75] R.L. Orr, R. Hultgren, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 378.
- [76] O.J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* 56 (1956) 446.
- [77] R. Beja, M. Laffitte, *C.R. Acad. Sci., Paris C 267* (1968) 123; R. Be'ja', *The'se d'Etat Sc. Physiques*, Marseille, 1969.
- [78] R. Castanet, Y. Claire, M. Laffitte, *J. Chim. Phys. Biol.* 67 (4) (1970) 789.
- [79] Kameda, K., Yoshida, Y., Sakairi, S.: *J. Jpn. Inst. Met.* 45 (1981) 614.
- [80] Przedziecka-Mycielska, E., Terpilowski, J., Strozecka, K.: *Arch. Hutnictwa* 8 (1963) 85.
- [81] Nozaki, T., Shimoji, M., Niwa, K.: *Trans. Jpn. Inst. Met.* 7 (1966) 52.
- [82] Alcock, C.B., Sridhar, R., Svedberg, R.C.: *Acta Metallurgica* 17 (1969) 839.
- [83] G.J. Qi, M. Hino, T. Azakami, *Mater. Trans. JIM* 30 (1989) 575.
- [84] R. W. Olesinski, and G. J. Abbaschian, *Bull Alloy Phase Diagrams*, 7 (6), (1986), 535-540.
- [85] L. A. Mechkovskii, P. P. Zhuk, A. A. Vecher, *J. Phys. Chem.*, 52, (1978), 1702.
- [86] B. Predel, D. W. Stein, *Z. Metallkde.*, 62, (1971), 381.
- [87] V. M. Glazov and V. S. Zemskov, *Physicochemical Principles of Semiconductor Doping*, Moscow: Nauka, (1967).

- [88] K. Ruttewitt, G. Masing, *Z. Metallkde.*, 32, (1940), 52.
- [89] H. Stöhr, W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.*, 244, (1940), 205.
- [90] C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem.*, 57, (1953), 827.
- [91] D. G. Schweitzer, J. R. Weeks, *ASM Trans.*, 54, (1961), 185.
- [92] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Binary Alloys Phase Diagrams*, 6 (3), (1985), 258- 262.
- [93] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Binary Alloys Phase Diagrams* 7 (3), (1986), 219- 222.
- [94] E. S. Greiner, P. Breidt, *Trans. AIME*, 203, (1955), 187.
- [95] N. de Roche, *Z. Metallkd.*, 48, (1957), 58.
- [96] Y. M. Savitskii, V. V. Baron, M. A. Tylkina, *J. Inorg. Chem.*, 3, (1958), 310.
- [97] W. Klemm, L. Klemm, E. Hohmann, H. Volk, E. Orlamünder, H. A. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 256, (1948), 239.
- [98] E. S. Greiner, P. Breidt jr., *Trans. AIME*, 203, (1955), 187.
- [99] C. D. Thurmond, F. A. Trumbore, M. Kowalchik, *J. Chem. Phys.*, 25, (1956), 799.
- [100] E. S. Greiner, *J. Met.*, 4, (1952), 1044.
- [101] B. Predel, D. W. Stein, *Z. Metallkd.*, 62, (1971), 499.
- [102] C. Bergman, J. P. Bros, M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 2, (1971), 259.
- [103] G. I. Batalin, E. A. Beloborodova, V. A. Stukulo, S. S. Trofimora, *Ukr. Khim. Zh.*, 38, (1972), 2131.
- [104] K. P. Gupta, *JPEDAV*, 30, (2009), 398–401.
- [105] P. H. Keck, J. Broder, *Phys. Rev. Lett.*, 90, (1953), 521.
- [106] C. D. Thurmond, M. Kowalchik, *Bell Syst. Tech. J.*, 39, (1960), 169.
- [107] R. W. Olesinski, N. Kanani, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 6, (1985), 536.
- [108] W. Klemm, L. Klemm, E. Hohmann, H. Volk, E. Orlamünder, H. A. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 256, (1948), 239.
- [109] Y. P. Khukhryanskii, *Sov. Phys. Solid State*, 6, (1964), 1222.
- [110] O. M. Alimov, L. A. Goncharov, D. A. Zeynalov, P. D. Kervalishvili, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 16, (1980), 751.
- [111] C. D. Thurmond, M. Kowalchik, *Bell Syst. Tech. J.*, 39, (1960), 169.
- [112] G. Mack, *Z. Phys.*, 152, (1958), 26.

- [113] G. I. Batalin, E. A. Beloborodova, V. A. Stukalo, Zh. Fiz. Khim., 45, (1971), 1136.
- [114] G. I. Batalin, G. A. Beloborodova, N. N. Minenko, V. A. Stukalo, V. Y. Chernenko, J. Phys. Chem., 50, (1976), 211.
- [115] A. Markovic, M. Premovic, D. Minic, D. Guresic, D. Manasijevic, A. Djordjevic, J. Mat. Eng. and Perf., 28 (6), (2019), 3759-3766.
- [116] A. Marković, D. Minić, M. Premović, D. Manasijević, D. Guresić and M. Kolarević, Mat. Res, 22 (6), (2019), e20190372.
- [117] A. Marković, D. Minić, M. Premović and D. Manasijević, in preparation for publication.
- [118] E. Jette and F. Foote, J. Chem. Phys., 3, (1935), 605-616.
- [119] A. S. Cooper, J. Appl. Phys., 54, (1983), 3609-3611.
- [120] B. D. Sharma and J. Donohue, Cryst. Mater., (1962), 293-293.
- [121] Y. Zhang, Q. L. Liu, J. B. Li, J. K. Liang, J. Luo, F. S. Liu, Y. G. Xiao and G. H. Rao, J. Alloys Compd., 399, (2005), 155-159.
- [122] D. Minić, M. Premović, D. Manasijević, V. Čosović, D. Zivković and A. Marković, J. Alloys Compd., 646, (2015), 461-471.
- [123] J. Wang, Y. J. Liu, C. Y. Tang, L. B. Liu, H. Y. Zhou, Z. P. Jin, Therm. Acta, 512, (2011), 240-246.
- [124] E. Zoro, C. Servant, B. Legendre, Calphad, 31, (2007), 89-94.
- [125] P. Y. Chevalier, Therm. Acta, 132, (1988), 111-116.
- [126] P. Cucka, C. S. Barrett, Acta Crystal. 15, (1962), 865-872.
- [127] N. Ridley, J. Less Common. Met. 8, (1965), 354.
- [128] A. N. Campbell, R. Wagemann, R. B. Ferguson, Can. J. Chem. 48, (1970), 1703.
- [129] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, J. Less Common. Met. 27, (1972), 169.
- [130] <http://periodictable.com/Properties/A/BrinellHardness.al.html>, (2018).
- [131] <https://periodictable.com/Properties/A/ElectricalConductivity.v.html>, (2018).
- [132] Ž. Lazić, Weiheim, (2004).
- [133] J. A. Cornell, John Wiley&Sons, Inc, New York, (2002).
- [134] Ž. Lazić, Wilez-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA:Weiheim, (2004).
- [135] M. Kolarević, M. Vukićević, B. Radičević, M. Bjelić, V. Grković, The Seventh Triennial International Conference Heavy Machinery HM, (2011), 1.

Биографија аутора

Александар (Радован) Марковић, рођен је 25.03.1983. године у Београду, општина Савски Венац. Основну и средњу школу је завршио у Младеновцу 2002. године. Исте године уписује Факултет техничких наука у Косовској Митровици на студијском програму Инжењерство технологије. Дипломирао је 2010. године са просечном оценом 7.42 у току студија и стекао звање дипломирани инжењер технологије.

Докторске студије је уписао на Факулету техничких наука у Косовској Митровици 2015. године на студијском програму Технолошко инжењерство.

Још током студија је активно учествовао у научно-истраживачком раду. Данас има 5 публикована рада у међнародним часописима са импакт фактором (1 рад категорије M21, 1 рад категорије M22 и 3 рада категорије M23), 1 рад у националном часопису међународног значаја категорије M24, 4 саопштења на међународним скуповима штампана у целости категорије M33, 3 саопштење на међународним скуповима штампана у изводу категорије M34 и 1 рад презентован на интернационалним студентским симпозијумима штампан у изводу.

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

Тренутно живи и ради у Косовској Митровици. Говори енглески језик.

Изјава о ауторству

Потписани: Александар Марковић

Број индекса: 3/2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

„Утицај хемијског састава на микроструктуру, механичке и електричне особине
легура 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, _____

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

Име и презиме аутора: Александар Марковић

Број индекса: 3/2015

Студијски програм: Технолошко инжењерство

Наслов рада: Утицај хемијског састава на микроструктуру, механичке и електричне особине легура тројних Ag-Ge-X (X=Bi, In, Ga) система

Ментор: Проф. др Душко Минић

Потписани: Александар Марковић

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 докторанта

У Косовској Митровици, _____

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:

„Утицај хемијског састава на микроструктуру, механичке и електричне особине легура 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).

Потпис докторанта

У Косовској Митровици, _____

1. Ауторство - Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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.