

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Aleksandra S. Kalezić - Glišović

**UTICAJ STRUKTURNE RELAKSACIJE  
NA FUNKCIONALNA SVOJSTVA  
AMORFNIH LEGURA NA BAZI GVOŽĐA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Aleksandra S. Kalezić - Glišović

**THE STRUCTURAL RELAXATION  
EFFECT ON FUNCTIONAL PROPERTIES  
OF Fe – BASED AMORPHOUS ALLOYS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

**MENTOR: dr Aleksa Maričić, profesor emeritus**

**Tehnički fakultet, Čačak**

**Univerzitet u Kragujevcu**

**ČLANOVI KOMISIJE:**

---

**1. dr Aleksa Maričić, profesor emeritus**

**Tehnički fakultet, Čačak**

---

**2. dr Jablan Dojčilović, redovni profesor**

**Fizički fakultet, Beograd**

---

**3. dr Lazar Novaković, vanredni profesor**

**Fizički fakultet, Beograd**

**DATUM ODBRANE:**

*U traganju za naučnom istinom, prava je sreća i velika čast biti u ekipi akademika Momčila M. Ristića, doajena nauke o materijalima. Meni je ta čast pripala i zato mu veliko hvala.*

*Profesoru emeritusu Aleksi Maričiću, koji me je prvi upoznao sa naučnom problematikom amorfnih metalnih legura izražavam ogromnu zahvalnost na usmeravanjima u izradi ove disertacije, kao i na velikom razumevanju i podršci bez kojih bi ovaj rad bio nezamisliv.*

*Sa velikim poštovanjem, zahvaljujem se svojim profesorima dr Lazaru Novakoviću i dr Jablanu Dojčiloviću, na korisnim zapažanjima, stručnim savetima i iskrenoj podršci koju su mi pružali tokom izrade ove disertacije.*

*Svom dragom kolegi prof. dr Nebojši Mitroviću dugujem zahvalnost na nesebičnoj pomoći pruženoj prilikom studioznog čitanja ove disertacije, kao i na ispoljenoj velikoj kolegijalnosti.*

*Najveću zahvalnost izražavam svojoj porodici, koja mi je pružala snagu da istrajem u ovom poslu.*

## REZIME

Ispitivan je uticaj strukturnih promena izazvanih primenom spoljašnjih parametara (toplotno dejstvo, magnetno dejstvo, mehaničko naprezanje) u toku procesa strukturne relaksacije i kristalizacije na funkcionalna svojstva tri legure na bazi gvožđa, različitog hemijskog sastava:  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ ,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  i  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ . Legure su dobijene brzim hlađenjem rastopa na rotirajućem disku (melt-spinning). Uzorci su bili u obliku trake dužine 20 cm, širine 2 mm i debljine 3  $\mu\text{m}$ .

Strukturna stabilnost i strukturne transformacije legura ispitane su primenom difrakcije X-zraka. Pokazana je egzotermna termička stabilnost ispitivanih legura u temperaturskom intervalu od  $20^{\circ}\text{C}$  -  $700^{\circ}\text{C}$ , primenom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC). Ovaj temperaturski interval obuhvata relaksaciju deformisane strukture, gubitak feromagnetičnosti i konačno kristalizaciju, rekristalizaciju i rast kristala formiranih faza. Proces kristalizacije obuhvata formiranje različitih stabilnih i nestabilnih faza u zavisnosti od hemijskog sastava ispitivanih legura. Ispitana je kinetika procesa strukturne relaksacije ovih legura, pri različitim napreznjima i temperaturama odgrevanja. Zatim je ispitan uticaj strukturne relaksacije na promenu gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou. Pokazano je da strukturne promene imaju velikog uticaja na električna i magnetna svojstva ovih legura. Utvrđeno je da relaksirana amorfna struktura legure poseduje znatno bolja električna i magnetna svojstva kako u odnosu na polaznu leguru, tako i u odnosu na iskristalisalu leguru sa stanovišta mogućnosti praktične primene. Takođe je ispitana i mogućnost primene ovih legura kao senzora sile.

Uspostavljena je jasna korelacija strukturne promene – funkcionalna svojstva i dato fundamentalno tumačenje međuzavisnosti strukturna relaksacija – promena gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou – električna svojstva – magnetna svojstva, što je i cilj ove disertacije.

**Ključne reči:** amorfne metalne legure, melt-spinning, DSC, difrakcija X-zračenja, strukturna relaksacija, toplotno dejstvo, mehaničko naprezanje, električna svojstva, gustina stanja elektrona na Fermi-evom nivou, magnetna svojstva.

**Naučna oblast:** Fizika

**Uža naučna oblast:** Fizika kondenzovanog stanja

**UDK:** 538.9:537.312.9 (043.3)

## ABSTRACT

The effect of structural changes was investigated, induced by the application of external parameters (thermal influence, magnetic influence, mechanical strain) within the structural relaxation process and crystallization, over the functional properties of three Fe-based alloys of various chemical content:  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ ,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  and  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ . The alloys were obtained by rapidly quenching of the melt on a rotating disk (melt-spinning technique). The samples were ribbon-shaped, 20 cm long, 2 mm wide and 3  $\mu\text{m}$  thick.

The structural stability and structural transformations of the alloys were investigated by X-ray diffraction. Exothermal stability of the investigated alloys in the temperature range from 20<sup>0</sup>C to 700<sup>0</sup>C was determined, by the differential scanning calorimetry method (DSC). This temperature range presumes relaxation of deformed structure, the loss of ferromagnetic properties and finally crystallization, recrystallization and growth of the crystallites of formed phases. The crystallization process includes the formation of various stable and unstable phases depending on the chemical content of the investigated alloys. The kinetics of the structural relaxation process of these alloys was investigated at different strain intensities and annealing temperatures. Furthermore, the structural relaxation effect on the electron state density change at Fermi level was investigated. It has been shown that the structural changes have significant effect on electrical and magnetic properties of these alloys. It has been determined that the relaxed amorphous structure of the alloy possesses far better electrical and magnetic properties as compared to both the as-cast alloy and the crystallized alloy, from their technological applicability aspect. In addition, the possibility of application of these alloys as power sensors has also been investigated.

A clear correlation of structural changes – functional properties has been determined, as well as the given fundamental interpretation of the interdependence structural relaxation – electron state density change at Fermi level – electrical properties – magnetic properties, which is the aim of this dissertation.

**Key words:** amorphous metallic alloys, melt-spinning technique, differential scanning calorimetry method, X-ray diffraction, structural relaxation, thermal influence, mechanical strain, electrical properties, electron state density change at Fermi level, magnetic properties.

**Scientific field:** Physics

**Specialist scientific field:** Physics of condensed matter

**UDK:** 538.9:537.312.9 (043.3)

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. TEORIJSKI DEO</b>	5
2.1. Svojstva amorfne supstance	5
2.2. Amorfna struktura čvrstog tela	9
2.2.1. Metode za karakterizaciju amorfni metalnih legura	9
2.2.2. Modelovanje amorfne strukture	17
2.2.3. Defekti strukture amorfni metalnih legura	19
2.3. Metode dobijanja amorfni metalnih legura	22
2.3.1. Dobijanje amorfni metalnih legura brzim hlađenjem rastopa	22
2.4. Strukturna relaksacija amorfni metalnih legura	25
2.4.1. Uticaj strukturne relaksacije na toplotno širenje amorfni metalnih legura	30
2.5. Svojstva amorfni metalnih legura	33
2.5.1. Elastična svojstva	33
2.5.2. Magnetoelastična svojstva	35
2.5.3. Magnetna svojstva	41
2.5.3.1. Razvoj amorfni magnetno mekih legura	41
2.5.3.2. Zavisnost magnetni svojstava amorfni metalnih legura od strukture	43
2.5.3.3. Uticaj temperature na magnetna svojstva amorfni metalnih legura	45
2.5.4. Električna svojstva	50
2.5.5. Termoelektrična svojstva	56
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO</b>	59
3.1. Rendgenostrukturalna ispitivanja	59
3.2. Ispitivanja metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije	65
3.3. Metoda za ispitivanje strukturne relaksacije amorfni traka	72
3.4. Merenje električne otpornosti	74
3.5. Merenje termoelektromotorne sile	77
3.6. Merenje magnetne susceptibilnosti po modifikovanoj Faraday-evoj metodi	79

<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b>	81
4.1. Kinetika procesa strukturne relaksacije AML na bazi gvožđa pri različitim naprezanjima i temperaturama odgrevanja	81
4.2. Uticaj strukturne relaksacije na promenu gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou kod AML na bazi gvožđa	91
4.3. Uticaj strukturne relaksacije na električna svojstva AML na bazi gvožđa	95
4.4. Uticaj strukturne relaksacije na magnetna svojstva AML na bazi gvožđa	104
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	113
<b>6. LITERATURA</b>	121



# 1. UVOD

Savremeni naučno-tehnički razvoj je nezamisliv bez ovladavanja principijelno novim procesima i tehnologijama. U ovu svrhu je neophodno koristiti nove materijale sa izuzetnim eksploatacionim karakteristikama. Amorfne metalne legure predstavljaju jednu od klasa novih materijala, koje su zbog svojih izuzetnih svojstava našli primenu u gotovo svim oblastima tehnike, posebno u elektrotehnici. One su grupa amornih materijala koje se najčešće dobijaju brzim hlađenjem rastopa dobijenih legiranjem prelaznih metala (TM: Fe, Ni, Co, Ti, Mo, Nb, V, Cr, Zr, Pd), koji su nosioci magnetnih i električnih svojstava, sa metaloidima (M: B, Si, P, C, Ge), čija je uloga da usporavaju proces kristalizacije tokom očvršćavanja rastopa. Velike brzine hlađenja od oko  $10^6$ - $10^8$  K/s omogućavaju u strukturi formiranoj na ovaj način atomsku uređenost ne veću od 1 nm. Struktura je slična kao kod stakla, odakle i potiče njihov često korišćen naziv metalna stakla. Pored savremenih keramičkih, poluprovodnih i superprovodnih materijala, metalna stakla su najviše izučavana klasa materijala u fizici čvrstog stanja.

Metalna stakla karakteriše amorfna struktura i metalna veza, što ih čini jedinstvenim u pogledu fizičkih i mehaničkih svojstava, a koja se ne mogu sresti ni kod čistih metala ni kod drugih amornih materijala. Ova svojstva su posledica njihove mikrostrukture, koja podrazumeva odsustvo uređenosti atoma na daljinu. Amorfna struktura materije je, međutim, strukturno i termodinamički nestabilna i veoma podložna procesu delimične ili potpune kristalizacije tokom termičke obrade, što zahteva poznavanje stabilnosti legura pri različitim temperaturama. Opšte posmatrano, stabilnost predstavlja termički aktiviran proces prelaska iz stanja neuređene amorfne strukture u uređenu kristalnu strukturu. Pri sintezi amornih magnetno mekih legura, koje se dobijaju tehnikom brzog hlađenja rastopa, potrebno je voditi računa o udelu sastavnih elemenata u leguri. Na ovaj način se postiže poboljšanje svojstava, kao što su izražena sposobnost formiranja stakla, sposobnost dobrog livenja legure (čime se postiže dobar kvalitet površine i homogenost traka), poboljšana termička stabilnost amorfne strukture i magnetnih svojstava.

Razvoj ovih materijala i usavršavanje tehnologija njihovog dobijanja i danas su veoma intenzivni. Neposredno posle dobijanja, u strukturi amornih traka postoje naprezanja, što je posledica nehomogene brzine hlađenja pri očvršćavanju rastopa. Odgrevanjem na temperaturama ispod temperature kristalizacije omogućava se relaksacija amorfne strukture i otklanjanje unutrašnjih naprezanja, čime se smanjuje i broj centara pinning-a (\*) (centri tzv. "magnetnog otpora"). Ovi centri predstavljaju energijsku barijeru prilikom širenja magnetnih domena,

---

(\*) efekat pinning - a: tokom procesa magnetisanja domenski zidovi bivaju zaustavljeni u pomeranju zbog granica zrna, nehomogenosti unutar zrna, dislokacija, nemagnetnih inkluzija, oblasti nehomogenih naprezanja

što ima za posledicu relativno velike vrednosti koercitivnog polja ( $H_C$ ) i niže vrednosti magnetne permeabilnosti ( $\mu$ ). Naknadna odgrevanja koja se mogu izvoditi sa ili bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja, omogućavaju značajne promene ovih karakteristika, uz istovremeno povećanje magnetne indukcije zasićenja ( $B_S$ ).

Radne frekvencije savremenih telekomunikacionih i računarskih sistema dostižu vrednosti reda GHz. Postavljaju se novi zahtevi za magnetno-meke materijale u dva pravca: smanjenje gubitaka u jezgru i dalja minijaturizacija naprava.

Od svih amorfni magnetnih legura, legure na bazi Fe sastava  $Fe_{80}(B, Si)_{20}$  poseduju najvišu saturacionu polarizaciju ( $J_s = 1,5 - 1,8$  T). Usled svoje relativno visoke saturacione magnetostrikcije ( $\lambda_s = 30 \cdot 10^{-6}$ ) njihova primena kao magnetno mekih materijala je ograničena. Mogu da se koriste u transformatorima samo na niskim i srednjim frekvencijama. U poređenju sa čelicima sa Si, amorfne legure na bazi Fe pokazuju znatno nižu koercitivnost i stoga znatno manje energetske gubitke.

U cilju obezbeđivanja tehnički veoma primenljivih materijala, koji poseduju jedinstvenu kombinaciju fizičkih svojstava kao što su velika čvrstoća, tvrdoća, koroziona otpornost, magnetno meka svojstva, do danas je razvijen niz novih amorfni legura različitog sastava: Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si), Fe-(Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta)-(Mo, W)-B, Fe-Co-Nb-Si-B, Fe-(Co, Cr, Al)-Zr-Mo-B-Y, Fe-(Co, Cr)-(Mo, Mn)-C-B-(Y, Ln). Kao što se vidi sve amorfne legure gvožđa sadrže jedan ili više metalloida (C, B, P), koji ima veoma važnu ulogu u formiranju amorfne strukture.

Među magnetno mekim materijalima amorfno tipa najviše vrednosti permeabilnosti imaju legure na bazi kobalta. Međutim, vrlo visoke vrednosti permeabilnosti i nisku koercitivnost moguće je postići i kod legura na bazi gvožđa. Niža cena polaznih sirovina i znatno veće vrednosti magnetne indukcije zasićenja ( $B_S$ ) omogućavaju da nanokristalne legure (sadrže kristalna zrna čija je veličina od 5 nm do 100 nm) na bazi gvožđa najefikasnije zadovoljavaju napred navedene zahteve. Ovakvu strukturu moguće je ostvariti kontrolisanom kristalizacijom amorfni traka odgovarajućeg sastava.

Značajan razvoj amorfni metalni legura ostvaren tokom osamdesetih godina prošlog veka, omogućen usavršavanjem tehnologije brzog hlađenja rastopa, nastavljen je i kasnije. Najnovija istraživanja odnose se kako na nove sastave i metode dobijanja amorfni legura, tako i na naknadne postupke (termičke, magnetne i mehaničke) sa ciljem poboljšanja njihovih svojstava.

Metastabilna struktura amorfni metalni legura omogućava da se naknadnim tretmanom promeni niz fizičkih svojstava (viskoznost, Young-ov modul, specifična električna otpornost, itd.) i ostvari poboljšanje najznačajnijih magnetni karakteristika: indukcija zasićenja ( $B_S$ ), Curie-eva

temperatura ( $T_C$ ) i koercitivno polje ( $H_C$ ). Široke mogućnosti njihove primene u elektrotehnici (prigušnice, filtri, transformatori, linije kašnjenja, senzori, ...) su posledica jedinstvene kombinacije magnetnih, električnih i mehaničkih svojstava: magnetno-meke karakteristike histerezisne petlje, visoke vrednosti specifične električne otpornosti i njena temperaturska stabilnost, kao i velike vrednosti granice elastičnosti. Odlične magnetno-meke karakteristike amorfnih legura na bazi 3-d prelaznih metala (Fe,Ni,Co) rezultat su odsustva mikrostrukturnih defekata (granica zrna, pora...) što ima za posledicu niske vrednosti magnetokristalne anizotropije. Proces magnetisanja je tada olakšan bilo da se odvija širenjem magnetnih domena ili rotacijom vektora magnetizacije. Velika granica elastičnosti amorfnih legura uglavnom je prouzrokovana odsustvom dalje prostorno periodične strukture, kroz koju bi kretanje dislokacija bilo relativno lako.

Napred navedena svojstva su pored mogućnosti kontrole magnetnih karakteristika (bilo izmenom sastava legure, bilo naknadnim odgrevanjem) glavni razlozi sve češće zamene kristalnih legura sa amornim metalnim legurama.

Nanokristalne magnetno meke legure su novija klasa magnetno mekih materijala sa izvanrednim magnetnim svojstvima (mali gubici, visoka permeabilnost, visoka saturaciona polarizacija do 1,3 T i magnetostrikcija bliska 0). Bitna strukturna karakteristika ovog tipa legura je njihova ultra-fina mikrostruktura, struktura bcc  $\alpha$ -Fe-Si nanokristala sa veličinom zrna od 10 – 15 nm, koja su ugrađena u amorfnu rezidualnu matricu. Ova grupa materijala je otkrivena sa razvojem legure  $Fe_{73.5}Si_{15.5}B_7Cu_1Nb_3$  dobijene brzim hlađenjem rastopa, a zatim zagrevanjem na temperaturi u intervalu od  $500^{\circ}C$  –  $600^{\circ}C$  radi delimične kristalizacije.

Veoma često korišćena tehnika dobijanja nanokristalnih legura je kontrolisana parcijalna kristalizacija amorfne legure odgovarajućeg sastava. Ovako nastale nanokristalne legure se dele u dve grupe:

1. FINEMET-tip legura koje su izvedene iz ternarne amorfne legure Fe-Si-B posle malog dodavanja Nb i Cu;
2. NANOPERM-tip legura koje su izvedene iz eutektičkog binarnog sistema Fe-B posle dodatka prelaznih metala Zr, Nb, Hf.

Kod oba ova tipa legura zbog male rastvorljivosti u  $\alpha$ -Fe fazi tokom kristalizacije, prelazni metali bivaju istisnuti u rezidualnu amorfnu matricu. Usled svoje veoma male difuzije ovi metali se gomilaju na granici između dve faze, blokirajući na taj način dalji rast kristalita. Sa druge strane prisustvo Cu u FINEMET-tipu legura poboljšava kristalizaciju legure građenjem Cu-klastera, koji služe kao zrna (nukleusi) kristalizacije.

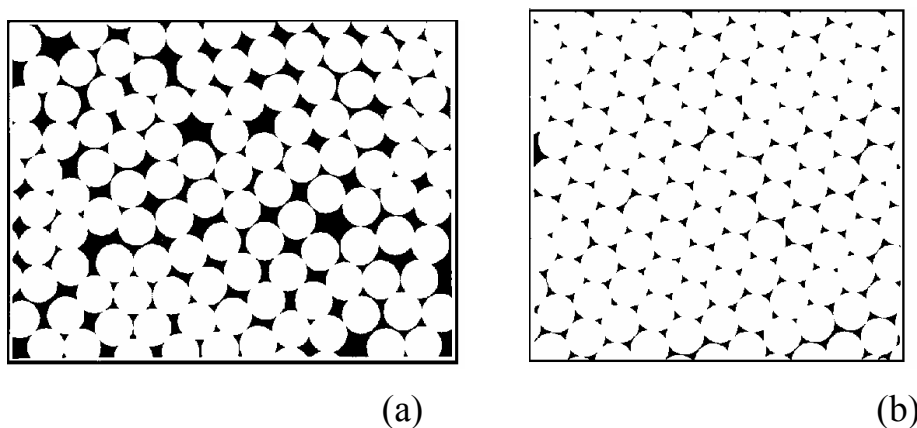
Zamenom dela gvožđa sa kobaltom u NANOPERM-tipu legura razvijen je treći tip legura, tzv. HITPERM-tip legura. Glavni efekat izmene hemijskog sastava u ovom slučaju je značajan porast Curie-eve temperature, što znatno proširuje mogućnost primene legura ovog tipa. Međutim, slična zamena gvožđa sa kobaltom u FINEMET-tipu legura nije pokazala značajan efekat usled prisustva Si, koji u znatnoj meri snižava Curie-evu temperature  $\alpha$ -Fe faze.

U ovom radu ispitivane su tri legure različitog hemijskog sastava na bazi gvožđa:  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ ,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  i  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  tokom izotermnog i neizotermnog odgrevanja. Određena im je termička stabilnost u temperaturskom intervalu od  $20^\circ\text{C}$  -  $700^\circ\text{C}$ . Praćen je uticaj procesa strukturne relaksacije tokom odgrevanja uzoraka ovih legura na njihova funkcionalna svojstva. Ispitana je kinetika procesa strukturne relaksacije ovih legura pri različitim napreznjima i temperaturama odgrevanja. Zatim je ispitan uticaj strukturne relaksacije na promenu gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou, kao i na električna i magnetna svojstva ovih legura. Takođe je ispitana i mogućnost primene ovih legura kao senzora sile. Uspostavljena je jasna korelacija strukturne promene – funkcionalna svojstva i dato fundamentalno tumačenje međuzavisnosti strukturna relaksacija – promena gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou – električna svojstva – magnetna svojstva.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Svojstva amorfne supstance

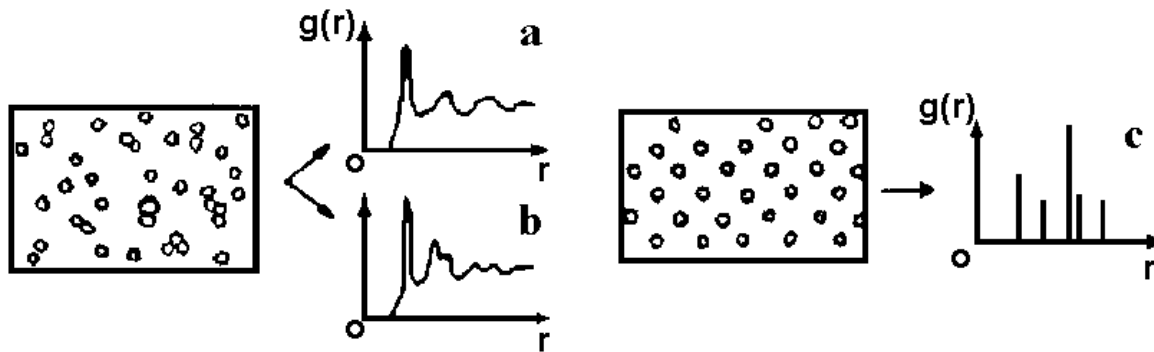
Osnovno svojstvo amornog stanja supstance je odsustvo prostorno periodične uređenosti rešetke, jer su atomi nepravilno raspoređeni u prostoru (sl. 1a). Među amornim materijalima najviše pažnje privlače amorfne metalne legure (AML) koje se zbog svoje neuređene strukture analogne staklu često nazivaju metalna stakla.



Sl. 1. Dvodimenzioni modeli: a) amorfne i b) idealne kristalne (heksagonalne) strukture (atomi su predstavljeni kao čvrste sfere)

Kod kristala (sl. 1b) postoji interakcija među atomima i uređenost koja prouzrokuje svojstva makroskopske simetrije, što se odražava na sva fizička svojstva kristala. U amorfnoj strukturi postoji interakcija među atomima, ali ne i uređenost na daljinu.

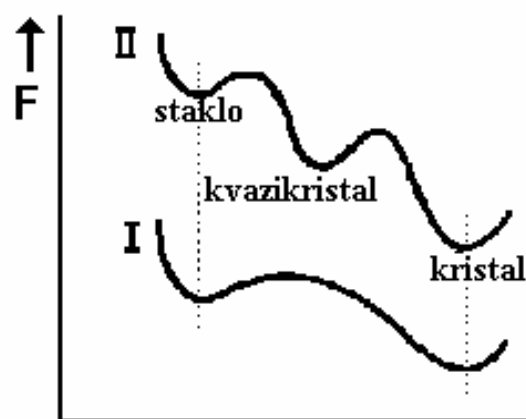
Funkcija parne raspodele  $g(r)$  za jednoatomske supstance (koja je određena odnosom broja atoma u jedinici zapremine na rastojanju  $r$  ( $\rho(r)$ ) i srednje atomske gustine ( $\rho_0$ ):  $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ ) kod kristala (sl. 2c) se sastoji od niza pikova, što znači da je raspored atoma periodičan. Za amorfno čvrsto telo (sl. 2b) i tečnosti (sl. 2a) funkcije  $g(r)$  su slične. Ovo ukazuje da kod tečnosti i u amornom stanju postoji uređenje na kratku udaljenost, tj. povezanost između susednih atoma, ali nema povezanosti međusobno udaljenih atoma. Dakle, sa atomske tačke gledišta struktura amorfne supstance analogna je strukturi tečnosti. Osnovna svojstva koja su karakteristična za tu strukturu su makroskopska izotropnost, nepostojanje daljeg poretka u rasporedu atoma i postojanje pravilnog rasporeda atoma na kratkom rastojanju. Kod realnih amornih legura makroskopska izotropnost može biti narušena i to uglavnom kao posledica tehnoloških uslova pri dobijanju (magnetna svojstva amornih traka). Međutim, pojava makroskopske anizotropije ne može biti unutrašnje svojstvo amornog tela.



Sl. 2. Stanja supstance i odgovarajuće verovatnoće nalaženja drugog atoma na rastojanju  $r$  od prvog atoma  $g(r)$ : a) tečnost, b) amorfno čvrsto telo, c) kristal

Osnovno svojstvo po kome se razlikuje amorfna supstanca od kristalne je termodinamička neravnoteža amorfne supstance. Rastop i odgovarajuća kristalna faza koja nastaje pri hlađenju karakterišu se odgovarajućim vrednostima slobodne energije ( $F$ ). U slučaju da se tokom hlađenja formira amorfno stanje ono će posedovati veću vrednost slobodne energije u odnosu na kristalno stanje. To stanje se ne menja u nekom temperaturskom intervalu (interval stabilnosti) i može postojati određeno vreme (vreme stabilnosti). Ako se temperatura amorfne supstance dovoljno poveća, atomi će posedovati dovoljno energije da pređu u položaj niže energije, tj. doći će do rekristalizacije. Ovaj proces se može odigrati na dva načina (sl. 3):

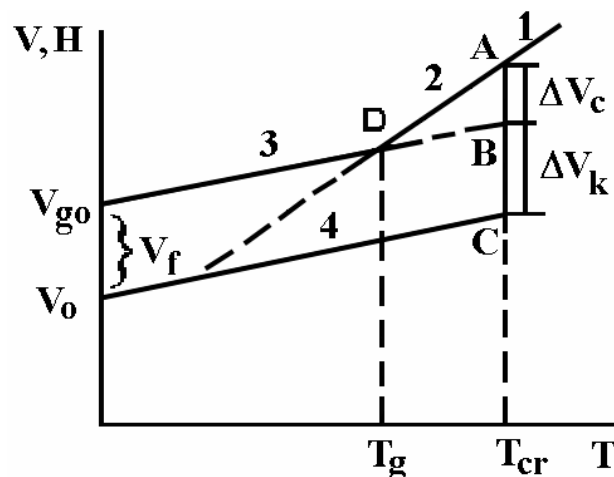
- a) direktan prelaz u kristalno stanje (I);
- b) indirektan prelaz kroz kvazikristalno (nanokristalno) stanje (II).



Sl. 3. Promene slobodne energije  $F$  za dve klase amorfni materijala:

(I) direktna transformacija amorfno stanja u uređenije kristalno stanje, (II) transformacija stakla u kvazikristalno stanje, a zatim u kristalno stanje

Najčešći metod dobijanja amorfnih legura je brzo hlađenje rastopa. Snižavanjem temperature rastopa ispod temperature topljenja ( $T_m$ ) moguće je nastajanje kristalne ili amorfne strukture. Za dobijanje amorfnih traka sastava metal - metaloid potrebno je ostvariti hlađenje rastopa brzinom većom od  $10^6$  K/s do temperature niže od temperature formiranja stakla  $T_g$ . Ako nije ostvarena potrebna brzina hlađenja, na temperaturi kristalizacije ( $T_{cr}$ ) nastaje kristalizacija rastopa. U toku ovog procesa zapremina materijala ( $V$ ) se skokovito menja. Na sl. 4 prikazana je izobarska promena zapremine ( $V$ ) i entalpije ( $H$ ) kristalnih i amorfni materijala u zavisnosti od temperature ( $T$ ). Zapremina rastopa je ista, nezavisno od toga da li je rastop dobijen topljenjem kristalnog ili staklastog stanja. Sa hlađenjem zapremina rastopa se polako smanjuje (1→A). Ukoliko dođe do kristalizacije zapremina se skokovito smanjuje, pri čemu se izdvaja toplota kristalizacije (A-B→C). Tokom daljeg hlađenja entalpija i zapremina amorfni materijala se menjaju po pravoj (A-2→D). Ova oblast (A-2→D) se naziva oblast nastajanja staklaste strukture (tj. ostakljivanja), čiji je kraj procesa dat temperaturom ostakljivanja  $T_g$ . Staklo može nastati na dva načina: izobarskim (AD) i izotermnim (AB) procesom. U drugom slučaju promena zapremine je:  $\Delta V_c = V_t(T_{cr}) - V_g(T_{cr})$ , gde je  $V_g(T_{cr})$  određeno ekstrapolacijom prave koja opisuje zapreminu stakla do temperature kristalizacije  $T_{cr}$  (tačka B). Na temperaturi ostakljivanja  $T_g$  metalna stakla mogu prelaziti u pothlađenu tečnost bez kristalizacije slično drugim staklima. Razliku zapremina u staklastom ( $V_{go}$ ) i kristalnom stanju ( $V_o$ ) predstavlja slobodna zapremina  $V_f$  ( $V_f = \Delta V_k$ ).



Sl. 4. Zavisnost zapremine ( $V$ ) i entalpije ( $H$ ) od temperature ( $T$ ) u tečnom (1), pothlađenom (2), staklastom (3) i kristalnom stanju (4);  $\Delta V_c$  promena zapremine pri izotermnom prelazu tečnost - staklo (AB),  $\Delta V_k$  promena zapremine pri izotermnom prelazu staklo - kristal (BC),  $V_f$  slobodna zapremina

Pri hlađenju rastopa iz kojeg se obrazuje staklo ne zapaža se tačka kristalizacije (tj. amorfne supstance nemaju latentnu toplotu topljenja). Paralelnost krivih ukazuje na jednakost koeficijenta toplotnog širenja u staklastom ( $\alpha_g$ ) i kristalnom ( $\alpha_s$ ) stanju, tj.  $\alpha_g \approx \alpha_s$ .



## 2.2. Amorfna struktura čvrstog tela

### 2.2.1. Metode za karakterizaciju amorfni metalnih legura

Za ispitivanje strukture amorfni legura koristi se interakcija elektrona, neutrona i  $\gamma$ -zračenja sa atomima. Elektroni i rendgensko zračenje se rasejavaju na elektronima sa spoljnih orbitala atoma, dok neutroni uglavnom interaguju sa jezgrom. Metode za određivanje bliže atomske strukture (prva koordinaciona sfera) možemo podeliti prema načinu detekcije zračenja na difrakcione i apsorpcione. Difraktovano zračenje se registruje na dva načina: skaniranjem po uglu difrakcije  $\theta$  (uz korišćenje monohromatora) i skaniranjem po talasnim dužinama  $\lambda$ , tj. po energijama ( $E = hc/\lambda$ , gde je  $h$  – Planck-ova konstanta,  $c$  - brzina svetlosti).

Najveći broj informacija o strukturi daje radijalna funkcija raspodele (RFR), koja se dobija korišćenjem eksperimentalnih podataka intenziteta rasejanja iz spektra X-zraka i neutrona pomoću Fourier-ove transformacije. Makroskopska izotropnost amorfne supstance omogućava da se za opisivanje njene atomske strukture koristi funkcija jedne promenljive, tj. RFR. Korišćenjem Fourier-ove transformacije može se dobiti funkcija raspodele atoma kao gustina srednjeg broja atoma na rastojanju između  $r$  i  $r + dr$  od datog atoma proizvoljno izabranog za početak brojanja. Ako je  $\rho(r)$  lokalna gustina atoma računata po jedinici zapremine, RFR se dobija kao  $4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho(r)$ .

Interferenciona funkcija  $I(k)$  određuje se kao odnos izmerenog intenziteta rasejanja na  $N$ -atoma ( $I_N(k)$ ) i intenziteta nezavisnog rasejanja istog broja atoma ( $N \cdot |f(k)|^2$ ), tj.

$$I(k) = \frac{I_N(k)}{N \cdot |f(k)|^2} \quad (1)$$

gde je  $f(k)$  - atomski faktor rasejanja, a  $k = (4 \cdot \pi \cdot \sin\theta)/\lambda$  - talasni vektor rasejanja.

Obično se koriste redukovana interferenciona funkcija  $F(k)$ :

$$F(k) = k \cdot [I(k) - 1] \quad (2)$$

i redukovana radijalna funkcija raspodele (RRFR)  $G(r)$ :

$$G(r) = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot [\rho(r) - \rho_0] \quad (3)$$

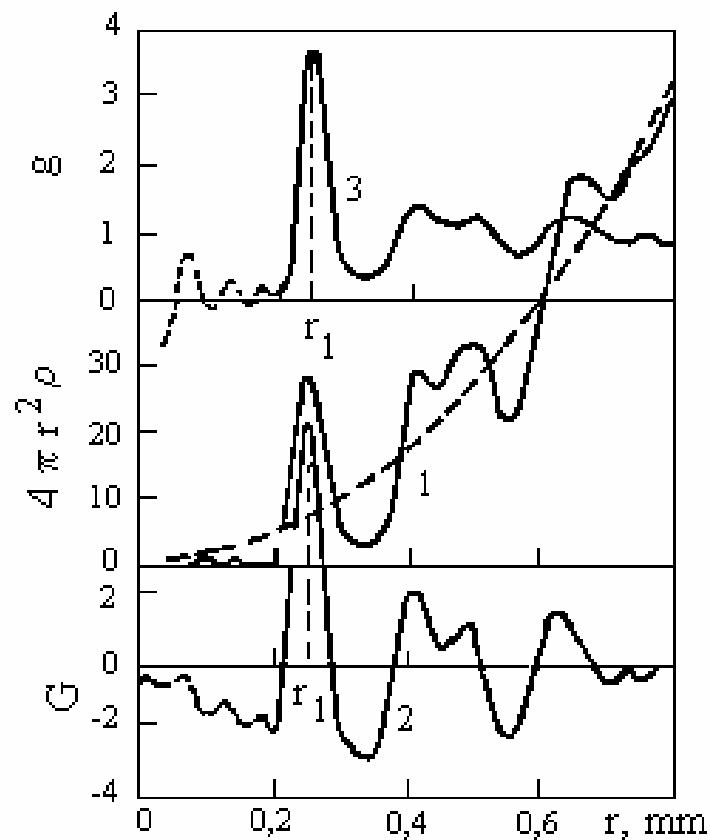
( $\rho_0$  - srednja gustina atoma), koje su međusobno povezane Fourier-ovom transformacijom:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} F(k) \cdot \sin(k \cdot r) \cdot dk \quad (4)$$

Radijalna funkcija raspodele (RFR) sada ima izgled :

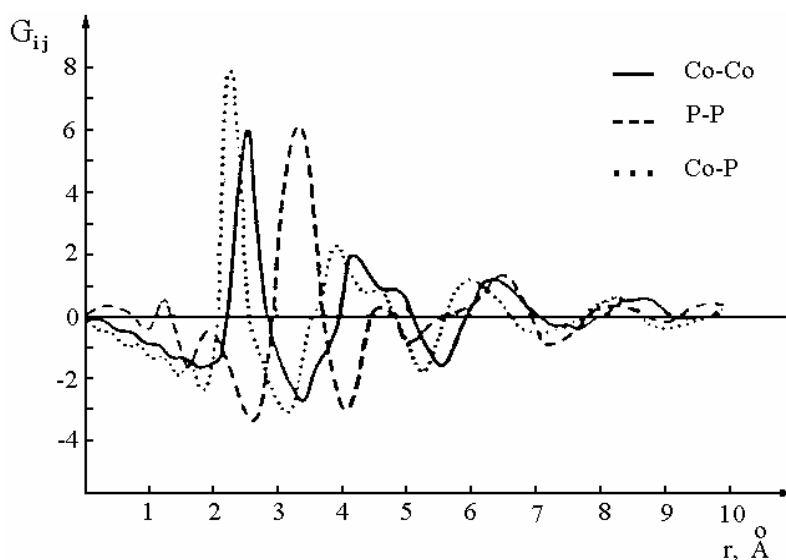
$$4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho(r) = r \cdot G(r) + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho_0 \quad (5)$$

RFR daje broj atoma u sferi poluprečnika  $r$  debljine jednog sloja atoma. Za  $r < r_{\text{atoma}}$  jednaka je nuli (atom je modelovan kao čvrsta sfera), dok za veliko  $r$  ( $r \rightarrow \infty$ ) teži ka  $4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho_0$ , pri čemu osciluje oko ove vrednosti uz pojavu četiri do pet pikova, koji se smanjuju ka višim vrednostima poluprečnika  $r$  (sl. 5). Prema tome, u metalnim staklima postoji samo bliži topološki poredak u prostornom rasporedu atoma.



Sl. 5. Funkcija radijalne raspodele (1), redukovana funkcija radijalne raspodele (2) i funkcija parne raspodele (3) za leguru  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

Na sl. 6 prikazane su parcijalne redukovane radijalne funkcije raspodele  $G_{ij}$  odgovarajućih parova atoma koje su dobijene napred navedenom analizom iz eksperimentalnih podataka difrakcije neutrona i rendgenskog zračenja za amorfnu leguru  $\text{Co}_{80}\text{P}_{20}$ .



Sl. 6. Parcijalne redukovane radijalne funkcije raspodele (RRFR)  $G_{ij}$  za leguru  $\text{Co}_{80}\text{P}_{20}$  [1]

Merenjem površine ispod prvog pika svake parcijalne RRFR nađen je broj najbližih suseda za svaki tip atoma, dok je međuatomsko rastojanje određivano iz položaja pikova (tabela I).

Tabela I. Položaj pikova i broj najbližih suseda oko atoma Co i P za amorfnu leguru  $\text{Co}_{80}\text{P}_{20}$  [1]

atom	Co	P
Co	2,55 Å / 10,1 4,2 Å / - 5 Å / -	2,32 Å / 2,09 - -
P	2,32 Å / 8,9	3,34 Å / 0

Odavde se može zaključiti da sastav tipa  $\text{TM}_{80}\text{M}_{20}$  ima homogenu, amorfnu strukturu sa oko 12 najbližih susednih atoma oko atoma metala ( $\text{TM}=\text{Co}$ ) i oko 9 najbližih susednih atoma metala oko atoma metaloida ( $\text{M}=\text{P}$ ), tj. atomi metaloida su "rasuti" u metalnoj matrici. Sa povećanjem odnosa poluprečnika atoma ( $r_{\text{TM}}/r_{\text{M}}$ ) raste i koordinacioni broj atoma metala oko atoma metaloida, a kreće

se od 6 do 9. Za leguru  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  je iz eksperimentalnih podataka dobijenih difrakcijom neutrona određen koordinacioni broj za gvožđe 12,4 a za bor 8,6 [2].

Kao dopuna gore pomenutim difrakcionim metodama za ispitivanje lokalne raspodele atoma u amorfnim legurama koristi se metod produžene rendgenske apsorpcije fine strukture (EXAFS). Analiziranjem uske oblasti spektra u kojoj se zapaža apsorpcija X-zraka od strane jednog elementa u leguri moguće je odrediti bliže atomsko okruženje oko atoma tog elementa. Kao kvantitativni parametar javlja se funkcija  $X(E)$  data izrazom :

$$X(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}, \quad (6)$$

gde je  $\mu_0(E)$  - koeficijent apsorpcije izolovanog atoma koji se razlikuje od koeficijenta apsorpcije  $\mu(E)$  za ceo uzorak. Energija  $E$  nešto veća od praga vrednosti energije apsorpcije  $E_0$  može se povezati sa vrednošću talasnog vektora  $k^*$  fotona emitovanih nakon povratka elektrona u osnovno stanje:

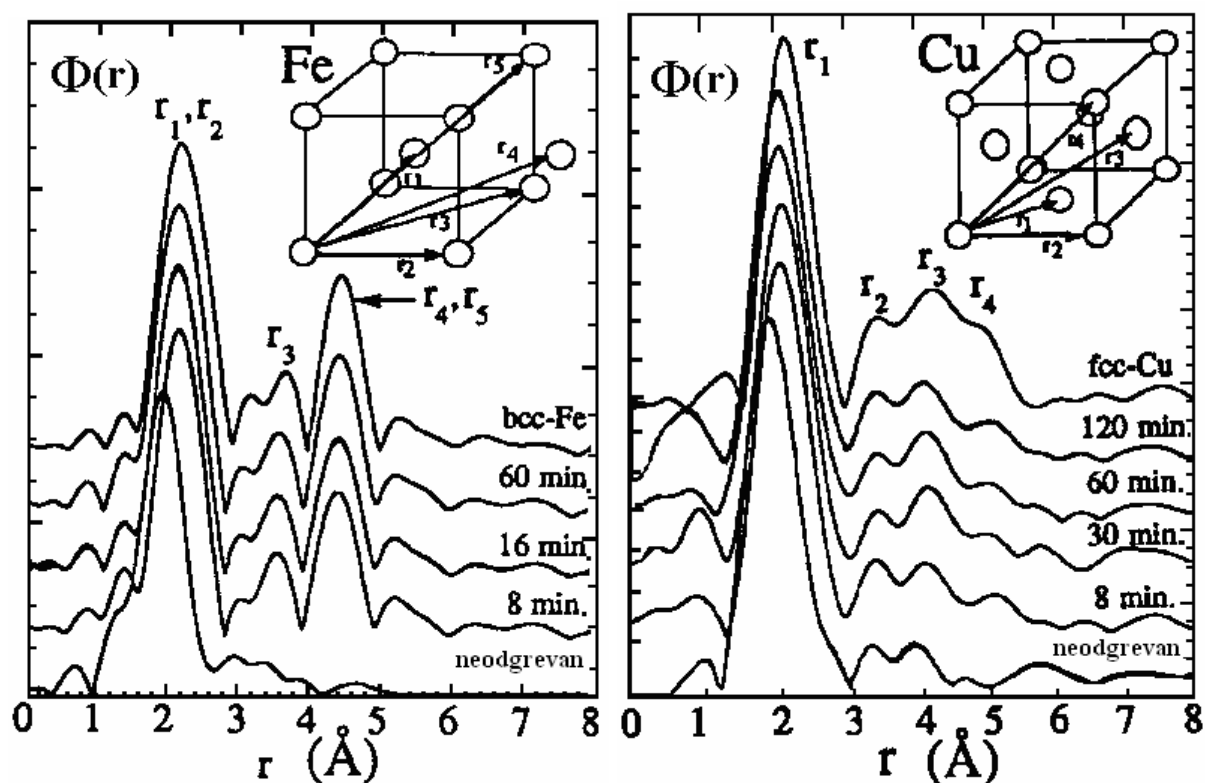
$$k^* = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{h^2}} = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{k}{2}. \quad (7)$$

Kao rezultat Furijeove transformacije funkcije  $X(k^*)$  javlja se radijalna funkcija  $\Phi_n(r)$ :

$$\Phi_n(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}^*}^{k_{\max}^*} (k^*)^n X(k^*) e^{2ik^*r} W(k^*) dk^*, \quad (8)$$

gde je:  $n$ -eksponent ( $n = 1$  za  $z > 57$ ,  $n = 2$  za  $36 < z < 57$ ,  $n = 3$  za  $z < 36$ ;  $z$ -redni broj elementa),  $W(k^*)$  - eksperimentalna funkcija atomskog rasejanja,  $k_{\min}^*$  i  $k_{\max}^*$  - odgovarajuće vrednosti talasnog vektora pri kojima  $X(k^*)$  teži nuli.

Na sl. 7 prikazane su funkcije  $\Phi(r)$  za atome gvožđa i bakra u leguri  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ .



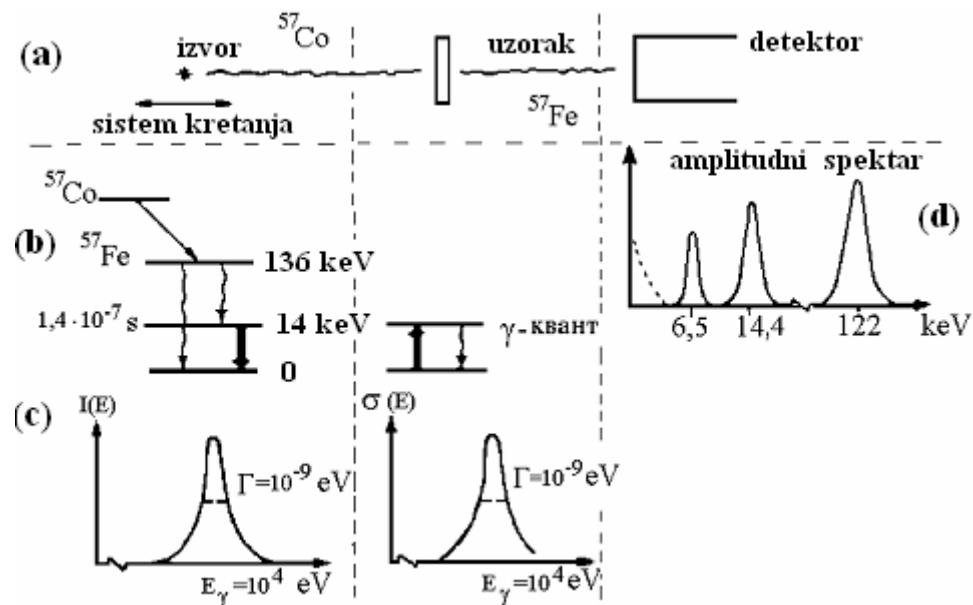
Sl. 7. Spektri produžene rendgenske apsorpcije fine strukture (RAFS) za atome gvožđa i bakra u leguri  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  u neodgrevanom stanju i posle odgrevanja na  $550^\circ\text{C}$  različitog trajanja [3]

Funkcija  $\Phi(r)$  za atome gvožđa u neodgrevanom stanju legure ima oblik karakterističan za amorfno bliže okruženje sa izraženim pikom za atome na položajima  $r_1$  i  $r_2$ . Posle odgrevanja na  $550^\circ\text{C}$  funkcija dobija oblik karakterističan za zapreminski centriranu kubnu kristalnu rešetku (ZCKKR) gvožđa. Međutim, funkcija  $\Phi(r)$  za atome bakra (u neodgrevanom stanju legure) sadrži i dva pika od 3-4 Å koji odgovaraju drugom i trećem susedu ( $r_2$  i  $r_3$ ). Ovi pikovi nisu karakteristični za idealnu površinski centriranu kubnu kristalnu rešetku (PCKKR) bakra, već odgovaraju strukturi klastera ("grozdova" atoma) dimenzija oko 1 nm. Slabo izražen četvrti pik ( $r_4$ ) pokazuje da se ovakva struktura klastera održava i posle kristalizacije (odgrevanje na  $550^\circ\text{C}$  u toku 120 minuta).

Pored navedenih metoda koje se mogu primeniti na proizvoljan sastav amorfni legura u praksi se veoma često koristi i Mössbauer-ova spektroskopija, čija je primena ograničena na amorfne legure koje u svom sastavu imaju gvožđe.

Aparaturu sačinjavaju radioaktivni izvor ( $^{57}\text{Co}$  aktivnosti  $\sim \mu\text{Ci}$ ), koji ima mogućnost kretanja u odnosu na uzorak (apsorber  $\gamma$ -zraka) i detektor (sa sistemom registracije) iza uzorka (sl. 8a) ili sa iste strane na kojoj je i izvor. Posle raspada izotopa  $^{57}\text{Co}$  ( $T_{1/2} = 267$  dana) formira se pobuđeno stanje jezgra  $^{57}\text{Fe}$  sa energijom 14,4 keV (sl. 8b). Prilikom ovog prelaska odigrava se emisija  $\gamma$ -kvanta iste energije iz jezgra (bez uzmaka). Jezgra  $^{57}\text{Fe}$  u uzorku izložena ovom zračenju apsorbuju  $\gamma$ -kvante, bez uzmaka. Ova rezonancija jezgara (emisija i apsorpcija) naziva se Mössbauer-ov efekat.

Oblici emitovanog  $I(E)$  i apsorbovanog  $\sigma(E)$  spektra  $\gamma$ -zračenja su potpuno isti (sl. 8c). Apsorbujući  $\gamma$ -kvant, jezgra  $^{57}\text{Fe}$  se vraćaju u svoje osnovno stanje pri čemu jedan deo opet emituje  $\gamma$ -kvante (energije 14,4 keV), dok drugi deo jezgara emituje elektrone (7,9 keV), a nakon toga i X-zračenje (6,5 keV) (sl. 8d). Prvi deo  $\gamma$ -kvanata je relativno mali u odnosu na upadni snop tako da detektor pokazuje malu brzinu brojanja  $\gamma$ -kvanata



Sl. 8. Mössbauer spektroskopija: a) principna šema, b) energetske nivoe jezgra i odgovarajući prelazi, c) oblici emitovanog  $I(E)$  i apsorbovanog  $\sigma(E)$  spektra, d) amplitudni spektar detektovanog  $\gamma$ -zračenja [1]

Za izvođenje atoma iz rezonancije (emisija i apsorpcija) potrebno je dovesti uzorak i izvor u relativno kretanje (brzinom od nekoliko mm/s).

Mössbauer-spektri predstavljaju relativan odnos izbrojanih  $\gamma$ -kvanata u detektoru i emitovanih  $\gamma$ -kvanata iz izvora (ili procenat apsorbovanih  $\gamma$ -zraka u uzorku) u funkciji relativne brzine kretanja izvora i uzorka. Kriva postavljena kroz eksperimentalne tačke dobija se fitovanjem prema Lorentz-ovom obliku linije primenom metoda najmanjih kvadrata. Usled hiperfine interakcije jezgra atoma gvožđa sa lokalnim električnim poljem (od elektronskog omotača) i spoljašnjim magnetnim poljem, pobuđeno stanje jezgra gvožđa ( $^mI=3/2$ ) se cepa na četiri podnivoa, a osnovno stanje jezgra ( $^mI=1/2$ ) na dva podnivoa (nuklearni efekat Zeman-a). Primenom selekcionog pravila  $\Delta m_s = \pm 1$  od osam mogućih prelaza postoji šest dozvoljenih sa odgovarajućim spektrima. Relativni intenziteti ovih šest linija ( $I_i$ ,  $i=1, \dots, 6$ ) povezani su sa uglom  $\phi$  između pravca  $\gamma$ -zračenja i magnetnog polja koje deluje na jezgro saglasno sledećoj relaciji:

$$3 : \frac{4 \cdot \sin^2 \phi}{1 + \cos^2 \phi} : 1 : 1 : \frac{4 \cdot \sin^2 \phi}{1 + \cos^2 \phi} : 3. \quad (9)$$

Ugao  $\phi$  se odavde može dobiti u obliku :

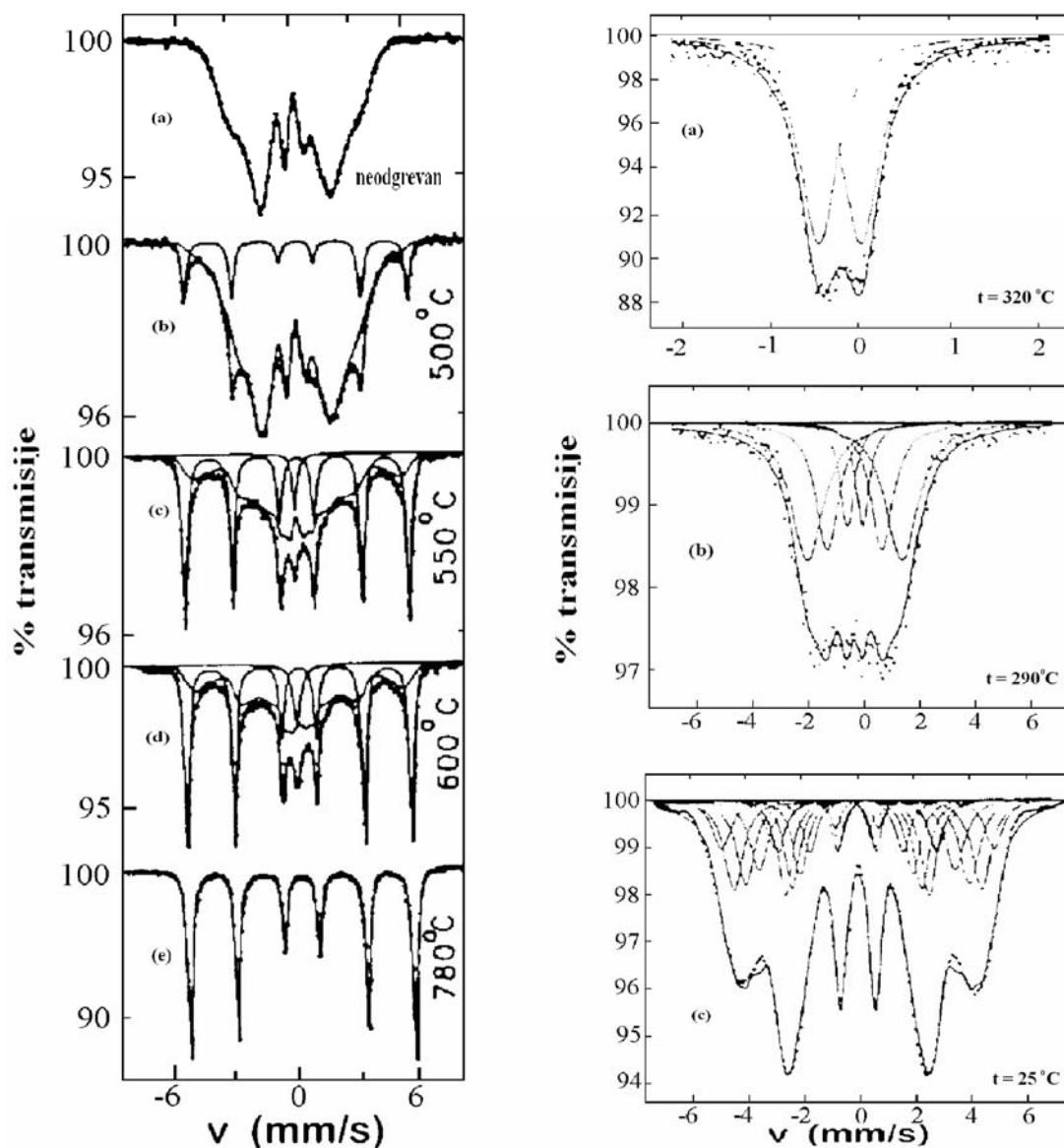
$$\sin^2 \phi = \frac{2 \cdot (I_2 + I_5)}{\sum_{i=1}^6 I_i}. \quad (10)$$

Rezultantno magnetno polje koje deluje na jezgo naziva se hiperfino magnetno polje ( $H_i$ ), a dobija se kao suma magnetnog polja uzrokovanog s-elektronima ( $H_s$ ), magnetnog polja usled orbitalnog kretanja nesparenih (3d) elektrona ( $H_l$ ) i magnetnog polja usled dipolne interakcije nesparenih elektrona ( $H_d$ ).

Prvi Mössbauer-spektri amorfnih metalnih legura dobijeni su 1968. godine. Karakteristični su po širokim linijama, što ukazuje na raspodelu hiperfinog magnetnog polja usled neekvivalentnosti atomskih pozicija u amorfnoj strukturi, za razliku od spektara kristala sa užim linijama (sl. 9I).

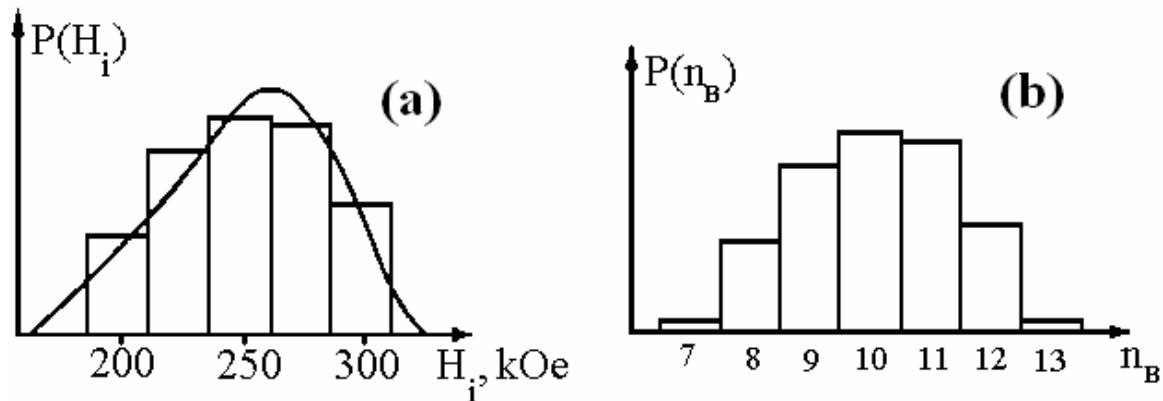
Iz amplitude, širine i položaja linija računa se raspodela hiperfinog polja  $P(H_i)$ , pri čemu se kao glavni uzrok polja uzima magnetna interakcija dok se kvadrupolna i dipolna interakcija uzimaju kao perturbacije. Iz raspodele hiperfinog polja moguće je analizirati amorfnu strukturu, tj. koordinacione brojeve atoma (sl. 10). Identičnost raspodela  $P(H_i)$  i  $P(n_B)$  pokazuje da svaki atom metala (Fe) ima isti udeo u hiperfinom polju.

Pomoću Mössbauer-spektara moguće je analizirati i neka magnetna svojstva (domenska struktura (odnos intenziteta linija  $I_2 / I_3 = I_5 / I_4$ , relacije (9) i (10) ), Curie-eva temperatura ( $T_c$ ) (sl. 9II, broj linija u spektru) itd.).



Sl. 9 I) Mössbauer - spektri za leguru Fe<sub>79</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub> u različitim stanjima: a) neodgrevanom (amorfnom) i odgrevanom na: b) 500°C, c) 550°C, d) 600°C (nanokristalnom) i e) 780°C (kristalnom) stanju [4]; II) Mössbauer - spektri: a) iznad, b) oko i c) ispod Curie-eve temperature za amorfnu leguru Fe<sub>80</sub>P<sub>13</sub>C<sub>7</sub> [5]





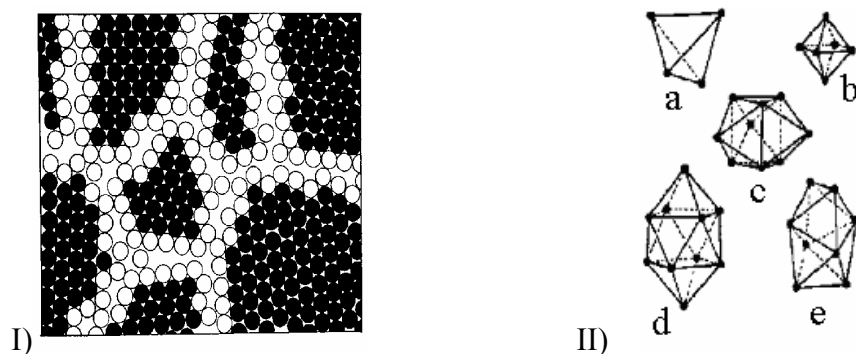
Sl. 10. Raspodele: a) hiperfinog polja  $i$   
 b) koordinacionog broja atoma metala za amorfnu leguru  $Fe_{80}B_{20}$  [6]

### 2.2.2. Modelovanje amorfne strukture

Za opisivanje amorfne strukture koriste se tri glavna modela :

- model mikrokristala,
- model slučajno raspoređenih gusto pakovanih čvrstih sfera (model Bernal-a) i
- model klastera (tj. "grozdova" atoma).

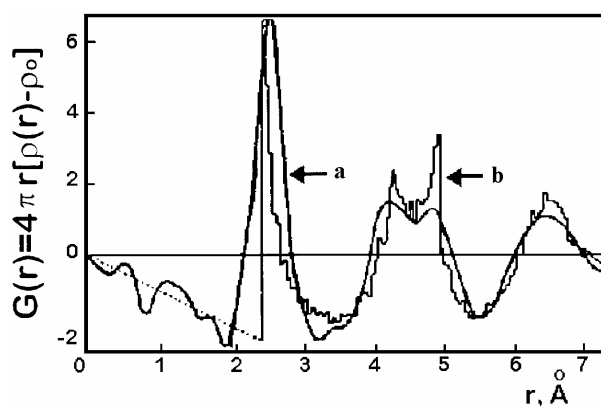
Model mikrokristala predpostavlja da je većina atoma raspoređena u malim uređenim oblastima, tako da neuređenost strukture proističe iz slučajnih orijentacija ovih oblasti (sl. 11I). U strukturi postoje dislokacije i defekti unutar mikrokristala. Međutim, ovim modelom nisu mogli da se objasne pojedini eksperimentalni rezultati. Pri analizi difraktograma X-zračenja ustanovljeno je da najveća dimenzija kristala iznosi 1,5-2 nm. U kocki tih razmera  $2/3$  atoma je raspoređeno u površinskom sloju debljine jednake prečniku atoma. Struktura granice zrna tada ne bi bila tačno određena, pa RFR za oblast bližih suseda ne bi imala smisla. Osim toga, procenjeno je da energija vezana u granicama razdvajanja kristala iznosi svega oko 5%, dok bi prema ovom modelu iznosila znatno više.



Sl. 11 I) Atomska struktura dvodimenzionalnog nanokristalnog materijala (crni atomi su u unutrašnjosti kristala, a beli u granicama zrna); II) Tipovi gustog pakovanja pora: a) tetraedar, b) oktaedar, c) trigonalna prizma sa tri poluoktaedra, d) Arhimed-ova prizma sa dva poluoktaedra, e) trigonalni dodekaedar

Drugi model (Bernal) [7] ima veći stepen saglasnosti sa eksperimentalnim podacima. Moguće ga je realizovati fizički (gustim pakovanjem tvrdih sfera tako da se dva atoma ne mogu naći na rastojanju manjem od njihovog poluprečnika) i matematički (na računaru). Ovaj model najčešće služi za simulaciju strukture dvojnih i trojnih amorfni legura. Osnovna struktura u ovom modelu je tetraedar (86,7 %), jer je gustina pakovanja atoma u tetraedarskoj ćeliji najveća. Pojavljuju se još i oktaedar (3,7 %), trigonalna prizma sa tri poluoktaedra (3,8 %), trigonalni dodekaedar (3,7 %) i Arhimed-ova prizma sa dva poluoktaedra (0,5 %) (sl. 11II).

Pomoću ovog modela objašnjena je relativno visoka stabilnost amorfni legura sastava prelazni metal (TM) - metaloid (M) ( $TM_{80}M_{20}$ ), jer se u većini krupnih vakancija može smestiti oko 20% atoma metaloida. Svaki atom metaloida okružen je samo atomima prelaznog metala, što je u saglasnosti sa analizom dobijenom korišćenjem RRFR (sl. 12).



Sl. 12. Redukovane radijalne funkcije raspodele (RRFR) dobijene iz: a) eksperimentalnih podataka i b) modelovanjem na računaru za amorfnu leguru  $Ni_{76}P_{24}$  [1]

Upoređivanjem RFRF koju je dobio Finey [1] modelovanjem na računaru svog ogleda sa 7994 atoma (sfere pokrivene voskom) sa RFRF za amorfnu leguru  $Ni_{76}P_{24}$  koju je dobio Cargil vidi se izvanredno slaganje modelovane krive (sl.12b) i krive dobijene obradom eksperimentalnih podataka (sl. 12a).

Pod klasterima se podrazumevaju grupe (“grozdovi”) atoma sa povišenom uredenošću. Postojanje ovakve grupe atoma zasniva se na mogućnosti da klasteri imaju nižu energiju od atoma razmeštenih u kristalnoj rešetki. Klastera je moguće detektovati u amorfnoj i nanokristalnoj strukturi [8].

### 2.2.3. Defekti strukture amorfnih metalnih legura

Proučavanjem svojstava AML utvrđeno je da su ona strukturno osetljiva na uslove dobijanja, termički tretman i druge spoljašnje uticaje koji na njih deluju. Ispitivanja strukturne relaksacije AML na temperaturama nižim od temperature kristalizacije pokazuju da dolazi do promene mehaničkih, električnih, magnetnih i drugih svojstava [9-15].

Podela svih struktura amornog čvrstog tela na bezdefektnu (idealnu) i defektnu značajna je kako sa teorijske tako i sa praktične tačke gledišta. Kao idealna amorfna struktura smatra se ona kod koje nema pravilnog rasporeda atoma na većem rastojanju, ali kod koje postoji pravilan raspored atoma na blizinu. Ukoliko je narušen raspored atoma na kratkom rastojanju znači da postoje defekti amorfne strukture. Speapen i Noun [16] su pokazali da se defekti amorfne strukture ne mogu opisati defektima koji odgovaraju kristalnom stanju (dislokacije, vakancije, granice zrna, itd.). Strukturni defekti u AML predstavljaju lokalizovane oblasti unutrašnjih napreznja pri određenom stepenu atomske simetrije [17, 18]. Za opis prostornih fluktuacija atomske strukture AML mogu se upotrebiti napreznje atomskog nivoa i dimenziono simetrični koeficijenti, koji opisuju lokalno atomsko okruženje svakog izabranog atoma.

Imajući u vidu da se uzajamno dejstvo atoma opisuje centralnim silama, energija ansambla atoma pri konstantnoj zapremini se može predstaviti relacijom:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} U(r_{ij}), \quad i = j, \quad (11)$$

gde je  $U(r_{ij})$  - potencijalna energija uzajamne interakcije i-tog i j-tog odgovarajućeg atoma. Atomsko napreznje se određuje tenzorom napreznja u određenom položaju i-tog atoma u ansamblu od N atoma, u obliku:

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2\Omega_i} \sum \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}}, \quad (12)$$

gde su  $r_{ij}^\alpha$  i  $r_{ij}^\beta$ ,  $\alpha$  i  $\beta$  - komponente vektora  $r_{ij}$ ,  $\Omega_i$  – lokalna atomska zapremina, koja se može približno predstaviti izrazom:

$$\Omega_i = \frac{4}{3} \pi a_i^3, \quad \text{gde je} \quad a_i = \sum_j \frac{1}{\sqrt{r_{ij}}} \sum_j r_{ij}^{-2}. \quad (13)$$

Pošto je izbor koordinatnog sistema u AML proizvoljan, tenzor naprezanja zavisi od tog izbora. Umesto potpunog tenzora naprezanja uzimaju se dve torziona invarijante:

$$p = \frac{1}{3} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (14)$$

$$\tau = \left\{ \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{2} (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + \frac{1}{2} (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + \frac{1}{2} (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right] \right\}^{1/2}, \quad (15)$$

gde je  $p$  – lokalni hidrostatički pritisak;  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  – tri osnovna napona,  $\tau$  - srednje naprezanje na smicanje.

Ovako određen tenzor atomskog nivoa napona daje statističko naponsko stanje strukture. Srednja vrednost  $p$  je približno jednaka nuli, mada je njegovo spoljno makroskopsko naprezanje  $(p^2)^{1/2}$  mnogo veće i iznosi oko 100 GPa.

Pretpostavlja se da grupa atoma sa ekstremnim vrednostima  $p$  i  $\tau$  definiše oblast sastavljenu od strukturnih defekata u vidu klastera, koji se sastoje od 10-20 atoma [17]. Postoje dva tipa ovih defekata. Jedni čine oblast istezanja sa niskom vrednošću srednje gustine i nazivaju se defektima n-tipa. Oblasti povećane vrednosti srednje gustine nazivaju se defektima p-tipa. Defekti koji određuju smicajno naprezanje u strukturi amornih legura čine grupu defekata označenih kao  $\tau$ -defekti. Ovi defekti imaju istu ulogu pri plastičnoj deformaciji AML, kao dislokacije pri plastičnoj deformaciji kristala.  $\tau$ -defekti su raspoređeni između defekata p- i n-tipa. Dakle, defekti atomske strukture AML se dele u dve grupe:

1. defekti p- i n-tipa određeni fluktuacijom lokalne gustine;
2. defekti  $\tau$ -tipa određeni oblastima visokih smicajnih naprezanja.

Pri difrakcionim ispitivanjima u nekim AML otkrivene su strukturne komponente koje se razlikuju po tipu rasporeda na blizinu i karakterišu se faznim raslojavanjem. Za izučavanje takvih struktura neophodno je uvesti međufazne granice, koje se javljaju kao granice planetarnog tipa. Prema tome, i pored njihove identifikacije, pitanje sistematizacije strukturnog rasporeda na blizinu i strukturnih defekata u tom rasporedu neophodno je i dalje proučavati [19].

## 2.3. Metode dobijanja amorfnih metalnih legura

Do sada je razvijeno više metoda za dobijanje amorfnih metala [20]:

- a) isparavanjem metala u vakuumu i kondenzovanjem njihovih para na hladnoj podlozi;
- b) raspršivanjem metala pomoću visokoenergijskih atoma inertnog gasa;
- c) hemijskom\* ili elektrolitskom\*\* depozicijom jona (kao posledica hemijske reakcije koja se odigrava u vodenom rastvoru\* ili uz prisustvo spoljašnjeg električnog polja\*\*);
- d) brzim hlađenjem iz tečnog stanja.

U fazi razvoja su i nove metode:

- a) lasersko “kaljenje”;
- b) emisija jona iz rastopa pod dejstvom električnog polja;
- c) hlađenje u elektrolučnoj peći.

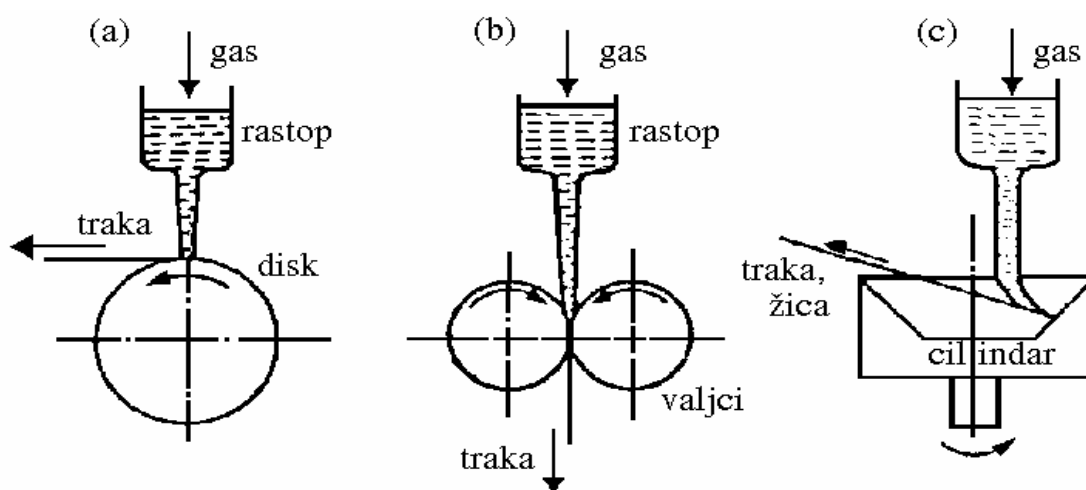
Za dobijanje metalnih stakala najčešće je korišćen metod brzog hlađenja rastopa na rotirajućem disku (melt-spinning), kojim se dobijaju trake širine 1-50 mm i debljine 6-60  $\mu\text{m}$ . U zavisnosti od sastava i željenih svojstava proces se može izvoditi u vazduhu, vakuumu ili zaštitnoj atmosferi (azot, argon, helijum). Ovom metodom se dobijaju amorfne magnetno meke legure od prelaznih 3-d feromagnetnih metala (Fe, Ni, Co oko 60-90%) sa dodatkom metaloida (B, Si, P, Ge, C), koji omogućavaju lakše formiranje amorfnih struktura i povećanje električne otpornosti. Ova tehnologija se koristi i pri dobijanju sistema Nd-Fe-B, koji je poznat kao magnetno tvrdi materijal [21].

Druga klasa amorfnih magnetno tvrdih legura od 4-f feromagnetnih elemenata (retke zemlje: Gd, Sm, Pr, Er, Tb, Dy, Ho) sa dodatkom prelaznih metala (Fe, Co, Cr) su tanki slojevi (debljine 0,1-10  $\mu\text{m}$ ) koji se dobijaju metodama RF-raspršivanja ili elektrolitičkog i hemijskog nanošenja. Ovi slojevi imaju znatno šire opsege koncentracija atoma metaloida pri kojima nastaje amorfno stanje u odnosu na metalne trake dobijene melt-spinning tehnologijom. Među njima se u praksi najviše koriste slojevi Co-Zr (magnetno meki) i Sm-Co (magnetno tvrdi).

### 2.3.1. Dobijanje amorfnih metalnih legura brzim hlađenjem rastopa

Metod brzog hlađenja rastopa na rotirajućoj površini (melt-spinning) je najčešći oblik za dobijanje amorfnih legura prelaznih metala (Fe, Ni, Co, Pd, ...) i metaloida (B, Si, P, C,...). Tom prilikom potrebno je ostvariti brzine hlađenja rastopa od  $10^5$  do  $10^9$  K/s kako bi se izbegla kristalizacija. Ovaj postupak razvio je na CALTECH-u Duwez 1960. god. formirajući prvu amorfnu traku  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ . Kasnije su se pojavile i

neke modifikacije ovog postupka, ali sam princip uvek podrazumeva istiskivanje rastopa inertnim gasom iz kvarcne ili keramičke ampule na rotirajuću metalnu površinu, čija je uloga brzo odvođenje toplote. Na sl. 13 prikazane su različite varijante metoda brzog hlađenja rastopa, kojima je moguće dobiti amorfne trake (a, b, c) i žice (c).



Sl. 13. Različite varijante brzog hlađenja rastopa pri izradi amorfnih legura:

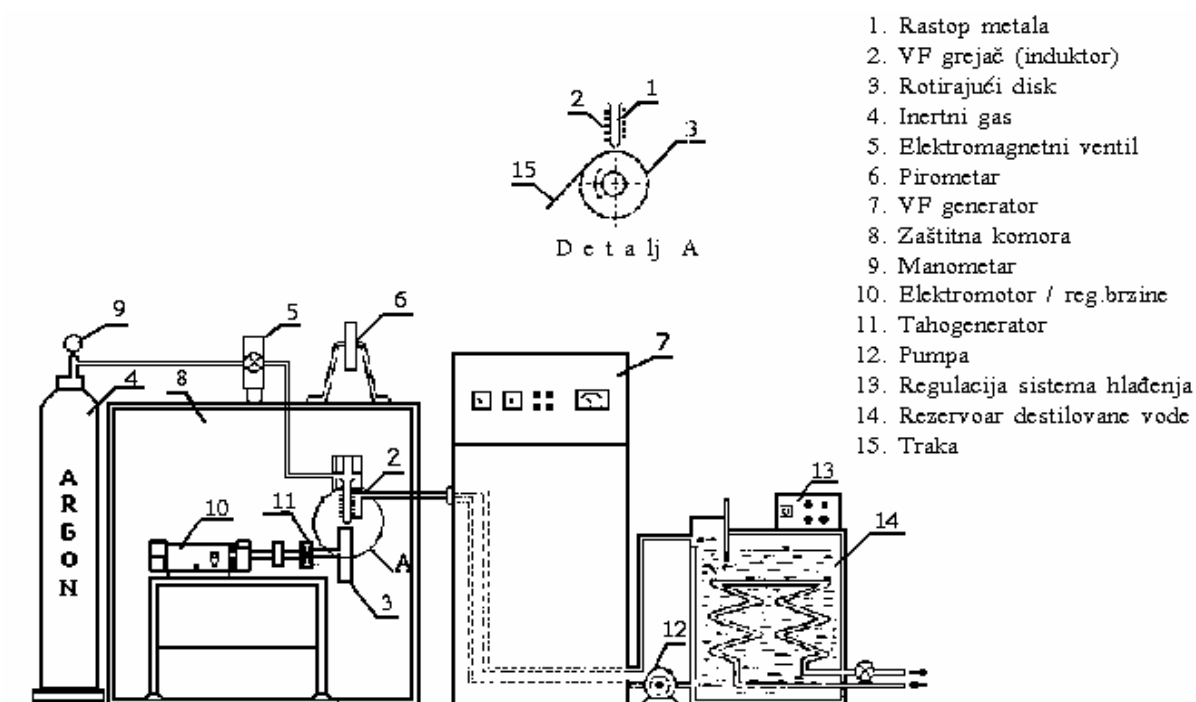
a) rotirajućim diskom, b) rotirajućim valjcima, c) rotirajućim cilindrom

a) Istisnuti rastop pada na spoljašnju površinu diska, koja može biti od bakra, čelika ili legure bakar-cirkonijum. Pri pogodno izabranim parametrima ( $p$  - pritisak inertnog gasa,  $\omega_{rot}$  - brzina rotacije diska,  $T_{rast}$  - temperatura rastopa) prenos toplote između rastopa i rotirajuće površine je za red veličine brži od prenosa impulsa, što omogućava najpre očvršćavanje rastopa i formiranje trake posle čega dolazi do odvajanja sa površine.

b) Doziran rastop pada među dva rotirajuća valjka, koji deluju jedan na drugi malim pritiscima, nakon čega se formira traka. Na ovaj način je ostvareno dvostrano hlađenje (bolji je kontakt između rastopa i površine diska), ali je vreme hlađenja kraće i upravljanje procesom teže.

c) Kalibrisan po obliku i količini istisnuti rastop se izliva na unutrašnju površinu rotirajućeg cilindra. Centrifugalna sila drži rastop na površini i omogućuje neophodan kontakt kojim se dostižu brzine hlađenja do oko  $10^8$  K/s.

Ovaj proces se obično izvodi u komori sa zaštitnom atmosferom (vakuum, argon, helijum, azot). Na sl. 14 je prikazano laboratorijsko postrojenje za dobijanje brzoohlađenih traka konstruisano u Zduženoj laboratoriji za savremene materijale SANU - Odsek za amorfne sisteme na Tehničkom fakultetu u Čačku.



Sl. 14. Sistem za dobijanje amorfnih traka

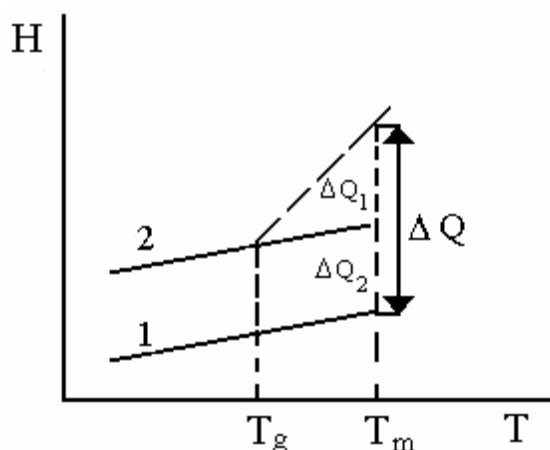
Topljenje kristalne predlegure i dovođenje do temperature više od temperature topljenja izvodi se VF grejačem koji se sa unutrašnje strane hladi vodom. Predlegura se obično smešta u kvarcnu ampulu koja ima mogućnost da izdrži temperature potrebne za topljenje metalnih legura, kao i da spreči kontaminaciju rastopa od zidova posude. Zavisno od tačke topljenja legure od koje se dobija amorfnna traka, kao materijal za izradu ampule za topljenje koriste se kvarc, cirkonijum-oksidi, vatrostalna keramika, berilijum-oksidi ili armirani grafit. Na dnu ampule se nalazi otvor kroz koji se rastop istiskuje inertnim gasom pod nad pritiskom  $p \leq 1$  bar. Rastojanje između dna ampule i rotirajuće površine diska je 1-10 mm. Brzina istisnutog rastopa zavisi od: nad pritiska istiskivanja, količine rastopa, veličine otvora ampule i posebno od viskoznosti rastopa. Odgovarajuća viskoznost se postiže visokom čistoćom elemenata koji sačinjavaju leguru i temperaturom rastopa koja se kontroliše optičkim pirometrom. Kvašenje površine diska je takođe važno za dobijanje trake što uniformnijih dimenzija. Za višekomponentne legure na bazi gvožđa bolje kvašenje se obezbeđuje korišćenjem čeličnih umesto bakarnih diskova. Za ostvarenje dobre brzine hlađenja potrebno je da dužina kontakta trake i diska bude 20-50 cm. Ovaj uslov se postiže odgovarajućom brzinom površine diska koja se kreće od 20-60 m/s.



## 2.4. Strukturna relaksacija amorfnih metalnih legura

Ohlađeno stanje AML je vrlo daleko od ravnotežnog, sa uvećanom vrednošću unutrašnje energije, tako da ovi materijali kristališu na povišenoj temperaturi u realnom vremenu. Pre pojave kristalizacije dolazi do pojave strukturne relaksacije koja dovodi do finih promena atomske strukture u metastabilno ravnotežno stanje.

Struktura metalnih stakala, pored ostalog, značajno zavisi i od ostvarenih tehnoloških parametara u toku hlađenja rastopa. Snižavanjem temperature rastopa ispod temperature topljenja ( $T_m$ ) moguće je nastajanje kristalne ili amorfne strukture. Ukoliko nije ostvarena potrebna brzina hlađenja, na temperaturi kristalizacije ( $T_{cr}$ ) nastaje kristalizacija rastopa.



Sl. 15. Temperaturna zavisnost entalpije u kristalnoj (1) i amorfnoj (2) modifikaciji supstance

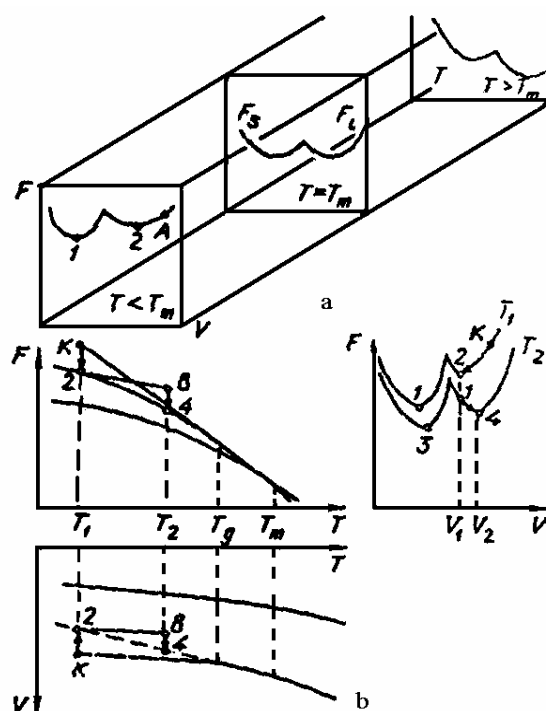
Na temperaturi topljenja entalpija ( $H$ ) kristala se uvećava skokovito za veličinu  $\Delta Q$  (latentna toplota topljenja metala) (sl. 15). Ova toplota se troši na destrukciju rasporeda atoma uređenih na daljinu ( $\Delta Q_1$ ) i na preraspodelu atoma uređenih na blizinu ( $\Delta Q_2$ ). Obično su  $\Delta Q_1$  i  $\Delta Q_2$  istog reda veličine. U procesu brzog hlađenja rastopa, kada ne dolazi do kristalizacije, odigrava se samo neprekidna preraspodela atoma na kratkom rastojanju (reda jednog atomskog radijusa) uz izdvajanje toplote  $\Delta Q_1$ . Dakle, postoji neka temperatura  $T_g$  (temperatura ostakljivanja) na kojoj stanje supstance ne dozvoljava dalje uređenje atomske strukture, tj. dalju raspodelu atoma u niža energijska stanja. Na temperaturama  $T < T_g$  krive 1 i 2 na sl. 15 su paralelne. Dakle, u poređenju sa kristalnim, amorfno stanje ima uvećanu unutrašnju energiju za  $\Delta Q_2$ , što znači da se AML ne nalaze u stanju metastabilne ravnoteže. Prelaz u stanje metastabilne ravnoteže, karakterističan za dati amorfni sistem, pri određenim spoljašnjim uslovima praćen je promenom fizičkih svojstava. Na pr.

pri zagrevanju ili izotermnom odgrevanju ispod temperature kristalizacije opaža se povećanje gustine, porast modula elastičnosti, smanjenje koeficijenta difuzije, promene magnetnih i električnih svojstava itd. Promena ovih i drugih svojstava povezana je sa procesom strukturne relaksacije, kada zamrznuta amorfna struktura relaksira ka stanju metastabilne ravnoteže.

U procesu strukturne relaksacije događaju se atomska pomeranja koja dovode do promena:

- međuatomskog rastojanja između bližih suseda;
- srednjeg međuatomskog rastojanja;
- srednjeg hemijskog poretka.

Za AML strukturna relaksacija se može interpretirati po šemi prikazanoj na sl. 16.



Sl. 16. Zavisnost slobodne energije kondenzovanog stanja od temperature i zapremine

Zavisnost slobodne energije  $F$  od strukturnog parametra  $V$  ima oblik potencijalne jame, kako za čvrsto kristalno stanje  $F_s$ , tako i za tečno stanje  $F_l$ . Takav oblik zavisnosti slobodne energije od strukturnog parametra  $V$  uslovljen je time, što u stanju ravnoteže sistem raspolaže minimumom slobodne energije. Elastični deo slobodne energije čvrste supstance  $U$  može se predstaviti kao kvadratna funkcija promene zapremine:

$$U(V) - U(V_0) = \frac{1}{2} K(V - V_0)^2 V_0^{-1} \quad (16)$$

gde su  $V_0$  - ravnotežna vrednost zapremine i  $K$ - modul zapreminskog sabijanja.

Na temperaturama iznad temperature topljenja  $T_m$  nivo dna potencijalne jame  $F$  niži je za tečno stanje, a na temperaturama ispod temperature topljenja  $T_m$ , za čvrstu kristalnu supstancu.

Pri dovoljno velikoj brzini hlađenja rastopljene legure može se ostvariti slučaj da sistem na niskim temperaturama ostaje u metastabilnom stanju, karakterističnom za prehladene tečnosti (tačka 2 na  $T < T_m$  na sl. 16a). Na temperaturama nižim od temperature ostakljivanja  $T_g$ , struktura se zamrzava i sistem se karakteriše samo tačkom A (sl. 12a na  $T < T_m$ ).

Proces transformacije amorfne strukture iz neravnotežnog stanja (tačka A na  $T < T_m$ , sl. 16a) u stanje metastabilne ravnoteže (tačka 2 na  $T < T_m$ , sl. 16a) naziva se strukturna relaksacija, za razliku od procesa kristalizacije pri kome sistem prelazi u stanje apsolutnog minimuma slobodne energije (tačka 1 na sl. 16a). Dakle, promena slobodne energije  $F$  u zavisnosti od temperature i zapremine može se predstaviti relacijom :

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV, \quad (17)$$

odakle je :

$$\frac{dF}{dT} = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT}. \quad (18)$$

Prema tome, u opštem slučaju, temperaturni koeficijent slobodne energije  $F$  određen je temperaturnim koeficijentom  $(\partial F / \partial T)_V$  i nekom veličinom koja je jednaka temperaturnom koeficijentu promene zapremine  $\partial V / \partial T$  pomnoženim koeficijentom koji zavisi od strukture  $(\partial F / \partial V)_T$ . Dakle, fizička svojstva AML suštinski zavise od strukture i menjaju se sa promenom strukturnih parametara.

Promene strukturnog parametra  $V$  sa temperaturom za ravnotežno kristalno i metastabilno stanje povezane su, s jedne strane, sa anahronizmom oscilovanja atoma, a s druge strane, sa promenama ravnotežne koncentracije defektnih konfiguracija vakacionog tipa. Za zamrznutu strukturu ispod temperature ostakljivanja  $T_g$ , koncentraciju defektnih konfiguracija  $i$ -tog tipa  $C_i$  za amorfno i pothlađeno stanje moguće je izraziti relacijama :

$$C_i = C_0 \quad T < T_g; \quad C_i = A e^{-U_i/kT}, \quad T_g < T < T_{cr} \quad (19)$$

gde je  $C_0$  - konstanta koja je jednaka ravnotežnoj koncentraciji defekata pri  $T = T_g$ ,  $U_i$  - energija obrazovanja  $i$ -tog defekta,  $k$  - Boltzmann-ova konstanta i  $T_{cr}$  - temperatura kristalizacije.

Prema tome, ispod temperature ostakljivanja koncentracija defektnih konfiguracija je neravnotežna i pri strukturnoj relaksaciji može se menjati. U suštini, kao mogući mehanizmi strukturne relaksacije predloženi su modeli prema kojima se sveže zakaljena amorfna metalna struktura može predstaviti kao stanje sastavljeno od izobličenih trigonalnih prizmi sa slučajnim pakovanjem, koje relaksiraju u strukturu veće gustine pakovanja nedeformisanih trigonalnih prizama, ili stanje sastavljeno od kompleksa ikosaedara, koje se transformišu u stanje bolje pakovanih ikosaedara. Kompjutersko modelovanje pokazuje da nepovratni deo relaksacije može biti uslovljen anihilacijom pozitivnih i negativnih fluktuacija zapreminskih defekata.

Proces strukturne relaksacije može se ostvariti i pri smanjenju koncentracije zamrznutih defektnih konfiguracija vakacionog tipa do veličine koja je karakteristična za metastabilno stanje na datoj temperaturi. Ovaj proces podrazumeva preraspodelu atoma na kratkom rastojanju u odnosu na izabrani atom. Dakle, proces je aktivacioni i odvija se znatno brže na temperaturi bliskoj temperaturi ostakljivanja. Brzina približavanja neravnotežne amorfne strukture metastabilnoj ravnotežnoj na određenoj temperaturi  $T_1 < T_g$ , proporcionalna je stepenu neravnoteže.

Ako se kao mera neravnoteže prihvati razlika  $V - V_0$ , gde su  $V$  i  $V_0$  - vrednosti strukturnog parametra za amorfnu strukturu i metastabilno stanje na temperaturi  $T_1$  respektivno, tada je :

$$\frac{d(V - V_0)}{dt} = -\frac{1}{\tau}(V - V_0), \quad (20)$$

gde je  $\tau$  - vreme relaksacije, koje karakteriše pokretljivost defekata, čije difuzno pomeranje određuje približavanje amorfne legure ka stanju metastabilne ravnoteže. Dakle:

$$\left( \frac{V(t) - V_0}{V(0) - V_0} \right) = e^{-t/\tau}. \quad (21)$$

Za kvantitativna izračunavanja pojedinih stabilisanih svojstava AML neophodno je izračunati zavisnost vremena relaksacije od temperature:

$$\tau = \tau_0 e^{-U(v)/kT} \quad (22)$$

i strukturu raspodele defekata. Relacija (21) se može transformisati u oblik:

$$\frac{V(t) - V_0}{V(0) - V_0} = \int_0^{\infty} Q(\tau) e^{-t/\tau} d\tau, \quad (23)$$

gde je  $Q(t)$  - funkcija raspodele koja zadovoljava uslov normiranja:

$$\int_0^{\infty} Q(\tau) d\tau = 1. \quad (24)$$

U praksi, kinetika strukturne relaksacije analizira se na osnovu eksperimentalno dobijene relacije :

$$\frac{R(t) - R_{\infty}}{R(0) - R_{\infty}} = e^{-(t/\tau)^n}, \quad (25)$$

gde su  $R(t)$ ,  $R(0)$  i  $R_{\infty}$  - trenutna, početna i krajnja vrednost parametara respektivno;  $0 < n < 1$ .

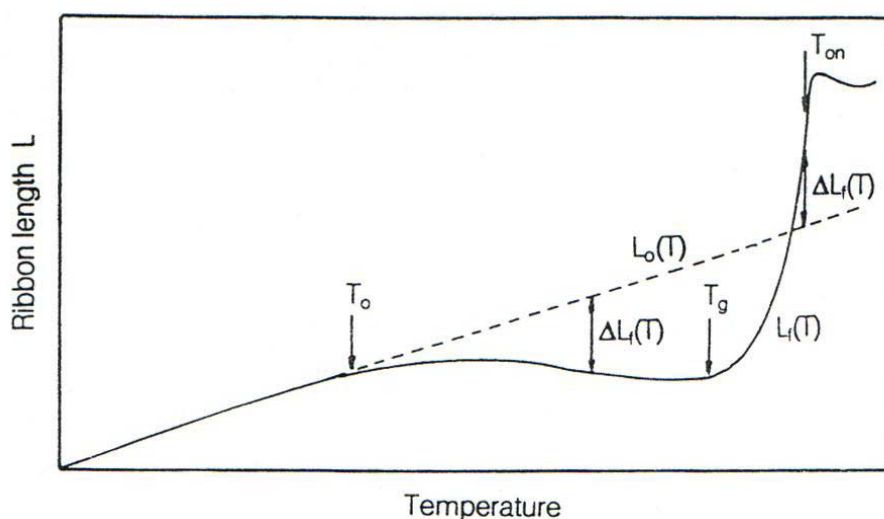
Takozvane povratne relaksacije strukture, koje su povezane sa promenama fizičkih svojstava, moguće je razumeti ako se razmotri šema prikazana na sl. 12b, gde je zavisnost  $F(T, V)$  predstavljena u vidu dve projekcije  $F(V)$ ,  $F(T)$  i dva preseka  $F(V)$  na temperaturama  $T_1$  i  $T_2$ . Sistem sa amorfnom strukturom posle izotermnog oporavljanja na temperaturi  $T_1$ , relaksacijom prelazi iz neravnotežnog stanja, koje odgovara tački K, u svoje metastabilno stanje, koje je okarakterisano minimumom slobodne energije (tačka 2 na sl. 16b). To stanje se karakteriše određenom koncentracijom strukturnih defekata ili strukturnim parametrom  $V_1$ . Pri zagrevanju materijala do temperature  $T_2$ , koja je niža od temperature ostakljivanja, sistem usled velikog vremena relaksacije ponovo izlazi iz stanja svoje metastabilne ravnoteže. Pri izotermnom odgrevanju na temperaturi  $T_2$  sistem se relaksira uz smanjenje termodinamičkog potencijala iz tačke B u stanje metastabilne ravnoteže, koja se karakteriše tačkom 4 (sl. 16b). Međutim, taj proces se razlikuje od procesa strukturne relaksacije koji se dogodio na temperaturi  $T = T_1$ . Ako se na temperaturi  $T = T_1$  strukturna relaksacija odvijala uz smanjenje strukturnog parametra  $V$ , to se u toku procesa na  $T = T_2$  strukturni parametar povećava. Takav proces dovodi do povećanja koncentracije defektnih konfiguracija i, prema tome, obratnom uspostavljanju strukture (ili  $V$ ), što se može smatrati suprotno strukturnoj relaksaciji.

Prema tome, promene fizičkih svojstava AML uslovljenih promenama strukture u procesu strukturne relaksacije, jednoznačno su povezane sa postojanjem raznih vrsta defekata u atomskoj strukturi AML. Odstupanje strukture AML od metastabilne ravnoteže pri njihovom hlađenju uslovljeno je zamrzavanjem određene koncentracije defekata. Dakle, temperatura ostakljivanja predstavlja temperaturu na kojoj koncentracija zamrznutih defekata postaje jednaka ravnotežnoj, tj. temperatura ostakljivanja analogna je temperaturi zamrzavanja vakancija u kristalu pri njegovom

hlađenju. Međutim, u mnogim slučajevima strukturna relaksacija se odvija difuznom preraspodelom elemenata koji obrazuju leguru, tj. faznim raslojavanjem.

### 2.4.1. Uticaj strukturne relaksacije na toplotno širenje amorfni metalnih legura

Strukturna relaksacija, koju prati promena slobodne zapremine u amorfnoj leguri mora direktno da se odrazi na “anomalno” pozitivno ili negativno odstupanje  $\Delta L_f(T)$  toplotnog širenja od ekstrapolirane niskotemperaturne zavisnosti ( $T \ll T_g$ )  $L_o(T)$  toplotnog širenja u blizini temperature  $T_g$  kao što je prikazano na sl. 17.



Sl. 17. Šematski prikaz toplotnog širenja trake AML pri grejanju konstantnom brzinom  $q$ , koji pokazuje široku oblast staklastog prelaza pre dostizanja početne temperature kristalizacije  $T_{on}$ .  $L_o(T)$ ,  $L_f(T)$  i  $\Delta L_f(T)$  označavaju niskotemperaturno ( $T < T_0$ ) linearno toplotno širenje ekstrapolirano ka višim temperaturama, stvarno toplotno širenje i “anomalno” pozitivno ili negativno odstupanje  $L_f(T)$  od  $L_o(T)$ , respektivno. Na temperaturama nižim od temperature idealnog staklastog prelaza  $T_0$ ,  $L_f(T)$  se poklapa sa  $L_o(T)$ .  $T_g$  označava temperaturu ostakljivanja.

Niskotemperaturna linearna zavisnost dužine  $L_o(T)$  od temperature prikazana je relacijom:

$$L_o(T) = L_o(T_B) \left[ 1 + \alpha_1^0 (T - T_B) \right], \quad (26)$$

gde je  $T_B$  - početna temperatura grejanja,  $L_0(T_B)$  - početna dužina AML,  $\alpha_1^0$  - koeficijent toplotnog širenja u niskotemperaturnom opsegu od  $T_B$  do  $T_0$ ,  $T_0$  - temperatura idealnog staklastog prelaza.

Odstupanje  $\Delta L_f(T)$  stvarne temperaturske zavisnosti  $L_f(T)$  dužine trake od  $L_0(T)$  može se prikazati kao:

$$\Delta L_f(T) = L_f(T) - L_0(T). \quad (27)$$

Uzimajući u obzir da je redukovana slobodna zapremina  $x$  povezana sa efektivnom srednjom atomskom slobodnom zapreminom  $v_f$  kao  $x = \frac{v_f}{\gamma v^*}$ , njene promene sa porastom temperature su povezane sa promenama dužine izučavane AML, kao:

$$x(T) - x_0 = \frac{L_f^3(T) - L_0^3(T)}{\gamma v^* N}, \quad (28)$$

gde je  $N$  - broj atoma u kocki čija je ivica dužine  $L_0(T_B)$  na  $T = T_B$  za posmatranu AML. Očigledno,  $N$  se može prikazati kao:

$$N = \frac{L_0^3(T_B)}{V_{\text{mol}}} N_A, \quad (29)$$

gde je  $N_A$  - Avogadrov broj, a  $V_{\text{mol}}$  - molarna zapremina posmatrane amorfne legure.

Uzimajući u obzir definiciju  $\Delta L_f(T)$  datu u jednačini (27) i zanemarujući sve članove koji sadrže  $\Delta L_f^2(T)$  i  $\Delta L_f^3(T)$ , kada se relacija koja daje slobodnu zapreminu razvije u stepeni red, dobija se:

$$x(T) - x_0 \approx 3L_0^2(T)\Delta L_f(T) \frac{V_{\text{mol}}}{\gamma v^* N_A L_0^3(T_B)}. \quad (30)$$

Ako se u jednačinu (30) uvrsti relacija koja daje vezu između redukovane slobodne zapremine  $x$  i koncentracije slobodnih defekata  $c_f$  ( $c_f = \exp(-\frac{1}{x})$ ) dobija se:

$$3L_0^2(T)\Delta L_f(T) \frac{V_{\text{mol}}}{\gamma v^* N_A L_0^3(T_B)} = \frac{1}{\ln c_{f,0}} - \frac{1}{\ln c_f(T)}, \quad (31)$$

gde je  $c_f(T)$  definisano jednačinom:

$$c_f^{-1} = -\frac{\int_{T_0}^T E(x) e^{-\frac{1}{T_0} \int_{T_0}^x P(x) dx} dx}{e^{-\frac{1}{T_0} \int_{T_0}^T P(x) dx}} + c_{f,o}^{-1} e^{\frac{1}{T_0} \int_{T_0}^T P(x) dx}. \quad (32)$$

Imajući u vidu da je na temperaturi  $T \leq T_0$   $x(T) = x_0$  eksperimentalno dobijena zavisnost dužine trake  $L_f(T)$  AML pri konstantnoj brzini zagrevanja  $q$  ima oblik:

a) za  $T < T_0$ :

$$L_f(T) = L_o(T) = L_o(T) \left[ 1 + \alpha_1^0 (T - T_B) \right], \quad (33)$$

b) za  $T > T_0$ :

$$L_f(T) = L_o(T_B) \left[ 1 + \alpha_1^0 (T - T_B) \right] + \frac{\gamma V^* N_A L_o(T_B)}{3 V_{mol} \left[ 1 + \alpha_1^0 (T - T_B) \right]^2} \cdot \left[ \frac{1}{\ln c_{f,o}} + \frac{1}{\ln \left( \frac{1}{c_{f,o}} - \int_{T_0}^T E(x) e^{-\frac{1}{T_0} \int_{T_0}^x P(x) dx} dx \right) + \int_{T_0}^T P(x) dx} \right], \quad (34)$$

pri čemu su  $E(T)$  i  $P(T)$  definisani u jednačini:

$$\frac{dc_f}{dt} + P(T) c_f = c_f^2 E(T), \quad (35)$$

gde je  $P(T) = -\frac{v_r}{q} \exp\left(-\frac{E_r}{kT} - \frac{B}{T-T_0}\right)$ ,  $E(T) = -\frac{v_r}{q} \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)$ ,  $v_r$  - frekvencija prelaza,  $E_r$  - aktivaciona energija relaksacije.

Očigledno je da se u prvoj aproksimaciji može uzeti da koeficijent linearnog širenja  $\alpha_1^0$  ne zavisi od temperature [22].



## 2.5. Svojstva amorfnih metalnih legura

Svojstva amorfnih metala se znatno razlikuju od svojstava odgovarajućih metala u kristalnom stanju. Posebno treba istaći električna i magnetna svojstva, koja su zavisna od stabilnosti amorfnog stanja i koja se menjaju sa temperaturom, prateći procese devitrifikacije amorfnih magnetika. Ovaj problem tretira više teorija, koje se u mnogim postavkama razlikuju, a posebno kada je u pitanju amorfnost struktura magnetika, proces kristalizacije i delimične kristalizacije.

### 2.5.1. Elastična svojstva

U amorfnim metalnim legurama postoji jedinstvena kombinacija svojstava velike čvrstoće, dobre obradljivosti i visoke vrednosti jačine na kidanje. Njihova čvrstoća je veća od čvrstoće najjačih kristalnih legura. Zbog toga se naročita pažnja posvećuje proučavanju metalnih stakala pod opterećenjem, posebno sa gledišta utvrđivanja osnovnih mehanizama deformacije i defekata koji pri tome nastaju.

U radu [23] utvrđena je izrazita korelacija između veličine relativne deformacije i relativne promene električne otpornosti nekih amorfnih legura na bazi gvožđa. Takođe je utvrđeno da na sobnoj temperaturi i pri relativno malim natezanjima legure pokazuju elastična svojstva. Može se pretpostaviti linearna zavisnost između naprezanja  $\sigma$  i tenzora deformacije  $\varepsilon$ , pri čemu je koeficijent linearnosti tenzor elastičnosti  $C$ , koji kao i za kubne kristale ima oblik matrice  $\tilde{C}$ :

$$c_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}, \quad (36)$$

Dakle, Hookeov zakon sada ima oblik:

$$\sigma_{\alpha} = c_{\alpha\beta} \cdot \varepsilon_{\beta}, \quad (37)$$

gde su  $\sigma_{\alpha}$  - mehaničko naprezanje,  $\varepsilon_{\beta}$  - deformacija (pravci  $\alpha$  i  $\beta$  su međusobno upravni). Za amorfnost tela sa savršenom izotropijom (izuzev magnetostrikcioni legura) važi dodatni uslov:

$$c_{11} = c_{12} + 2 \cdot c_{44}, \quad (38)$$

čime se broj nezavisnih komponenti svodi na dve ( $c_{11}$  i  $c_{44}$ ), koje se definišu kao:

$$c_{11} = \rho \cdot c_{\parallel}^2; c_{44} = \rho \cdot c_{\perp}^2, \quad (39)$$

gde su  $c_{\parallel}$  i  $c_{\perp}$  - brzine ultrazvuka u uzdužnom i poprečnom pravcu,  $\rho$  - gustina materijala. Young-ov modul se tada može izraziti kao:

$$E_Y = \frac{(c_{11} - c_{12}) \cdot (c_{11} - 2 \cdot c_{12})}{c_{11} + c_{12}}. \quad (40)$$

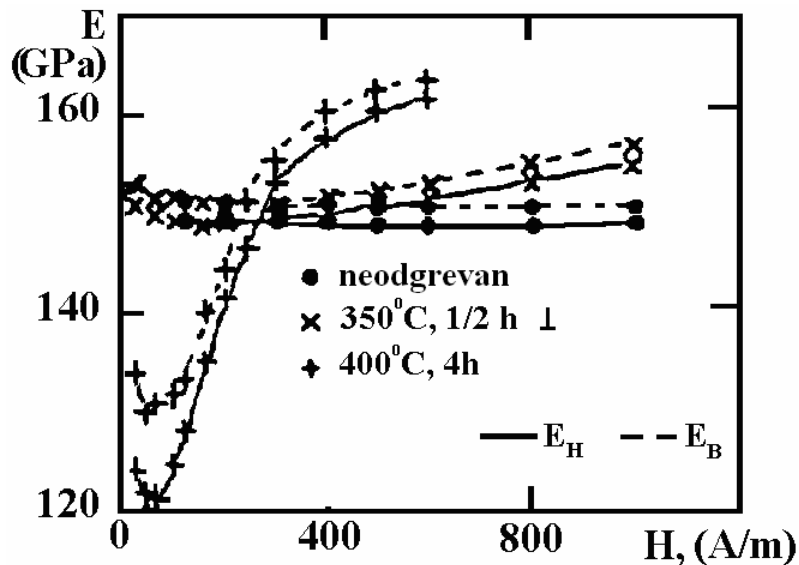
Prema [23] eksperimentalno određene vrednosti modula elastičnosti, modula smicanja i zapreminskog modula elastičnosti pomoću rezonantnih ultrazvučnih i statičkih metoda niže su za amorfno nego za kristalno stanje. To se objašnjava manjom vrednošću srednje sile međuatomskog uzajamnog dejstva u amorfnom stanju u poređenju sa kristalnim. Strukturna relaksacija dovodi do povećanja vrednosti modula elastičnosti za nekoliko procenata [24].

Povećanje Young-ovog modula elastičnosti postiže se povećanjem sadržaja atoma metaloida i to od  $158 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$  do  $187 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$  u legurama sistema Fe-Si-B; od  $140 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$  do  $152 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$  u legurama sistema Fe-P-Cu i od  $173 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$  do  $175 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$  u legurama sistema Co-Si-B [25].

Na sl. 18 su prikazane promene modula elastičnosti  $E_Y$  amorfne trake  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  izložene dejstvu spoljašnjeg magnetnog polja. Veličine  $E_H$  i  $E_B$  predstavljaju Young-ov modul pri konstantnom magnetnom polju i konstantnoj magnetnoj indukciji respektivno. One se računaju pomoću izraza:

$$E_H = 4l^2 f_r^2 \rho; E_B = 4l^2 f_a^2 \rho, \quad (41)$$

gde su:  $l$  - dužina uzorka ( $l = \lambda/2$  - polutalasni rezonator),  $\rho$  - gustina materijala,  $f_r$  i  $f_a$  rezonantna (tj. antirezonantna) učestanost, koje se dobijaju iz maksimuma (tj. minimuma) modula impedanse kalema postavljenog neposredno oko uzorka.



Sl. 18. Zavisnost modula elastičnosti  $E_H$  (pri konstantnom magnetnom polju) i  $E_B$  (pri konstantnoj magnetnoj indukciji) od jačine spoljašnjeg magnetnog polja  $H$  pri različitim uslovima odgrevanja za leguru  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$  [26]

Odgrevanje na  $350^{\circ}C$  (1/2 h) u magnetnom polju normalnom na uzorak uzrokuje malo povećanje modula elastičnosti (oko 5%). Znatnije povećanje i  $E_H$  i  $E_B$  postignuto je posle dužeg odgrevanja (4 h) na temperaturi od  $400^{\circ}C$ , kojim je omogućena relaksacija i delimična kristalizacija amorfne strukture.

### 2.5.2. Magnetoelastična svojstva

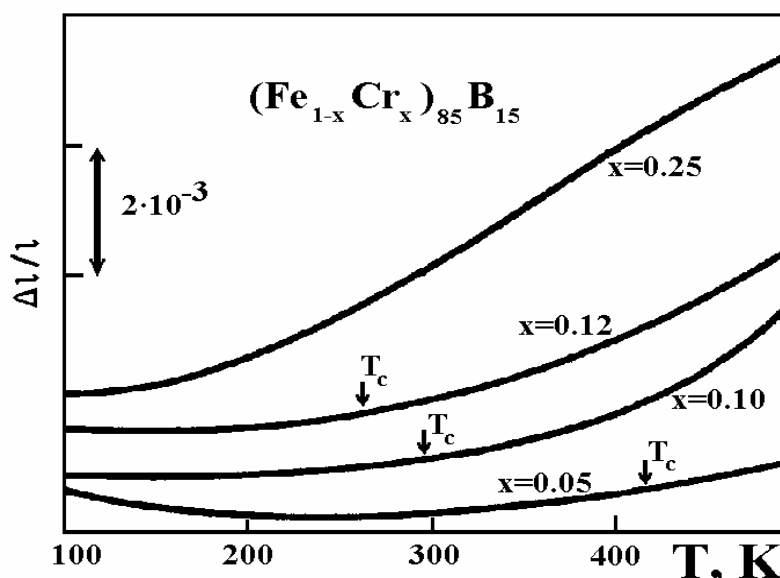
Amorfne metalna legure imaju znatno izraženija magnetoelastična svojstva u odnosu na druge magnetne materijale, što ih čini pogodnim za izradu pretvarača i senzora. Mehaničko naprezanje može znatno izmeniti magnetna svojstva metalnih stakala (krivu magnećenja i krivu histereza), kao što i magnetno polje može uticati na mehanička svojstva (promenu Young-og modula elastičnosti;  $\Delta E_Y$  - efekat).

Magnetoelastična svojstva su usko povezana sa pojavom magnetostrikcije (promena dimenzija magnetnog materijala izloženog dejstvu magnetnog polja). Relativna promena dužine  $\Delta l/l$ , uzorka magnetnog materijala sa izotropnim karakteristikama, izloženog uticaju magnetnog polja, data je izrazom:

$$\lambda(\Theta) = \frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_{\text{sat}} \left( \cos^2 \Theta - \frac{1}{3} \right), \quad (42)$$

gde je  $\lambda$  - koeficijent magnetostrikcije,  $\Theta$  - ugao između vektora spontane magnetizacije  $\vec{M}_{\text{sp}}$  i pravca primenjenog naprezanja,  $\lambda_{\text{sat}}$  - koeficijent magnetostrikcije zasićenja koji karakteriše prelazak od nenamagnetisanog stanja u stanje magnetnog zasićenja.

Magnetoelastični efekti mogu po intenzitetu nadmašiti širenje uzorka usled termičkog oscilovanja atoma. Legure gde se ova dva efekta kompenzuju nazivaju se invar legure (Fe-B [27], Fe-P, Gd-Co,  $(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z)_{90}\text{Zr}_{10}$ ,  $(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z)_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$  [1], itd.). Ova kompenzacija je izražena uglavnom pri temperaturama materijala ispod Curie-eve ( $T < T_c$ ), dok pri temperaturama iznad Curie-eve ( $T > T_c$ ) magnetostrikcija neznatno utiče na toplotno širenje (sl. 19).

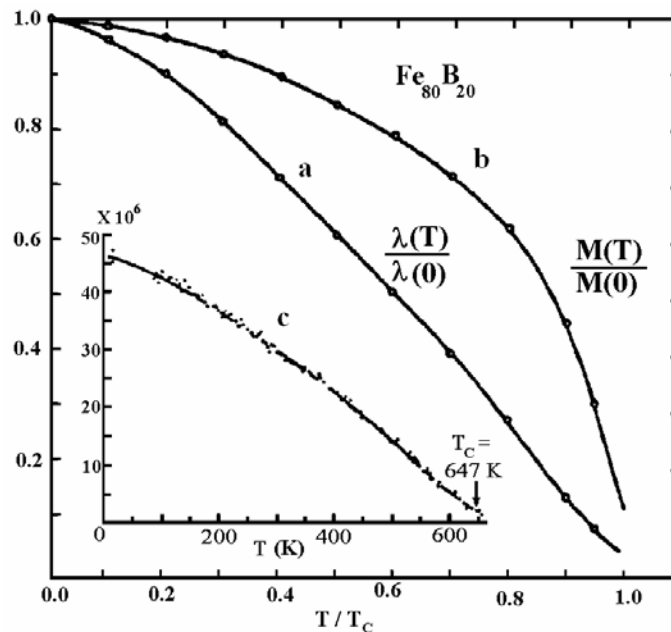


Sl. 19. Kompenzacija relativne promene dužine  $\Delta l/l$  amorfnih traka  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$  na temperaturama ispod Curie-eve [1]

Polikristalno gvožđe ima negativan koeficijent magnetostrikcije zasićenja ( $\lambda_{\text{sat}} = -9 \cdot 10^{-6}$ ), dok metalna stakla bogata gvožđem imaju pozitivan ( $\lambda_{\text{sat}} = (20-40) \cdot 10^{-6}$ ), a bogata kobaltom negativan koeficijent magnetostrikcije zasićenja ( $\lambda_{\text{sat}} = -4 \cdot 10^{-6}$ ). Legure na bazi kobalta uz dodatak 5 - 6% gvožđa i 20-25% nemetala (B, Si) imaju koeficijent magnetostrikcije jednak nuli na sobnoj temperaturi, što ih čini pogodnim za tehničke primene (njihova magnetna svojstva se mogu poboljšati odgrevanjem uz primenu mehaničkog naprezanja bez pojave krtosti [28]).

Magnetostrikcija jako zavisi od lokalnog uređenja, kao i od naknadnog odgrevanja i relaksacije strukture. Na sl. 20 je prikazana zavisnost magnetostrikcije od temperature, kao i promena relativne magnetizacije za leguru  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ . Na Curie-ovoj temperaturi usled prestanka namagnetisanosti i magnetostrikcija teži nuli.

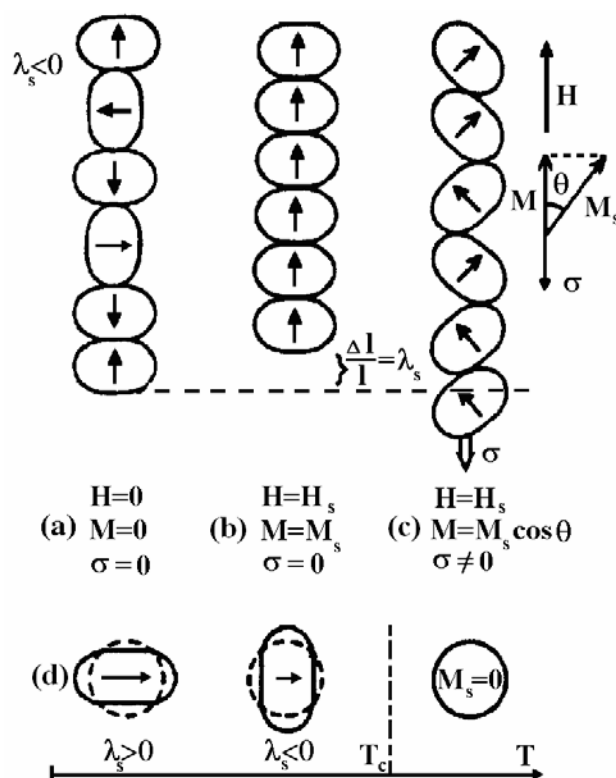
Young-ov modul elastičnosti znatno zavisi od stanja namagnetisanosti trake ( $\Delta E_Y$  - efekat). Ovaj efekat je izazvan dopunskom magnetostrikcionom deformacijom, uslovljenom pomeranjem domenskih zidova i rotacijom vektora magnetizacije  $\vec{M}$  u domenu, pod dejstvom spoljašnjeg napreznja.



Sl. 20. Zavisnosti: (a) relativne magnetostrikcije  $\lambda(T)/\lambda(0)$ , (b) relativne magnetizacije  $M(T)/M(0)$  i (c) koeficijenta magnetostrikcije  $\lambda$  od temperature  $T$  za leguru  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  [29]

Na sl. 21 je prikazan materijal sa negativnim koeficijentom magnetostrikcije ( $\lambda_{\text{sat}} < 0$ ). Materijal koji nije izložen dejstvu mehaničkog napreznja i magnetnog polja je prikazan na sl. 21a. Tada vektor magnetizacije  $\vec{M}$  (prikazan strelicama) i deformacija domena (prikazana elipsama) imaju slučajan pravac i smer. Na sl. 21b je prikazano stanje domena pri magnetnom zasićenju (svi vektori magnetizacije  $\vec{M}$  u domenima su orijentisani u smeru primenjenog spoljašnjeg polja  $\vec{H}$ ) bez dejstva mehaničkog napreznja. Tom prilikom dolazi do smanjenja dimenzija domena u pravcu spoljašnjeg polja  $\vec{H}$  ( $\lambda_{\text{sat}} < 0$ ). Na sl. 21c je prikazano stanje domena kada se na uzorak pored magnetnog polja  $\vec{H}$  deluje i mehaničkim napreznjem  $\sigma$ . Vektor magnetizacije  $\vec{M}$  tada teži da

zauzme položaj u ravni normalnoj na pravac mehaničkog naprezanja ( $\theta \rightarrow 90^\circ$ ). Ravnotežno stanje domena nastaje uz rotaciju vektora magnetizacije  $\vec{M}$ , praćenu pomeranjem domenskih zidova.



Sl. 21. Uticaj mehaničkog naprezanja ( $\sigma$ ) i magnetnog polja ( $\vec{H}$ ) na vektor magnetizacije domena  $\vec{M}$ : (a) materijal bez spoljašnjih dejstava, (b) materijal u stanju magnetnog zasićenja, (c) istovremeno dejstvo mehaničkog naprezanja i magnetnog polja, (d) zavisnost deformacije domena od temperature [1]

Pri analizi mikrostrukture amorfnih traka podrazumeva se da je ona izotropna. Međutim, magnetna svojstva pokazuju jednoosnu anizotropiju opisanu energijom anizotropije  $E_a$  datu izrazom:

$$E_a = K_u \cdot \cos^2 \Theta \quad (43)$$

gde su  $K_u$  - konstanta sopstvene anizotropije,  $\Theta$  - ugao između vektora magnetizacije  $\vec{M}$  i ose lakog magnećenja.

Primenom jakog longitudinalnog magnetnog polja (paralelnog sa trakom) formira se osa lakog magnećenja. Rotacija vektora magnetizacije  $\vec{M}$ , tada je opisana gustinom energije  $-M_{\text{sat}} H \cos \Theta$ , gde je  $M_{\text{sat}}$  magnetizacija zasićenja domena po jedinici zapremine.

Magnetostrikcija u svakom domenu je  $\lambda_{\text{sat}}$  duž pravca magnetizacije, a  $-\lambda_{\text{sat}}/2$  normalno na ovaj pravac. Vektor magnetizacije rotira iz poprečnog u uzdužni pravac, tako da je promena longitudinalne deformacije  $3 \cdot \lambda_{\text{sat}}/2$ , dok u funkciji ugla  $\Theta$  ima zavisnost:

$$\varepsilon = \frac{3\lambda_{\text{sat}}}{2} \left( \cos^2 \Theta - \frac{1}{3} \right) = \frac{3\lambda_{\text{sat}}}{2} \left( \frac{H^2}{H_A^2} - \frac{1}{3} \right), \quad (44)$$

gde je  $H_A$  polje anizotropije:

$$H_A = \frac{2K_u}{\mu_0 M_{\text{sat}}}. \quad (45)$$

Primenom longitudinalnog naprežanja  $\sigma$  formira se anizotropni član energije:

$$E_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_{\text{sat}} \sigma \cos^2 \Theta, \quad (46)$$

pa je ukupna energija anizotropije:

$$E_{a\sigma} = \left( K_u - \frac{3}{2} \lambda_{\text{sat}} \sigma \right) \cos^2 \Theta. \quad (47)$$

Za slučaj  $\lambda_{\text{sat}} \sigma > 0$  (istežanje materijala uz  $\lambda_{\text{sat}} > 0$  ili sažimanje uz  $\lambda_{\text{sat}} < 0$ ), naprežanjem se postiže smanjenje ukupne anizotropije. Osa lakog magnećenja će imati pravac po širini trake sve dok je  $\sigma < \sigma_{\text{cr}}$  ( $\sigma_{\text{cr}} = \frac{2K_u}{3\lambda_{\text{sat}}}$ ). Za suprotan slučaj ( $\sigma < \sigma_{\text{cr}}$ ) osa lakog magnećenja će imati pravac duž trake.

Za slučaj  $\sigma < \sigma_{\text{cr}}$  polje anizotropije  $H_{A\sigma}$  će biti smanjeno, a magnetizacija  $M_\sigma$  povećana [30]:

$$H_{A\sigma} = \frac{2K_u - 3\lambda_{\text{sat}} \sigma}{\mu_0 M_{\text{sat}}}; \quad M_\sigma = M_{\text{sat}} \frac{H}{H_{A\sigma}}, \quad \text{za } H \leq H_A. \quad (48)$$

Ukupna longitudinalna deformacija  $\varepsilon$  biće jednaka zbiru deformacije uslovljene jednoosnim naprežanjem  $\sigma$  ( $\varepsilon_{el}$  - prvi član) i deformacije izazvane primenom magnetnog polja  $\vec{H}$  ( $\varepsilon_m$  - drugi član):

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E_M} + \frac{3\lambda_{sat}}{2} \left( \frac{H^2}{H_{A\sigma}^2} - \frac{1}{3} \right), \quad (49)$$

gde je  $E_M$  - Young-ov modul pri konstantnoj magnetizaciji, tj.  $\frac{1}{E_M} = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma} \right)_M$ . Young-ov modul pri konstantnom magnetnom polju  $E_H$  je dat sa:

$$\frac{1}{E_H} = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma} \right)_H = \frac{1}{E_M} + \frac{9\lambda_{sat}^2 H^2}{\mu_0 M_{sat} H_{A\sigma}^3}. \quad (50)$$

Promena Young-og modula usled dejstva magnetnog polja ( $\Delta E_Y$  - efekat) se definiše kao:

$$\frac{\Delta E}{E_H} = \frac{E_M - E_H}{E_H} = \frac{9\lambda_{sat}^2 E_M H^2}{\mu_0 M_{sat} H_{A\sigma}^3}, \quad (51)$$

koji je maksimalan pri  $H=H_{A\sigma}$ :

$$\left( \frac{\Delta E}{E_H} \right)_{max} = \frac{9\lambda_{sat}^2 E_M}{2K_u - 3\lambda_{sat}\sigma}. \quad (52)$$

Ovaj uprošćeni model podrazumeva da su  $K_u$ ,  $M_{sat}$ ,  $E_M$ ,  $H$ ,  $\lambda_{sat}$  i  $\sigma$  homogeni kroz uzorak. Međutim, unutrašnja naprežanja dovode do nehomogenosti amplitude i pravca ukupne anizotropije. Odogovarajućim odgrevanjem se mogu otkloniti ova unutrašnja naprežanja. Najpre se odgrevanje vrši u longitudinalnom magnetnom polju (ili bez njega), čime se otklanjaju unutrašnja naprežanja, a zatim se na istoj ili nižim temperaturama primenom transverznog polja smanjuje anizotropija  $K_u$ .

Amorfne metalne legure na bazi gvožđa imaju izuzetna magnetomehanička svojstva: veliki koeficijent magnetostrikcije zasićenja  $\lambda_{sat}$ , a male vrednosti konstante anizotropije  $K_u$ , polja anizotropije  $H_{A\sigma}$  i kritičnog naprežanja  $\sigma_{cr}$ .

Maksimalan  $\Delta E_Y$  - efekat izmeren je u leguri  $Fe_{71}Co_9B_{20}$  ( $\Delta E_Y = 2,26$ ). Za postizanje ovako visokih vrednosti neophodno je izabrati optimalne parametre odgrevanja u magnetnom polju



(temperaturu i jačinu polja) [31]. Strukturna relaksacija pri odgrevanju i kristalizacija imaju suprotan efekat na uređenje na malim rastojanjima, a samim tim na magnetostrikciju i  $\Delta E_Y$  - efekat. Na temperaturi kristalizacije dolazi do naglog smanjenja  $\Delta E_Y$  - efekta, mada je za neke legure ( $\text{Fe}_{71}\text{Co}_9\text{B}_{20}$ ) optimalna temperatura odgrevanja vrlo bliska temperaturi kristalizacije.

### **2.5.3. Magnetna svojstva**

#### **2.5.3.1. Razvoj amorfnih magnetno mekih legura**

AML koje imaju izrazito dobra magnetno meka svojstva mogu se svrstati u dve kategorije tipa TM-M i TM-TM (TM-prelazni metal, M-metaloid). Većina magnetnih amorfnih legura u svom sastavu sadrže 3-d prelazne metale kao nosioce magnetnih svojstava (60-90% Fe, Co, Ni) i metaloide koji obezbeđuju formiranje amorfnе strukture (B, P, Si, C, Ge). Ostali prelazni metali (Mo, Cr, Mn, V, Nb) dodaju se u malim količinama radi poboljšanja pojedinih karakteristika, kao što su povišenje temperature kristalizacije, smanjenje brzine rasta zrna kristala pri odgrevanju itd.

Prva feromagnetna legura sa stabilnom strukturom (bez pojave kristalizacije na sobnoj temperaturi) je bila Pd-Si (15-23 at. % Si;  $T_{cr} = 400$  °C). Delimična zamena paladijuma sa gvoždem nije dovela do značajnijeg povećanja magnetnog momenta ( $5 \cdot \mu_B$  / Fe-atomu). Šire koncentracije gvožđa uz očuvanje amorfnе strukture bile su moguće tek u sistemu  $\text{Fe}_x\text{Pd}_{80-x}\text{P}_{20}$ ,  $x \in (13-44)$ .

Poboljšanje magnetno mekih karakteristika (velike vrednosti indukcije zasićenja  $B_S$ , Curie-ove temperature  $T_C$  i temperature kristalizacije  $T_{cr}$ , a male vrednosti koecitivnog polja  $H_C$ ) je dobijeno legurama sistema Fe-P-C, ali uz slabljenje mehaničkih svojstava (krtost) što ograničava mogućnosti njene primene. Nešto modifikovanom legurom  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{B}_1\text{C}_3$  je rešen ovaj problem, ali je posle neophodnog odgrevanja postizan nizak odnos  $B_R / B_S \approx 0,4$ . Zato se prešlo na Fe-B sisteme, što je konačno dovelo do razvoja Fe-B-Si i Fe-B-Si-C sistema sa širokim mogućnostima praktične primene (transformatori, elektromotori itd).

Poboljšanje frekventnih karakteristika magnetne permeabilnosti dobijeno je izradom Fe-Ni legura ( $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  i  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ ). Kako legure na bazi gvožđa imaju izraženu pojavu magnetostrikcije, radi smanjenja uticaja magnetomehaničke interakcije na karakteristike naprava, razvijene su legure na bazi kobalta ( $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$  i  $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ ). One imaju niže vrednosti magnetne indukcije i koercitivnog polja u odnosu na legure na bazi gvožđa. Kod ovih legura je zapaženo da mala količina kristala u amorfnoj matrici znatno smanjuje magnetne gubitke. Ova ideja je zatim prenešena na legure na bazi gvožđa. Najpre su razvijene legure sastava

$\text{Fe}_{76.5}\text{Cr}_2\text{B}_{16}\text{Si}_5\text{C}_{0.5}$  i  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_4\text{Mo}_3\text{B}_{16}\text{Si}_2$ , dok se danas najveća pažnja poklanja sistemima tipa Fe-Cu-M-Si-B (M = Nb, V, W, Ta, Mo), a od kojih najbolje karakteristike pokazuje sistem Fe-Cu-Nb-Si-B. Amorfne trake ovog sistema se odgrevanjem dovode u nanokristalno stanje (60-70% nanokristalita sa prečnicima zrna 10-20 nm) čime se dobijaju izuzetne magnetno meke karakteristike [8].

Amorfne legure na bazi retkih zemalja (Re) poseduju svojstva karakteristična za magnetno tvrde materijale. Dobijene su brojne višekomponentne legure sledećih tipova: Re-Fe-B, Re-TM-Fe-B, Re-Re-Fe-B, Re-Fe-B-M, koje u sebi sadrže fazu  $\text{Re}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sa svojstvima neophodnim za postizanje velike vrednosti energetskog proizvoda  $(\text{BH})_{\text{max}}$ : velika magnetizacija zasićenja  $M_s$ , konstanta anizotropije  $K_u$  i polje anizotropije  $H_A$ . Dodavanjem atoma prelaznih metala i metaloida u niskom procentu omogućava se formiranje nanokristalne strukture (25-30 nm) tokom sinterovanja što dovodi do povećanja Curie-eve temperature  $T_C$  i koercitivnog polja  $H_C$  [32].

U tabeli II su date osnovne magnetne karakteristike amorfnih magnetno mekih legura koje se najčešće koriste u praksi.

Tabela II. Osnovne magnetne karakteristike amorfnih magnetno mekih legura koje se najčešće koriste u praksi

SASTAV	$B_s$ [T]	$H_C$ [A/m]	$T_C$ [°C]	Napomena
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	1,6	6	378	-
$\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_5$	1,68	5,17	377	odgrevan na 370 °C
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	1	5-10	400	odgrevan na 350 °C
$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{B}_{18}\text{Si}_2$	1,31	11	457	-
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	0,7	4,8	250	odgrevan na 325 °C u magnetnom polju
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{30}\text{P}_{14}\text{B}_6$	1	4	334	-
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$	0,88	5,6	353	odgrevan na 370 °C u magnetnom polju
$\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_2\text{B}_{14}\text{Si}_8$	0,75	14,3	270	neodgrevan
$\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{4.5}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$	0,83	1,4	422	odgrevan na 460 °C
$\text{Co}_{64.5}\text{Fe}_{3.75}\text{Cr}_{6.75}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$	0,49	2,94	320	neodgrevan
$\text{Co}_{68.2}\text{Fe}_{3.8}\text{Mn}_1\text{B}_{12}\text{Si}_5$	0,7	0,2	266	odgrevan na 480 °C

### 2.5.3.2. Zavisnost magnetnih svojstava amorfnih metalnih legura od strukture

Kod magnetno mekih materijala pri malim promenama magnetnog polja  $H$  značajne su promene magnetizacije  $M$ . Ovakva svojstva su posledica male energije magnetne anizotropije koja odgovara neuređenoj orijentaciji spinova i velike energije uzajamnog međudejstva koja obezbeđuje paralelnost spinova. Energija uzajamnog međudejstva između susednih atoma je data sledećim izrazom [33]:

$$W_{\text{ex}} = -2 \cdot J_{ij} \cdot \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (53)$$

gde su  $\hat{S}_i, \hat{S}_j$  - operatori magnetnog momenta spina  $i$ -tog i  $j$ -tog elektrona,  $J_{ij}$  - integral uzajamnog međudejstva (izmene):

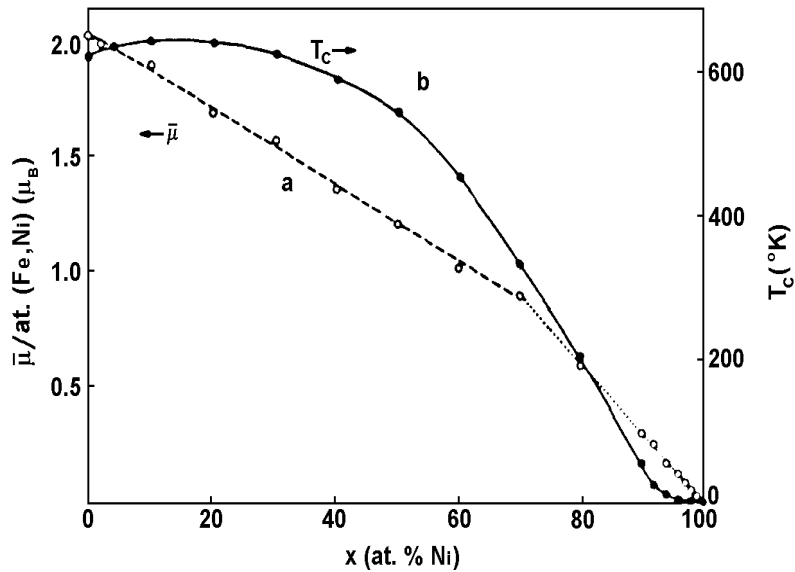
$$J_{ij} = e \cdot \int \psi_i^*(1) \cdot \psi_j^*(2) \cdot \psi_i(2) \cdot \psi_j(1) \cdot \left( \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{i2}} - \frac{1}{r_{j1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) d\tau, \quad (54)$$

gde je  $e$  - naelektrisanje elektrona,  $\Psi_i, \Psi_j$  - talasne funkcije  $i$ -tog i  $j$ -tog elektrona,  $r_{ij}$  - rastojanje između  $i$ -tog i  $j$ -tog elektrona (1, 2 - indeksi elektrona,  $i, j$  - indeksi jezgara),  $d\tau$  - konfiguracioni prostor u kome se nalaze oba atoma.

Za legure na bazi Fe i Ni uzajamno međudejstvo između atoma sa magnetnim momentima je slabijeg intenziteta u odnosu na uzajamno međudejstvo lokalizovanih elektrona, dok legure na bazi Co imaju izraženiju međuatomska interakciju.

Kod legura na bazi prelaznih metala (TM) najznačajnije je direktno uzajamno međudejstvo (usled prekrivanja  $d$ -orbitala susednih atoma). Prekrivanje orbitala zavisi od odnosa međuatomskih rastojanja i odnosa prečnika orbitala. Kako u amorfnoj strukturi postoji raspodela međuatomskog rastojanja, to ima za posledicu i raspodelu direktnog uzajamnog međudejstva i lokalnog magnetnog polja. Legure na bazi Fe mogu posedovati i privlačno i odbojno uzajamno međudejstvo ukoliko izmehski integral za  $\gamma$ -Fe menja znak za međuatomska rastojanja veća od 2,55 Å [34]. U nekim legurama tipa TM-M primetan je i mehanizam posrednog uzajamnog međudejstva između susednih atoma prelaznih metala razdvojenih atomima metaloida.

Magnetna svojstva jako zavise i od koncentracije 3-d atoma prelaznih metala. Uticaj koncentracije atoma Ni na magnetni moment atoma prelaznih metala u sistemu Fe-Ni-P-B je prikazan na sl. 22 [35].



Sl. 22. Zavisnost magnetnog momenta  $\mu$  atoma prelaznih metala (a) i Curie-eve temperature  $T_c$  (b) od koncentracije atoma Ni u leguri  $(\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{P}_{13}\text{B}_8$

Za koncentracije atoma Ni ( $x > 50\%$ ), magnetni moment po atomu prelaznih metala je manji od  $\mu_B$  (Bohr-ov magneton), tako da ove legure poseduju paramagnetna svojstva na sobnim temperaturama (tabela III).

Tabela III. Zavisnost magnetnog momenta  $\mu$  po atomu prelaznog metala Fe-Ni legura za različite koncentracije atoma Fe i Ni atoma [36]

SASTAV	x					
	10	20	30	40	50	60
$\text{Fe}_{80-x}\text{Ni}_x\text{B}_{20}$ (na sobnoj temperaturi)	1,9	1,75	1,55	1,29	1,06	0,78
$\text{Fe}_{80-x}\text{Ni}_x\text{P}_{14}\text{B}_6$ (na apsolutnoj nuli)	1,72	1,57	1,4	1,15	0,93	0,67

Magnetni moment zavisi i od broja elektrona koje atom metaloida udružuje u d-zonu atoma metala. Za leguru  $\text{Fe}_{80-x}\text{Ni}_x\text{P}_{14}\text{B}_6$  broj elektrona fosfora ( $n_P$ ) i bora ( $n_B$ ) udruženih u d-zonu metala je dat sa:

$$n_P = 1,74 + 0,75 \cdot (1-x); \quad n_B = 0,58 + 1,2 \cdot (1-x). \quad (55)$$

U legurama na bazi Fe, njegovi atomi će posedovati magnetni moment ako u prvoj koordinacionoj sferi ima 6-8 atoma Fe (oko 30-40 at. % Fe u leguri). U sistemu Co-Ni-P-B atomi Co ne poseduju magnetni moment ako nemaju ni jedan susedni atom Co.

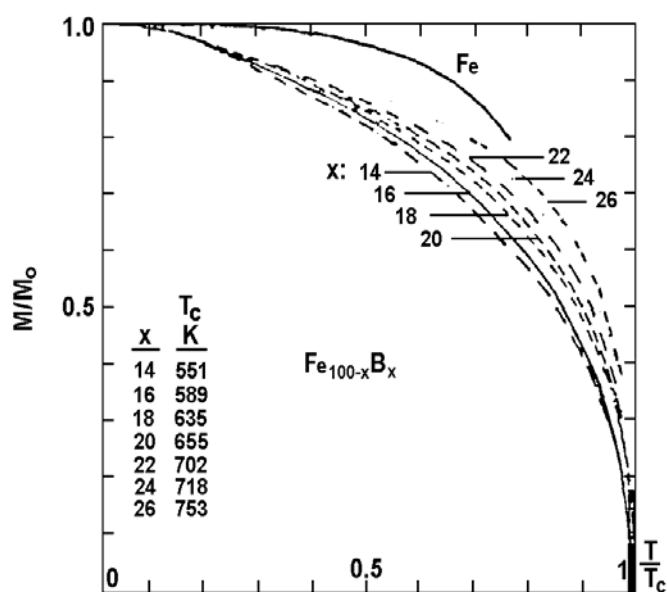
Mnoge legure na bazi Ni su okarakterisane magnetnim momentima čitavih "grozdova" magnetnih atoma (Ni-B legure) i to pri koncentracijama u kojima kristalni analog pokazuje čist paramagnetizam (Ni-P legure). Magnetni moment atoma Co se neznatno razlikuje u amorfnim i kristalnim legurama istog sastava. Ovakav zaključak je dobijen i za atome Fe u jedinjenju Fe<sub>3</sub>B i amorfnoj leguri istog sastava, upoređivanjem raspodela magnetnih momenata dobijenih iz raspodele hiperfinog polja H<sub>i</sub>.

### 2.5.3.3. Uticaj temperature na magnetna svojstva AML

Kao i u kristalnim sredinama, niskotemperaturna zavisnost magnetizacije M je data Bloch-ovim zakonom [37]:

$$M(T) = M(0) (1 - B T^{3/2} - C T^{5/2}); \quad T \leq T_C / 2. \quad (55)$$

Koeficijent B je pet do deset puta veći u amorfnim sredinama, dok je koeficijent C istog reda veličine. Sa sl. 23 se vidi dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa Bloch-ovim zakonom.



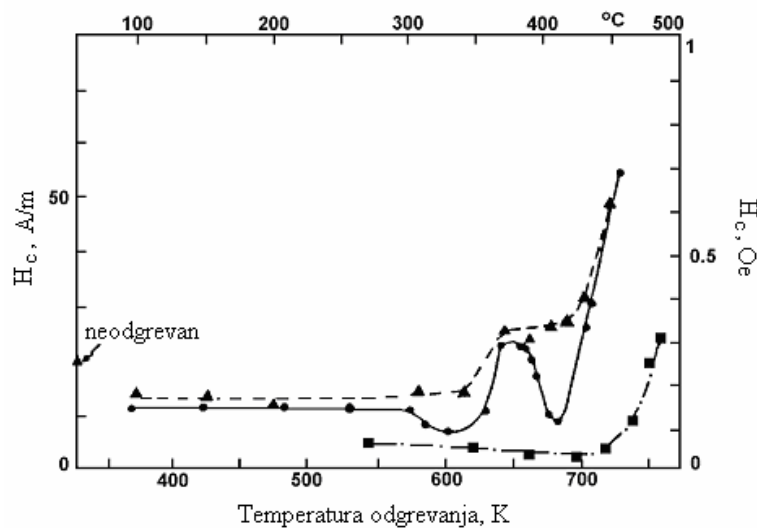
Sl. 23. Zavisnost normalizovane magnetizacije  $M/M_0$  od normalizovane temperature  $T/T_C$  za leguru  $Fe_{100-x}B_x$  u poređenju sa kristalnim Fe [38]

Kod legura bogatih Fe i Co član  $\sim T^{5/2}$  u izrazu (55) ima značajan udeo, dok je kod Fe-Ni legura on neznatan. Na višim temperaturama promena magnetizacije  $M$  je izražena sledećom relacijom [39]:

$$M(T) = M(0) [1 - B (T / T_C)^{3/2}]. \quad (56)$$

Neposredno posle dobijanja, amorfne trake poseduju unutrašnja naprezanja, što je posledica nehomogene raspodele brzine hlađenja pri očvršćavanju rastopa i naprezanja u smeru izvlačenja. Odgrevanjem traka u magnetnom polju ili van njega, moguće je smanjiti ova naprezanja, jer posle odgrevanja dolazi do smanjenja slobodnog međuatomskog prostora i preraspodele atoma. Tom prilikom se znatno menjaju magnetne karakteristike. Smanjuje se koercitivno polje  $H_C$  i magnetni gubici  $W_M$ , a povećava magnetizacija zasićenja  $B_S$ . Optimalni uslovi odgrevanja (temperatura, vreme, položaj i jačina spoljašnjeg magnetnog polja) se razlikuju za svaku leguru ponaosob. Ovi uslovi zavise i od zahtevanih svojstava, koja su diktirana uslovima primene traka [32].

Zavisnost koercitivnog polja  $H_C$  od temperature odgrevanja za leguru  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  pri različitim uslovima odgrevanja je prikazana na sl. 24.



Sl. 24. Uticaj temperature odgrevanja na koercitivno polje  $H_C$  za leguru  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  pri jačini spoljašnjeg magnetnog polja 800 A/m (■), 1600 A/m (●) i bez polja (▲) [40]

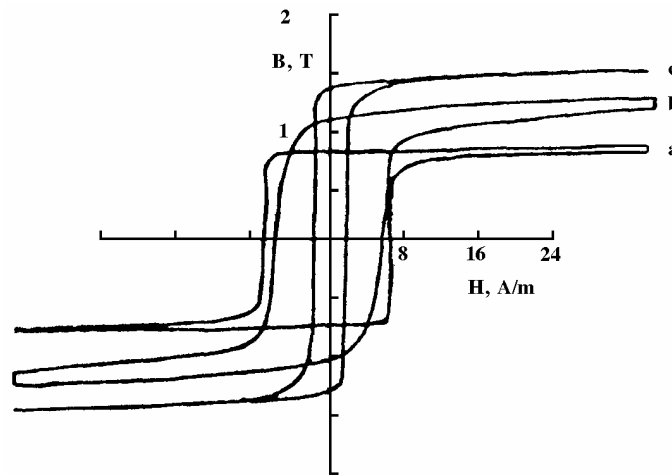
Uzorak trake odgrevan pri jačini magnetnog polja od 800 A/m pokazuje minimum koercitivnog polja na 410°C. Na nižim temperaturama od ove, smanjenje koercitivnog polja pri

porastu temperature odgreivanja je posledica relaksacionih procesa kojima se zaostala unutrašnja napreivanja odstranjuju. Povećanje koercitivnog polja iznad ove temperature je prouzrokovano procesom kristalizacije (relaksacioni procesi su tada završeni). Kada kristali narastu do veličine oko 200 nm, koja odgovara debljini zida domena, magnetoelastična interakcija između domenskog zida i defekata kristalne rešetke (efekat pinning-a) prouzrokuje izraziti porast koercitivnog polja.

Torus odgreivan u magnetnom polju od 1600 A/m poseduje dodatni minimum na 340°C. Početno smanjenje  $H_C$  je prouzrokovano mehanizmom magnetnog uređivanja spinova, koje je na temperaturama odgreivanja višim od 340°C kompenzovano porastom  $H_C$ , zbog pojave površinske kristalizacije. Daljim povećanjem temperature odgreivanja intenziviraju se relaksacioni procesi, koji dovode do pojave minimuma registrovanog na 410°C (kao za prethodni uzorak).

Torus odgreivan van magnetnog polja, na ovim dvema temperaturama takođe pokazuje povećanje koercitivnog polja (pri površinskoj (340°C) i zapreminskoj (410°C) kristalizaciji). Početno smanjenje  $H_C$  je vrlo malo, što ukazuje da je pri nižim temperaturama odgreivanja magnetno uređivanje spinova dominantniji proces u odnosu na otklanjanje napreivanja [32].

Uticaaj odgreivanja na izgled histerezisne petlje je prikazan na sl. 25.

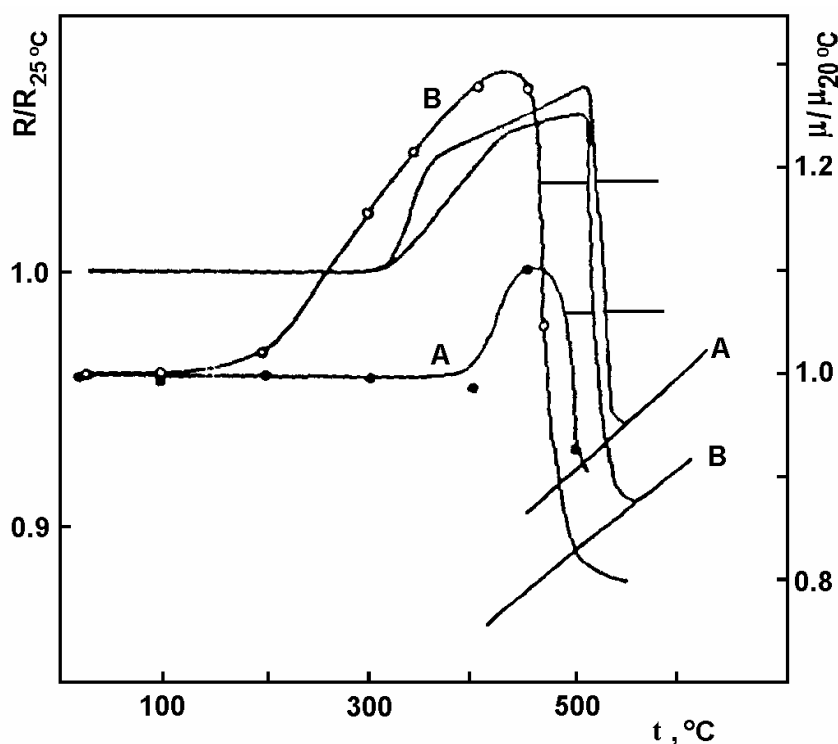


Sl. 25. Histerezisne petlje torusa za leguru  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  [41]: a) neodgreivan torus; b) torus odgreivan na  $T_a = 390^\circ C$  bez spoljašnjeg magnetnog polja; c) torus odgreivan na  $T_a = 390^\circ C$  izložen longitudinalnom magnetnom polju

Neodgreivan torus poseduje najveće koercitivno polje i najmanju indukciju zasićenja (sl. 25a). Pri optimalnoj temperaturi odgreivanja ( $T_a = 390^\circ C$ ) prisustvo longitudinalnog magnetnog polja (sl.

25c) vodi višim vrednostima magnetne indukcije, a manjim vrednostima koercitivnog polja u odnosu na odgrevanje bez magnetnog polja (sl. 25b).

Uticaj temperature odgrevanja amorfnih legura  $\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_5$  i  $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$  na promenu relativne magnetne propustljivosti prikazan je na sl. 26 [42].



Sl. 26. Zavisnost relativne magnetne propustljivosti i relativne električne otpornosti amorfnih legura  $\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_5$  (A) i  $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$  (B) od temperature odgrevanja

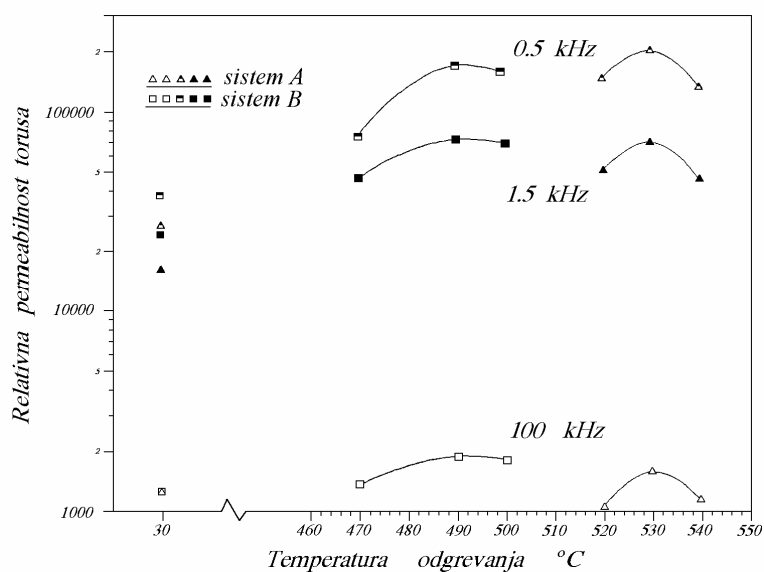
Povećanje magnetne propustljivosti obe legure postiže se odgrevanjem do temperature koja je za oko  $50^{\circ}\text{C}$  niža od temperature kristalizacije (određene naglim smanjenjem relativne električne otpornosti). Povećanje magnetne propustljivosti pri porastu temperature odgrevanja posledica je relaksacionih procesa kojima se odstranjuju unutrašnja naprezanja. Daljim povišenjem temperature odgrevanja dolazi do opadanja magnetne propustljivosti što je posledica procesa kristalizacije. Dakle, promena kristalne i elektronske strukture odražava se na promene magnetne strukture, koja je vezana za preraspodelu magnetnih domena i moguće drugačije kuplovanje spinova elektrona odgovornih za magnetna svojstva magnetika.

Amorfne legure na bazi kobalta poseduju najbolje frekventne karakteristike magnetne permeabilnosti, ali imaju i relativno nisku magnetnu indukciju zasićenja ( $B_s = 0,5 \text{ T}$ ). Standardne legure na bazi Fe (Fe-B-Si sistemi) nadmašuju legure na bazi Co u pogledu magnetne



indukcije zasićenja ( $B_S > 1T$ ), ali daleko zaostaju za frekventnim karakteristikama (koriste se na frekvencijama do 400 Hz). Dodavanjem malih količina Cu i Nb (ili V) u sistem Fe-B-Si znatno se poboljšavaju frekventne karakteristike i približavaju onima koje poseduju legure na bazi Co.

Optimalne temperature odgrevanja, pri kojima je dobijena maksimalna permeabilnost su  $T_{aA} = 530^\circ\text{C}$  za sistem A:  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$  i  $T_{aB} = 490^\circ\text{C}$  za sistem B:  $\text{Fe}_{72}\text{Cu}_1\text{V}_5\text{Si}_{14}\text{B}_8$  (sl. 27) [43].



Sl. 27. Zavisnost relativne permeabilnosti torusa od temperature odgrevanja za sistem A i sistem B pri frekvencijama 0,5 kHz, 1,5 kHz i 100 kHz

Permeabilnosti oba sistema imaju međusobno slične vrednosti od oko 70 000 na 1,5 kHz i 1500 na 100 kHz. U neodgrevanom stanju (sl. 24 - levo) na nižim frekvencijama torusi sistema B imaju nešto veću permeabilnost od torusa sistema A, dok su pri višim frekvencijama one skoro iste. Sa povećanjem frekvencije histerezisni gubici postaju zanemarljivi u odnosu na gubitke usled vihornih struja ( $\sim f^2$ ). Zato znatno bolje statičke magnetne karakteristike odgrevanih torusa sistema A dolaze do izražaja samo pri nižim frekvencijama (0,5 kHz), gde je i permeabilnost veća u odnosu na toruse sistema B ( $\mu_{rA} = 188\,000$ ,  $\mu_{rB} = 164\,000$ ).

## 2.5.4. Električna svojstva

Većina metalnih stakala ima znatno veću specifičnu električnu otpornost na sobnoj temperaturi u poređenju sa kristalnim materijalom istog sastava. Međutim, neke AML pokazuju svojstva superprovodnosti na temperaturi ispod 9 K. Specifična električna otpornost  $\rho$  za AML na sobnoj temperaturi kreće se u intervalu od 0,8  $\mu\Omega\text{m}$  do 4,2  $\mu\Omega\text{m}$ . Vrednosti specifične električne otpornosti i njenog temperaturnog koeficijenta često odgovaraju vrednostima koje imaju tečni metali. Na ovim činjenicama se zasniva modelovanje transporta elektrona u AML, analogno modelu transporta elektrona u tečnostima. Ovim modelom se elastično rasejanje provodnih s-elektrona prelaznih metala na potencijalnim barijerama neuređene strukture AML opisuje izrazom:

$$\rho = \frac{30 \cdot \pi^3 \cdot \hbar^3}{m \cdot e^2 \cdot k_f^2 \cdot E_F \cdot \Omega} \cdot \sin^2 \eta_2(E_F) \cdot S_\tau(2 \cdot k_f), \quad (57)$$

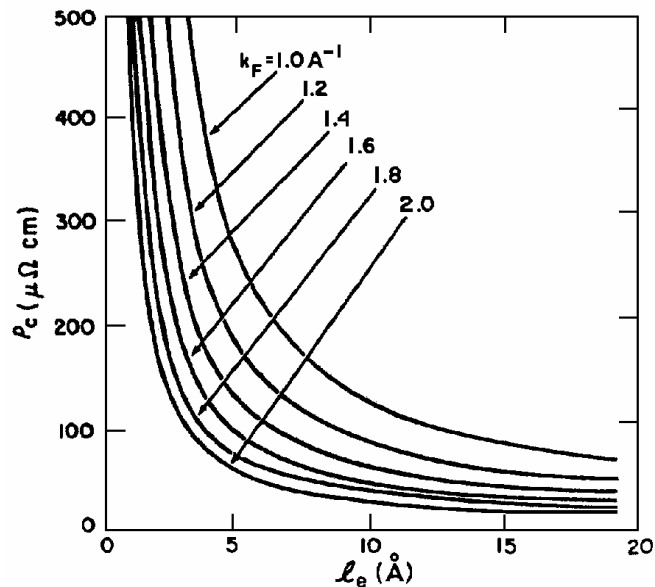
gde su  $k_f$  – Fermi-ev talasni vektor,  $E_F$  – Fermi-ev nivo,  $\Omega$  - atomska zapremina,  $\eta_2(E_F)$  - fazni pomeraj koji opisuje rasejanje provodnih elektrona na jonima,  $S_\tau(2k_f)$  - strukturni faktor koji određuje temperaturnu zavisnost otpornosti.

Legure sa vrednošću specifične električne otpornosti manjom od 1,5  $\mu\Omega\text{m}$  obično imaju mali pozitivan temperaturni koeficijent. Usled povećanja temperature raste broj provodnih elektrona, jer lokalizovani elektroni usled čestih sudara dolaze u granično stanje odakle bivaju termički pobuđeni. Za jednovalentne sisteme vrednost specifične električne otpornosti, računata za slobodne elektrone sa srednjom dužinom slobodnog puta jednakom međuatomskom rastojanju iznosi oko 2  $\mu\Omega\text{m}$ , što odgovara vrednosti kritične otpornosti  $\rho_c$  (pri kojoj se menja znak temperaturnog koeficijenta) određene od Mooij-a ( $\rho_c = 1,5 - 2 \mu\Omega\text{m}$ ) [44].

Međutim, kasnije je Tsuei [45] oslanjajući se na znatno veću količinu eksperimentalnih podataka, pokazao da je opseg kritične otpornosti znatno širi ( $\rho_c = 0,3 - 4 \mu\Omega\text{m}$ ), mada veliki broj amorfnih legura zadovoljava kriterijume koje je dao Mooij. Uvodeći u izraz za Boltzmann-ovu provodnost korekcionni član usled kvantnih interferencionih efekata, koji su posledica neelastičnih sudara elektrona, Tsuei je pokazao da se kritična otpornost  $\rho_c$  može izraziti sledećim izrazom:

$$\rho_c = \rho_B(0) \left( 1 - \frac{3}{(k_f \cdot l_e)^2} + \frac{6,75}{(k_f \cdot l_e)^4} \right)^{-1}, \quad (58)$$

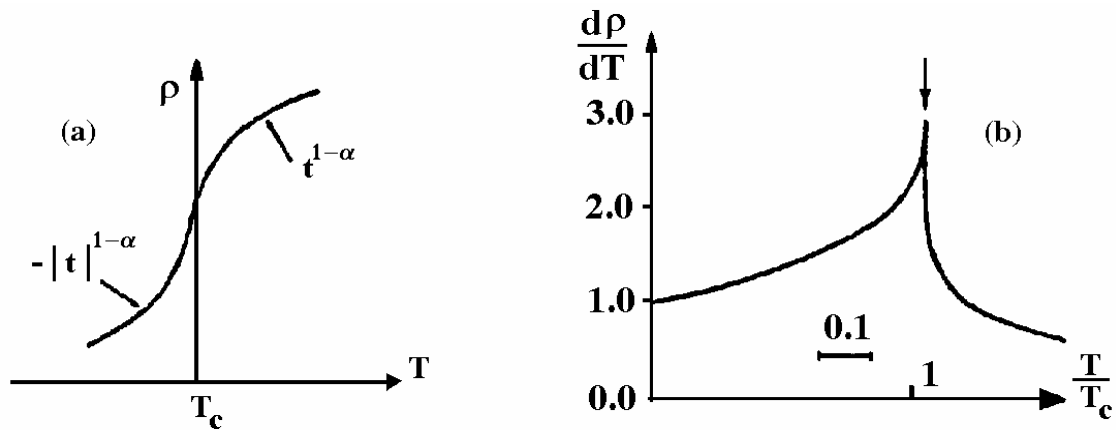
gde je:  $\rho_B(0) = \frac{3 \cdot \pi^2 \cdot \hbar}{e^2 \cdot k_f^2 \cdot l_e}$  - Boltzmann-ova specifična električna otpornost na 0 K,  $l_e$  - srednja dužina slobodnog puta između dva elastična sudara elektrona. Ova relacija predstavljena je i na sl. 28.



Sl. 28. Zavisnost kritične specifične električne otpornosti od srednje dužine slobodnog puta  $l_e$  za različite vrednosti Fermi-evog talasnog vektora  $k_f$  [45]

Mnoge amorfne legure poseduju  $l_e \in (5 \pm 2) \cdot 10^{-10}$  m i Fermi-ev talasni vektor  $k_f \in (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$  m<sup>-1</sup>, što opet daje za  $\rho_c \cong 1,5 \mu\Omega\text{m}$ .

Međutim, brojne numeričke analize eksperimentalnih podataka amorfnih legura na bazi 3d-prelaznih metala su pokazale da postoji i naknadni doprinos mehanizmu provodnosti od d-elektrona [46,47,48,49,50]. Eksperimenti su pokazali da postoji maksimum funkcije  $dp/dT$  u okolini Curie-eve temperature  $T_C$  [51,52,53,54,55]. Ova pojava je predviđena i u teorijskom modelu specifične električne otpornosti feromagnetnih materijala od strane Balberg-a i Helman-a (sl. 29).



Sl. 29. a) Promena nagiba krive specifične električne otpornosti na Curie-ovoj temperaturi  $T_c$  i  
b) maksimum prvog izvoda ove krive u okolini  $T_c$  [56]

Sve ovo ukazuje na postojanje rasejanja provodnih elektrona na magnonima (magnetnim spinskim talasima). Kaul je pokazao da se ovaj magnetni udeo sastoji od dva člana, koji u pojedinim temperaturnim intervalima jedan drugog nadmašuju [46]:

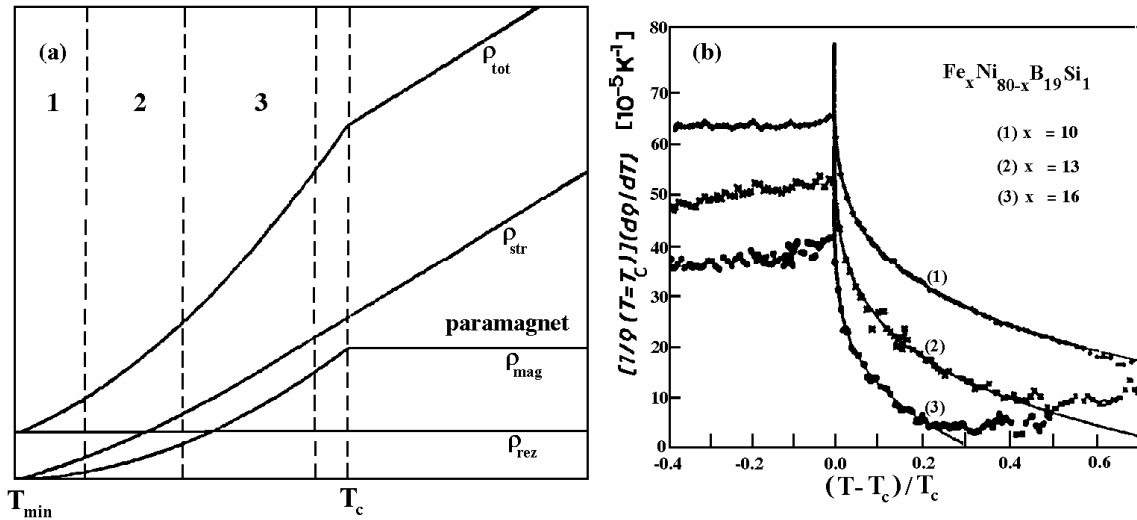
a) udeo usled nekoherentnog rasejanja (tj. bez održanja impulsa),  $\sim T^{3/2}$ , a posledica je amorfne strukture;

b) udeo usled elastičnog rasejanja  $\sim T^2$ .

Pri analizi temperaturske zavisnosti specifične električne otpornosti feromagnetnih metalnih stakala u opsegu od  $T_{\min}$  do Curie-eve temperature  $T_c$  moguće je primeniti Matisen-ovo pravilo o sumi različitih komponenti kojim je moguće ukupnu specifičnu električnu otpornost ( $\rho_{\text{tot}}$ ) napisati u obliku:

$$\rho_{\text{tot}} = \rho_{\text{rez}} + \rho_{\text{str}} + \rho_{\text{mag}} \quad (59)$$

Rezidualni član  $\rho_{\text{rez}}$  predstavlja otpornost na  $T_{\min}$ , strukturni član  $\rho_{\text{str}}$  predstavlja rasejanje elektron-fonon, a  $\rho_{\text{mag}}$  interakciju elektron-magnon (sl. 30).



Sl. 30. a) Model specifične električne otpornosti ( $\rho_{\text{tot}}$ ) za niske (1), srednje (2) i visoke (3) temperature [47] i b) zavisnost normalizovane vrednosti prvog izvoda specifične električne otpornosti ( $d\rho/dT$ ) od temperature za amorfnu leguru  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{B}_{19}\text{Si}_1$ ,  $x = 10, 13, 16$  [57]

Zavisnost specifične električne otpornosti od temperature u datom temperaturskom intervalu  $\rho_i$  modeluje se izrazom:

$$\rho_i = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^{3/2} + D_i \cdot T^2. \quad (60)$$

Numeričkom analizom eksperimentalnih podataka u temperaturskom opsegu od 10 do 1000 K za amorfne trake na bazi kobalta sastava  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{25-x}\text{B}_x$ ,  $x \in (10-25)$  i  $\text{Co}_{100-y}(\text{Si}_{0.6}\text{B}_{0.4})_y$ ,  $y \in (22,5-27,5)$  određivani su koeficijenti A, B, C i D u pojedinim temperaturskim intervalima [48]. Koeficijenti  $A_i = \rho_{\text{rez}}$  i  $C_i = 0$  su na svim intervalima, dok su za ostale intervale određene sledeće zavisnosti:

1) niske temperature ( $T_{\text{min}} \leq T \leq 0,2 \cdot T_C$ )

$$\rho_1(T) = A_1 + D_1 \cdot T^2; \quad \rho_{\text{str}} + \rho_{\text{mag}} = D_1 \cdot T^2, \quad (61)$$

pa je teško razdvajanje strukturnog i magnetnog člana na osnovu numeričkih podataka, jer su oba člana istog reda veličine;

2) srednje temperature ( $0,2 \cdot T_C \leq T \leq 0,5 \cdot T_C$ )

$$\rho_2 = A_2 + B_2 \cdot T + D_2 \cdot T^2; \quad \rho_{\text{str}} = B_2 \cdot T; \quad \rho_{\text{mag}} = D_2 \cdot T^2, \quad (62)$$

pri čemu je strukturni udeo najmanje za red valičine veći od magnetnog ( $B_2 \gg D_2$ );

3) visoke temperature ( $0,5 \cdot T_C \leq T \leq 0,9 \cdot T_C$ )

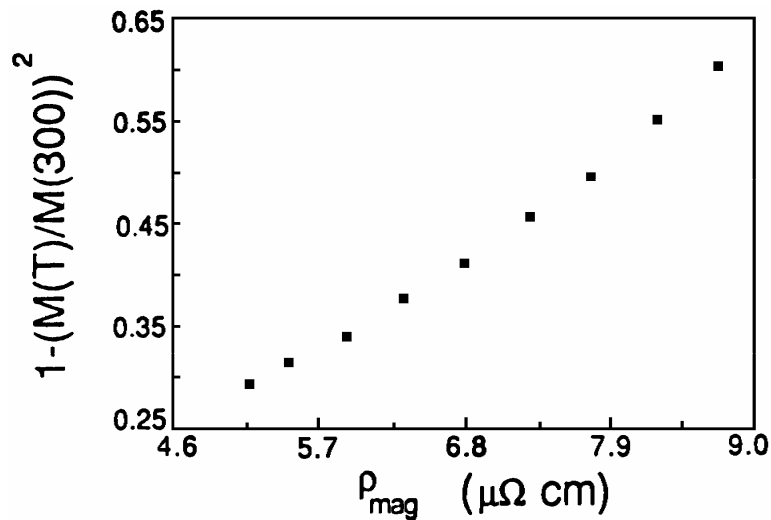
$$\rho_3 = A_3 + B_3 \cdot T + D_3 \cdot T^2; \rho_{str} = B_3 \cdot T; \rho_{mag} = D_3 \cdot T^2, \quad (63)$$

gde je dobro razdvajanje strukturnog i magnetnog udela.

U opsegu visokih temperatura (ispod Curie-eve) uočeno je da važi sledeća proporcionalnost magnetnog udela specifične električne otpornosti od magnetizacije (sl. 31):

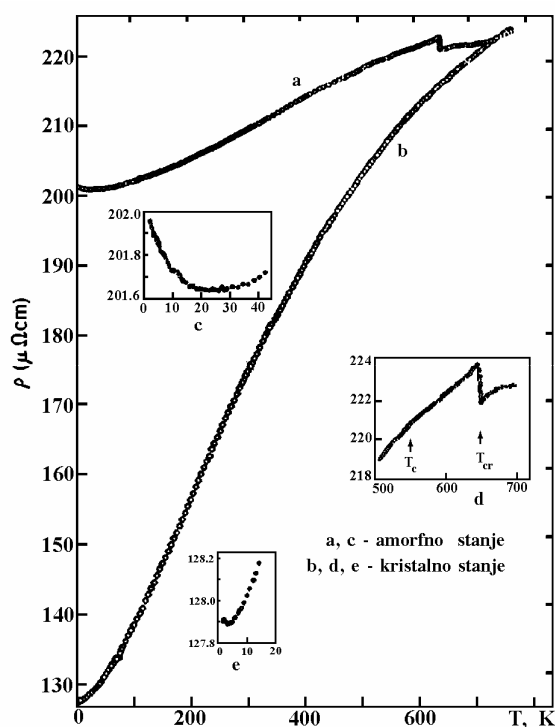
$$\rho_{mag} \propto [M^2(0) - M^2(T)], \quad (64)$$

kao što predviđa model molekularnog polja.



Sl. 31. Zavisnost magnetnog udela specifične električne otpornosti od normalizovane magnetizacije blizu Curie-eve temperature ( $T \leq T_C$ ) za amorfnu leguru  $\text{Co}_{77.7}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  [48]

Na sl. 32 prikazana je temperaturska zavisnost specifične električne otpornosti legure  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (METGLAS 2826 - proizvođač Allied Company USA), koja je karakteristična za feromagnetna metalna stakla sa pozitivnim temperaturskim koeficijentom električne otpornosti.



Sl. 32. Promene specifične električne otpornosti od temperature za leguru  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (METGLAS 2826): a) grejanje, b) hlađenje, c) niskotemperaturni minimum amorfno stanja, d) određivanje Curie-eve temperature  $T_C$  i temperature kristalizacije  $T_{cr}$ , e) niskotemperaturni minimum kristalnog stanja [58]

Na slici se uočavaju:

- kriva porasta specifične električne otpornosti amorfne strukture (a),
- smanjenje otpora rekristalisale legure pri hlađenju (b).

Jasno se zapaža velika razlika u veličini otpornosti ova dva stanja. Na isečcima su prikazani karakteristični:

- minimumi otpornosti amorfno (c) i kristalnog (e) stanja pri temperaturama bliskim apsolutnoj nuli;
- primetan pad otpornosti pri temperaturi kristalizacije  $T_{cr}$  (d).

Takođe je obeležena i Curie-eve temperatura  $T_C$ , pri kojoj se može primetiti izvesna promena nagiba krive usled prestanka promene magnetnog udela specifične električne otpornosti  $\rho_{mag}$  na temperaturama iznad Curie-eve.

Niskotemperaturni minimum se zapaža kod svih feromagnetnih i nekih antiferomagnetnih legura tipa prelazni metal - metaloid (TM-M) i nalazi se obično ispod 20 K.

### 2.5.5. Termoelektrična svojstva

Pri dodiru dva metala između njih se javlja kontaktna razlika potencijala. Objašnjenje ove pojave moguće je dati posredstvom Lorentz-ove elektronske teorije [59]. Uzmimo dva materijala sa različitim koncentracijama provodnih elektrona ( $n_2 > n_1$ ). Pri njihovom dodiru, na račun haotičnog toplotnog kretanja elektrona, dolazi do difuzije provodnih elektrona u oba smera: broj provodnih elektrona koji se prenese iz prvog materijala u drugi jednak je  $N_1 = n_1 S \bar{l}/6$ , a iz drugog u prvi  $N_2 = n_2 S \bar{l}/6$ , pri čemu se pretpostavlja da je srednja dužina slobodnog puta  $\bar{l}$  istog reda veličine za oba materijala, a  $S$  je površina kontakta dva materijala. Pošto je  $n_2 > n_1$  veći broj provodnih elektrona prelazi u prvi materijal, koji usled toga postaje negativno naelektrisan. Drugi materijal postaje pozitivno naelektrisan zbog nekompenzovanog prostornog naelektrisanja pozitivnih jona u čvorovima kristalne rešetke. Električno polje, koje se tom prilikom formira, suprotstavlja se difuziji provodnih elektrona. Kada se ova dva dejstva uravnoteže prestaje proticanje elektrona.

Kontaktna razlika potencijala, koja uravnotežava difuzioni proces se formira kao rezultat difuzije provodnih elektrona u kontaktnom sloju debljine  $2\bar{l}$ , pri čemu je intenzitet električne struje:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{e(N_2 - N_1)}{\tau} = \frac{eS\bar{v}_T}{6}(n_2 - n_1). \quad (65)$$

Pretpostavljeno je da je srednja brzina termalnog kretanja  $\bar{v}_T = \bar{l}/\tau$  jednaka za oba materijala, pošto su kontakti na istoj temperaturi  $T$ . Otpornost oba sloja je:

$$R = \rho_1 \frac{\bar{l}}{S} + \rho_2 \frac{\bar{l}}{S} = \frac{m^* \bar{v}_T}{e^2 S} \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right), \quad (66)$$

gde je  $m^*$  - efektivna masa elektrona.

Kontaktna razlika potencijala jednaka je proizvodu intenziteta električne struje (65) i otpornosti kontaktnog sloja (66):

$$U = R I = \frac{m^* \bar{v}_T^2 (n_2 - n_1)}{6e} \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right). \quad (67)$$

Za slučaj klasične elektronske teorije, srednja energija termalnog kretanja elektrona jednaka je  $\bar{\epsilon}_T = m^* \bar{v}_T^2 / 2 = 3kT/2$ , što sa izrazom (67) daje kontaktnu razliku potencijala:

$$U = \frac{kT}{2e} \left( \frac{n_2}{n_1} - \frac{n_1}{n_2} \right). \quad (68)$$

Iz relacije (68) se vidi da kontaktna razlika potencijala zavisi samo od temperature i hemijskog sastava metala.

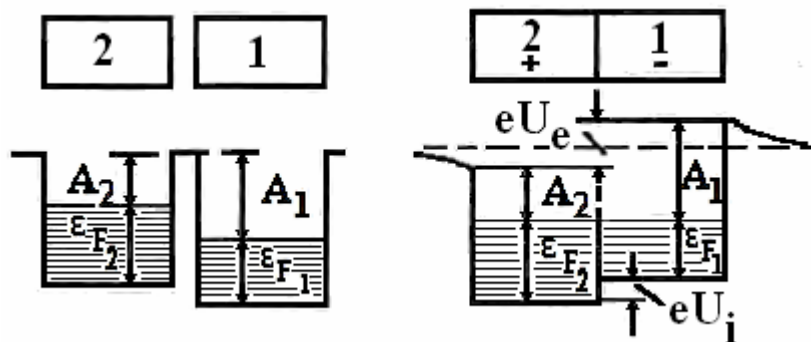


Sa stanovišta kvantne teorije čvrstog stanja provodni elektroni se posmatraju kao degenerisani gas, koji se podvrgava kvantnoj Fermi-Dirac-ovoj statistici. U skladu sa Pauli-evim principom isključenja, po dva elektrona suprotnih spinova popunjavaju redom dozvoljene energijske nivoe u svakoj zoni čvrstog tela. Najviši popunjeni energijski nivo, na temperaturi apsolutne nule  $T = 0$  K je Fermi-ev nivo. Energija provodnih elektrona na Fermi-evom nivou je:

$$\varepsilon_F(0) = \frac{p_F^2}{2m_e} = \frac{h^2}{2m_e} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (69)$$

Pri dodiru dva provodna materijala čiji su Fermi-evi nivoi različiti (sl. 33a) dolazi do prelaska elektrona iz drugog uzorka u prvi zbog termodinamičke težnje za izjednačavanjem ovih nivoa u oba materijala (sl. 33b). Kao rezultat ovih procesa javlja se spoljašnja kontaktna razlika potencijala, uzrokovana razlikom izlaznih radova elektrona ( $A_1$  i  $A_2$ ) iz dva materijala:

$$U_e = \frac{A_1 - A_2}{e}. \quad (70)$$



Sl. 33. Struktura energijskih nivoa provodne zone dva različita provodna materijala (1 i 2)  
a) pre i b) posle dodira

Zbog izjednačavanja Fermi-evih nivoa dva materijala, potencijalne energije elektrona drugog materijala niže su od onih u prvom za iznos  $\varepsilon_{F2} - \varepsilon_{F1}$ , pa se javlja unutrašnja kontaktna razlika potencijala  $U_i = (\varepsilon_{F2} - \varepsilon_{F1})/e$ . Zamenom relacije (69) dobija se:

$$U_i = \frac{h^2}{2m^*e} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} (n_2^{2/3} - n_1^{2/3}). \quad (71)$$

Relacija (71) je kvantni analog relacije (68). Vidi se da je i ovde unutrašnja kontaktna razlika potencijala posledica razlike koncentracija elektronskih gasova provodnih materijala u kontaktu. Zavisnost  $U_i$  od temperature je skrivena, jer Fermi-ev nivo  $\varepsilon_F$  zavisi od temperature [59].

Formirajmo zatvoreno kolo iz dva provodna materijala, pri čemu je u svakoj tački ovog kola ista temperatura  $T$ . Na osnovu I i II zakona termodinamike, u ovom kolu neće poteći električna struja, jer je elektromotorna sila u njemu

$$\varepsilon = U_{12} + U_{21} = \frac{kT}{2e} \left( \frac{n_1}{n_2} - \frac{n_2}{n_1} + \frac{n_2}{n_1} - \frac{n_1}{n_2} \right) = 0. \quad (72)$$

Međutim, ako provodnike u spoju održavamo na različitim temperaturama (dovođenjem energije spolja), na primer  $T_2 > T_1$ , pojavljuje se termoelektrična struja, kao posledica elektromotorne sile

$$\varepsilon = U_{12} + U_{21} = \frac{k}{2e} \left( \frac{n_2}{n_1} - \frac{n_1}{n_2} \right) (T_2 - T_1). \quad (73)$$

Ova pojava se zove Seebeck-ov efekat. Relacija (73) se može napisati u obliku:

$$\varepsilon = \alpha \Delta T, \quad (74)$$

gde je  $\alpha = \frac{k}{2e} \left( \frac{n_2}{n_1} - \frac{n_1}{n_2} \right)$  koeficijent termoelektromotorne sile  $\varepsilon$  ili Seebeck-ov koeficijent (zavisi

samo od svojstava materijala u kontaktu),  $\Delta T$  razlika temperatura dva spoja.

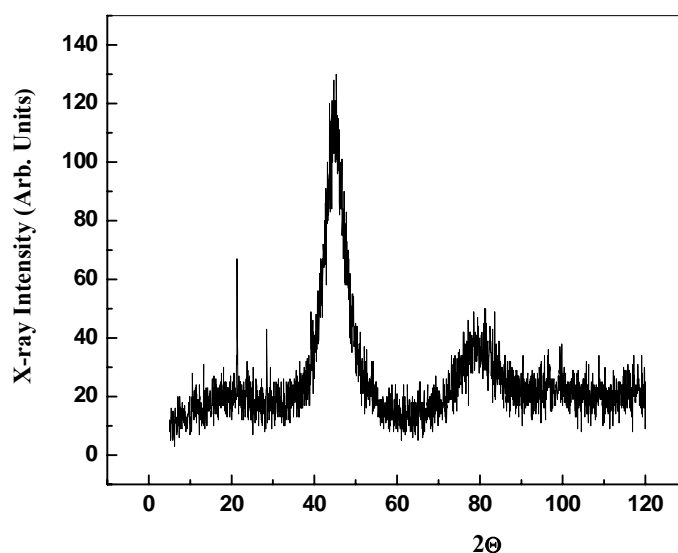
### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. Rendgenostruktorna ispitivanja

Amorfnost legura  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ ,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  ispitivana je pomoću detekcije intenziteta difrakcije X-zračenja u zavisnosti od ugla rasejanja  $\theta$ . Ispitivanja su obavljena korišćenjem uređaja Phillips PW 1710 u Laboratoriji za kristalografiju Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Prilikom eksperimenata korišćeno je X-zračenje  $\text{Cu-K}\alpha$  linije ( $\lambda = 0,154178 \text{ nm}$ ) sa monohromatorom od grafitu. Sva merenja su vršena na čvrstim uzorcima u obliku trake na sobnoj temperaturi.

##### a) AML $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$

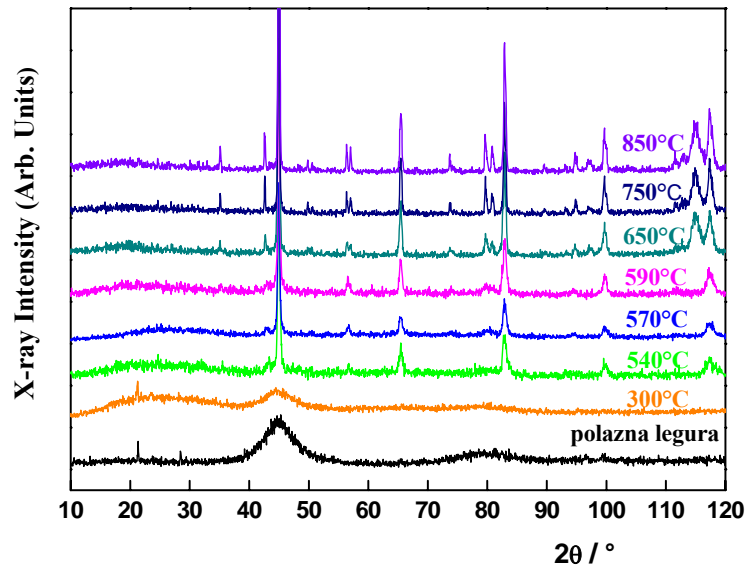
Na sl. 34 prikazan je rendgenogram neodgrevanog uzorka legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ .



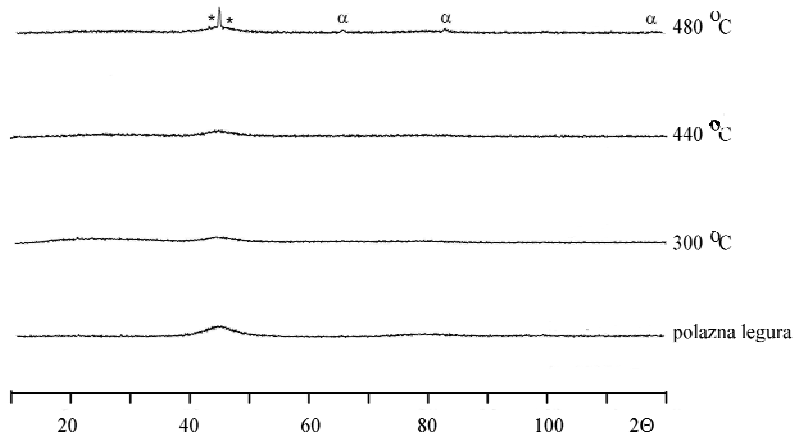
Sl. 34. Difraktogram polaznog uzorka legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$

Na osnovu širokog pika u oblasti difrakcionih uglova  $40^\circ - 50^\circ$  može se zaključiti da uzorke legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  nakon dobijanja (neodgrevane) karakteriše visok stepen amorfnosti. Usled prisustva malog procenta metaloida (Si, B, C ispod 10%) neodgrevani uzorci nisu u potpunosti amorfni, već u amorfnoj matrici postoje kristaliti „zaostali” prilikom dobijanja. Amorfna struktura ostaje nepromenjena pri zagrevanju legure na temperaturama  $300^\circ\text{C}$  i  $450^\circ\text{C}$ . Radi razumevanja mehanizma kristalizacije, urađena je analiza difraktograma X-zraka uzoraka legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ , koji su izotermiski zagrevani na temperaturama nižim i višim od temperature kristalizacije ( $300^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$ ) (sl. 35). Temperature kristalizacije su određene prema maksimumima egzotermnih pikova DSC termograma. Za ovu svrhu uzorci legure su zatapani u kvarcne ampule koje su vakuumirane i onda izotermiski tretirani tokom 60 minuta. Na sl. 35 prikazani su zajedno difraktogrami polazne legure i uzoraka legure koja je odgrevana na raznim temperaturama tokom

60 minuta. Ovi rezultati pokazuju da se toplotno izazvane strukturne promene odvijaju u temperaturskoj oblasti od  $300^{\circ}\text{C}$  –  $850^{\circ}\text{C}$ .



Sl. 35. Difraktogrami X-zraka  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  polazne legure i uzoraka legure odgrijanih u temperaturskom intervalu  $300^{\circ}\text{C}$  –  $850^{\circ}\text{C}$



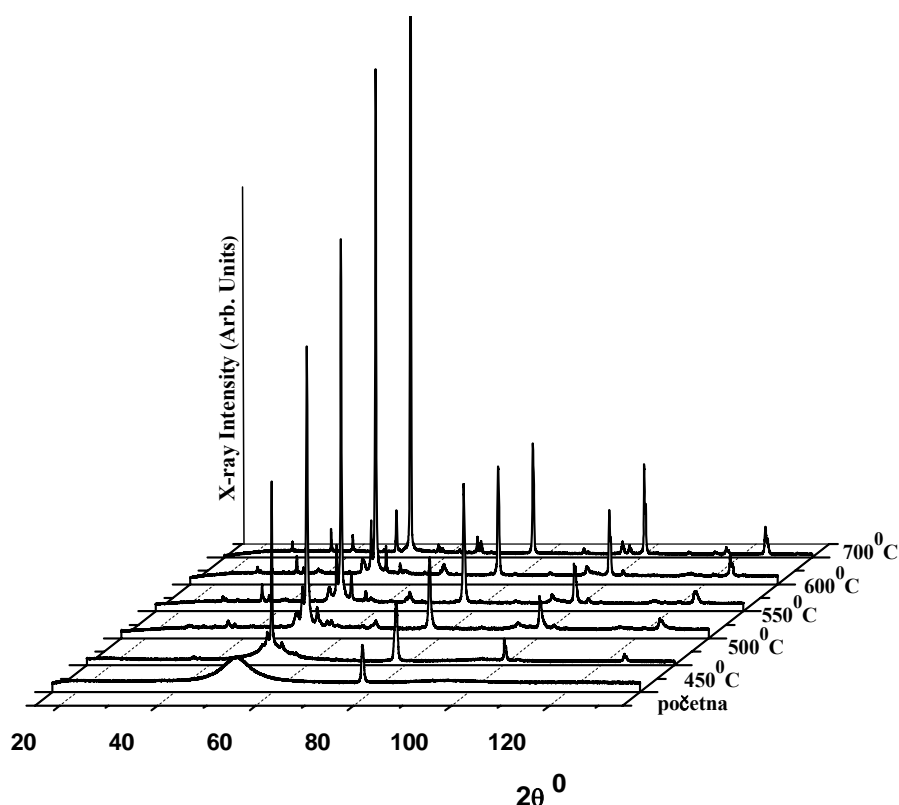
Sl. 36. Difraktogrami X-zraka  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  polazne legure i uzoraka legure odgrijanih u temperaturskom intervalu  $300^{\circ}\text{C}$  -  $480^{\circ}\text{C}$

Za kvalitativno određivanje faznog sastava uzoraka legure korišćena je ICDD-PDF baza podataka. Kao što se vidi sa prikazanih difraktograma na sl. 36 kristalizacija ispitivane legure započinje na  $480^{\circ}\text{C}$  formiranjem  $\alpha$ -Fe kao glavne faze i gvožđe-silicijum-bor faze  $\text{B}_2\text{Fe}_{15}\text{Si}_3$ . Faza  $\text{B}_2\text{Fe}_{15}\text{Si}_3$  je prisutna u maloj količini i to samo u temperaturskom intervalu od  $480^{\circ}\text{C}$  –  $540^{\circ}\text{C}$ . Sledeći stupanj termički indukovane kristalizacije obuhvata formiranje gvožđe-bor faze,  $\text{Fe}_2\text{B}$  na

540<sup>0</sup>C. Ova faza zajedno sa opaženom  $\alpha$ -Fe je prisutna u svim uzorcima legure termički tretiranim u temperaturskom intervalu od 540<sup>0</sup>C – 850<sup>0</sup>C.

### b) AML Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub>

Strukturne transformacije uzoraka legure Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> praćene su primenom metode difrakcije X-zraka. Za tu svrhu uzorci legure su zatapani u kvarcne ampule. U cilju sprečavanja oksidacije ampule su punjene inertnom atmosferom (argon) i zatim termički tretirane tokom 60 minuta na temperaturama odabranim prema DSC termogramima.



Sl. 37. Difraktogrami X-zraka Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> polazne legure i uzoraka legure odgrevanih na raznim temperaturama

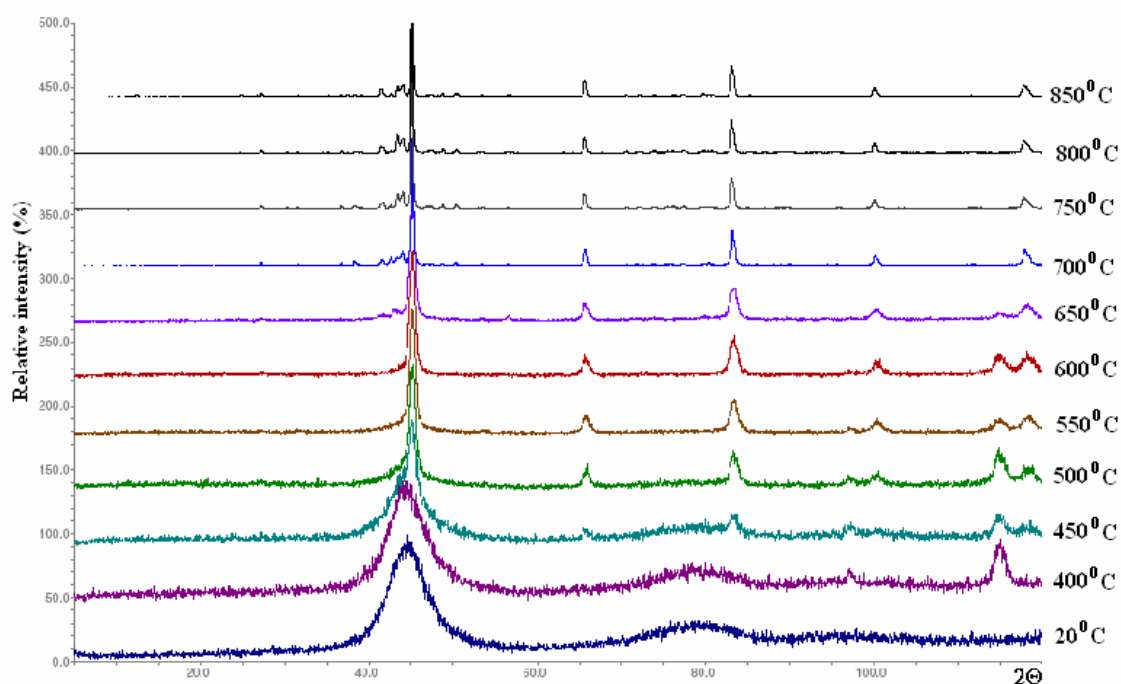
Dobijeni difraktogrami uzorka polazne legure i uzoraka termički tretirane legure su prikazani na sl. 37. Amorfno stanje polazne legure potvrđeno je tehnikom difrakcije X-zraka. Difraktogram polazne legure pokazuje samo razvučen pik (halo pik) u oblasti difrakcionih uglova 40<sup>0</sup> - 50<sup>0</sup>. Odsustvo oštih, dobro definisanih pikova u prikazanom difraktogramu polazne legure ukazuje na odsustvo tzv. uređenosti na daljinu, koja je karakteristična za kristalno stanje. Međutim, prisustvo razvučenog pika u oblasti nižih vrednosti 2θ ukazuje na prisustvo tzv. uređenosti na blizinu. Ovo je karakteristično za amorfnu strukturu, koja ostaje nepromenjena posle odgrevanja na temperaturi od 400<sup>0</sup>C prema rezultatima DSC analize (sl. 43). Veličina koherentno rasipajućih oblasti amorfne

strukture, izračunata iz poluširine opaženog širokog pika pomoću Scherrer-ove formule je 0.71 nm, i ukazuje na prisustvo veoma neuređenih Fe-klastera u amorfnoj sredini.

Pojava prvih kristalizacionih pikova na difraktogramima uzoraka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  odgrevanih na temperaturama 450°C, 500°C, 550°C, 600°C i 700°C se zapaža već na 450°C. Za kvalitativno određivanje faznog sastava uzoraka iskristalisale legure korišćena je ICDD-PDF baza podataka. Difraktogrami odgrevanih uzoraka legure sadrže isti razvučen pik kao i uzorak polazne legure, ali i jedan oštar pik na  $2\theta = 46,8^\circ$  koji ukazuje na prisustvo kristalne faze kao posledica uređivanja  $\alpha$ -Fe-klastera već prisutnih u polaznoj amorfnoj strukturi. Porast temperature odgrevanja uzoraka legure dovodi do povećanja inteziteta ovog pika, koji ukazuje na prisustvo  $\text{Fe}_3\text{Si}$  kao glavne faze (oko 87%), čiji se sadržaj vrlo malo menja sa promenom temperature odgrevanja. Pojava ove faze je posledica velike rastvorljivosti silicijuma u gvožđu. Pored ove glavne faze uočava se pojava niza pikova nešto slabijeg inteziteta, koji odgovaraju prisustvu  $\text{Fe}_2\text{B}$  i  $\text{Fe}_3\text{B}$ . Sadržaj ovih faza koji je pri njihovoj pojavi skoro identičan se menja sa porastom temperature odgrevanja, tako što raste sadržaj stabilnije  $\text{Fe}_2\text{B}$  faze na račun smanjenja sadržaja nestabilnije  $\text{Fe}_3\text{B}$  faze, koja sasvim nestaje na temperaturi odgrevanja od 700°C. Intezitet pika u blizini  $36^\circ$  raste linearno sa temperaturom odgrevanja, što može biti posledica relaksacije naprezanja ili kristalizacije formirane faze bez njene transformacije. Promena inteziteta pika u blizini  $77^\circ$  pokazuje pomeranje ka manjim uglovima što ukazuje na faznu transformaciju. Ovaj pomeraj bi mogao da bude izazvan kristalizacijom.

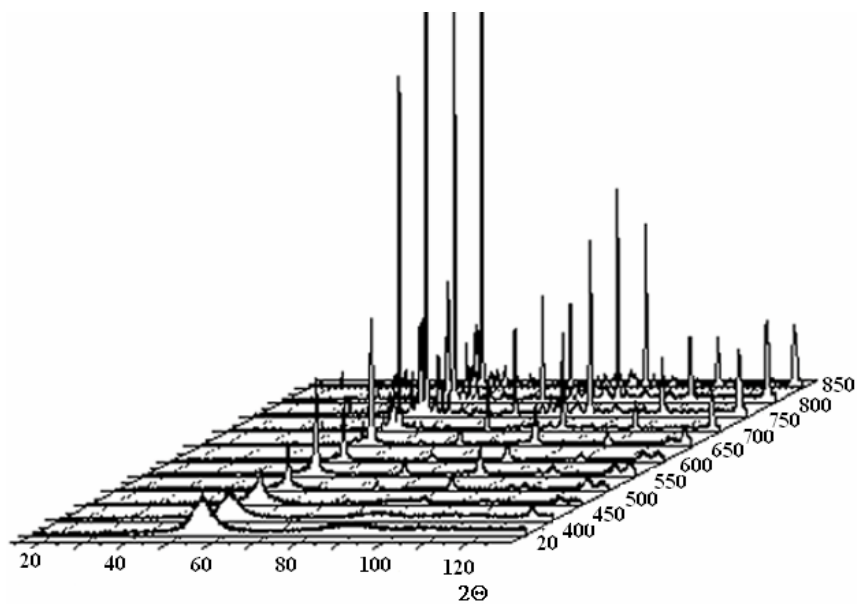
### c) AML $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$

Amorfno stanje polazne legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  je potvrđeno pomoću metode difrakcije X-zraka. Difraktogram polazne legure na sl. 38 pokazuje samo razvučen halo pik u oblasti difrakcionih uglova  $40^\circ - 50^\circ$ , bez formiranih oštih difrakcionih pikova karakterističnih za kristalnu leguru. Radi razumevanja mehanizma kristalizacije, urađena je analiza difraktograma X-zraka uzoraka legure (oblast temperatura 450°C - 850°C), a koji su izotermiski zagrevani na različitim temperaturama, nižim i višim od temperature kristalizacije. Za ovu svrhu uzorci legure su zatapani u kvarcne ampule, koje su vakuumirane i onda izotermiski tretirani tokom 30 minuta. Na sl. 39 radi upoređivanja prikazani su trodimenziono zajedno svi difraktogrami odgrejane legure. Za kvalitativno određivanje faznog sastava uzoraka legure korišćena je JCPDS-PDF baza podataka.



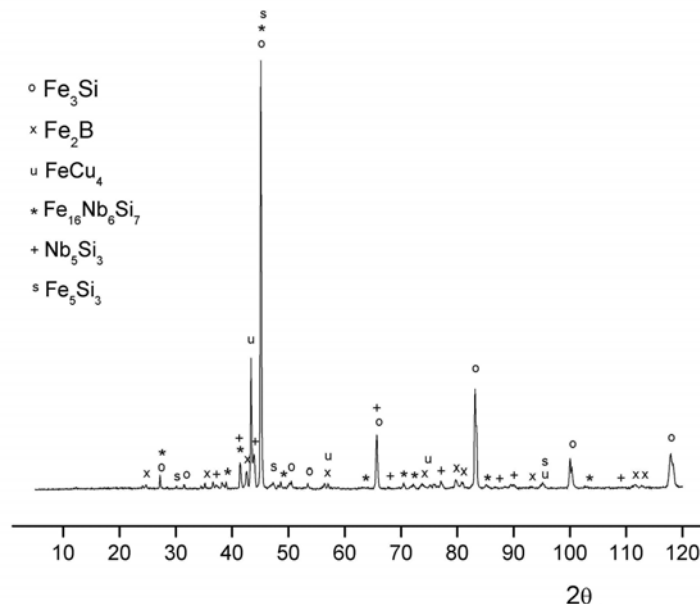
Sl.38. Difraktogrami X-zraka za  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  polaznu leguru i uzorke legure koji su odgrejani na raznim temperaturama

Početak kristalizacije opažen je na  $400^\circ\text{C}$  pojavom dva veoma mala difrakciona pika na  $97,159^\circ$  i  $115,042^\circ$ , kao što je pokazano na sl. 38. Ovi pikovi odgovaraju jednoj neidentifikovanoj fazi, koja poseduje kubnu simetriju FCC strukture i prema prikazanim difraktogramima prisutna je do temperature od  $650^\circ\text{C}$ . Difraktogram uzorka legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ , koji je odgrejan na  $450^\circ\text{C}$  pokazuje prisustvo (pored razvučenog pika u oblasti difrakcionih pikova  $40^\circ - 50^\circ$  koji odgovara amorfnoj frakciji materijala) više malih difrakcionih pikova, koji odgovaraju pomenutoj neidentifikovanoj fazi i prisustvo difrakcionih pikova koji su karakteristični za Fe-Si fazu (FCC ili  $\text{DO}_3$  kristalne strukture). Nađeno je da ovi difrakcioni pikovi odgovaraju  $\text{Fe}_3\text{Si}$  fazi. Pojava ove faze je posledica dobre rastvorljivosti atoma Si u  $\alpha$ -Fe fazi u ranom stupnju kristalizacije. Ovaj strukturni sastav ostaje nepromenjen sve do temperature od  $600^\circ\text{C}$  kada počinje formiranje  $\text{FeCu}_4$  faze, koja je prisutna samo u tragovima. Dalje strukturne promene opažaju se na difraktogramu uzorka legure, koji je odgrejan na  $650^\circ\text{C}$  gde izgleda da rastvaranje B i Nb atoma u Fe-matrici dovodi do formiranja dve nove faze:  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$  i  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Kao što se vidi sa prikazanih difraktograma, konačna strukturna transformacija se odvija na  $700^\circ\text{C}$  kada se pojavljuju novi difrakcioni pikovi, koji odgovaraju prisustvu dve nove faze  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  i  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  koje su prisutne u tragovima.



Sl. 39. Difraktogrami X-zraka za  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  polaznu leguru i uzorke legure koji su odgrevani na raznim temperaturama

U cilju ostvarivanja što intenzivnije kristalizacije, uzorak legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  je zagrevan tokom 24 časa na temperaturi od  $850^\circ\text{C}$  i onda ispitan pomoću difrakcije X-zraka. Dobijeni difraktogram sa naznačenim fazama prikazan je na sl. 40.



Sl. 40. Difraktogram X-zraka za uzorak legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  koja je zagrevana tokom 24 časa na  $850^\circ\text{C}$

Difraktogram uzorka legure koji je odgrevan tokom 24 časa na  $850^\circ\text{C}$  pokazuje dalji rast formiranih kristalita, tako da kristaliti  $\text{Fe}_3\text{Si}$  dostižu veličinu od  $600 \pm 20$  nm [68].

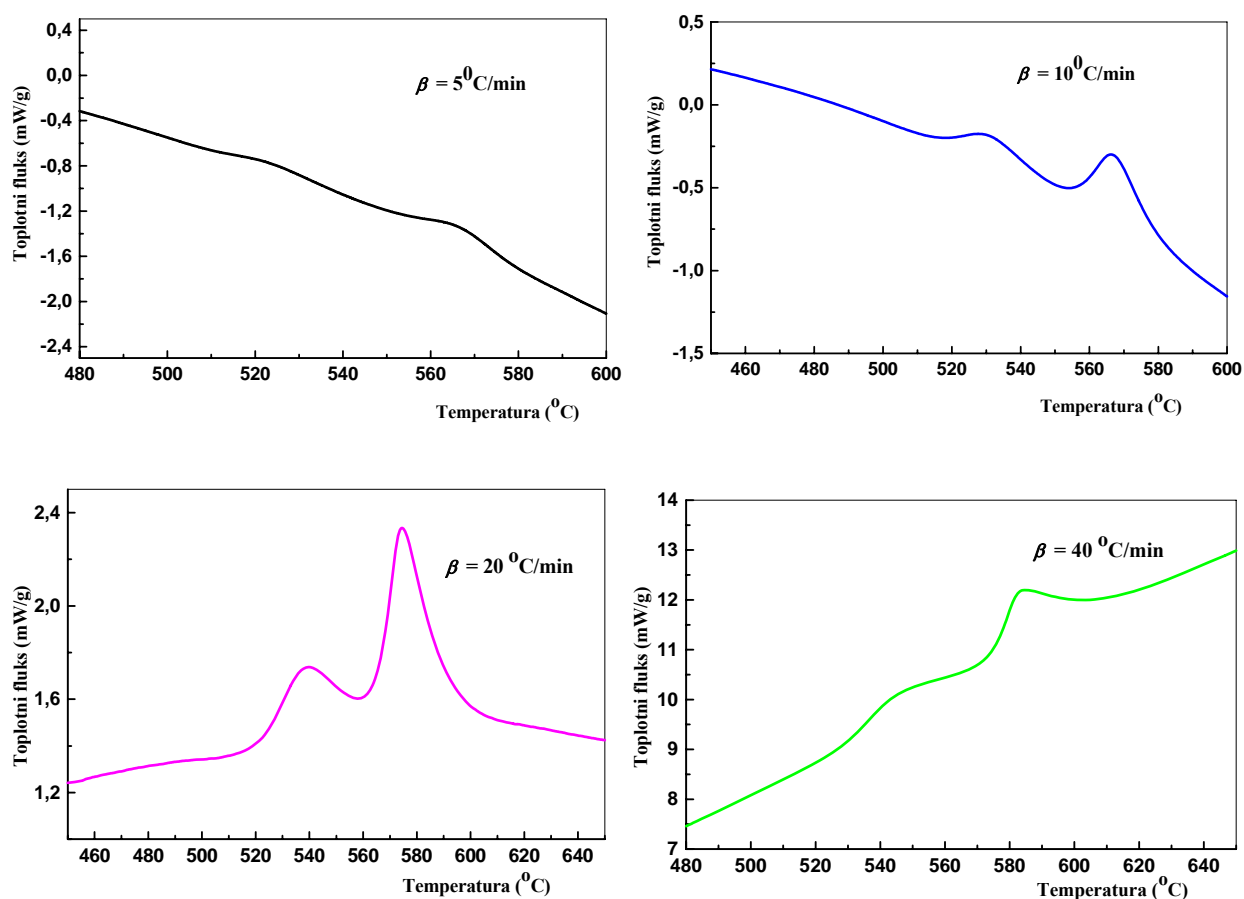


### 3.2. Ispitivanja metodom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije (DSC)

Metodom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije moguće je izvršiti termičku analizu amorfni legura pri čemu se određuje promena unutrašnje energije uzorka tokom zagrevanja. Eksperimenti su vršeni na uređaju Shimadzu DSC-50 (SANU - Beograd), pri čemu su se uzorci nalazili u protočnoj atmosferi azota (protok gasa je 20 ml/min) da bi se izbegla oksidacija legure pri zagrevanju. Analize su rađene u temperaturskom opsegu od sobne temperature do 700°C pri brzini zagrevanja od 5 °C/min do 40 °C/min.

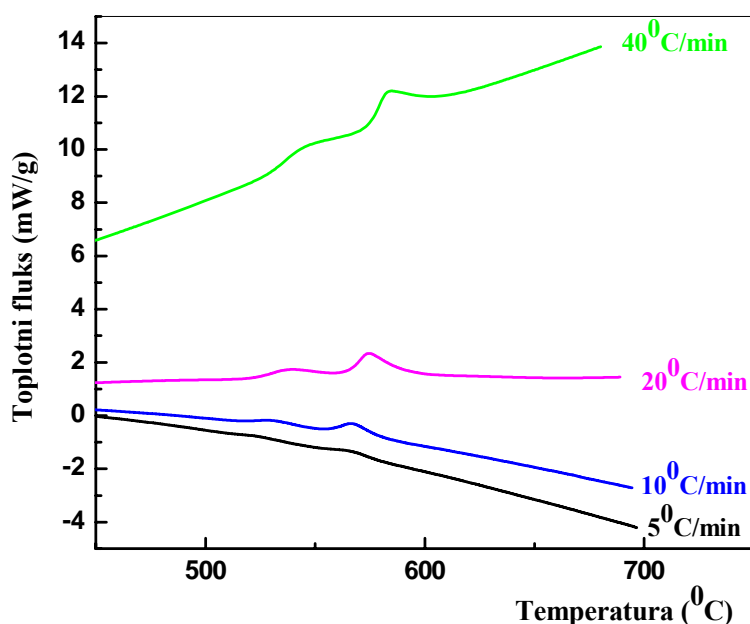
#### a) AML $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$

Termička stabilnost uzorka legure  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$  ispitivana je primenom DSC u temperaturskom intervalu od 20°C - 700°C. Na sl. 41 prikazani su DSC termogrami uzorka ove legure dobijeni pri različitim brzinama zagrevanja.



Sl. 41. DSC termogrami amorfne legure  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$  dobijeni pri različitim brzinama zagrevanja

Svi prikazani DSC termogrami pokazuju dva egzotermna pika, tj. proces kristalizacije se odvija u dva stupnja. Kristalizacioni pikovi su nedovoljno razdvojeni i javljaju se u temperaturnom intervalu od 510<sup>0</sup>C - 610<sup>0</sup>C. U toku procesa amorfizacije dolazi do trošenja dela energije na deformaciju kristalne rešetke. Ova energija se “skuplja” u leguri u vidu različitih tipova defekata (tačkasti defekti, asocijacije tačkastih defekata, razni tipovi dislokacija). Ovi defekti se održavaju u leguri na niskim temperaturama, dok sa porastom temperature dolazi do relaksacije deformisane strukture i nestajanja ovih defekata pre kristalizacije legure. Na sl. 42 su prikazani svi termogrami zajedno zbog međusobnog poređenja.

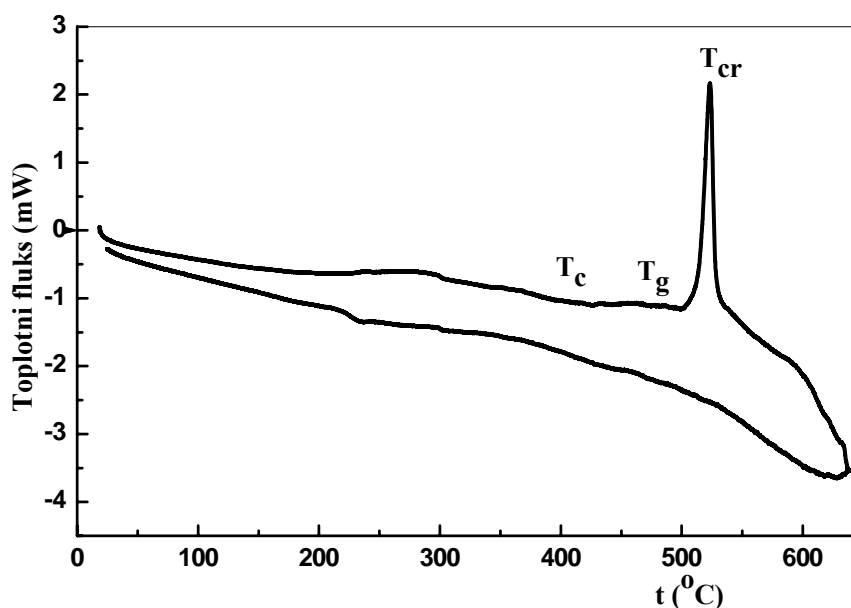


Sl. 42. DSC krive legure Fe<sub>89.8</sub>Ni<sub>1.5</sub>Si<sub>5.2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub> dobijene pri različitim brzinama zagrevanja i pri istoj osetljivosti

Mada svi prikazani termogrami pokazuju prisustvo dva slabo razdvojena kristalizaciona pika, njihovi relativni inteziteti i položaji nisu isti što pokazuje značajan uticaj brzine zagrevanja na kristalizacioni proces. Sa porastom brzine zagrevanja, rastu inteziteti oba pika, a položaj maksimuma se pomera ka višim temperaturama ukazujući na termičku aktivaciju kristalizacionog procesa. Sa porastom brzine zagrevanja menja se i rastojanje između opaženih kristalizacionih pikova, usled različitih vrednosti energije aktivacije pojedinačnih stupnjeva kristalizacije kojima odgovaraju pomenuti pikovi.

**b) AML Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub>**

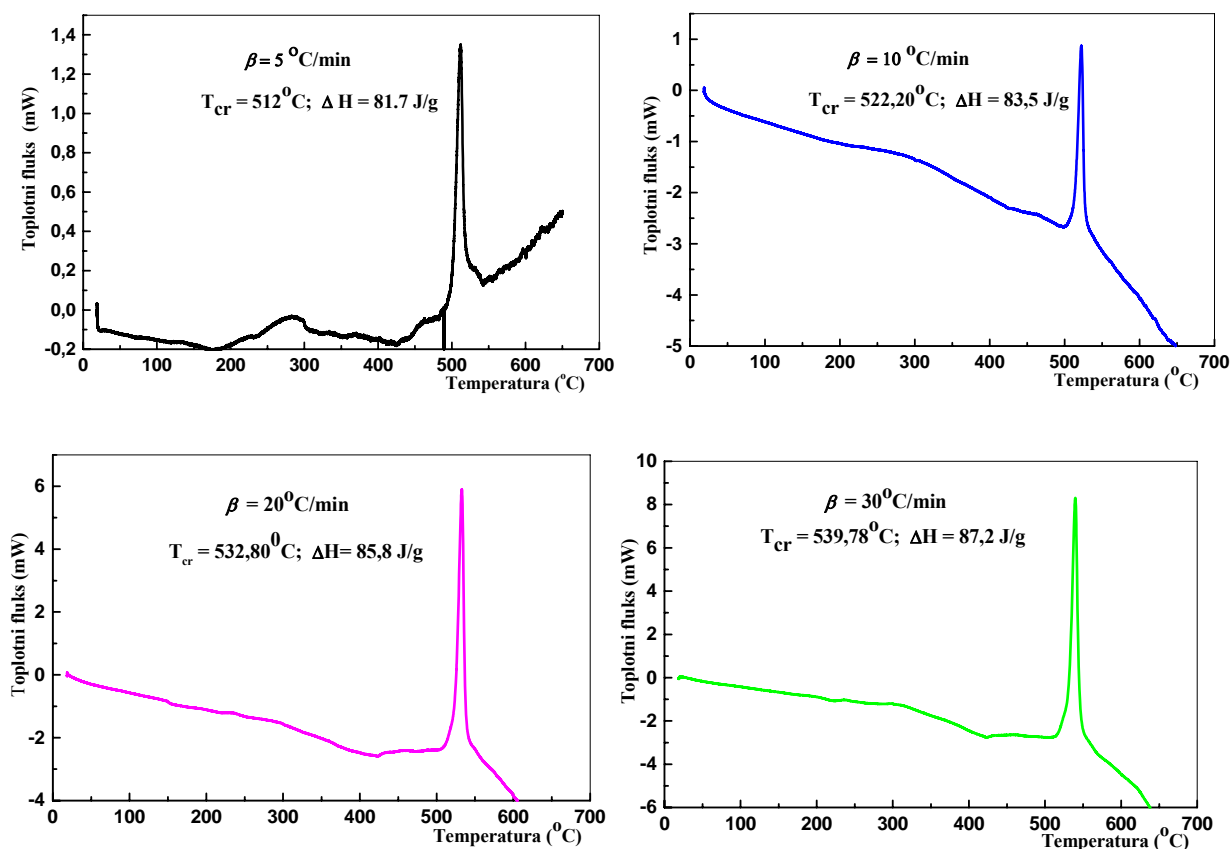
Termička stabilnost uzorka legure Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> ispitivana je primenom DSC u temperaturskom intervalu od 20<sup>0</sup>C – 650<sup>0</sup>C. Na sl. 43 prikazan je DSC termogram dobijen u toku zagrevanja i hlađenja legure, a na sl. 44 DSC termogrami dobijeni pri različitim brzinama zagrevanja uzorka.



Sl. 43. DSC termogram legure Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> tokom zagrevanja i hlađenja u protočnoj struji azota, pri brzini zagrevanja 10<sup>0</sup>C/min

DSC dijagrami pri svim ispitivanim brzinama pokazuju niz egzotermnih i endotermnih procesa stupnjevite strukturne stabilizacije uzorka u temperaturskom intervalu od 200<sup>0</sup>C do 500<sup>0</sup>C. Egzotermni proces stabilizacije uzorka u temperaturskom intervalu od 200<sup>0</sup>C – 320<sup>0</sup>C (oblast strukturne relaksacije) prati endotermni pik na oko 420<sup>0</sup>C (T<sub>c</sub>, Curie-eva temperatura) i oblast super-prehlađene tečnosti, koji prethodi ramenu koje odgovara temperaturi staklastog prelaza T<sub>g</sub> (470<sup>0</sup>C) praćenju lepo formiranim kristalizacionim pikom na temperaturama iznad 500<sup>0</sup>C (T<sub>cr</sub>). Izostanak termičkih efekata u povratnom delu krive (hlađenje) ukazuje na ireverzibilnost procesa termičke stabilizacije, koji je završen pri predhodnom zagrevanju legure do 650<sup>0</sup>C.

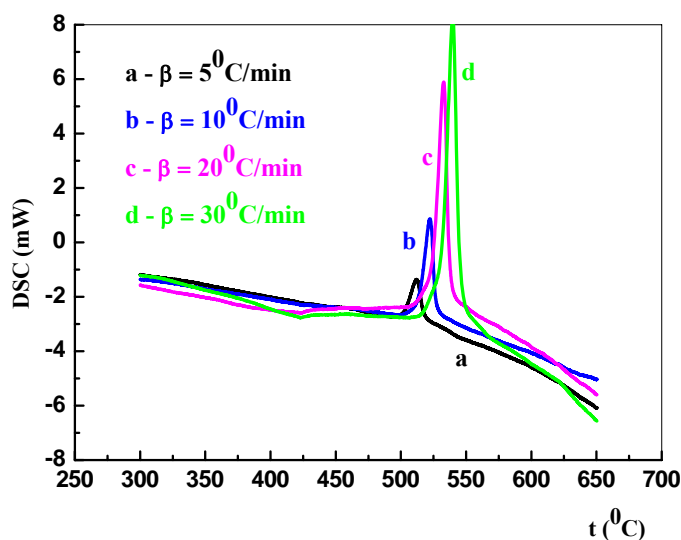
DSC metodom praćena je promena entalpije pri različitim brzinama zagrevanja i to: 5, 10, 20 i 30<sup>0</sup>C/min (sl. 44). Za svaku brzinu zagrevanja vršena je kalibracija uređaja neposredno pre merenja. Merenja su vršena u protočnoj atmosferi azota pri protoku 30 ml/min.



Sl. 44. DSC termogrami amorfne legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  u protočnoj atmosferi azota za različite brzine zagrevanja

Tokom toplotno uzrokovanih strukturnih transformacija, sistem prelazi iz amornog stanja okarakterisanog viškom slobodne energije u stabilnije kristalno stanje niže slobodne energije uz odgovarajuću promenu entalpije ( $81,7 \text{ J/g} - 87,2 \text{ J/g}$  za brzine zagrevanja  $5^\circ\text{C}/\text{min} - 30^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Maksimalna temperatura egzo-pika koji odgovara kristalizaciji legure ( $T_{\text{cr}}$ ) raste sa povećanjem brzine zagrevanja, što ukazuje na termički aktiviran proces (sl. 45).

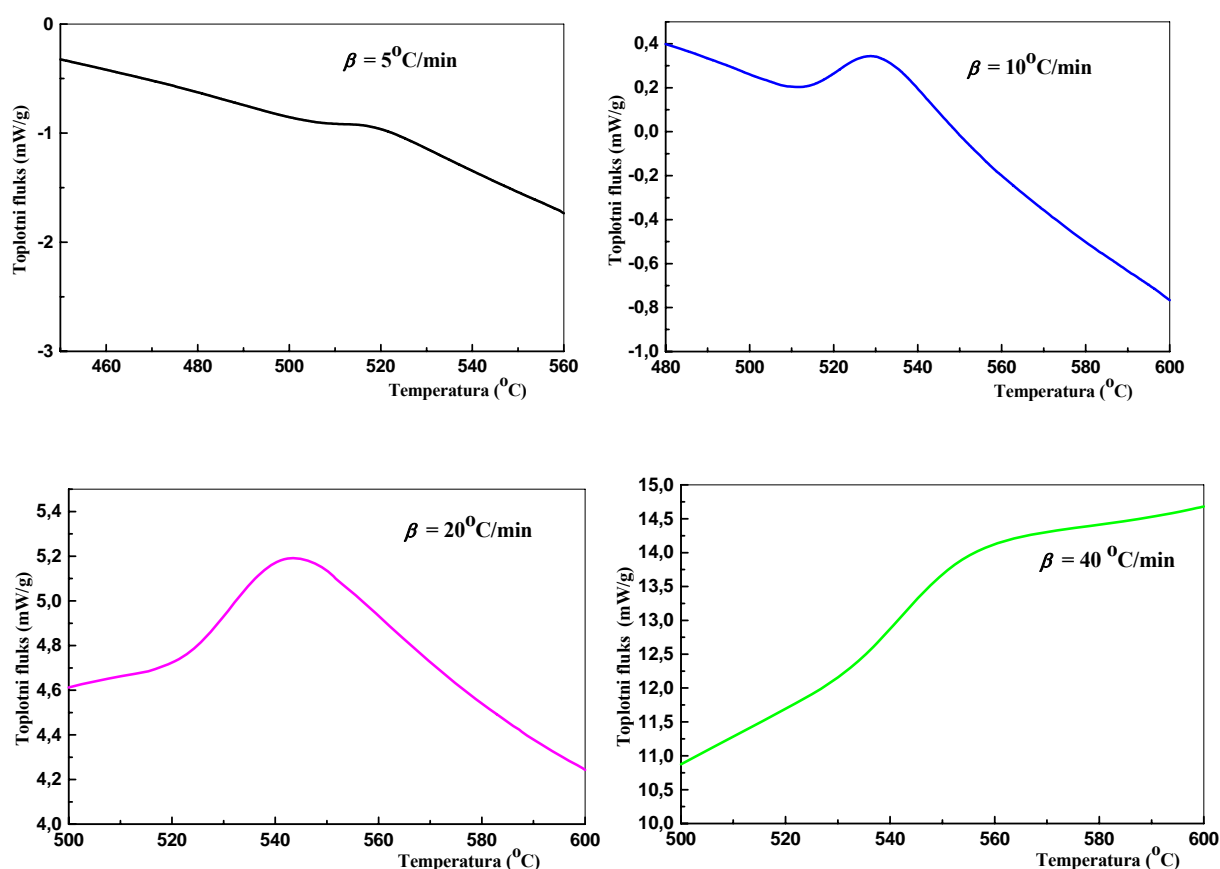


Sl. 45. Kristalizacioni pikovi amorfne legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  za različite brzine zagrevanja

Pri odgrevanju u amorfne legurama koje predstavljaju kinetički metastabilne i termodinamički nestabilne sisteme odvijaju se u principu dva konkurenta procesa, koji dovode do njihove strukturne stabilizacije. Sa jedne strane, dolazi do smanjenja slobodne zapremine, što dovodi do smanjenja brzine difuznog transporta mase, a sa druge strane, procesi uređenja približavaju leguru kristalnom stanju, odnosno povećava se njena gotovost za kristalizaciju. Sa povećanjem dužine odgrevanja, slobodna zapremina se dalje smanjuje i zahvaljujući procesima topološkog uređivanja, delovi nehomogene strukture u celoj zapremini uzorka približavaju se kristalnoj strukturi. U takvoj leguri postoji veliki broj mesta gde je olakšano obrazovanje nukleusa kristalne faze koji dalje rastu. Legura kristališe na nižoj temperaturi i stiče sitnozrnastu strukturu.

### c) AML $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$

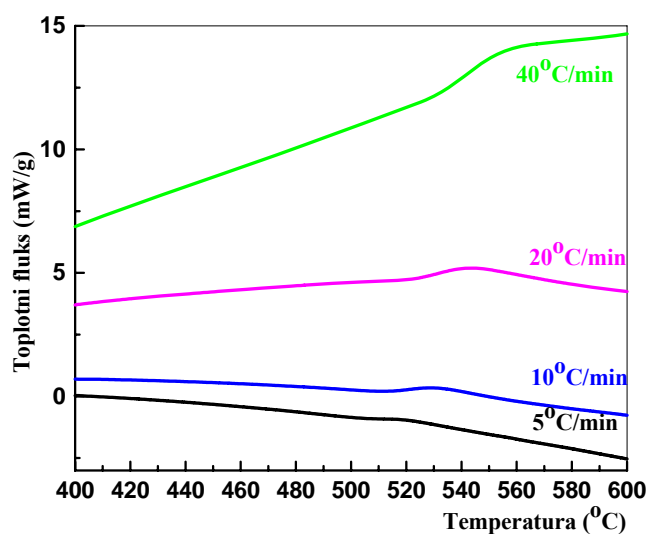
Termička stabilnost uzorka legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  ispitivana je primenom DSC u temperaturskom intervalu od  $20^\circ\text{C}$  -  $600^\circ\text{C}$ . Na sl. 46 prikazani su DSC termogrami dobijeni pri različitim brzinama zagrevanja uzorka.



Sl. 46. DSC termogrami amorfne legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  u protočnoj atmosferi azota za različite brzine zagrevanja

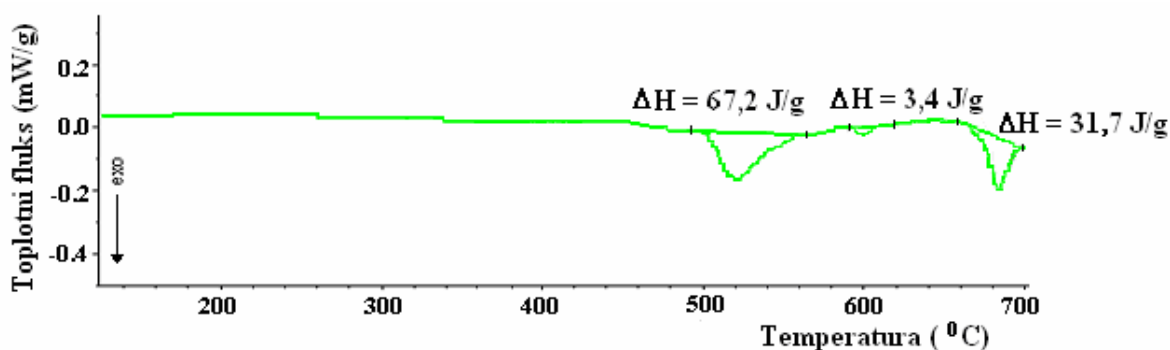
Svi prikazani DSC termogrami pokazuju egzotermnu termičku stabilizaciju legure u celom temperaturskom intervalu, sa kristalizacijom u temperaturskom intervalu od  $510^{\circ}\text{C}$  -  $580^{\circ}\text{C}$ . Dobijen razvučen i veoma asimetričan egzotermni pik u temperaturskom intervalu od  $510^{\circ}\text{C}$  -  $580^{\circ}\text{C}$  ukazuje da se posmatrani proces odvija u više stupnjeva približno iste energije aktivacije, koji se međusobno preklapaju.

Termogrami snimani pri različitim brzinama zagrevanja uzorka legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  i pri istoj osetljivosti prikazani su na istom dijagramu zbog lakšeg poređenja (sl. 47). Mada svi prikazani termogrami pokazuju prisustvo jednog razvučenog kristalizacionog pika, njegov oblik i položaj se menja sa brzinom zagrevanja uzorka legure ukazujući na značajan uticaj brzine zagrevanja na kristalizacioni proces. Sa porastom brzine zagrevanja intezitet pika raste, a položaj maksimuma se pomera ka višim temperaturama, što opet ukazuje na termičku aktivaciju kristalizacionog procesa.



Sl. 47. DSC krive legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  u protočnoj struji azota dobijene pri različitim brzinama zagrevanja

Daljim ispitivanjem termičke stabilnosti uzorka vidi se stupnjevita kristalizacija uzorka u temperaturnim intervalima od  $600^{\circ}\text{C}$ - $620^{\circ}\text{C}$  i  $660^{\circ}\text{C}$ - $700^{\circ}\text{C}$  (sl. 48). Tokom amorfizacije legure izvestan deo energije, koji se troši na deformaciju kristalne strukture zaostaje u leguri u obliku različitih tipova defekata (tačkasti defekti, asocijacije tačkastih defekata, razni tipovi dislokacija), koji se pri niskoj temperaturi održavaju u njoj. Međutim, pri zagrevanju nastaje relaksacija deformisane strukture i nestajanje defekata što prethodi kristalizaciji. Tokom ovih strukturnih transformacija, materijal se kreće od stanja polazne amorfne legure sa viškom slobodne energije u stanje iskristalisale legure niže slobodne energije. Ovi procesi su praćeni promenom (snižanjem) entalpije  $\Delta H_1 = -67,2 \text{ J/g}$  u temperaturnom intervalu od  $490^{\circ}\text{C}$  -  $560^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta H_2 = -3,4 \text{ J/g}$  u temperaturnom intervalu od  $600^{\circ}\text{C}$  -  $620^{\circ}\text{C}$  i  $\Delta H_3 = -31,7 \text{ J/g}$  u temperaturnom intervalu od  $660^{\circ}\text{C}$  -  $700^{\circ}\text{C}$ . Ova promena entalpije daje meru termičke stabilnosti uzorka s obzirom na strukturne transformacije koje obuhvataju nukleaciju i rast formiranih kristala u različitim temperaturnim intervalima (sl. 48).



Sl. 48. DSC legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  pri brzini zagrevanja  $4^{\circ}\text{C/min}$

### 3.3. Metoda za ispitivanje strukturne relaksacije amorfni traka

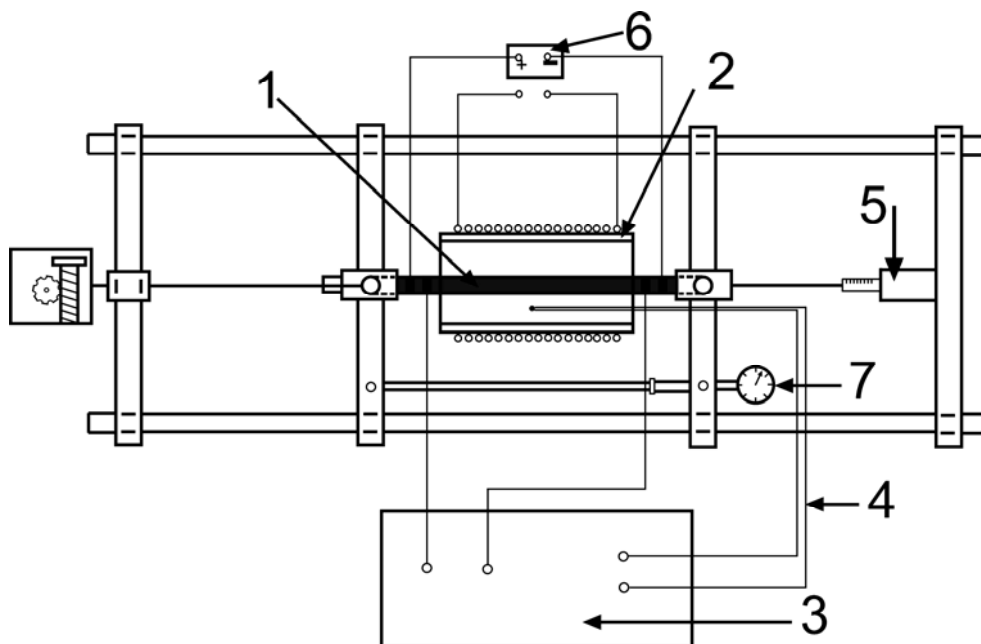
Osnovna karakteristika AML je termodinamička neravnoteža atomske strukture. Promenom njihove atomske strukture pod dejstvom spoljašnjih parametara menjaju se na odgovarajući način i njihova svojstva. Pri zagrevanju ili izotermnom odgrevanju ispod temperature kristalizacije, uz istovremeno mehaničko naprezanje trake, opaža se povećanje gustine, porast modula elastičnosti, smanjenje koeficijenta difuzije, promena električnih i magnetnih svojstava itd. Promena ovih i drugih svojstava povezana je sa procesom strukturne relaksacije, kada "zamrznuta" amorfna struktura relaksira ka stanju metastabilne ravnoteže.

U procesu strukturne relaksacije događaju se atomska pomeranja koja dovode do promena:

- a) međuatomskog rastojanja između bližih suseda;
- b) srednjeg međuatomskog rastojanja;
- c) srednjeg hemijskog poretka.

Dakle, praćenjem procesa strukturne relaksacije mogu se ostvariti potrebne strukturne promene sa ciljem dobijanja materijala zadatih svojstava potrebnih za direktnu primenu.

Analiza strukturne relaksacije AML ostvarena je uz pomoć aparature koja je konstruisana i izrađena na Tehničkom fakultetu u Čačku. Šematski prikaz uređaja za proučavanje procesa strukturne relaksacije AML dat je na sl. 49.



Sl. 49. Aparatura za ispitivanje strukturne relaksacije amorfni traka  
1. Uzorak trake, 2. Cevna peć, 3. Dvokanalni pisač naponskih signala, 4. Termopar, 5. Dinamometar, 6. Akumulator, 7. Komparator



Aparatura sa sl. 49 omogućava istovremeno praćenje promene električnog otpora i linearnog širenja uzoraka amorfne trake pri različitim napreznjima u izotermnim uslovima.

Promena električnog otpora i temperature registruje se na dvokanalnom pisaču osetljivosti  $10^{-6}$  V u obliku naponskog signala. Linearno širenje ( $\Delta l$ ), koje se javlja pri konstantnoj temperaturi i konstantnom napreznju, registruje se pomoću komparatora osetljivosti  $10^{-5}$  m. Ovom metodom identifikovan je proces strukturne relaksacije u oblasti temperatura za oko  $100^{\circ}\text{C}$  nižih od temperature kristalizacije. Za više amorfnih legura ostvaren je i ispitan proces strukturne relaksacije. Merenjem dilatacije amorfnih traka pri konstantnoj temperaturi i napreznju, određuju se konstante brzine procesa strukturne relaksacije prema relaciji  $k = \frac{\Delta \ln(l/\Delta l)}{\Delta \tau}$ , a energija aktivacije procesa strukturne relaksacije iz relacije  $E = R \frac{\Delta \ln k}{\Delta(1/T)}$ , gde je R – univerzalna gasna konstanta.

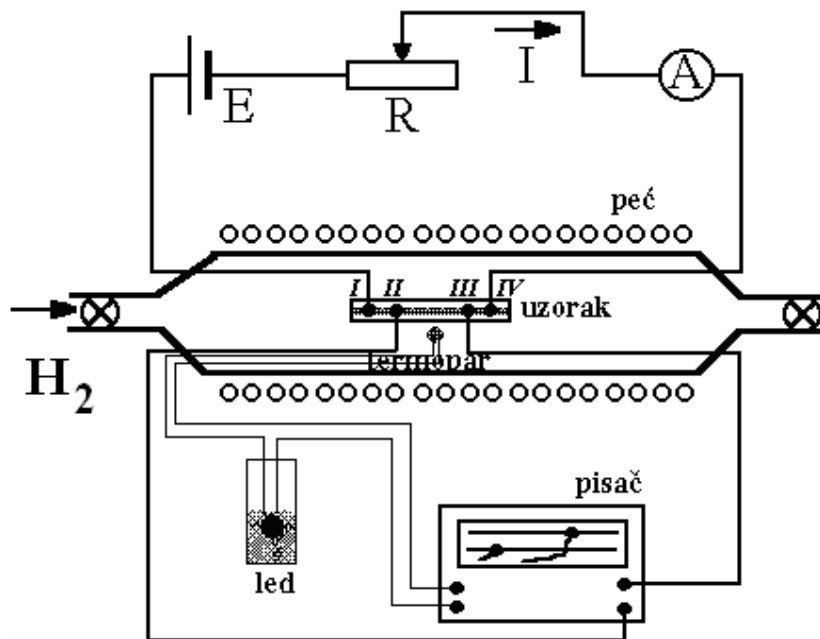
Relativna greška merenja ovom metodom iznosi  $\Delta l/l = 0,005\%$ .

Zahvaljujući ostvarenim strukturnim promenama, nastalim toplotnim i mehaničkim uticajem, može se postići znatno poboljšanje električnih i mehaničkih svojstava uzoraka trake. Takođe se granica linearne zavisnosti električnog otpora i dilatacije od temperature pomera za oko  $200^{\circ}\text{C}$  zavisno od hemijskog sastava trake, što je od velikog praktičnog interesa. Zahvaljujući ostvarenim i utvrđenim promenama atomske strukture amorfne trake, primenom metode za ispitivanje strukturne relaksacije povećan je faktor osetljivosti trake  $\frac{\Delta R}{R} / \frac{\Delta l}{l}$  na mehanička napreznja za 30%.

Amorfne trake sa relaksiranom strukturom poseduju odgovarajuća električna i mehanička svojstva potrebna za konstrukciju senzora sile [69].

### 3.4. Merenje električne otpornosti

Zavisnost električne otpornosti amorfni traka od temperature merena je metodom četiri tačke u peći sa zaštitnom atmosferom vodonika u temperaturnom intervalu od  $25^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$ . Brzina zagrevanja je bila  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Aparatura koja je konstruisana u Zduženoj laboratoriji za savremene materijale SANU - Odsek za amorfne sisteme na Tehničkom fakultetu u Čačku, prikazana je na sl. 50.



Sl. 50. Šematski prikaz aparature za merenje temperaturske zavisnosti električne otpornosti

Na kontakte I i IV dovodi se konstantna jednosmerna struja, a sa kontakata II i III se odvodi naponski signal na pisač. Ovaj naponski signal je proporcionalan električnoj otpornosti  $R$ , koja se menja sa porastom temperature i primenjenoj jačini struje  $I$ :

$$U(T) = R(T) \cdot I, \quad (75)$$

tako da se relativna električna otpornost dobija iz relativnog odnosa napona:

$$\frac{R(T)}{R(300\text{ K})} = \frac{U(T)}{U(300\text{ K})}. \quad (76)$$

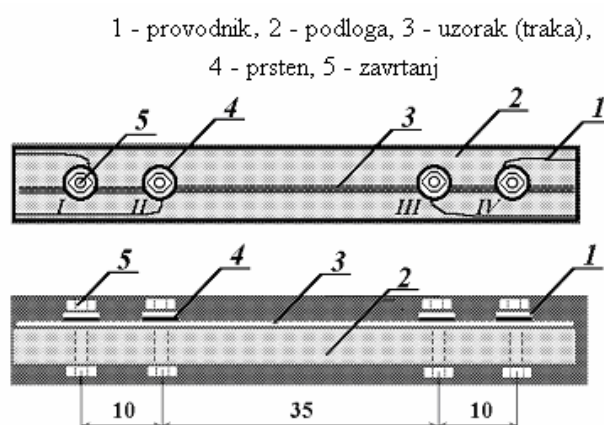
Glavni problem pri merenju temperaturske promene električne otpornosti AML su pouzdani kontakti. U praksi se koriste sledeći načini formiranja kontakata: tačkasto zavarivanje, provodne paste, mehanički spoj.

Tačkastim zavarivanjem se dobijaju vrlo stabilni i čvrsti kontakti, ali se prilikom njihove izrade razvija visoka temperatura na mestu spoja što ima za posledicu kristalizaciju okolnog regiona [60]. Time se znatno menjaju električna svojstva i povećava sistematska greška merenja.

Provodne paste se mogu koristiti uz korišćenje dodatnog provodnog "cementa", kojim se obezbeđuje dobra kohezija između površine uzorka i paste. Ovakve kontakte je neophodno zapeći na temperaturama do oko  $200^{\circ}\text{C}$ , što kod pojedinih amorfnih legura sa niskom temperaturom kristalizacije može izazvati značajne strukturne promene.

Trećom metodom, mehaničkog spajanja, izbegnuta su oštećenja uzorka u smislu izmenjene otpornosti oblasti neposredno uz kontakt, ali su moguće pojave šuma signala usled mehaničke nestabilnosti uzrokovane različitim koeficijentima termičkog širenja između kontakata i uzorka. S druge strane, ovom tehnikom se razvija veliki pritisak na mestu kontakta što može uzrokovati lomljenje uzoraka amorfne trake dobijenih pri nedovoljnim, tj. malim brzinama hlađenja rastopa.

Zbog uočene nestabilnosti merenog napona pri temperaturama iznad  $300^{\circ}\text{C}$  kada su korišćeni kontakti načinjeni srebrnom provodnom pastom, merenja su ipak izvedena mehaničkim spajanjem provodnika i uzorka. Na keramičkoj podlozi sa četiri otvora učvršćen je uzorak trake dužine oko 70 mm (sl. 51).

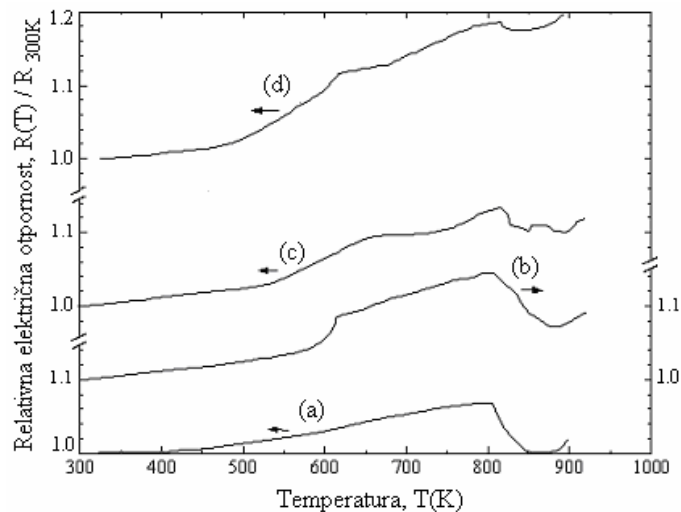


Sl. 51. Izgled uzorka tokom merenja električne otpornosti (metod četiri (I-IV) tačke)

Kontakti su načinjeni od pažljivo ispoliranih mesinganih prstenova debljine od oko 1 mm. Prsten, provodnik i uzorak se međusobno učvršćuju mesinganim zavrtnjima.

Promena temperature u peći se prati pomoću termopara (Ni-Cr-Ni) postavljenog neposredno pored uzorka, dok je jedan kraj termopara potopljen u led radi obezbeđenja nultog nivoa napona (tj. za temperaturu  $0^{\circ}\text{C}$ ) u toku merenja.

Pomoću dvokanalnog pisača (Iskra T2 - 4200) registruju se relativna promena napona  $\Delta U(T) / U(300\text{ K})$  i temperatura peći  $T$ . Usled različite otpornosti uzoraka i obezbeđivanja što veće osetljivosti merenog napona intenziteti jednosmerne struje, koja protiče kroz uzorke se kreću od 50 do 100 mA. Radi eliminisanja greške koja se javlja pri određivanju dimenzija, a koje variraju duž trake, sa eksperimentalne krive se računa relativna električna otpornost uzorka korišćenjem izraza (76). Na sl. 52 su prikazane krive relativne električne otpornosti u funkciji temperature nekoliko AML na bazi gvožđa (magnetno meke legure) [61].



Sl. 52. Zavisnost relativne električne otpornosti  $R(T)/R_{300\text{K}}$  od temperature ( $T$ ) AML:

- a)  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ , b)  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$ , c)  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ ,  
 d)  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{13}\text{B}_4\text{C}_2$  (Vitrovac 7505 - komercijalni uzorak)

### 3.5. Merenje termoelektromotorne sile

Za merenje temperaturske zavisnosti termoelektromotorne sile (TEMS) načinjen je termopar, nastao mehaničkim spajanjem dve amorfne trake istog hemijskog sastava legure  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$ , ali različite atomske strukture: jedna u amorfnom stanju (AL), a druga u kristalnom stanju (KL). Jedan kraj termopara nalazio se u smeši leda i vode, a drugi je zagrevan brzinom  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Merenja TEMS, koja se javlja tokom procesa zagrevanja, vršena su u atmosferi argona u temperaturskom intervalu od sobne temperature do  $760^\circ\text{C}$  pomoću pisaača naponskog signala osetljivosti  $10^{-6}$  V. Ovom metodom su ispitivane promene elektronske strukture amorfne trake i uspostavljena je korelacija procesa kristalizacije i promene gustine stanja slobodnih elektrona u blizini Fermi-evog nivoa.

Analizom temperaturske zavisnosti TEMS pokazano je da postepeno izjednačavanje gustine stanja slobodnih elektrona u oba dela termopara AL-KL nastaje u intervalu od  $450^\circ\text{C}$  do  $760^\circ\text{C}$ .

Merenje TEMS termopara dobijenog spajanjem bakarnog provodnika i amorfne trake legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  (Cu-AL) u temperaturskom intervalu od  $50^\circ\text{C}$  do  $220^\circ\text{C}$ , vršeno je pri mehaničkim naprezanjima trake od 50 MPa, 100 MPa, 150 MPa i 200 MPa kompenzacionom metodom osetljivosti  $10^{-6}$  V. Jedan kraj termopara nalazio se u smeši leda i vode, a drugi je zagrevan brzinom  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  (sl. 53). Pri zagrevanju ove legure do  $400^\circ\text{C}$  u njoj se odigrava proces strukturne relaksacije (sl. 43). Zbog toga je uzorak trake za ispitivanje pre napreznja odgrevan 30 minuta do  $400^\circ\text{C}$ , kako proces strukturne relaksacije ne bi imao uticaja na ispitivane pojave. Pretpostavljeno je da su Cu provodnik i amorfna traka homogenog sastava, da bi se isključila zavisnost TEMS od oblika temperaturskog polja između krajeva termopara [62].

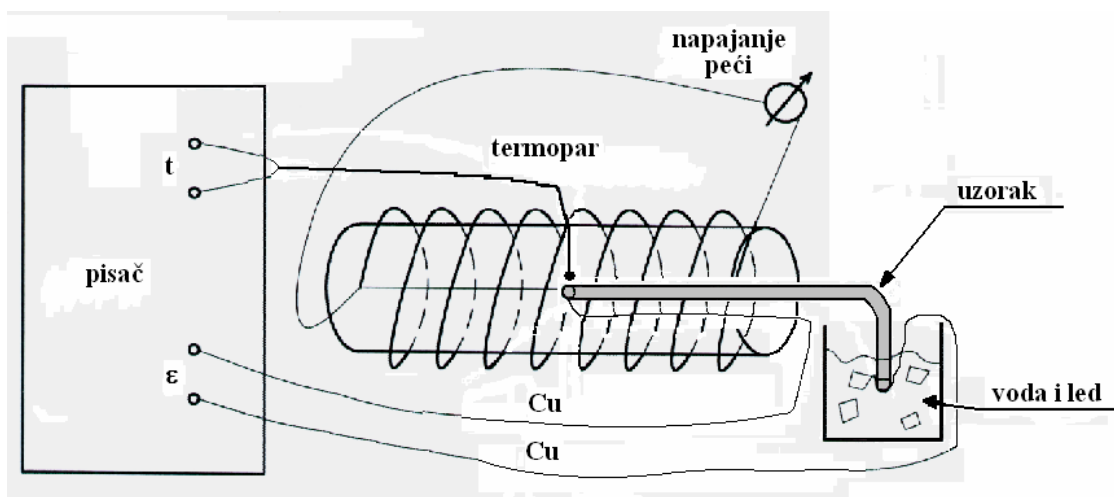
Iz promene temperaturskog koeficijenta TEMS određene su relativne promene gustine stanja elektrona pri svakom napreznju u odnosu na gustinu stanja elektrona na Fermi-evom nivou polaznog, nenapregnutog uzorka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  (82).

Istovremeno je utvrđena korelacija između vrednosti koeficijenta osetljivosti ( $k_\sigma$ ) i intenziteta napreznja ( $\sigma$ ). Koeficijent osetljivosti,  $k_\sigma$ , je odnos relativne promene otpornosti i relativne deformacije trake [62]:

$$k_\sigma = \frac{\Delta R / R}{\Delta l / l}, \quad (77)$$

gde su: R - električna otpornost i l - dužina trake.

Rezultati merenja su pokazali da postoji izrazita korelacija između promene koeficijenta osetljivosti trake i promene gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou u zavisnosti od intenziteta naprezanja. Ustanovljeno je da povećanje naprezanja trake amorfne legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ , odgrejane do  $400^\circ\text{C}$ , smanjuje gustinu stanja slobodnih elektrona na Fermi-evom nivou, što pored smanjenja srednjeg slobodnog puta elektrona uzrokuje dodatno povećanje njene električne otpornosti, a time i povećanje vrednosti koeficijenta osetljivosti. U temperaturskom intervalu od  $0^\circ\text{C}$  do  $300^\circ\text{C}$  temperaturski koeficijent električne otpornosti ispitivane trake je veoma mali. Zahvaljujući tome ova legura se može koristiti kao pouzdan senzor mehaničke sile na temperaturama do  $300^\circ\text{C}$ .



Sl. 53. Šematski prikaz aparature za merenje temperaturske zavisnosti termoelektromotorne sile

### 3.6. Merenje magnetne susceptibilnosti po modifikovanoj Faraday-evoj metodi

Za merenje magnetne susceptibilnosti magnetnih materijala koristi se, pored standardnih metoda i modifikovana Faraday-eva metoda. Princip merenja se sastoji u tome da se u nehomogeno magnetno polje unese uzorak i izmeri magnetna sila koja na njega deluje. Nehomogenost polja mora da bude takva da je proizvod polja i njegove promene po vertikalnoj osi konstantan:

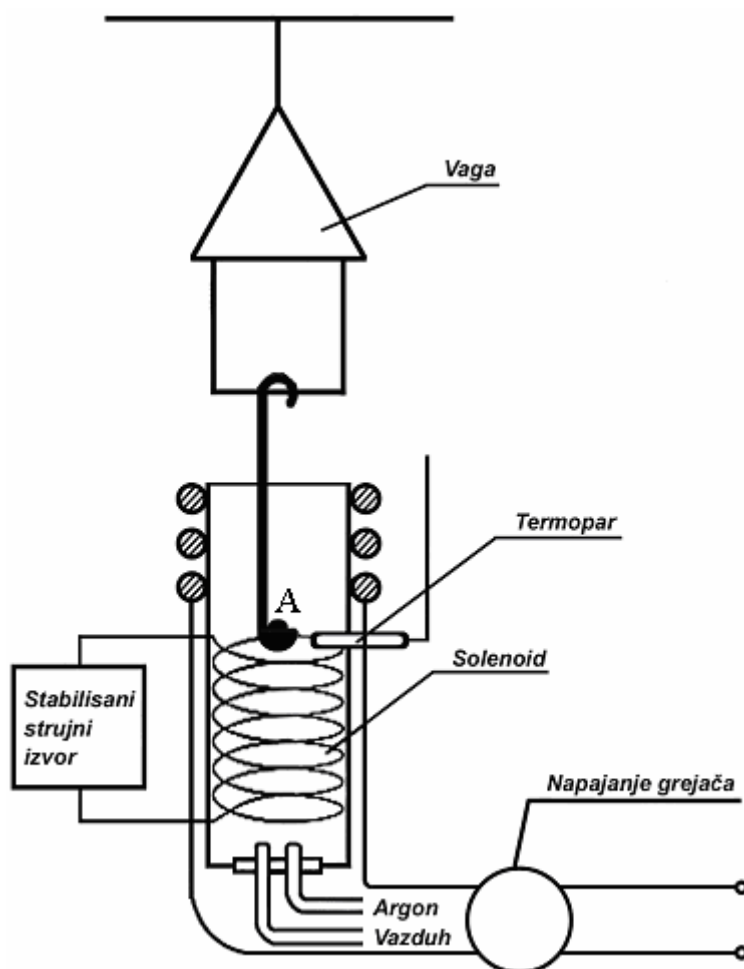
$$H \cdot \frac{dH}{dz} = \text{const.} \quad (78)$$

Ovaj uslov se postiže posebnom konstrukcijom polova magneta. Kada je magnetno polje uspostavljeno, pored sile zemljine teže na uzorak deluje i dodatna magnetna sila u pravcu gradijenta polja. Prividna promena težine, odnosno mase uzorka meri se vagom velike osetljivosti. Po pomenutoj metodi, magnetna susceptibilnost po jedinici mase materijala se određuje kao [63]:

$$\chi_m = \frac{F_z}{m \mu_0 H \frac{dH}{dz}}, \quad (79)$$

gde je  $F_z = \Delta m \cdot g$  - sila kojom nehomogeno magnetno polje deluje na uzorak unet u određenu tačku polja (tačka A na sl. 54),  $\mu_0$  - magnetna konstanta ( $\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6}$  Vs/Am),  $m$  - masa uzorka,  $H$  - jačina magnetnog polja u odabranoj tački,  $dH/dz$  - gradijent magnetnog polja.

Na sl. 54 prikazana je principska šema uređaja za određivanje relativne promene magnetne susceptibilnosti po modifikovanoj Faraday-evoj metodi.



Sl. 54. Šema uređaja za određivanje relativne promene magnetne susceptibilnosti po modifikovanoj Faraday-evoj metodi

Za merenje magnetne sile na Tehničkom fakultetu u Čačku konstruisana je aparatura modifikovane Faraday-eve metode. Kod ove aparature kao izvor nehomogenog magnetnog polja iskorišćen je solenoid dužine 370 mm, unutrašnjeg prečnika 36 mm na koji je namotano 1020 navojaka. Solenoid je priključen na izvor konstantne struje (u eksperimentu je jačina električne struje iznosila 8 A). Jačina magnetnog polja  $H$  na mestu postavljanja uzorka iznosila je 11 kA/m. Uzorak je pomoću kvarcnog nosača unešen u magnetno polje u nivou gornje baze vertikalno postavljenog solenoida, gde je gradijent magnetnog polja  $\Delta H/\Delta z$  iznosio  $4,7 \cdot 10^5$  A/m/m. Brzina grejanja uzorka je iznosila  $20^0\text{C}/\text{min}$ . Elektronska vaga (Sartorijus-2462) sa kojom se meri prividna promena mase uzorka ( $\Delta m$ ), tj. težine ( $F_z = \Delta m \cdot g$ ) ima osetljivost  $10^{-7}$  kg.

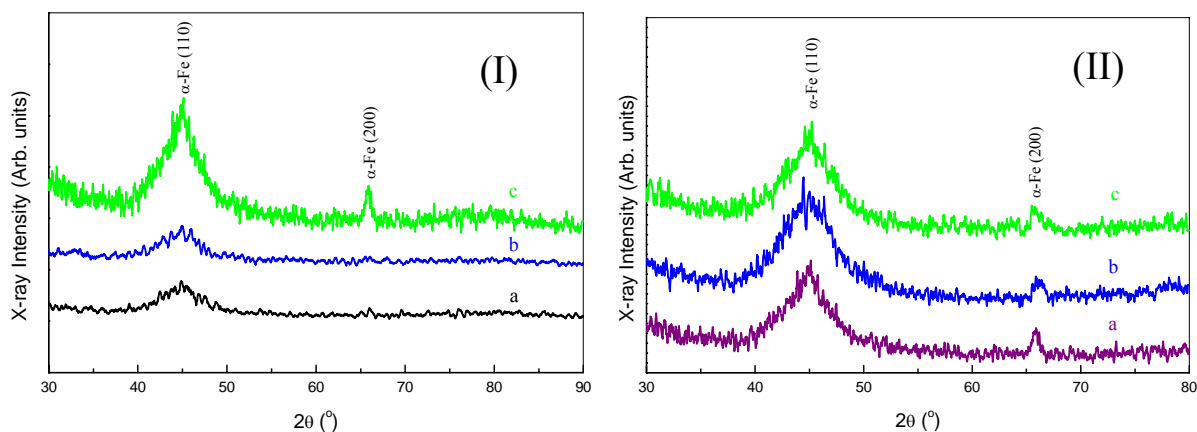


## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Kinetika procesa strukturne relaksacije AML na bazi gvožđa pri različitim napreznjima i temperaturama odgreivanja

#### AML $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$

Kinetika procesa strukturne relaksacije AML  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  u obliku trake ispitivana je primenom dilatometrijske metode. Izotermno odgreivanje amorfni traka u oblasti temperature strukturne relaksacije prouzrokuje njihovo izotermno širenje u toku vremena. Uzorci su bili dužine 20 cm, širine 2 mm i debljine 3  $\mu\text{m}$ . Izotermno i neizotermno širenje uzoraka mereno je pri različitim stepenima napreznja:  $\sigma_1 = 130$  MPa,  $\sigma_2 = 300$  MPa,  $\sigma_3 = 475$  MPa i pri različitim temperaturama odgreivanja:  $T_1 = 653$  K,  $T_2 = 673$  K i  $T_3 = 693$  K. AML  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  kristališe u temperaturskom intervalu od 799 K do 890 K [61, 64]. Zato je proces strukturne relaksacije proučavan na temperaturama koje su za 100 K – 150 K niže od početne temperature kristalizacije. Na sl. 55 I) prikazani su rendgenogrami uzoraka legure izloženih napreznju od  $\sigma_1 = 130$  MPa i izotermno odgreivanih 30 minuta na temperaturama  $T_1 = 653$  K,  $T_2 = 673$  K i  $T_3 = 693$  K.

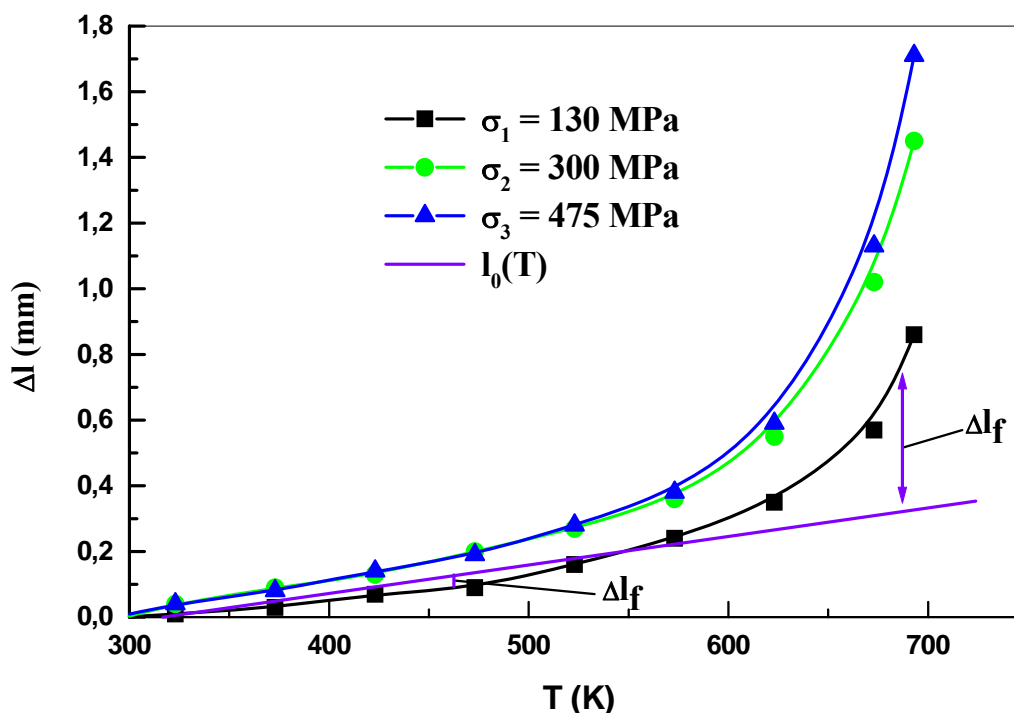


Sl. 55 I) Rendgenogrami uzoraka legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  izloženih napreznju od  $\sigma_1 = 130$  MPa i izotermno odgreivanih 30 minuta na temperaturama: a)  $T_1 = 653$  K, b)  $T_2 = 673$  K i c)  $T_3 = 693$  K; II) Rendgenogrami uzoraka legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  izotermno odgreivanih 30 minuta na temperaturi  $T_3 = 693$  K i izloženih napreznjima od: a)  $\sigma_1 = 130$  MPa, b)  $\sigma_2 = 300$  MPa i c)  $\sigma_3 = 475$  MPa

Materijal zadržava skoro amorfno stanje na temperaturama  $T_1 = 653$  K i  $T_2 = 673$  K, pa su pikovi veoma malog intenziteta. Rendgenogram odgreivanog uzorka na  $T_3 = 693$  K (sl. 55 Ic) pokazuje formiranje kristalnih zrna  $\alpha$ -Fe faze. Bragg-ove refleksije za Fe za ( $2\theta > 80^\circ$ ) se ne vide,

pretpostavljamo usled usmerene orijentacije Bragg-ovih refleksija koje pripadaju manjim uglovima, odnosno orijentacijama: (110) i (200). Znači Bragg-ova refleksija (211) se ne vidi iz pomenutog razloga. Na sl. 55 II) prikazani su rendgenogrami uzoraka legure  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$  izotermiski odgrevanih 30 minuta na temperaturi  $T_3 = 693 \text{ K}$  i izloženih naprezanjima od: a)  $\sigma_1 = 130 \text{ MPa}$ , b)  $\sigma_2 = 300 \text{ MPa}$  i c)  $\sigma_3 = 475 \text{ MPa}$ . Uopšteno gledajući rendgenostrukturalna ispitivanja su pokazala da odgrevanje i naprezanje nisu dali značajniji uticaj na formiranje kristalnih faza, već je došlo samo do relaksacije strukture.

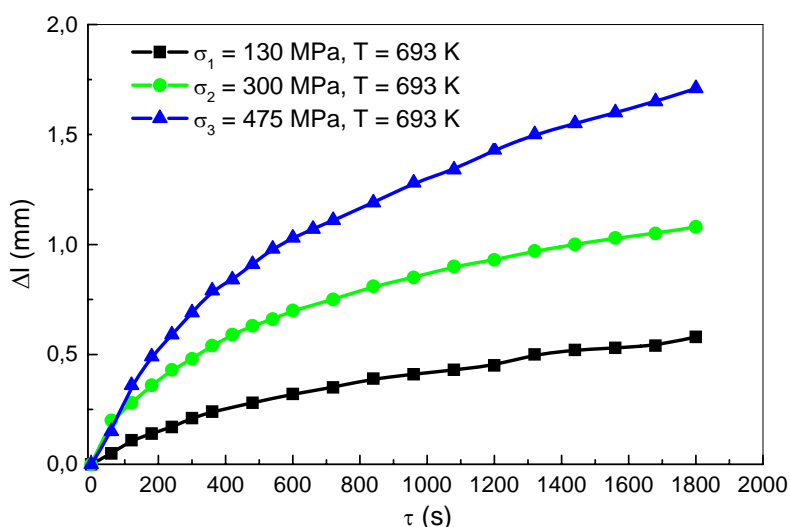
Na sl. 56 prikazana je eksperimentalno dobijena temperaturska zavisnost toplotnog širenja traka ( $\Delta l$ ), pri konstantnoj brzini grejanja od  $20 \text{ K/min}$  i izloženih mehaničkom naprezanju od  $\sigma_1 = 130 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_2 = 300 \text{ MPa}$  i  $\sigma_3 = 475 \text{ MPa}$ .



Sl. 56. Temperaturska zavisnost toplotnog širenja  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$  traka pri naprezanjima od  $\sigma_1 = 130 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_2 = 300 \text{ MPa}$  i  $\sigma_3 = 475 \text{ MPa}$  dobijena pri brzini grejanja od  $20 \text{ K/min}$

Rezultati prikazani na sl. 56 su u potpunoj saglasnosti sa šematskim prikazom toplotnog širenja trake AML na sl. 17. Na sl. 17 najintenzivnije odstupanje  $\Delta l_f(T)$  javlja se u oblasti temperature ostakljivanja, kao što je odstupanje za uzorak izložen naprezanju od  $\sigma_1 = 130 \text{ MPa}$  zapaženo na temperaturama nižim od temperature ostakljivanja  $T_g$ .

Na sl. 57 prikazan je proces izotermiskog širenja uzoraka legure  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$  u zavisnosti od stepena naprezanja, u toku 30 minuta na temperaturi  $T = 693 \text{ K}$ .



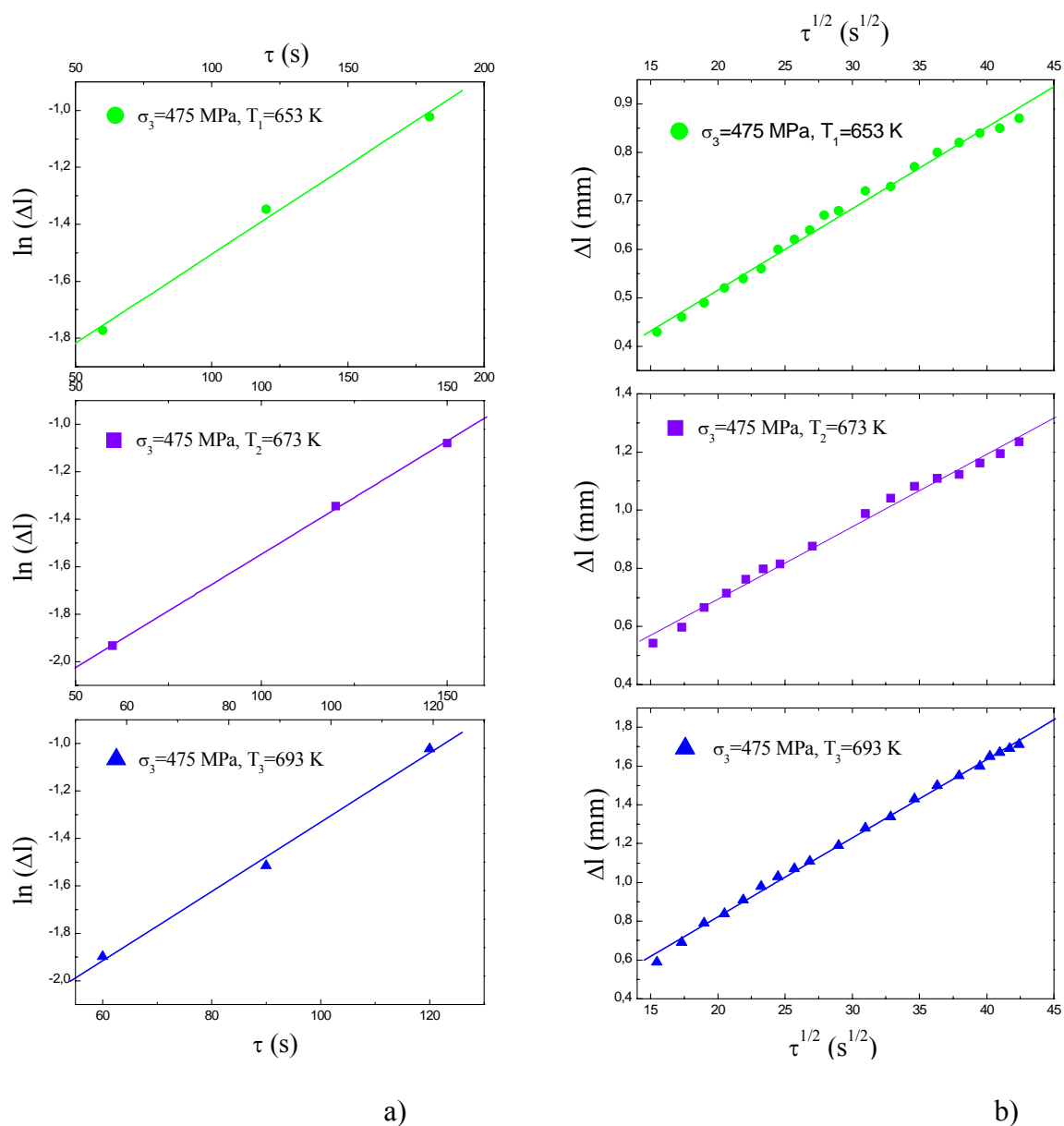
Sl. 57. Izotermno širenje uzoraka legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  pri različitim stepenima naprežanja u toku 30 minuta na temperaturi  $T = 693 \text{ K}$

Rezultati merenja prikazani na sl. 56 i 57 pokazuju da proces strukturne relaksacije pri temperaturi  $T = 693 \text{ K}$  nakon  $\tau = 30 \text{ min}$  pri sva tri naprežanja nije završen. Isto se može reći i za uzorke odgrevane na temperaturama  $653 \text{ K}$  i  $673 \text{ K}$ . Dakle, proces strukturne relaksacije je pri ovim temperaturama spor. Temperaturski opseg linearne zavisnosti toplotnog širenja od temperature je zavisn od stepena naprežanja. Uzorak izložen naprežanju od  $130 \text{ MPa}$  je termički stabilan do  $470 \text{ K}$ , od  $300 \text{ MPa}$  do  $570 \text{ K}$ , a uzorak izložen naprežanju od  $475 \text{ MPa}$  do  $520 \text{ K}$ . Ovi rezultati su u korelaciji sa rezultatima rendgenske analize prikazanim na sl. 55 II). Analizom eksperimentalno dobijenih zavisnosti izotermnog toplotnog širenja prikazanih na sl. 57 utvrđeno je da se proces strukturne relaksacije amorfne legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  odvija u dva stupnja.

Da bi se izvršila identifikacija ovih procesa, na dijagramu sl. 58a prikazana je logaritamska zavisnost izotermnog širenja od vremena  $\ln(\Delta l) = f(\tau)$  za uzorke izložene naprežanju od  $475 \text{ MPa}$  i odgrevane na temperaturama  $T_1 = 653 \text{ K}$ ,  $T_2 = 673 \text{ K}$  i  $T_3 = 693 \text{ K}$ . Dobijene su linearne zavisnosti  $\ln(\Delta l)$  od vremena  $\tau$ . To pokazuje da je prvi stupanj procesa strukturne relaksacije brzi kinetički proces, u kome dolazi do prelaska atoma iz višeg energijskog u niže stabilnije stanje. Sa porastom temperature odgrevanja vreme trajanja ovog stupnja procesa se skraćuje i to: na  $T_1 = 653 \text{ K}$  traje  $\tau_1 = 180 \text{ s}$ , na  $T_2 = 673 \text{ K}$  traje  $\tau_2 = 150 \text{ s}$  i na  $T_3 = 693 \text{ K}$  traje  $\tau_3 = 120 \text{ s}$ .

Drugi stupanj procesa strukturne relaksacije karakteriše linearna zavisnost  $\Delta l = f(\tau^{1/2})$  (sl. 58b). Ovakva zavisnost izotermnog širenja od vremena potvrđuje da je drugi stupanj procesa strukturne relaksacije spori difuzioni proces, pri kome dolazi do transporta mase u materijalu i

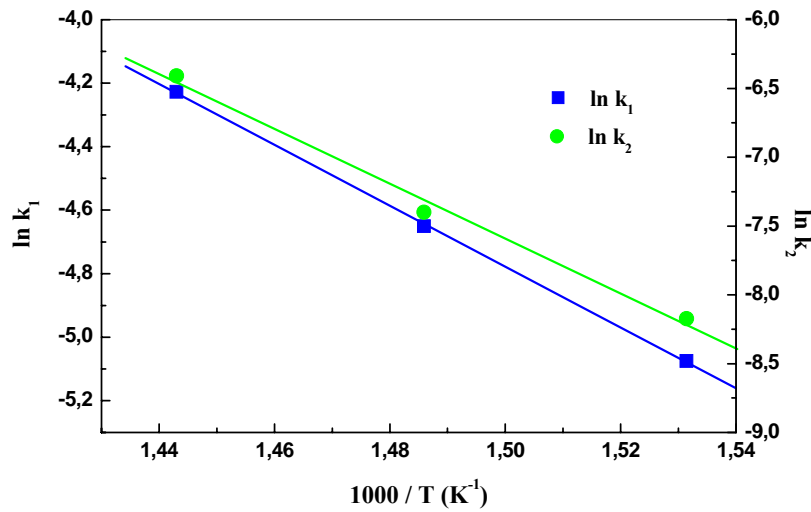
smanjenja slobodne zapremine. Sl. 58b pokazuje da se na ovim temperaturama difuzioni proces nije završio tokom odgreivanja od 30 minuta.



Sl. 58 a) Logaritamska zavisnost izotermnog širenja  $\Delta l$  od vremena  $\tau$  i b) zavisnost izotermnog širenja  $\Delta l$  od  $\tau^{1/2}$  uzoraka legure  $Fe_{89.8}Ni_{1.5}Si_{5.2}B_3C_{0.5}$  izloženih napreznanju od 475 MPa i odgrevanih na temperaturama 653 K, 673 K i 693 K 30 minuta

Konstante brzine oba stupnja procesa strukturne relaksacije određene su iz nagiba pravih  $\Delta \ln(\Delta l) / \Delta \tau$  (sl. 58a) i  $\Delta(\Delta l) / \Delta(\tau^{1/2})$  (sl. 58b).

Na sl. 59 prikazane su zavisnosti  $\ln k = f(1000/T)$  uzoraka legure  $Fe_{89.8}Ni_{1.5}Si_{5.2}B_3C_{0.5}$  izloženih napreznanju od 475 MPa i odgrevanih na temperaturama 653 K, 673 K i 693 K 30 minuta.



Sl. 59. Zavisnost  $\ln k$  od  $1/T$  uzoraka legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  izloženih naprežanju od 475 MPa i odgrevanih na temperaturama 653 K, 673 K i 693 K 30 minuta ( $\ln k_1$  – prvi stupanj,  $\ln k_2$  – drugi stupanj procesa strukturne relaksacije)

Iz nagiba pravih  $\Delta \ln k / \Delta(1/T)$  određene su energije aktivacije za kinetički ( $E_1$ ) i difuzioni proces ( $E_2$ ) strukturne relaksacije prema jednačini:

$$E = R \frac{\Delta \ln k}{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)}, \quad (80)$$

gde je  $R$  – univerzalna gasna konstanta.

Dobijeni kinetički parametri prikazani su u Tabeli IV.

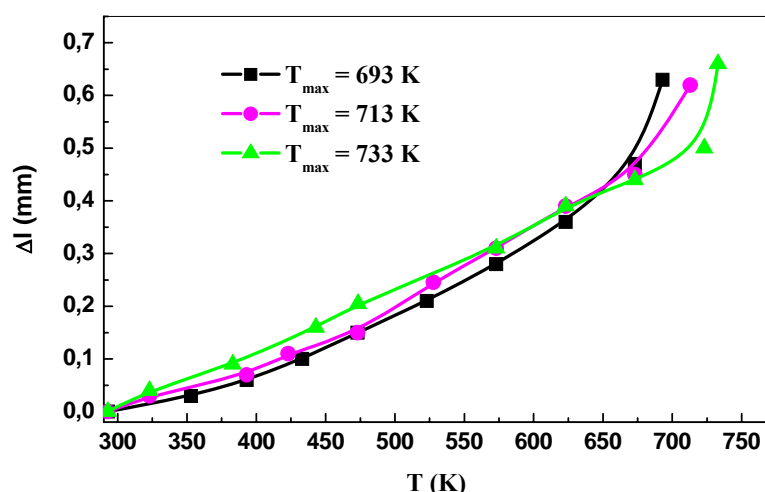
Tabela IV. Kinetički parametri procesa strukturne relaksacije uzoraka legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  odgrevanih na temperaturama 653 K, 673 K i 693 K i izloženih naprežanju od 475 MPa

$\sigma$ (MPa)	T (K)	$k_1 \cdot 10^{-3}$ ( $s^{-1}$ )	$k_2 \cdot 10^{-4}$ ( $s^{-1}$ )	$E_1$ (kJ/mol)	$E_2$ (kJ/mol)
475	653	6.25	2.82	79.72	165.80
	673	9.56	6.11		
	693	14.59	16.48		

**AML Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub>**

Dilatometrijskom metodom ispitivana je i kinetika procesa strukturne relaksacije AML Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> u obliku trake [65]. Ispitivani uzorci bili su debljine 30 μm. Neizotermno i izotermno širenje trake mereno je pri temperaturama  $T_1 = 693$  K,  $T_2 = 713$  K i  $T_3 = 733$  K pomoću dilatometra. Dobijeni DSC termogram ove legure pokazuje jedan egzotermni pik iznad 773 K (sl. 44), što znači da se proces kristalizacije odvija u jednom stupnju. Dilatometrijskom metodom je identifikovan proces strukturne relaksacije u oblasti temperatura za oko 100 K nižih od  $T_{CR}$ .

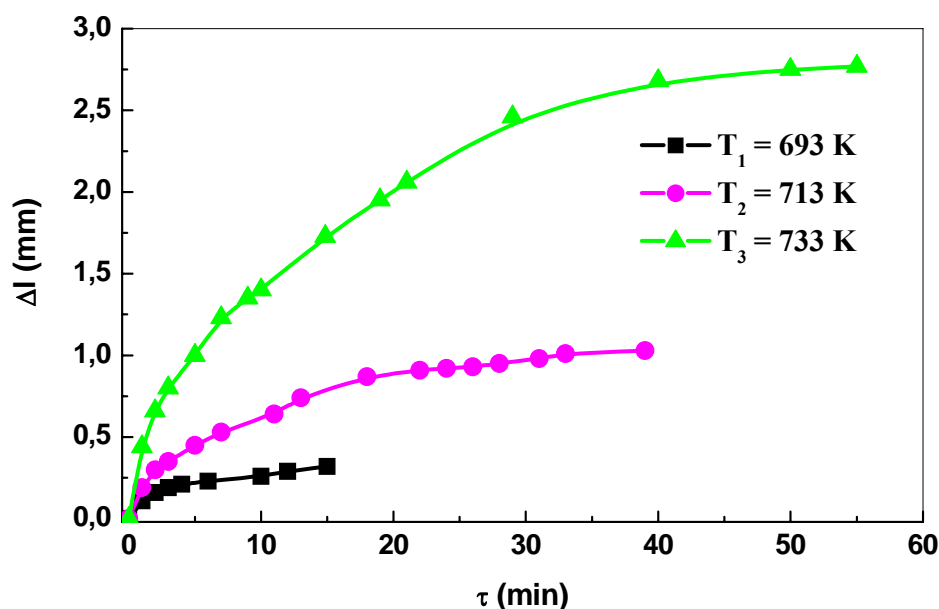
Na sl. 60 prikazana je temperaturska zavisnost toplotnog širenja ( $\Delta l$ ) istog uzorka legure Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> tokom prvog zagrevanja do 693 K, tokom drugog zagrevanja do 713 K i tokom trećeg zagrevanja do 733 K. Analizom dobijenih rezultata prikazanih na sl. 60 uočava se da temperaturski opseg linearne zavisnosti toplotnog širenja raste posle svakog zagrevanja uzorka. Pri prvom zagrevanju približno linearna zavisnost toplotnog širenja od temperature egzistira do 423 K. Pri drugom zagrevanju opseg linearne zavisnosti se proširuje do 473 K, a pri trećem zagrevanju do 723 K. Očigledno je da do tako velikog proširenja temperaturskog opsega linearne zavisnosti toplotnog širenja dolazi usled procesa strukturne relaksacije. Do naglog toplotnog širenja dolazi pri prvom zagrevanju za temperature veće od 623 K, pri drugom zagrevanju za temperature veće od 673 K i pri trećem zagrevanju za temperature veće od 713 K. Naglo širenje uzrokovano je intenzivnijim procesom strukturne relaksacije, a zatim postepenim prelazom amorfne strukture u kristalnu pri višim temperaturama.



Sl. 60. Temperaturska zavisnost toplotnog širenja ( $\Delta l$ ) uzorka legure Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub>:

(■ - prvo zagrevanje, ● - drugo zagrevanje, ▲ - treće zagrevanje)

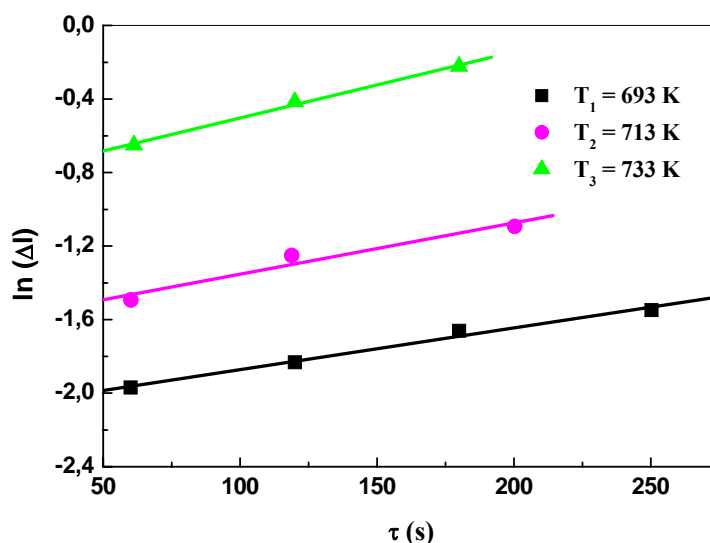
Na sl. 61 prikazan je proces izotermnog toplotnog širenja uzoraka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  pri različitim temperaturama odgrevanja.



Sl. 61. Izotermno širenje uzoraka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  pri različitim temperaturama odgrevanja

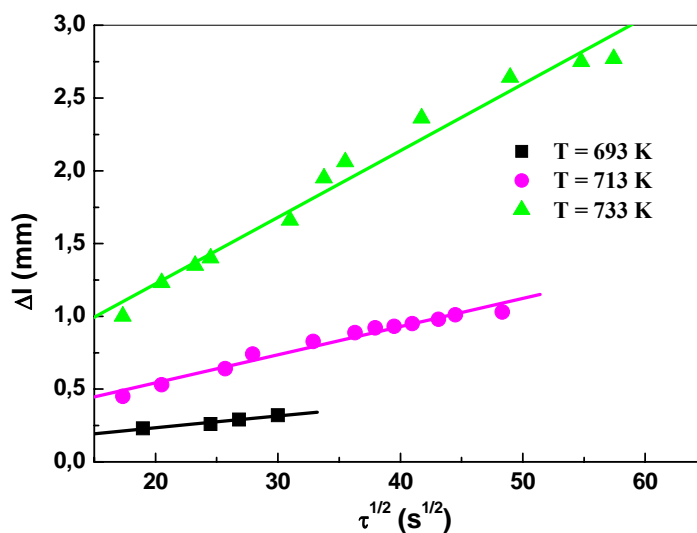
Izotermno odgrevanje amorfne trake u oblasti temperature strukturne relaksacije uzrokuje njihovo izotermno širenje u toku vremena. Za vreme izotermnog širenja uzoraka dolazi do procesa transformacije neravnotežne amorfne strukture u stanje metastabilne ravnoteže, tj. do strukturne relaksacije, što dovodi do smanjenja slobodne zapremine.

Merenjem toplotnog širenja pri konstantnim temperaturama  $T_1 = 693$  K,  $T_2 = 713$  K i  $T_3 = 733$  K pokazano je da se proces strukturne relaksacije odigrava u dva stupnja. Da bi se izvršila identifikacija ovih procesa, na sl. 62 prikazana je logaritamska zavisnost izotermnog širenja od vremena  $\ln(\Delta l) = f(\tau)$  za uzorke odgrewane na 693 K, 713 K i 733 K. Dobijene su linearne zavisnosti  $\ln(\Delta l)$  od vremena  $\tau$  za određeni vremenski interval. To pokazuje da je prvi stupanj procesa strukturne relaksacije brzi kinetički proces, u kome dolazi do prelaska atoma iz višeg u niže stabilno stanje. Sa porastom temperature odgrevanja vreme trajanja ovog stupnja procesa se skraćuje i to na  $T_1 = 693$  K traje  $\tau_1 = 250$  s, na  $T_2 = 713$  K traje  $\tau_2 = 200$  s i na  $T_3 = 733$  K traje  $\tau_3 = 180$  s.



Sl. 62. Logaritamska zavisnost izotermnog širenja od vremena  $\ln(\Delta l) = f(\tau)$  za uzorke legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  odgrevane na 693 K, 713 K i 733 K

Za drugi stupanj procesa strukturne relaksacije dobijene su linearne zavisnosti  $\Delta l = f(\tau^{1/2})$  (sl. 63). Ovakva zavisnost izotermnog širenja od vremena potvrđuje da je drugi stupanj procesa strukturne relaksacije (za sve tri temperature odgrevanja) spori difuzioni proces, pri kome dolazi do transporta mase u materijalu i smanjenja slobodne zapremine.

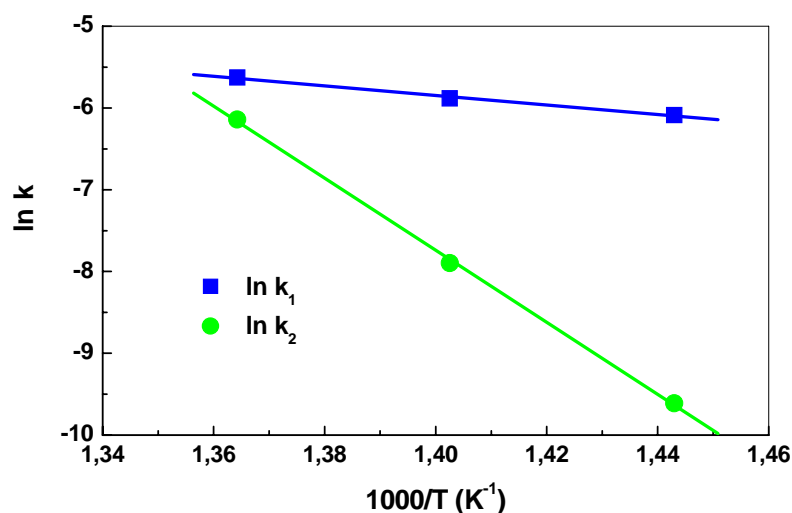


Sl. 63. Zavisnost izotermnog širenja  $\Delta l$  od  $\tau^{1/2}$  uzoraka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  odgrevanih na temperaturama 693 K, 713 K i 733 K



Iz nagiba  $\Delta \ln(\Delta l) / \Delta \tau$  sa sl. 62 i  $\Delta(\Delta l) / \Delta \tau^{1/2}$  sa sl. 63 određene su konstante brzine ( $k_1$  i  $k_2$ ) za oba stupnja procesa strukturne relaksacije.

Na sl. 64 je prikazana linearna zavisnost  $\ln k$  od  $1/T$  za oba stupnja procesa strukturne relaksacije. Prema relaciji (80) dobijene su vrednosti energija aktivacije za oba stupnja procesa strukturne relaksacije ( $E_1$  i  $E_2$ ).



Sl. 64. Zavisnost  $\ln k$  od  $1/T$  uzoraka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  odgrevanih na temperaturama 693 K, 713 K i 733 K ( $\ln k_1$  – prvi stupanj,  $\ln k_2$  – drugi stupanj procesa strukturne relaksacije).

Dobijeni kinetički parametri za oba stupnja procesa strukturne relaksacije uzoraka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  odgrevanih na temperaturama 693 K, 713 K i 733 K prikazani su u tabeli V.

Tabela V. Kinetički parametri procesa strukturne relaksacije uzoraka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  odgrevanih na temperaturama 693 K, 713 K i 733 K

T (K)	$k_1 \cdot 10^{-3}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^{-4}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_1$ (kJ/mol)	$E_2$ (kJ/mol)
693	2.27	0.67		
713	2.79	3.72	48.64	366.23
733	3.6	21.53		

Sa porastom temperature odgrevanja konstante brzine oba stupnja procesa strukturne relaksacije rastu.

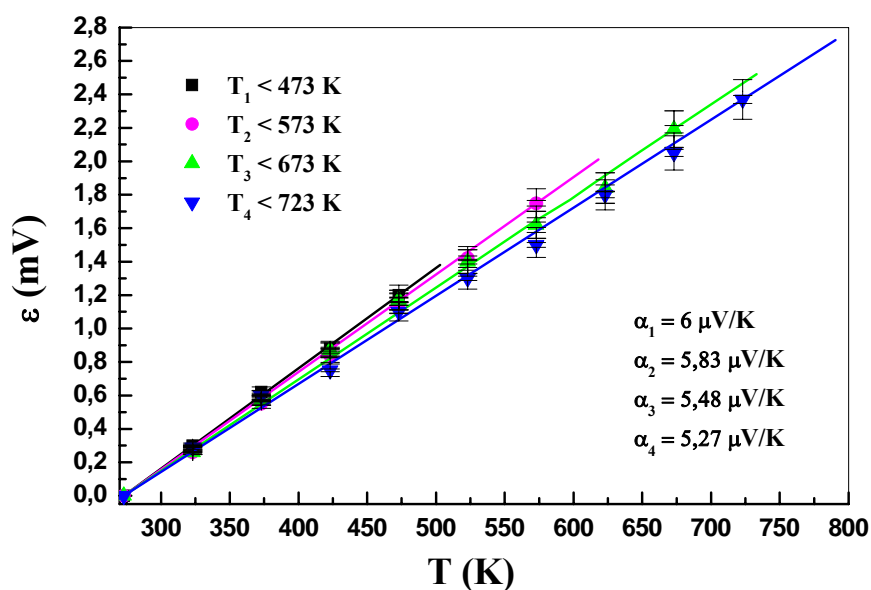
Proces toplotnog širenja se odvija analogno kod sva 3 uzorka. Temperaturski opseg linearne zavisnosti toplotnog širenja zavisi od temperature zagrevanja. Povećava se posle svakog sledećeg odgrevanja uzorka.

Dakle, pokazano je da se dilatometrijski metod veoma uspešno može koristiti u analizi procesa strukturne relaksacije amorfnih traka.

## 4.2. Uticaj strukturne relaksacije na promenu gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou kod AML na bazi gvožđa

### AML $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$

Ispitivan je uticaj strukturne relaksacije na promenu gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou, nakon višestrukih odgrevanja uzorka AML  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  u obliku trake. Ispitivani uzorci trake bili su debljine 30  $\mu\text{m}$ . Dobijeni termogram ove legure pokazuje jedan egzotermni pik iznad 773 K (sl. 46), što znači da se proces kristalizacije odvija u jednom stupnju. Strukturne promene tokom procesa strukturne relaksacije ispitivane su merenjem termoelektromotorne sile (TEMS) termopara ostvarenog mehaničkim spajanjem bakarnog provodnika (Cu) i ispitivane amorfne legure (AML) tokom višestrukih zagrevanja istog uzorka do temperatura  $T_1 = 473$  K,  $T_2 = 573$  K,  $T_3 = 673$  K i  $T_4 = 723$  K sukcesivno. Rezultati merenja prikazani su na sl. 65.



Sl. 65. Temperaturna zavisnost TEMS istog uzorka AML  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  tokom višestrukih zagrevanja do temperatura  $T_1 = 473$  K,  $T_2 = 573$  K,  $T_3 = 673$  K i  $T_4 = 723$  K

Utvrđeno je da posle svakog zagrevanja dolazi do promene Seebeck-ovog koeficijenta  $\alpha$  (sl. 65), koji je funkcija razlike gustine stanja slobodnih elektrona  $n(E_F)$  na Fermi-evom nivou prema relaciji:

$$\alpha = \frac{k_B}{2e} \left( \frac{n_2}{n_1} - \frac{n_1}{n_2} \right), \quad (81)$$

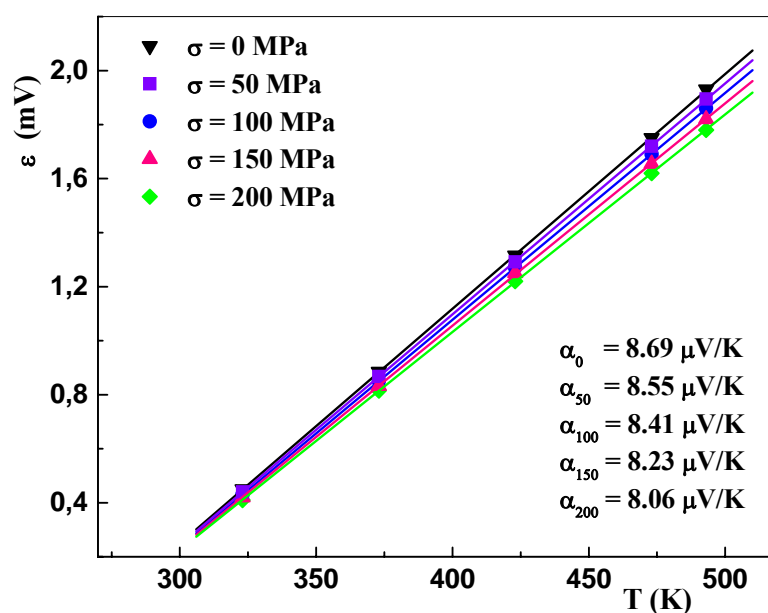
gde je  $e$  - naelektrisanje elektrona,  $k_B$  - Boltzman-ova konstanta,  $n_1$  – gustina stanja elektrona na Fermi-evom nivou u bakarnoj žici,  $n_2$  – gustina stanja elektrona na Fermi-evom nivou u amorfnoj odgrevanoj leguri. Sa porastom temperature odgrevanja dolazi do smanjenja koeficijenta TEMS, tj. Seebeck-ovog koeficijenta  $\alpha$ . Uz pretpostavku da se gustina stanja elektrona u bakru ne menja tokom zagrevanja, očigledno je da je promena  $\alpha$  uzrokovana samo promenom gustine stanja elektrona u amorfnom delu termopara [66, 67].

Iz promene nagiba pravih prema relaciji (74) određena je relativna promena gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou u amorfnom delu termopara posle svakog zagrevanja:

$$\frac{\Delta n_{2,T_2}}{n_{2,0}} = 2,83\%, \quad \frac{\Delta n_{2,T_3}}{n_{2,0}} = 8,67\%, \quad \frac{\Delta n_{2,T_4}}{n_{2,0}} = 12,17\% \quad [68].$$

#### AML Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub>

Merenjem TEMS termopara Cu-odgrevana amorfna traka Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> u temperaturskom intervalu od 323 K do 493 K, pri različitim intenzitetima napreznja  $\sigma$ , ispitan je uticaj intenziteta napreznja na promenu gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou u ovoj amorfnoj leguri. Merenja su vršena pri mehaničkim napreznjima trake od 50 MPa, 100 MPa, 150 MPa i 200 MPa kompenzacionom metodom osetljivosti  $10^{-6}$  V. Rezultati merenja prikazani su na sl. 66.

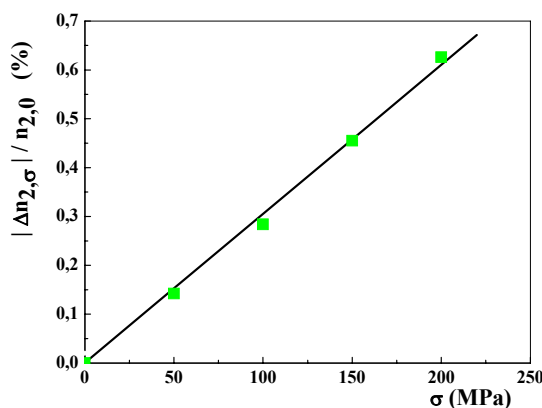


Sl. 66. Temperaturska zavisnost TEMS termopara Cu – odgrevana amorfna traka Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> pri različitim intenzitetima napreznja

Pri zagrevanju ove legure do 673 K u njoj se odigra proces strukturne relaksacije (sl. 43). Zbog toga su uzorci trake za ispitivanje pre naprezanja odgrevani 30 minuta do 673 K, kako proces strukturne relaksacije ne bi imao uticaja na ispitivane pojave. Rezultati merenja TEMS prikazani na sl. 66 pokazuju da sa porastom intenziteta naprezanja amorfneleg dela termopara koeficijent TEMS  $\alpha$  opada. Zavisnost TEMS od temperature  $\Delta T$  data je relacijom (74) u kojoj je  $\Delta T = T_1 - T_2$ ,  $T_1$  – temperatura ispitivanog termopara Cu-odgrevana amorfna legura i  $T_2 = 273$  K. Smanjenje koeficijenta TEMS ( $\alpha_0 > \alpha_{50} > \alpha_{100} > \alpha_{150} > \alpha_{200}$ ) uzrokovano je smanjenjem gustine slobodnih elektrona u amorfnoj leguri pri povećanju naprezanja. Polazeći od relacije (81) izračunate su relativne promene gustine stanja elektrona u odnosu na gustinu stanja elektrona na Fermi-evom nivou u nenapregnutoj traci prema relaciji [69]:

$$\frac{\Delta n_{2,\sigma}}{n_{2,0}} = \frac{n_{2,\sigma} - n_{2,0}}{n_{2,0}} = \frac{\sqrt{\alpha_\sigma + \frac{k}{2e}} - \sqrt{\alpha_0 + \frac{k}{2e}}}{\sqrt{\alpha_0 + \frac{k}{2e}}}, \quad (82)$$

gde su  $n_{2,0}$  i  $n_{2,\sigma}$  gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou u amorfnoj odgrevanoj leguri u nenapregnutom stanju i napregnutom pri stepenu naprezanja  $\sigma$ , a  $\alpha_\sigma$  koeficijent TEMS pri datom napreznju  $\sigma$ . Dobijene vrednosti su prikazane na sl. 67.



Sl. 67. Relativne promene gustine stanja elektrona u odnosu na gustinu stanja elektrona na Fermi-evom nivou u nenapregnutoj traci

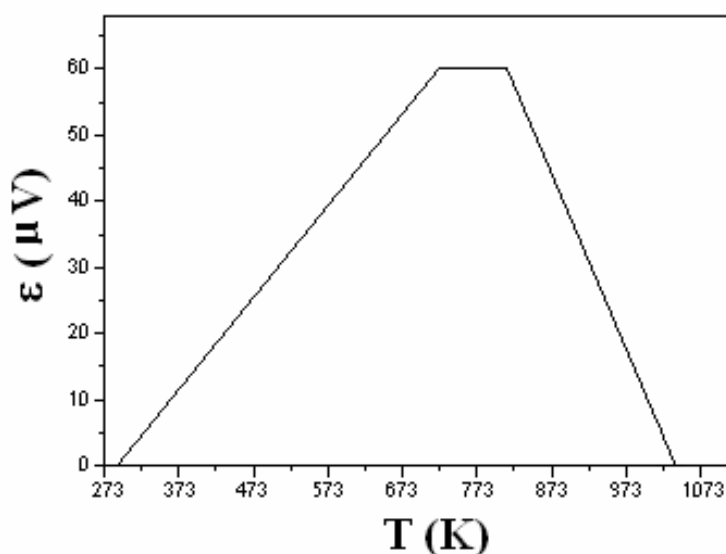
Iz promene koeficijenta TEMS određene su relativne promene gustine stanja elektrona pri svakom napreznju u odnosu na gustinu stanja elektrona na Fermi-evom nivou polaznog, nenapregnutog uzorka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ . Maksimalna relativna promena je dobijena pri napreznju  $\sigma = 200$  MPa i iznosi 0,626% [69].

### AML $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$

Metodom merenja termoelektromotorne sile, u toku zagrevanja termopara dobijenog spajanjem dve trake istog hemijskog sastava legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ , ali različite atomske strukture: jedna u kristalnom (KL), a druga u amorfnom stanju (AL), ispitivane su promene elektronske strukture amorfne trake u temperaturskom intervalu od 293 K do 1033 K.

Analizom temperaturske zavisnosti termoelektromotorne sile pokazano je da postepeno izjednačavanje gustine stanja slobodnih elektrona u oba dela termopara AL-KL nastaje u intervalu od 723 K do 1033 K.

Na dijagramu sl. 68 prikazana je zavisnost TEMS termopara AL-KL u temperaturskom intervalu od sobne do 1033 K pri brzini zagrevanja od 50 K/min.



Sl. 68. Zavisnost TEMS od temperature termopara AL/KL

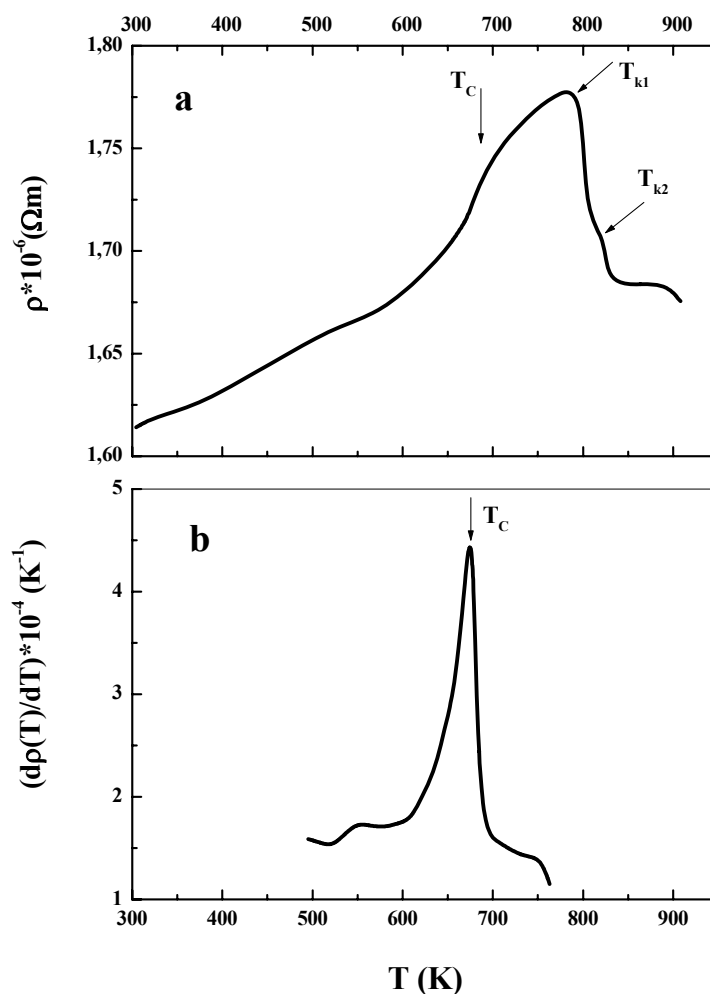
U temperaturskom intervalu od 723 K do 823 K TEMS je konstantna, što znači da u tom intervalu koncentracija slobodnih elektrona u AL raste, pošto i pored porasta temperature indukovana TEMS ne raste. Iznad 823 K TEMS opada, jer se odvija proces kristalizacije i strukture oba spoja termopara se međusobno približavaju. Na kraju TEMS pada na nulu, što znači da su oba spoja i hemijski i strukturno jednaki. Pri ponovnom zagrevanju TEMS je u celom temperaturskom intervalu jednaka nuli.

Dakle, dobijeni rezultati pokazuju da su proces kristalizacije i proces promene gustine stanja slobodnih elektrona u potpunoj korelaciji.

### 4.3. Uticaj strukturne relaksacije na električna svojstva AML na bazi gvožđa

#### AML $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$

Na sl. 69 prikazana je temperaturska zavisnost specifične električne otpornosti AML  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$  tokom zagrevanja do 920 K.



Sl. 69. Temperaturska zavisnost: a) specifične električne otpornosti i b) prvog izvoda specifične električne otpornosti AML  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$

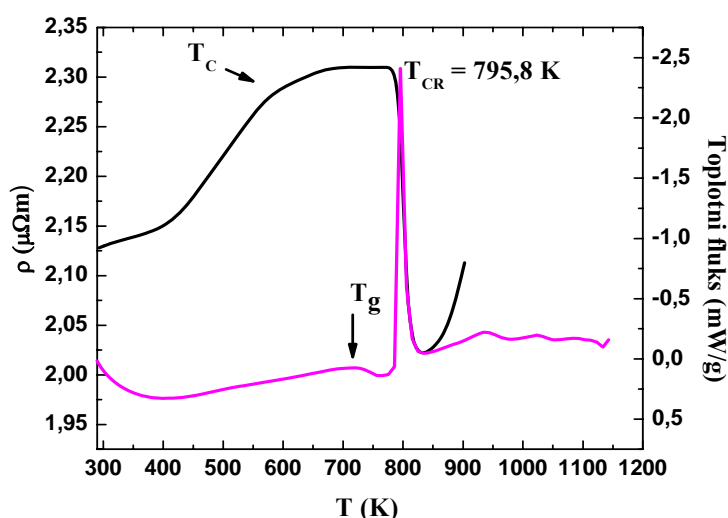
Dijagram na sl. 69a) jasno pokazuje da svaki stupanj kristalizacije prati pad specifične električne otpornosti. Blag porast specifične električne otpornosti u temperaturskom intervalu 500 K - 600 K je uslovljen strukturnim relaksacionim procesima, koji se odvijaju u ovom temperaturskom intervalu. U blizini Curie-eve temperature ( $T_c = 690$  K) dolazi do naglog porasta specifične električne otpornosti kada prestaje interakcija provodnih elektrona sa magnonima [55, 56]. Na toj temperaturi,

amorfna legura gubi svoja feromagnetna svojstva, što je u potpunoj korelaciji sa rezultatima termomagnetnih merenja (poglavlje 4.4). Diferenciranjem dobijene zavisnosti  $\rho(T)$ ,  $\frac{d\rho(T)}{dT}$  (sl. 69b) pokazano je da je najveća promena specifične električne otpornosti na temperaturi oko 690 K.

Pri daljem povećanju temperature zapaža se početak kristalizacije na oko 783 K, koji se odvija u dva stupnja ( $T_{cr1} = 799$  K i  $T_{cr2} = 823$  K) i izaziva nagli pad specifične električne otpornosti. Tokom merenja specifične električne otpornosti uz zagrevanje legure do 920 K, legura i dalje kristališe stižući nižu vrednost specifične električne otpornosti.

### AML $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{15.5}B_7$

Električna svojstva amorfne legure  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{15.5}B_7$  su praćena u temperaturskom intervalu od sobne temperature do 900 K. Na sl. 70 prikazana je temperaturska zavisnost specifične električne otpornosti i DSC termogram AML  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{15.5}B_7$ .



Sl. 70. Temperaturska zavisnost specifične električne otpornosti i DSC termogram AML  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{15.5}B_7$

Prikazana temperaturska zavisnost specifične električne otpornosti polazne legure pokazuje sve strukturne promene koje se odvijaju u ispitivanom temperaturskom intervalu. Sa DSC termograma zapažamo da se temperaturska oblast pre kristalizacije od 420 K - 790 K može podeliti na oblast strukturne relaksacije (420 K – 710 K) i oblast pothlađene tečnosti, što je u korelaciji sa rezultatima merenja  $\rho(T)$ . Najpre u oblasti od 420 K do 670 K specifična električna otpornost raste, pri čemu se mogu zapaziti (sl. 70) dve oblasti u kojima je brzina promene električne otpornosti različita, što je karakteristično za metale. Zatim sledi oblast skoro konstantne



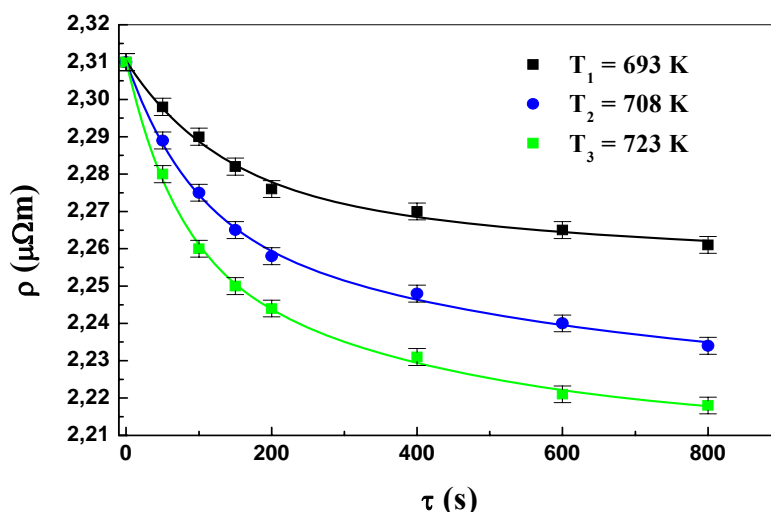
otpornosti (670 K – 770 K), koja odgovara oblasti pothlađene tečnosti. Najveće smanjenje specifične električne otpornosti  $\rho$  nastaje u oblasti temperature kristalizacije, jer proces kristalizacije prate promene elektronske strukture i povećanje broja slobodnih elektrona usled smanjenja broja kovalentnih veza, kao i povećanje srednjeg slobodnog puta elektrona u kristalnom stanju. U temperaturskom intervalu od 790 K – 900 K električna otpornost počinje ponovo da raste. Drugim rečima, prisustvo novo formiranih faza  $\text{Fe}_3\text{Si}$  i  $\text{FeCu}_4$  (sl. 40) u amorfnoj matrici izaziva nagli porast električne otpornosti na višim temperaturama.

Najveći porast specifične električne otpornosti je na temperaturi od oko  $T_C = 600$  K, kada prestaje interakcija provodnih elektrona sa magnonima. Na toj temperaturi amorfna legura gubi feromagnetna svojstva, što je u potpunoj korelaciji sa rezultatima termomagnetnih merenja [68].

Kinetički parametri procesa izotermne promene specifične električne otpornosti su određeni u oblasti pothlađene tečnosti. Merene su promene specifične električne otpornosti  $\rho$  u izotermnim uslovima pri temperaturama  $T_1 = 693$  K,  $T_2 = 708$  K i  $T_3 = 723$  K tokom vremena  $\tau = 800$  s. Na sl. 71 prikazana je zavisnost specifične električne otpornosti  $\rho$  od vremena odgreivanja  $\tau$  uzoraka odgreivanih na ovim temperaturama. Vidi se da  $\rho$  eksponencijalno opada sa vremenom  $\tau$ , pa se ta zavisnost može predstaviti relacijom:

$$\rho_\tau = \rho_0 e^{-k\tau}, \quad (83)$$

gde je  $k$  – konstanta brzine procesa strukturne relaksacije.

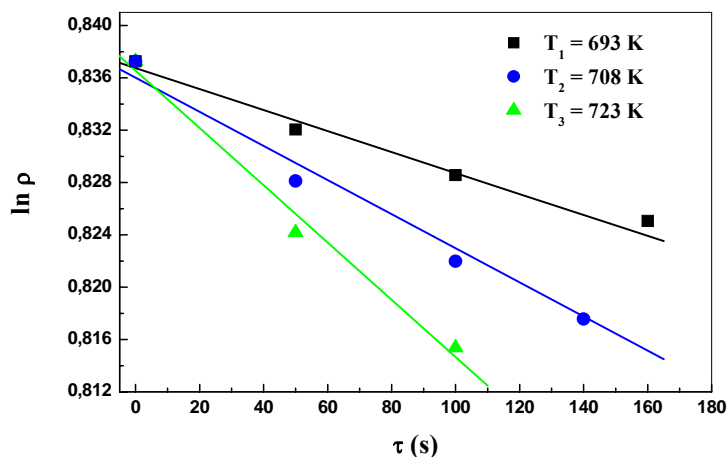


Sl. 71. Zavisnost specifične električne otpornosti  $\rho$  uzoraka legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  odgreivanih na temperaturama  $T_1 = 693$  K,  $T_2 = 708$  K i  $T_3 = 723$  K od vremena odgreivanja  $\tau$

Posle svakog izotermnog odgreivanja dolazi do pada specifične električne otpornosti i to:  $\Delta\rho_1/\rho_0 = 2,12\%$  posle prvog,  $\Delta\rho_2/\rho_0 = 3,29\%$  posle drugog i  $\Delta\rho_3/\rho_0 = 3,98\%$  posle trećeg odgreivanja.

Ovakvo ponašanje se može očekivati kod jonskih tečnosti. Smanjenje specifične električne otpornosti je uzrokovano povećanjem srednjeg slobodnog puta elektrona i gustine stanja slobodnih elektrona posle strukturne relaksacije, što je pokazano merenjem TEMS.

Analizom dobijenih zavisnosti  $\rho(\tau)$  prikazanih na sl. 71 utvrđeno je da u prvom vremenskom intervalu  $\tau_1 = 160$  s za  $T_1 = 693$  K,  $\tau_2 = 140$  s za  $T_2 = 708$  K i  $\tau_3 = 100$  s za  $T_3 = 723$  K egzistira linearna zavisnost  $\ln\rho = f(\tau)$  (sl.72). To potvrđuje da je prvi stupanj izotemske promene specifične električne otpornosti brzi, aktivaciono kontrolisan kinetički proces. Tokom ovog procesa dolazi do prelaza atoma iz manje stabilnog u više stabilno stanje.

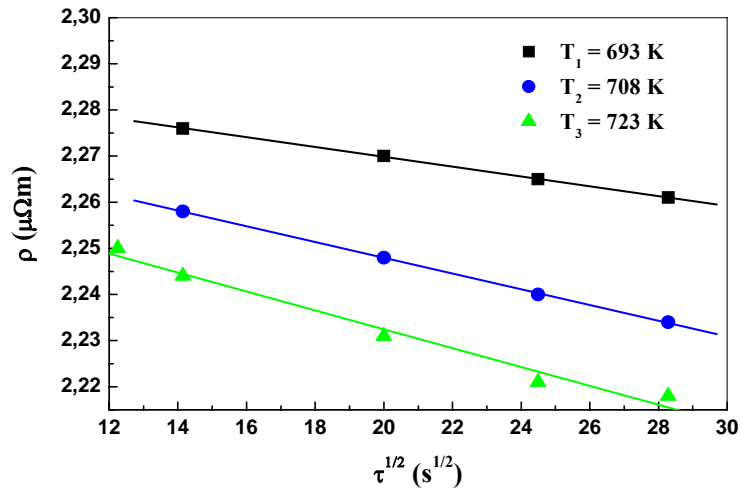


Sl. 72. Zavisnost  $\ln \rho$  od vremena odgreivanja  $\tau$  uzoraka legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  odgreivanih na temperaturama  $T_1 = 693$  K,  $T_2 = 708$  K i  $T_3 = 723$  K

Sa porastom temperature odgreivanja vreme trajanja ovog stupnja procesa se skraćuje i raste konstanta brzine  $k_1$  ovog stupnja procesa:

$$k_1 = \frac{\Delta \ln \rho}{\Delta \tau} \quad (84)$$

U drugom vremenskom intervalu  $\tau_1' > 160$  s,  $\tau_2' > 140$  s i  $\tau_3' > 100$  s egzistira linearna zavisnost promene izotemske otpornosti  $\rho$  od  $\tau^{1/2}$  za sve tri temperature odgreivanja, što je prikazano na sl. 73. To znači da je drugi stupanj izotemske promene specifične električne otpornosti spori difuzioni proces, tokom koga dolazi do transporta mase u materijalu i smanjenja slobodne zapremine.



Sl. 73. Zavisnost specifične električne otpornosti  $\rho$  od  $\tau^{1/2}$  uzoraka legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  odgrevanih na temperaturama  $T_1 = 693$  K,  $T_2 = 708$  K i  $T_3 = 723$  K

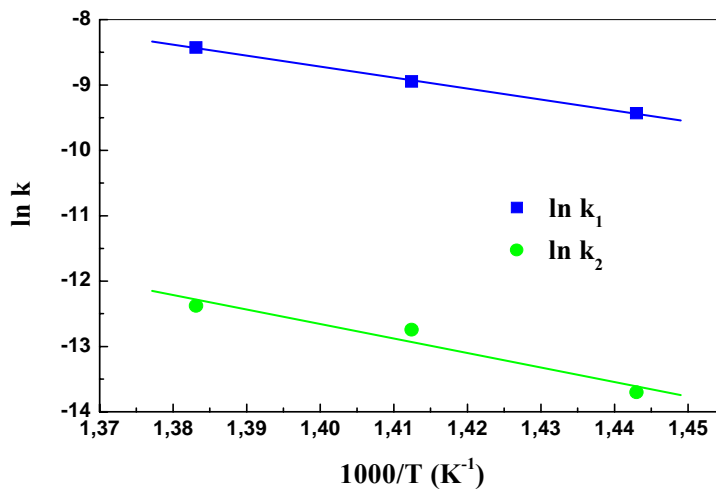
Sa porastom temperature odgrevanja raste konstanta brzine  $k_2$  ovog stupnja procesa:

$$k_2 = \frac{\Delta\rho}{\Delta\tau^{1/2}} \quad (85)$$

Na sl. 74 prikazana je zavisnost  $\ln k$  od  $1/T$  uzoraka legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  odgrevanih na temperaturama  $T_1 = 693$  K,  $T_2 = 708$  K i  $T_3 = 723$ . Energije aktivacije za kinetički ( $E_1$ ) i difuzioni ( $E_2$ ) proces određene su prema relaciji:

$$E = R \frac{\Delta \ln k}{\Delta(1/T)}, \quad (86)$$

gde je  $R$  – univerzalna gasna konstanta.



Sl. 74. Zavisnost  $\ln k$  od  $1/T$  uzoraka legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  odgrevanih na temperaturama  $T_1 = 693$  K,  $T_2 = 708$  K i  $T_3 = 723$  ( $\ln k_1$  – prvi stupanj,  $\ln k_2$  – drugi stupanj)

Kinetički parametri procesa izotemske promene specifične električne otpornosti legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}$  prikazani su u tabeli VI.

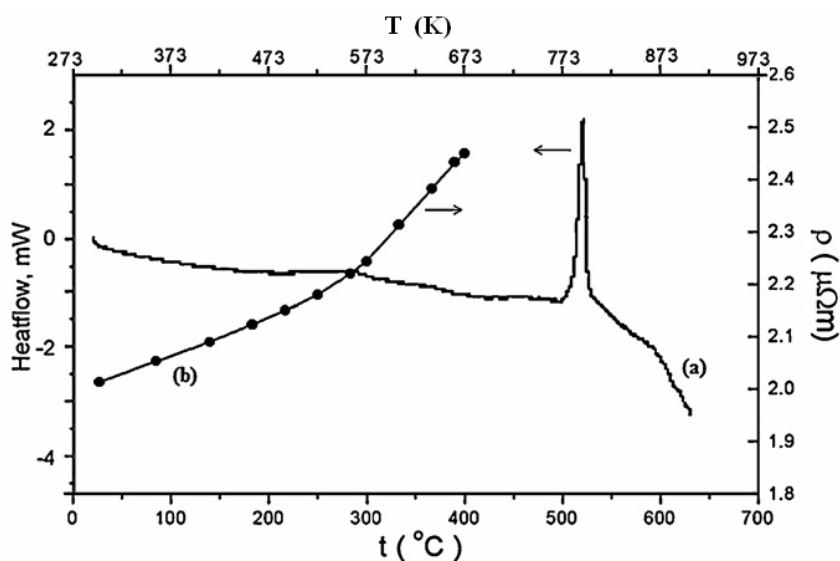
Tabela VI. Kinetički parametri procesa izotemske promene specifične električne otpornosti uzoraka legure  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  odgrevanih na temperaturama  $T_1 = 693$  K,  $T_2 = 708$  K i  $T_3 = 723$  K

T (K)	$k_1 \cdot 10^{-4}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^{-6}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_1$ (kJ/mol)	$E_2$ (kJ/mol)
693	0.801	1.12	139.43	184.07
708	1.303	2.92		
723	2.188	4.2		

Dobijeni rezultati pokazuju da konstante brzine oba stupnja procesa izotemske promene električne otpornosti rastu sa povećanjem temperature odgrevanja. Energija aktivacije drugog stupnja je veća od energije aktivacije prvog stupnja. Ove vrednosti energija aktivacije odgovaraju vrednostima datim u literaturi za materijale koji pokazuju efekat jonske provodljivosti [70, 71], što nam potvrđuje da je amorfna legura  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  u temperaturskoj oblasti od 690 K do 720 K u stanju pothladene tečnosti [68].

#### **AML $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$**

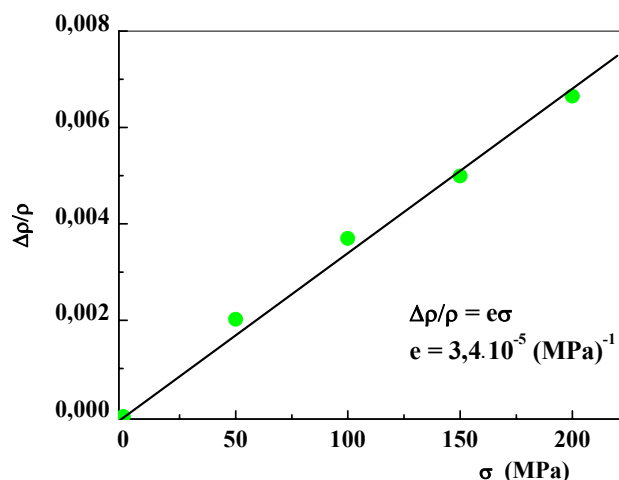
Uopšteno govoreći električna otpornost uređene (kristalne) legure je niža od one za neuređenu (amorfnu) strukturu istog sastava. Stoga temperaturska zavisnost električne otpornosti jasno odražava svaki strukturni, stabilizacioni stupanj, koji dovodi do promene uređenosti ispitivane legure. Temperaturska zavisnost električne otpornosti AML  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  je praćena u temperaturskom intervalu od sobne temperature do 673 K (sl. 75).



Sl. 75. a) DSC kriva AML  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  dobijena pri brzini grejanja od 10 K/min i b) temperaturna zavisnost specifične električne otpornosti odgrevane amorfne legure (brzina grejanja 30 K/min)

Proces strukturne relaksacije se odvija u temperaturskom intervalu od 473 K do 673 K, a proces kristalizacije u intervalu od 773 K do 833 K (sl. 75a). Zbog toga je uzorak trake za ispitivanje pre napreznja odgrevan 30 minuta do 673 K, kako proces strukturne relaksacije ne bi imao uticaja na ispitivane pojave. Trake od ove odgrevane legure u temperaturskom intervalu od 273 K do 573 K imaju mali temperaturski koeficijent specifične električne otpornosti, kao posledica povećanog broja lokalizovanih elektrona u provodnoj zoni (sl. 75b).

Na sl. 76 prikazana je zavisnost relativne promene specifične električne otpornosti amorfne trake od intenziteta napreznja (merena na sobnoj temperaturi).



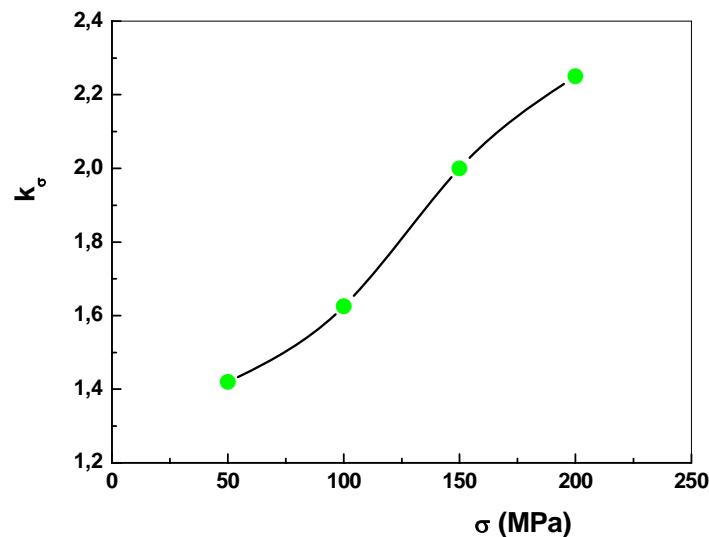
Sl. 76. Zavisnost relativne promene električne otpornosti odgrevane amorfne trake legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  od intenziteta napreznja na  $T = 298$  K

Sl. 76 pokazuje da relativna promena električne otpornosti linearno raste sa porastom intenziteta naprežanja. Prikazana svojstva odgrevane amorfne legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  na sl. 75b i sl. 76 ukazuju da se ova legura može upotrebiti kao senzor sile u temperaturnom intervalu od 273 K do 573 K.

Na sl. 77 prikazana je zavisnost koeficijenta osetljivosti ( $k_\sigma$ ) odgrevane amorfne trake legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  od intenziteta naprežanja ( $\sigma$ ). Koeficijent osetljivosti  $k_\sigma$  je odnos relativne promene specifične električne otpornosti i relativnog istežanja trake [62]:

$$k_\sigma = \frac{\Delta\rho/\rho}{\Delta l/l}, \quad (87)$$

gde su:  $\rho$  - specifična električna otpornost i  $\Delta l/l$  - relativno istežanje ( $l$  je dužina trake u nenapregnutom stanju).



Sl. 77. Zavisnost koeficijenta osetljivosti odgrevane amorfne trake legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  od intenziteta naprežanja

Zapažamo da sa porastom intenziteta naprežanja raste koeficijent osetljivosti trake i pri naprežanju od 200 MPa ima vrednost  $k_\sigma = 2,25$ .

Smanjenje gustine slobodnih elektrona  $n$  u amorfnoj leguri sa porastom naprežanja, pored smanjenja srednjeg slobodnog puta elektrona, dodatno utiče na porast električne otpornosti u skladu sa jednačinom [72]:

$$\bar{\rho} = \frac{m \cdot \bar{v}}{n \cdot e^2 \cdot \bar{\lambda}}, \quad (88)$$

gde su:  $\bar{\rho}$  - specifična električna otpornost,  $n$  - gustina slobodnih elektrona,  $e$  - naelektrisanje elektrona,  $m$  - masa elektrona,  $\bar{\lambda}$  - srednji slobodni put elektrona,  $\bar{v}$  - srednja brzina elektrona.

Povećanje specifične električne otpornosti, zbog smanjenja gustine slobodnih elektrona u odgrevanoj amorfnoj leguri uzrokuje dodatni porast vrednosti koeficijenta osetljivosti odgrewane amorfne trake  $k_{\sigma}$ . Relativne promene koeficijenta osetljivosti trake su:  $\frac{\Delta k_{100}}{k_{50}} = 14,4\%$ ,

$\frac{\Delta k_{150}}{k_{50}} = 40,8\%$  i  $\frac{\Delta k_{200}}{k_{50}} = 58,4\%$ . Rezultati merenja pokazuju da postoji izrazita korelacija između

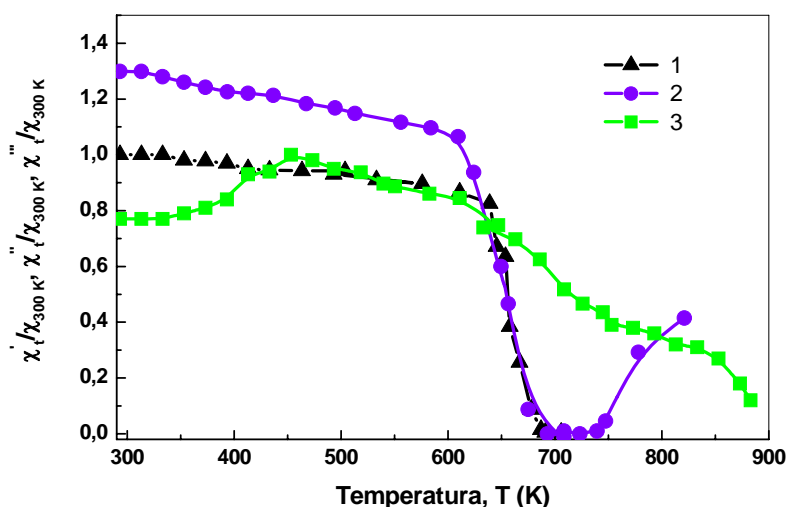
promene koeficijenta osetljivosti trake i promene gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou u zavisnosti od intenziteta naprezanja.

Zahvaljujući svemu navedenom ova legura se može koristiti kao pouzdan senzor sile na temperaturama do 573 K. U tom temperaturnom intervalu temperaturni koeficijent specifične električne otpornosti je veoma mali, odakle se može zaključiti da su promene specifične električne otpornosti relativno male u odnosu na promene izazvane deformacijom trake.

#### 4.4. Uticaj strukturne relaksacije na magnetna svojstva AML na bazi gvožđa

##### AML $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$

Ispitivana je korelacija procesa strukturne relaksacije i kristalizacije i relativne promene magnetne susceptibilnosti AML  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$ . Modifikovanom Faraday-evom metodom merena je zavisnost relativne promene magnetne susceptibilnosti od temperature kroz 3 ciklusa zagrevanja u temperaturskom intervalu od sobne do 900 K (sl. 78).



Sl. 78. Zavisnost relativne promene magnetne susceptibilnosti od temperature AML  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$ : (1) prvo zagrevanje do 710 K, (2) drugo zagrevanje do 840 K i (3) treće zagrevanje do 900 K u argonu

Pri prvom i drugom zagrevanju, pad magnetne susceptibilnosti u temperaturskom intervalu od 690 K do 710 K posledica je približavanja Curie-evoj temperaturi ( $T_C$ ) amorfne legure (sl. 78). Posle prvog zagrevanja u temperaturskoj oblasti amornog stanja do 710 K i nakon hlađenja do sobne temperature dolazi do povećanja magnetne susceptibilnosti za 30% (sl. 78). Povećanje magnetne susceptibilnosti nakon prvog zagrevanja uzrokovano je strukturnom relaksacijom amorfne strukture tokom prvog zagrevanja. Pri tom procesu dolazi do smanjenja unutrašnjih naprezanja i slobodne zapremine u polaznom materijalu. Istovremeno, sistem prelazi iz manje stabilnog u više stabilno stanje. Ove pojave su praćene finim međuatomskim pomeranjima što dovodi do promena elektronske strukture. Dakle, pri termomagnetnoj obradi atomi gvožđa menjaju elektronsku konfiguraciju  $d^6$  u više stabilnu konfiguraciju  $d^5$  [73]. To dovodi do povećanja broja elektrona sa nesparenim spinom u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja i smanjenja broja elektrona



sa spinom suprotnog smera od smera polja, što nakon hlađenja uzrokuje povećanje magnetne susceptibilnosti. Istovremeno, smanjenje naprezanja i slobodne zapremine pri strukturnoj relaksaciji omogućava veću pokretljivost zidova magnetnih domena što dodatno doprinosi porastu magnetne susceptibilnosti.

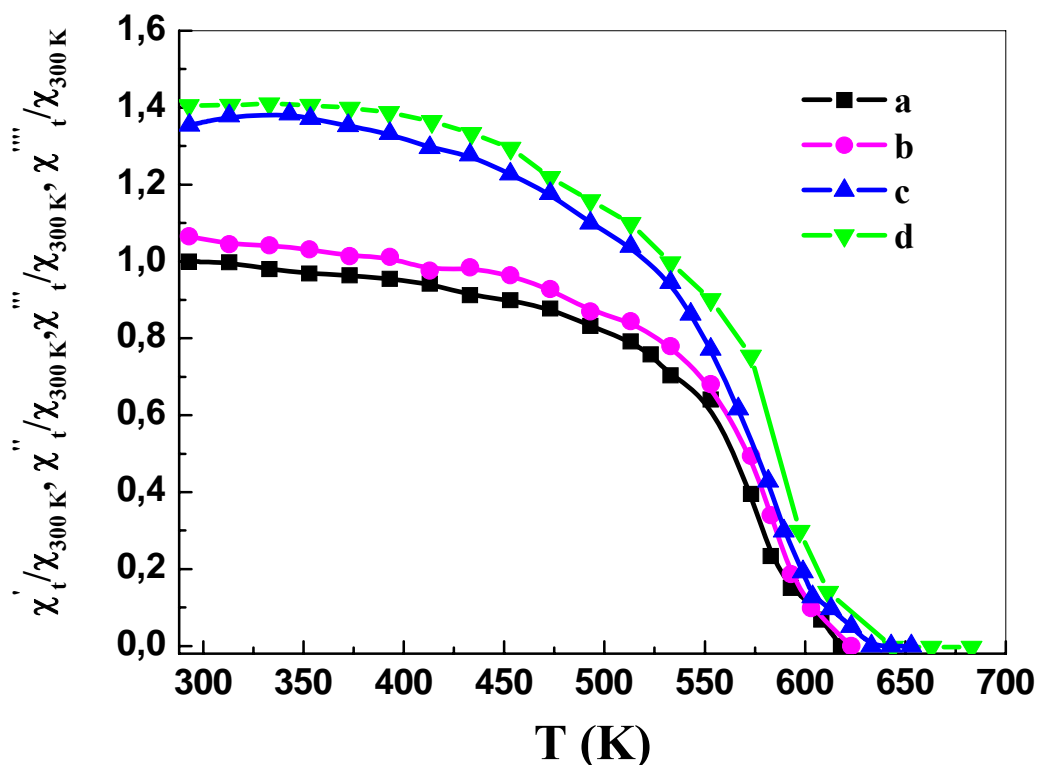
Pri drugom zagrevanju (sl. 78) u temperaturskom intervalu od 710 do 750 K legura gubi feromagnetna svojstva. Daljim zagrevanjem do 840 K magnetna susceptibilnost počinje da raste i legura ponovo dobija feromagnetna svojstva, jer je započeo proces kristalizacije na temperaturi od oko 800 K. Nakon drugog zagrevanja do 840 K magnetna susceptibilnost se smanjila za 23% u odnosu na početnu vrednost pre prvog zagrevanja (u amorfnom stanju  $\chi_{300\text{ K}}$ ), a za 53% u odnosu na vrednost pre drugog zagrevanja. Tokom trećeg zagrevanja do 900 K, tj. iznad temperature kristalizacije legura zadržava feromagnetna svojstva u celom temperaturskom intervalu, pri čemu je maksimalna promena magnetne susceptibilnosti na oko 460 K kao posledica dalje fazne transformacije iskristalisane legure.

#### **AML Fe<sub>73,5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7</sub>**

Istom metodom ispitivana je i zavisnost relativne promene magnetne susceptibilnosti od temperature AML Fe<sub>73,5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7</sub>, u temperaturskom intervalu od sobne do 700 K u atmosferi argona. Termomagnetnim merenjima je ispitana uticaj strukturne relaksacije na magnetna svojstva ove legure. Nakon više sukcesivnih odgrevanja istog uzorka uz postepeno povećanje temperature odgrevanja magnetna susceptibilnost se povećala do 40% (sl. 79) [68].

Posle prvog zagrevanja u temperaturskoj oblasti amorfnog stanja i nakon hlađenja do sobne temperature dolazi do povećanja magnetne susceptibilnosti za 7%. Nakon drugog zagrevanja do 653 K u temperaturskoj oblasti amorfnog stanja i nakon hlađenja do sobne temperature došlo je do porasta susceptibilnosti od 35%, a nakon trećeg zagrevanja do 673 K do porasta od 40%. Povećanje magnetne susceptibilnosti posle svakog zagrevanja uzrokovano je procesom strukturne relaksacije. Ovaj proces dovodi do smanjenja broja defekata, mehaničkih naprezanja i slobodne zapremine u uzorku legure, što omogućava lakšu pokretljivost zidova magnetnih domena. Uz istovremeno toplotno dejstvo i dejstvo spoljašnjeg magnetnog polja međudomenski neorijentisani atomi se priključuju energijski povoljnijem magnetnom domenu. Sve to uzrokuje povećanje magnetne susceptibilnosti nakon hlađenja. Posle svakog odgrevanja Curie-eva temperatura  $T_C$  se blago povećava. To je uzrokovano povećanjem termičke stabilnosti strukture procesom strukturne

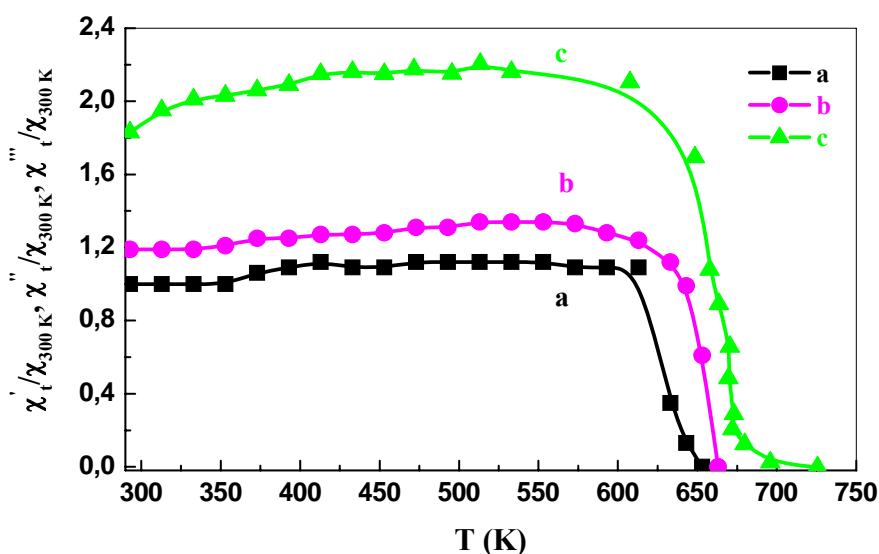
relaksacije. Dakle, potrebna je sve veća toplotna energija za dezorijentaciju magnetnih domena. Curie-eva temperatura  $T_C$  je u temperaturnom intervalu od oko 603 K do 643 K, što je u dobroj korelaciji sa rezultatima dobijenim merenjem specifične električne otpornosti (sl. 70).



Sl. 79. Zavisnost relativne promene magnetne susceptibilnosti od temperature AML  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{15.5}B_7$ : a) prvo zagrevanje do 633 K, b) drugo zagrevanje do 653 K, c) treće zagrevanje do 673 K, d) četvrto zagrevanje do 693 K u argonu

### AML $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$

Termomagnetnim merenjima je ispitan uticaj strukturne relaksacije na magnetna svojstva AML  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ . Merenja su vršena u temperaturnom intervalu od sobne do 730 K u atmosferi argona. Nakon više sukcesivnih odgrevanja istog uzorka uz postepeno povećanje temperature odgrevanja magnetna susceptibilnost se povećala do 80% (sl. 80) [65].

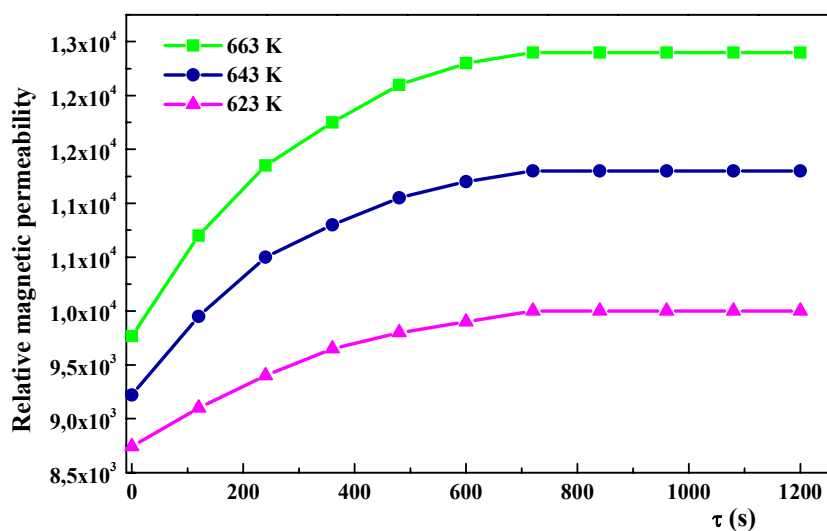


Sl. 80. Zavisnost relativne promene magnetne susceptibilnosti od temperature AML  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ : a) prvo zagrevanje do 693 K, b) drugo zagrevanje do 713 K, c) treće zagrevanje do 733 K u argonu

Analizom rezultata merenja prikazanih na sl. 80 se vidi da posle prvog zagrevanja u temperaturskoj oblasti amornog stanja i nakon hlađenja do sobne temperature dolazi do povećanja magnetne susceptibilnosti za 20%. Posle drugog zagrevanja do 713 K u temperaturskoj oblasti amornog stanja i nakon hlađenja do sobne temperature dolazi do povećanja magnetne susceptibilnosti za 80%. Povećanje magnetne susceptibilnosti posle svakog zagrevanja uzrokovano je procesom strukturne relaksacije. Pri svakom sledećem zagrevanju  $T_C$  se pomera ka višim vrednostima, kao posledica povećanja termičke stabilnosti strukture izazvane procesom strukturne relaksacije. Dakle, dilatometrijskim (sl. 60) i termomagnetnim merenjima utvrđena je izrazita korelacija između procesa strukturne relaksacije i odgovarajućih termičkih i magnetnih svojstava ove legure.

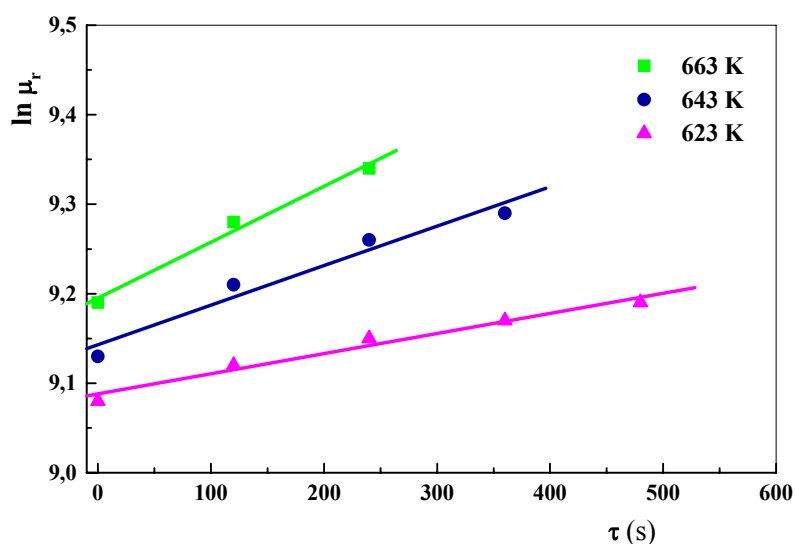
Merenja krive histerezisa su vršena u oblasti strukturne relaksacije, u izotermnim uslovima u temperaturskom intervalu od 623 K do 663 K tokom 20 minuta na histerezisografu Brockhaus MPG 100D. Sa DSC termograma ove legure, dobijenog pri brzini zagrevanja od 20 K/min (sl. 44) zapaža se da se proces kristalizacije odvija u temperaturskom intervalu od 783 K do 823 K, a da je  $T_C$  oko 693 K (na osnovu položaja endo  $\lambda$ -pika).

Na sl. 81 je prikazana vremenska zavisnost relativne magnetne permeabilnosti ( $\mu_r = \mu/\mu_0$ ) uzoraka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  izotermno odgrevanih na temperaturama 623 K, 643 K i 663 K tokom 20 minuta. Analizom eksperimentalno dobijenih zavisnosti  $\mu_r(\tau)$  utvrđeno je da se dobijene krive mogu podeliti u dva vremenska intervala.



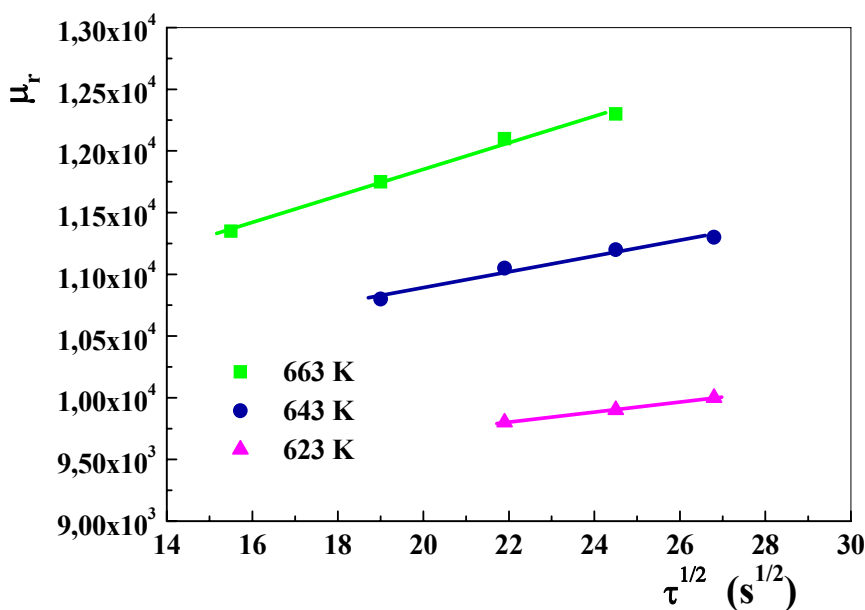
Sl. 81. Vremenska zavisnost relativne magnetne permeabilnosti uzoraka AML  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  tokom izoternskog odgrevanja do 623 K, 643 K i 663 K

U prvom vremenskom intervalu egzistira linearna zavisnost  $\ln \mu_r = f(\tau)$ , što je prikazano na sl. 82 za sva tri izoternska merenja. Ovakva zavisnost nam ukazuje na to da je prvi stupanj procesa strukturne relaksacije brzi, aktivaciono kontrolisan kinetički proces. Tokom ovog procesa dolazi do prelaza atoma iz manje stabilnog u više stabilno stanje.



Sl. 82. Logaritamska zavisnost relativne magnetne permeabilnosti uzoraka AML  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  od vremena tokom izoternskog odgrevanja do 623 K, 643 K i 663 K

U drugom vremenskom intervalu egzistira linearna zavisnost  $\mu_r = f(\tau^{1/2})$ , kao što je prikazano na sl. 83. Ovakva zavisnost nam ukazuje na to da je drugi stupanj procesa strukturne relaksacije spori difuzioni proces, tokom koga dolazi do transporta mase u materijalu i smanjenja slobodne zapremine. Aktivaciona energija prvog stupnja procesa strukturne relaksacije iznosi  $E_{a1}=52.02$  kJ/mol, dok je za drugi stupanj veća i iznosi  $E_{a2}=106.9$  kJ/mol.



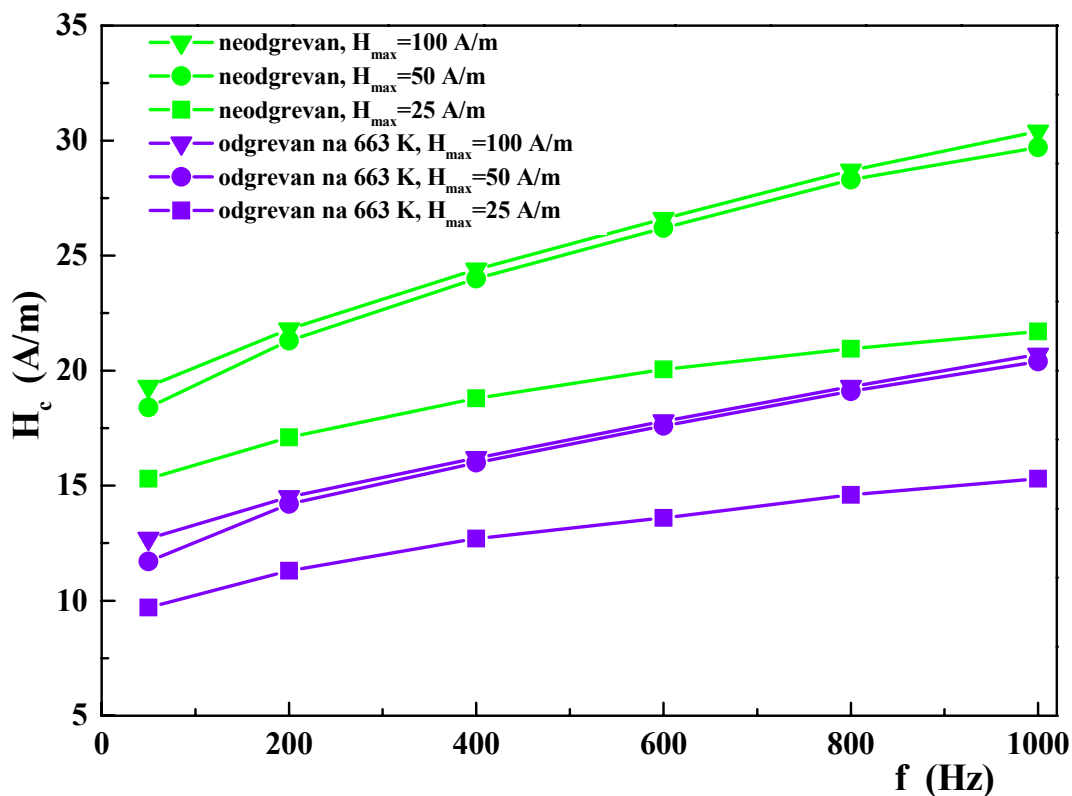
Sl. 83. Zavisnost relativne magnetne permeabilnosti  $\mu_r$  od  $\tau^{1/2}$  uzorka AML  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$  tokom izotermnog odgrevanja do 623 K, 643 K i 663 K

Nakon ovih ispitivanja može se zaključiti da se najintenzivnija strukturna relaksacija odigrava tokom odgrevanja na 663 K. Dakle, tada se očekuje da uzorak ima najbolja magnetno meka svojstva za primenu.

Pored relativne magnetne permeabilnosti ispitivane su promene koercitivnog polja i magnetnih gubitaka sa frekvencijom [74]. Ovi parametri karakterišu magnetno meka svojstva materijala i zato se vrši njihova optimizacija, a u cilju što efikasnije primene u elektrotehnici. Histerezisna petlja B-H je snimana za uzorke legure  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$  u obliku torusa pomoću histerezisografa Brockhaus MPG 100D.

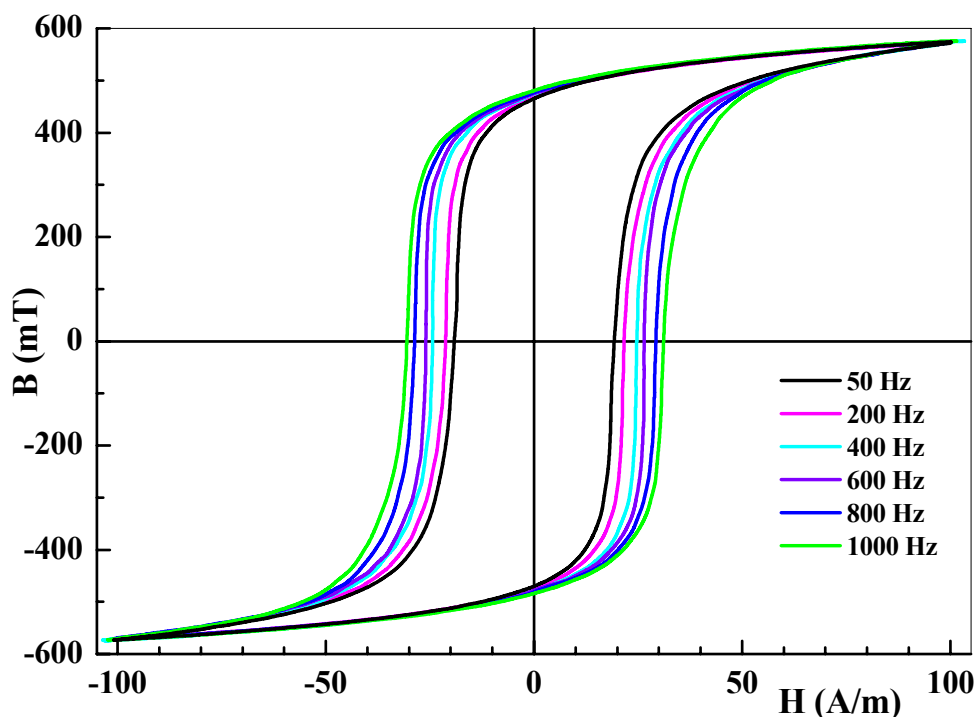
Na sl. 84 je prikazana frekventna zavisnost koercitivnog polja neodgrevanog uzorka legure  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$  i odgrevanog na 663 K, pri povećanju maksimalne vrednosti jačine spoljašnjeg magnetnog polja od 25 A/m do 100 A/m. Zapaženo je da se nakon odgrevanja na 663 K koercitivno polje smanjilo oko 30% na svim frekvencijama i pri svim vrednostima maksimalne jačine spoljašnjeg magnetnog polja. Povećanje koercitivnog polja se posebno zapaža pri jačini spoljašnjeg magnetnog polja od 50 A/m, dok je pri većim vrednostima jačine magnetnog polja uočena sporo

rastuća zavisnost koercitivnosti  $H_c(H_{max})$ . Uticaj povećanja frekvencije na promenu koercitivnog polja kod neodgrevanog i odgrevanog uzorka je isti (sl. 84).



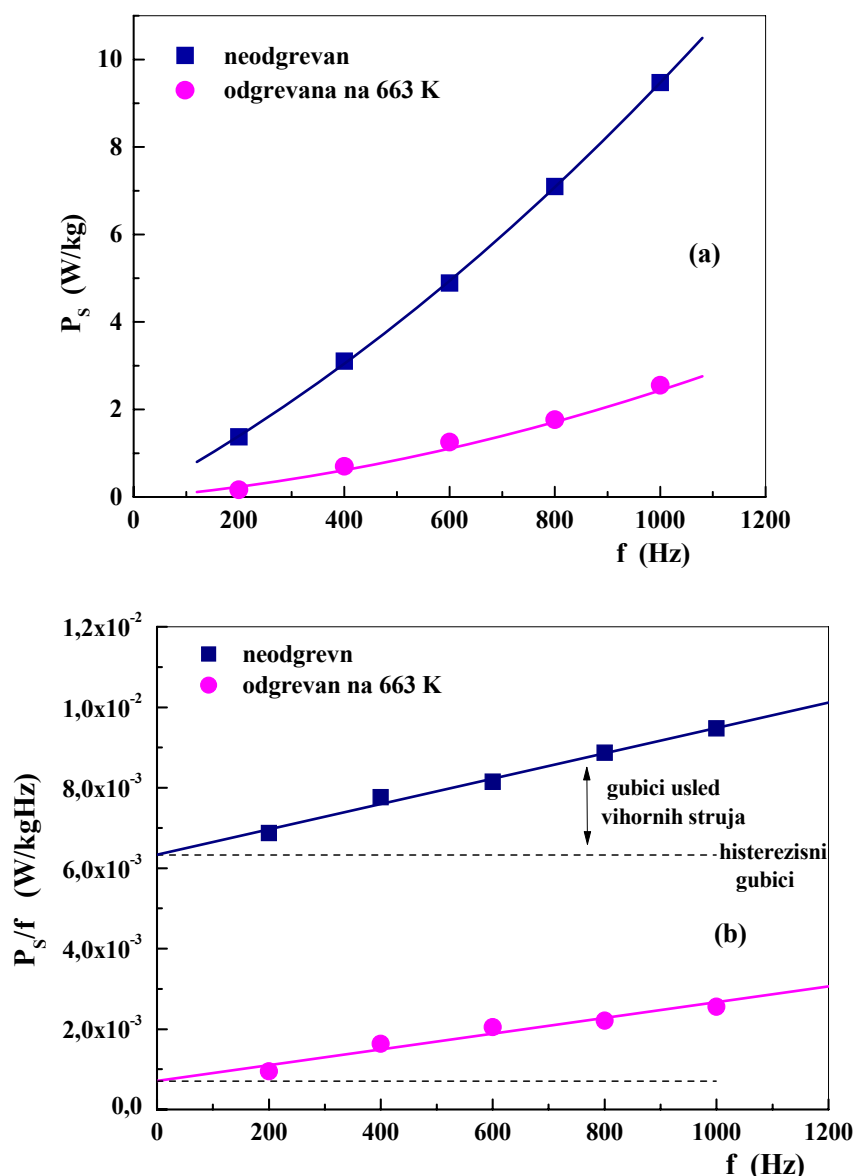
Sl. 84. Frekventna zavisnost koercitivnog polja neodgrevanog uzorka legure  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$  i odgrevanog na 663 K, pri povećanju vrednosti maksimalne jačine magnetnog polja  $H_{max}$

Uticaj frekvencije na histerezisnu petlju pri  $H_{max} = 100$  A/m i sinusnoj pobudi frekvencija 50, 200, 400, 600, 800 i 1000 Hz prikazan je na sl. 85. Sa povećanjem frekvencije histerezisna petlja postaje sve šira, a magnetni gubici rastu. Ovakva zavisnost je uzrokovana vihornim strujama, a pri višim frekvencijama i procesima relaksacije spina.



Sl. 85. Histerezisne petlje torusnih uzoraka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  u neodgrevanom stanju pri različitim frekvencijama (od 50 Hz do 1000 Hz) i pri  $H_{\text{max}} = 100$  A/m

Možemo primetiti sa sl. 85 da histerezisne petlje imaju visok remanentni odnos ( $B_r/B_s \approx 0.8$ ), što je velika prednost ovog magnetnog materijala za primenu u elektrotehnici. Gubici u jezgru su proporcionalni površini histerezisne petlje i sastoje se iz histerezisnih gubitaka i gubitaka usled vihornih struja. Frekventna zavisnost ukupnih gubitaka ( $P_s$ ) po jedinici mase jezgra prikazana je na sl. 86a). Uzorak odgrevan na 663 K pokazuje znatno smanjenje  $P_s$ , tj. nakon relaksacije strukture pomeranje zidova domena je lakše i postiže se smanjenje energijskih gubitaka. Kako su histerezisni gubici proporcionalni frekvenciji ( $\sim f$ ), a gubici usled vihornih struja kvadratu frekvencije ( $\sim f^2$ ) mogu se razdvojiti kao što je prikazano na sl. 86b) [75].



Sl. 86. a) Ukupni gubici snage  $P_s$  po jedinici mase jezgra i b) razdvajanje ukupnih gubitaka na histerezisne i gubitke usled vihornih struja

Usled visokih vrednosti specifične električne otpornosti ispitivane amorfne legure i male debljine trake od oko 35  $\mu\text{m}$  (oba ova svojstva ograničavaju gubitke usled vihornih struja), kao i usled malih vrednosti histerezisnih gubitaka dostignute su niske vrednosti ukupnih gubitaka u jezgru. Dobijene vrednosti  $P_s = 3,25$  W/kg za neodgrevan i  $P_s = 0,67$  W/kg za odgrevan uzorak (na 400 Hz i 0,57 T) su istog reda veličine kao za leguru METGLAS 2605 CO ( $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ )  $P_s = 2$  W/kg (na 400 Hz i 0,6 T [76]). Dakle, ispitivana amorfna legura zadovoljava kriterijum za elektronske naprave, koje rade u srednje frekventnom opsegu.



## 5. ZAKLJUČAK

- Termička stabilnost uzoraka legura  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ ,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  i  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  ispitivana je primenom DSC u temperaturskom intervalu od  $20^\circ\text{C}$  do  $700^\circ\text{C}$ . Svi prikazani DSC termogrami pokazuju egzotermnu termičku stabilizaciju legura u celokupnom temperaturskom intervalu sa kristalizacijom, koja se odvija u jednom ili više stupnjeva na temperaturama od  $500^\circ\text{C}$  -  $600^\circ\text{C}$ . Procesu kristalizacije prethodi niz strukturnih transformacija amorfne legure na nižim temperaturama. U temperaturskoj oblasti od  $200^\circ\text{C}$  do  $380^\circ\text{C}$  dolazi do relaksacije metastabilne strukture i nestajanja defekata, prisutnih na nižim temperaturama u amorfnoj leguri. Sa jedne strane, dolazi do smanjenja slobodne zapremine, što dovodi do smanjenja brzine difuznog transporta mase, a sa druge strane, procesi uređenja približavaju leguru kristalnom stanju. Pojava razvučenih kristalizacionih pikova na DSC krivama (osim legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ ) ukazuje na složen proces kristalizacije, koji obuhvata više stupnjeva koji se odvijaju sa bliskim energijama, usled čega ih je nemoguće razdvojiti. Sa porastom brzine zagrevanja menja se i rastojanje između opaženih kristalizacionih pikova, usled različitih vrednosti energija aktivacije pojedinačnih stupnjeva kristalizacije kojima odgovaraju pomenuti pikovi.
- Amorfno stanje polaznih legura je potvrđeno metodom difrakcije X-zraka (XRD). Difraktogrami svih polaznih legura pokazuju samo razvučen halo pik u oblasti  $40^\circ - 50^\circ$ , bez formiranih oštih difrakcionih pikova karakterističnih za kristalnu leguru. Ovakvo ponašanje pokazuje odsustvo bilo kakvog uređenja na daljinu i karakteristično je za amorfnu strukturu metalnih stakala. Analiza difraktograma uzoraka legura, koji su odgrevani na raznim temperaturama pokazuje da iako su sve ispitivane amorfne legure bazirane na gvožđu, na višim temperaturama (uglavnom iznad  $500^\circ\text{C}$ ) podležu kristalizaciji u jednom ili više stupnjeva i zavisno od hemijskog sastava daju različite kristalne strukture. Fazni sastav iskristalisalih legura zavisi od hemijskog sastava polaznih legura. U svim slučajevima usled velike rastvorljivosti silicijuma u gvožđu, kao glavna kristalna faza javlja se  $\text{Fe}_3\text{Si}$ .
- Kinetika procesa strukturne relaksacije AML  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  u obliku trake ispitivana je primenom dilatometrijske metode. Izotermno odgrevanje amorfniha traka u oblasti temperature strukturne relaksacije uzrokuje njihovo izotermno širenje u toku vremena. Izotermno i neizotermno širenje uzoraka mereno je pri različitim stepenima naprežanja ( $130\text{ MPa}$  -  $475\text{ MPa}$ ) i pri različitim temperaturama odgrevanja ( $653\text{ K}$  -  $693\text{ K}$ ). Kako ova legura kristališe u

temperaturnom intervalu od 799 K do 890 K, proces strukturne relaksacije proučavan je na temperaturama koje su za 100 K – 150 K niže od početne temperature kristalizacije. Rezultati merenja pokazuju da se proces strukturne relaksacije na ovim temperaturama nakon  $\tau = 30$  min, pri sva tri naprezanja nije završio. Dakle, proces strukturne relaksacije je na ovim temperaturama spor. Pokazano je da se proces strukturne relaksacije amorfne legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  tokom izoternskog širenja odvija u dva stupnja. Prvi stupanj procesa strukturne relaksacije je brzi kinetički proces, u kome dolazi do prelaska atoma iz višeg energijskog u niže stabilnije stanje. Sa porastom temperature odgrevanja vreme trajanja ovog stupnja procesa se skraćuje. Drugi stupanj procesa strukturne relaksacije je spori difuzioni proces, pri kome dolazi do transporta mase u materijalu i smanjenja slobodne zapremine. Temperaturski opseg linearne zavisnosti toplotnog širenja od temperature je zavisn od stepena naprezanja. Uzorak izložen naprezanju od 130 MPa ima konstantan temperaturski koeficijent linearnog širenja do 470 K, od 300 MPa do 570 K, a uzorak izložen naprezanju od 475 MPa do 520 K. Ovi rezultati pokazuju da je proces strukturne relaksacije pri ovim uslovima usporen.

- Dilatometrijskom metodom ispitivana je i kinetika procesa strukturne relaksacije AML  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ . Neizoternsko i izoternsko širenje trake mereno je pri temperaturama 693 K - 733 K. Ovom metodom je identifikovan proces strukturne relaksacije u oblasti temperatura za oko 100 K nižih od temperature kristalizacije. Temperaturski opseg linearne zavisnosti toplotnog širenja raste posle svakog zagrevanja uzorka. Pri prvom zagrevanju do 693 K linearna zavisnost toplotnog širenja od temperature egzistira do 423 K, pri drugom zagrevanju do 713 K se proširuje do 473 K, a pri trećem zagrevanju do 733 K se proširuje do 723 K. Očigledno je da do tako velikog proširenja temperaturnog opsega linearne zavisnosti toplotnog širenja dolazi usled procesa strukturne relaksacije tokom prethodnog zagrevanja. Do naglog toplotnog širenja dolazi pri prvom zagrevanju za temperature veće od 623 K, pri drugom zagrevanju za temperature veće od 673 K i pri trećem zagrevanju za temperature veće od 713 K. Merenjem toplotnog širenja pri konstantnim temperaturama 693 K, 713 K i 733 K pokazano je da se proces strukturne relaksacije odigrava u dva stupnja. Sa porastom temperature odgrevanja konstante brzine oba stupnja procesa strukturne relaksacije rastu. Dakle, pokazano je da se dilatometrijski metod veoma uspešno može koristiti u analizi procesa strukturne relaksacije amorfni traka.
- Ispitivan je uticaj strukturne relaksacije na promenu gustine stanja elektrona na Fermi-ovom nivou, nakon višestrukih odgrevanja uzorka AML  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  u obliku trake.

Promene nastale tokom procesa strukturne relaksacije ispitivane su merenjem termoelektromotorne sile (TEMS) termopara ostvarenog mehaničkim spajanjem bakarnog provodnika (Cu) i ispitivane amorfne legure (AML) tokom višestrukih zagrevanja istog uzorka do temperatura 473 K, 573 K, 673 K i 723 K sukcesivno. Sa porastom temperature odgrevanja dolazi do smanjenja Seebeck-ovog koeficijenta  $\alpha$ . Uz pretpostavku da se gustina stanja elektrona u bakru ne menja tokom zagrevanja, može se zaključiti da je promena  $\alpha$  uzrokovana samo promenom gustine stanja elektrona u amorfnom delu termopara. Iz promene nagiba pravih  $\varepsilon = f(T)$  određena je relativna promena gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou u amorfnom delu termopara posle svakog zagrevanja:

$$\frac{\Delta n_{2,T_2}}{n_{2,0}} = 2,83\%, \quad \frac{\Delta n_{2,T_3}}{n_{2,0}} = 8,67\%, \quad \frac{\Delta n_{2,T_4}}{n_{2,0}} = 12,17\% .$$

- Merenjem TEMS termopara Cu-odgrevana amorfna traka  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  u temperaturskom intervalu od 323 K do 493 K, pri različitim intenzitetima napreznja, ispitan je uticaj intenziteta napreznja na promenu gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou. Merenja su vršena pri mehaničkim napreznjima trake od 50 MPa, 100 MPa, 150 MPa i 200 MPa. Pri zagrevanju ove legure do 673 K u njoj se odigrava proces strukturne relaksacije. Zbog toga su uzorci trake za ispitivanje pre napreznja odgrevani 30 minuta do 673 K, kako proces strukturne relaksacije ne bi imao uticaja na ispitivane pojave. Rezultati merenja pokazuju da sa porastom intenziteta napreznja amorfno delo termopara koeficijent  $\alpha$  opada. Smanjenje koeficijenta TEMS ( $\alpha_0 > \alpha_{50} > \alpha_{100} > \alpha_{150} > \alpha_{200}$ ) uzrokovano je smanjenjem gustine slobodnih elektrona u amorfnoj leguri pri povećanju napreznja. Iz promene koeficijenta TEMS određene su relativne promene gustine stanja elektrona pri svakom napreznju u odnosu na gustinu stanja elektrona na Fermi-evom nivou polaznog, nenapreznutog uzorka legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ . Maksimalna relativna promena je dobijena pri napreznju  $\sigma = 200$  MPa i iznosi 0,626%.
- Metodom merenja TEMS, u toku zagrevanja termopara dobijenog spajanjem dve trake istog hemijskog sastava legure  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$ , ali različite atomske strukture: jedna u kristalnom (KL), a druga u amorfnom stanju (AL), ispitivane su promene elektronske strukture amorfne trake u temperaturskom intervalu od 293 K do 1033 K. Analizom temperaturske zavisnosti TEMS pokazano je da postepeno izjednačavanje gustine stanja slobodnih elektrona u oba dela termopara AL-KL nastaje u intervalu od 723 K do 1033 K. U temperaturskom intervalu od 723 K do 823 K TEMS je konstantna, što znači da u tom

intervalu koncentracija slobodnih elektrona u AL raste, pošto i pored porasta temperature indukovana TEMS ne raste. Iznad 823 K TEMS opada, jer se odvija proces kristalizacije i strukture oba spoja termopara se međusobno približavaju. Na kraju TEMS pada na nulu, što znači da su oba spoja i hemijski i strukturno jednaki. Pri ponovnom zagrevanju TEMS je u celom temperaturnom intervalu jednaka nuli. Dakle, dobijeni rezultati pokazuju da su proces kristalizacije i proces promene gustine stanja slobodnih elektrona u potpunoj korelaciji.

- Električna svojstva amorfne legure  $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_3\text{C}_{0,5}$  su praćena u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 920 K. Blag porast specifične električne otpornosti u temperaturnom intervalu 500 K - 600 K je uslovljen strukturnim relaksacionim procesima u ovom intervalu. U blizini Curie-eve temperature ( $T_c = 690$  K) zapaža se maksimum prvog izvoda specifične električne otpornosti. Na toj temperaturi, amorfna legura gubi svoja feromagnetna svojstva, što je u potpunoj korelaciji sa rezultatima termomagnetnih merenja. Početak kristalizacije na oko 783 K, koji se odvija u dva stupnja ( $T_{cr1} = 799$  K i  $T_{cr2} = 823$  K) izaziva nagli pad specifične električne otpornosti. Tokom zagrevanja legure do 920 K, legura intenzivno kristališe što uzrokuje nižu vrednost specifične električne otpornosti. Dakle, pokazano je da svaki stupanj kristalizacije prati pad specifične električne otpornosti.
- Električna svojstva amorfne legure  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  su praćena u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 900 K. Sa DSC termograma zapaža se da je temperaturnu oblast pre kristalizacije od 420 K - 790 K moguće podeliti na oblast strukturne relaksacije (420 K – 710 K) i oblast pothlađene tečnosti. To je u potpunoj korelaciji sa rezultatima merenja  $\rho(T)$ . Najpre u oblasti od 420 K do 670 K specifična električna otpornost raste, pri čemu se mogu zapaziti dve oblasti u kojima je brzina promene električne otpornosti različita (karakteristično za metale). Najveći porast specifične električne otpornosti je na temperaturi od oko  $T_c = 600$  K, kada prestaje interakcija provodnih elektrona sa magnonima, a što je u potpunoj korelaciji sa rezultatima termomagnetnih merenja. Zatim sledi oblast skoro konstantne otpornosti (670 K – 770 K), koja odgovara oblasti pothlađene tečnosti. Kinetički parametri procesa izotermne promene specifične električne otpornosti su određeni u oblasti pothlađene tečnosti. Posle svakog izoternskog odgrevanja dolazi do pada specifične električne otpornosti i to 2,12% posle prvog, 3,29% posle drugog i 3,98% posle trećeg odgrevanja. Ovakvo ponašanje se može očekivati kod jonskih tečnosti. Smanjenje specifične električne otpornosti je uzrokovano povećanjem srednjeg slobodnog puta elektrona i gustine stanja slobodnih elektrona posle strukturne relaksacije, što je

pokazano merenjem TEMS. Energija aktivacije drugog stupnja procesa izotermske promene specifične električne otpornosti, koji je spori difuzioni proces je veća od energije aktivacije prvog stupnja, koji je brzi, aktivaciono kontrolisan kinetički proces. Ove vrednosti energija aktivacije odgovaraju vrednostima datim u literaturi za materijale koji pokazuju efekat jonske provodljivosti, što nam potvrđuje da je amorfna legura  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  u temperaturskoj oblasti od 690 K do 720 K u stanju pothlađene tečnosti. Najveće smanjenje specifične električne otpornosti  $\rho$  nastaje u oblasti temperature kristalizacije, jer proces kristalizacije prate promene elektronske strukture i povećanje broja slobodnih elektrona usled smanjenja broja kovalentnih veza, kao i povećanje srednjeg slobodnog puta elektrona u kristalnom stanju. U temperaturskom intervalu od 790 K – 900 K električna otpornost počinje ponovo da raste. Drugim rečima, prisustvo novo formiranih kristalnih faza ( $\text{Fe}_3\text{Si}$  i  $\text{FeCu}_4$ ) u amorfnoj matrici izaziva nagli porast električne otpornosti na višim temperaturama.

- Kod AML  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  ispitivana je temperaturska zavisnost električne otpornosti, kao i zavisnost relativne promene specifične električne otpornosti amorfne trake od intenziteta naprežanja. Proces kristalizacije se odigrava u intervalu od 773 K do 833 K, pa je uzorak trake za ispitivanje pre naprežanja odgrevan 30 minuta do 673 K, kako proces strukturne relaksacije ne bi imao uticaja na ispitivane pojave. Trake od ove odgrevane legure u temperaturskom intervalu od 273 K do 573 K imaju mali porast specifične električne otpornosti, kao posledica povećanog broja lokalizovanih elektrona u provodnoj zoni. Relativna promena električne otpornosti linearno raste sa porastom intenziteta naprežanja. Sa porastom intenziteta naprežanja raste i koeficijent osetljivosti trake i pri naprežanju od 200 MPa ima vrednost 2,25. Smanjenje gustine slobodnih elektrona u amorfnoj leguri sa porastom naprežanja, pored smanjenja srednjeg slobodnog puta elektrona, dodatno utiče na porast električne otpornosti. Povećanje specifične električne otpornosti uzrokuje dodatni porast vrednosti koeficijenta osetljivosti odgrevane amorfne trake  $k_\sigma$ . Relativne promene

koeficijenta osetljivosti trake su:  $\frac{\Delta k_{100}}{k_{50}} = 14,4\%$ ,  $\frac{\Delta k_{150}}{k_{50}} = 40,8\%$  i  $\frac{\Delta k_{200}}{k_{50}} = 58,4\%$ .

Rezultati merenja pokazuju da postoji izrazita korelacija između promene koeficijenta osetljivosti trake i promene gustine stanja elektrona na Fermi-evom nivou u zavisnosti od intenziteta naprežanja. Ova svojstva odgrevane amorfne legure  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  ukazuju na to da se ona može upotrebiti kao pouzdan senzor sile u temperaturskom intervalu od 273 K do 573 K.

- Utvrđena je korelacija procesa strukturne relaksacije i kristalizacije i relativne promene magnetne susceptibilnosti AML  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ . Merena je zavisnost relativne promene magnetne susceptibilnosti od temperature kroz 3 ciklusa zagrevanja u temperaturnom intervalu od sobne do 900 K. Posle prvog zagrevanja do 710 K i nakon hlađenja do sobne temperature registrovano je povećanje magnetne susceptibilnosti za 30%. Povećanje magnetne susceptibilnosti nakon prvog zagrevanja uzrokovano je strukturnom relaksacijom amorfne strukture, tj. smanjenjem unutrašnjih napreznja i slobodne zapremine. Ove pojave su praćene finim međuatomskim pomeranjima što dovodi do promena elektronske strukture. Dakle, pri termomagnetnoj obradi atomi gvožđa menjaju elektronsku konfiguraciju  $d^6$  u više stabilnu konfiguraciju  $d^5$ . To dovodi do povećanja broja elektrona sa nesparenim spinom u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja i smanjenja broja elektrona sa spinom suprotnog smera od smera polja, što nakon hlađenja uzrokuje povećanje magnetne susceptibilnosti. Smanjenje napreznja i slobodne zapremine pri strukturnoj relaksaciji omogućava veću pokretljivost zidova magnetnih domena što dodatno doprinosi porastu magnetne susceptibilnosti. Pri drugom zagrevanju u temperaturnom intervalu od 710 K do 750 K legura gubi feromagnetna svojstva. Daljim zagrevanjem do 840 K magnetna susceptibilnost počinje da raste i legura ponovo dobija feromagnetna svojstva, jer je započeo proces kristalizacije na temperaturi od oko 800 K. Nakon drugog zagrevanja do 840 K magnetna susceptibilnost se smanjila za 23% u odnosu na početnu vrednost pre prvog zagrevanja, a za 53% u odnosu na vrednost pre drugog zagrevanja. Tokom trećeg zagrevanja do 900 K, tj. iznad temperature kristalizacije legura zadržava feromagnetna svojstva u celom temperaturnom intervalu.
- Termomagnetnim merenjima je ispitan uticaj strukturne relaksacije na magnetna svojstva AML  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ , u temperaturnom intervalu od sobne do 700 K. Nakon više sukcesivnih odgrevanja istog uzorka uz postepeno povećanje temperature odgrevanja magnetna susceptibilnost se povećala do 40% kao posledica strukturne relaksacije. Naime, smanjenje broja defekata, mehaničkih napreznja i slobodne zapremine omogućava lakšu pokretljivost zidova magnetnih domena. Uz istovremeno toplotno dejstvo i dejstvo spoljašnjeg magnetnog polja međudomenski neorijentisani atomi se priključuju energijski povoljnijem magnetnom domenu. Sve to uzrokuje povećanje magnetne susceptibilnosti nakon hlađenja. Posle svakog odgrevanja Curie-eva temperatura  $T_C$  se blago povećava, tj. potrebna je sve veća toplotna energija za dezorijentaciju magnetnih domena. Curie-eva

temperatura  $T_C$  je u temperaturskom intervalu od oko 603 K do 643 K, što je u odličnoj korelaciji sa rezultatima dobijenim merenjem specifične električne otpornosti ove legure.

- Termomagnetnim merenjima je ispitan uticaj strukturne relaksacije na magnetna svojstva AML  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ , u temperaturskom intervalu od sobne do 730 K u atmosferi argona. Nakon više sukcesivnih odgrevanja istog uzorka uz postepeno povećanje temperature odgrevanja magnetna susceptibilnost se povećala do 80%. Povećanje magnetne susceptibilnosti posle svakog zagrevanja uzrokovano je procesom strukturne relaksacije. Pri svakom sledećem zagrevanju  $T_C$  se pomera ka višim vrednostima, kao posledica povećanja termičke stabilnosti strukture izazvane procesom strukturne relaksacije. Dakle, dilatometrijskim i termomagnetnim merenjima utvrđena je izrazita korelacija između procesa strukturne relaksacije i odgovarajućih termičkih i magnetnih svojstava ove legure.
- Merenja magnetne permeabilnosti za istu leguru su vršena u oblasti strukturne relaksacije, u izotermnim uslovima u temperaturskom intervalu od 623 K do 663 K tokom 20 minuta. Dobijene vremenske zavisnosti relativne magnetne permeabilnosti uzoraka legure  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$  potvrđuju da se u toj temperaturskoj oblasti odigrava proces strukturne relaksacije i to u dva stupnja. Prvi stupanj procesa strukturne relaksacije je kinetički proces, a drugi je difuzioni. Nakon ovih ispitivanja može se zaključiti da se najintenzivnija strukturna relaksacija odigrava tokom odgrevanja na 663 K.
- Za istu leguru ispitivane su promene koercitivnog polja, permeabilnosti i magnetnih gubitaka sa frekvencijom. Ovi parametri karakterišu magnetno meka svojstva materijala i zato se vrši njihova optimizacija, a u cilju što efikasnije primene u elektrotehnici. Zapaženo je da se nakon odgrevanja na 663 K koercitivno polje smanjilo oko 30% na svim frekvencijama i pri svim vrednostima maksimalne jačine spoljašnjeg magnetnog polja od 25 A/m do 100 A/m. Pri analizi zavisnosti koercitivnog polja od maksimalne vrednosti spoljašnjeg magnetnog polja uočeno je naročito povećanje koercitivnosti pri jačini spoljašnjeg magnetnog polja od 50 A/m, dok je pri većim vrednostima jačine magnetnog polja uočena sporo rastuća zavisnost koercitivnosti  $H_c(H_{max})$ . Sa povećanjem frekvencije histerezisna petlja postaje sve šira, a magnetni gubici rastu. Ovakva zavisnost je uzrokovana vihornim strujama, a pri višim frekvencijama i procesima relaksacije spina. Histerezisne petlje imaju visok remanentni odnos ( $B_r/B_s \approx 0.8$ ), što je velika prednost ovog magnetnog materijala za primenu u elektrotehnici. Uzorak odgrevan na 663 K pokazuje znatno smanjenje ukupnih gubitaka ( $P_s$ ) po jedinici mase jezgra, jer je nakon relaksacije strukture lakše pomeranje zidova domena. Usled visokih vrednosti specifične električne otpornosti ove amorfne legure i male debljine trake (oba ova

svojstva ograničavaju gubitke usled vihornih struja), kao i usled malih vrednosti histerezisnih gubitaka dostignute su niske vrednosti ukupnih gubitaka u jezgru. Dobijene vrednosti su istog reda veličine kao za leguru METGLAS 2605 CO ( $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ ). Dakle, amorfna legura  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  zadovoljava kriterijum za izradu elektronskih naprava, koje rade u srednje frekventnom opsegu.

- Dakle, svi rezultati ispitivanja procesa strukturne relaksacije amorfni legura na bazi gvožđa dobijeni istraživačkim metodama primenjenim u ovom radu su u potpunoj korelaciji. Dobijeni rezultati daju značajan doprinos, kako sa gledišta fundamentalnih tako i sa gledišta primenjenih istraživanja u ovoj oblasti.



## 6. LITERATURA

1. "Glassy Metals II", ed. H.Beck and H.J.Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin, 1983 (ruski prevod "Металлические стекла II", Mir, Moskva 1986).
2. P.H.Gaskell u ref. [1], 25.
3. J.D.Ayers, V.G.Harris, J.A.Sprague and W.T.Elam, "The Local Atomic Order of Cu and Fe in Heat Treated  $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$  Ribbons", IEEE Trans. on Magnetics, 29 (6) (1993), 2664-2666.
4. M.Kopcewicz, A.Grabias, P.Nowicki and P.L.Williamson, "Mössbauer and X-ray Study of the Structure and Magnetic Properties of Amorphous and Nanocrystalline  $Fe_{81}Zr_7B_{12}$  and  $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$  Alloys", J. Appl. Phys. 79 (2) (1996), 993-1003.
5. R.Hasegava, "Amorphous Magnetic Materials - a History", Journ. Magn. Mater. 100 (1991), 1-12.
6. D.P.E.Dickson and F.J.Berry, "Mössbauer spectroscopy", Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
7. J.D.Bernal, "Structure and Properties of Liquids", John Wiley & Sons, London, 1965.
8. N.Mitrović, "Uticaj strukturnih transformacija na svojstva amorfni magnetnih materijala značajnih za primenu u elektrotehnici", doktorska disertacija, Tehnički fakultet Čačak, 1998, 13.
9. M.Šušić, Yu.Litvinenko, Z. Metallkd, Bd 79 (1988) H. 120.
10. M.Šušić, A.Maričić, Mat. Chem. Phys., 19 (1988), 517.
11. M.Šušić, J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986), 1251.
12. M.Šušić, S.Pan, A.Maričić, J. Mater. Sci., 25 (1978), 1369.
13. M.Šušić, A.Maričić, R.Dimitrijević, Mat. Chem. Phys., 30 (1992), 221.
14. M.Šušić, A.Maričić, J. Serb. Chem. Soc., 56 (1991), 473.
15. A.Maričić, Science of Sintering, 26(3) (1994), 315.
16. F.Speapen, "A Microscopic Mechanism for Steady State Inhomogenous Flow in Metallic Glasses", Acta Metallurgica, 25 (1977), 407.
17. C.Wagner, "Direct Methods for the Determination of Atomic Scale Structure of Amorphous Alloys", J. Non-Crys. Solids, 31 (1978), 1.
18. G.S.Garsill, "Diffraction Studies of Amorphous Metallic Alloys", Budapest (1978), 735.
19. Aleksa M. Maričić, Fizika i tehnologija amorfni materijala, Monografije nauke o materijalima br. 23, CMS-Beograd i Tehnički fakultet Čačak, Beograd (1994), 11.
20. "Glassy Metals I", ed. H.Beck and H.J.Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin, 1981 (ruski prevod "Металлические стекла I", Mir, Moskva 1983), 11.

- 
21. T.Mukai, T.Fujimoto, "Heat Treatment Induced Anisotropy in Nd-Fe-B Magnets Prepared from Melt-spun Ribbons", *Journ. of Magn. and Magn. Materials*, 95 (1991), 145-153.
22. K.Russev, L.Stojanova, F.Sommer, *International Journal of Rapid Solidification*, Vol. 8, (1995), 267-279.
23. A.Maričić, B.Jordović, K.Premović, M.M.Ristić, "Korelacija promene specifičnog električnog otpora i relativna deformacija amorfnih legura  $Fe_{82}B_{13}Si_5$  i  $Fe_{90}Ni_{1.5}Si_{5.5}B_3P_{0.015}$ ", Jugoslovenska konferencija TEOTES'93, Beograd (1993), 15-17.
24. S.H.Chen, *Journ. App. Phys.* 49 (1978), 3289.
25. A.Inoue, S.H.Chen, T.J.Krause, *Journ. Mater. Sci.* 18 (1983), 2743.
26. Z.Kaczowski and M.Muller, "Dependence of Elasticity Moduli on Magnetic Bias Field of the  $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{16.5}B_6$  Alloy Before Nanocrystallization", *Journ. Magn. Magn. Mater.* 101 (1991), 21-22.
27. R.C.O'Handley and C.P.Chou, "Magnetoelastic Effects in Metallic Glasses", *J.Appl.Phys.* 49 (3) (1978), 1659-1664.
28. A.Siemko and H.K.Lachowitz, "Comments on the Indirect Measurements of Magnetostriction in Low-Magnetostriction Metallic Glasses", *Journ. Magn. Magn. Mater.* 66 (1987), 31-36.
29. R.C.O'Handley, "Temperature Dependence of Magnetostriction in  $Fe_{80}B_{20}$  Glass", *Solid State Commun.* 22 (8) (1977), 485-488.
30. J.D.Livingston, "Magnetomechanical Properties of Amorphous Metals", *Phys. Stat. Sol. A*-70 (1982), 591-596.
31. M.A.Mitchell, J.R.Cullen, R.Abundi, A.Clark and H.Savage, "Magnetoelastic effects in  $Fe_{71}Co_9B_{20}$  Glassy Ribbons", *J.Appl.Phys.* 50 (3) (1979), 1627-1629.
- 32. A.Kalezić, "Magnetna svojstva amorfnih legura", Monografije nauke o materijalima br.35 "Sinteza i karakterizacija materijala", CMS - Beograd, TF - Čačak, Beograd - Čačak (1997), 145-163.**
33. P.M.Nikolić, S.M.Stojiljković, "Dielektrici i magnetici", Univerzitet u Nišu, Niš (1982), 306-318.
34. U.Gonser, R.Preston u ref.17, 131.
35. J.Durand u "Amorphous magnetism II", ed. R.A.Levy and R.Hasegawa, Plenum Press, New York (1977), 307.
36. R.C.O'Handley, R.Hasegawa, R.Ray, C.P.Chou, "Ferromagnetic properties of some new metallic glasses", *Appl. Letters* 29(16), (1976), 330-332.
37. R.Hasegawa, R.Ray, "Low-temperature magnetization study of crystalline and glassy Fe-B alloys", *Phys.Rev.B* 20(1), (1979), 211-214.

38. F.E.Luborsky, J.L.Walter, H.H.Liebermann, E.P.Wohlfart, "The effect of temperature on magnetic saturation of some amorphous alloys", *Journ. of Magn. and Magn. Materials* 15-18, (1980), 1351-1354.
39. S.Hatta, T.Egami, "Temperature dependence of magnetization of amorphous Fe-B-C alloys", *J.Appl.Phys.* 50(3), (1979), 1589-1591.
40. C.S.Tsai, B.J.Li, K.L.Jean, C.S.Lin "The effect of annealing on magnetic properties of iron-base amorphous alloys ribbons", *J.Appl.Phys.* 67(9), (1990), 5586-5588.
41. J.S.Song, H.B.Im, M.S.Yun, "Magnetic properties of field-annealed amorphous Fe-B-Si wound cores", *J.Appl.Phys.* 69(8), (1991), 5014-5016.
42. M.V.Šušić, A.M.Maričić, R.Ž.Dimitrijević, "Correlation Between Thermal, Kinetic, Magnetic and Electric Effects in the Crystallization Process of Amorphous Alloys", *Materials Chemistry and Physics* 30, (1992), 221.
43. N.Mitrović, "Doprinos sintezi i karakterizaciji amorfnih magnetno mekih materijala", *Magistarska teza*, ETF Beograd, (1993).
44. J.H.Mooij, "Electrical Conduction in Concentrated Disordered Transition Metal Alloys", *Phys. Stat. Sol. A* 17 (1973), 521.
45. C.C.Tsuei, "Nonuniversality of the Mooij Correlation - the Temperature Coefficient of Electrical Resistivity of Disordered Metals", *Phys.Rev.Lett.* 57 (15) (1986), 1943-1946.
46. S.N.Kaul, W.Kettler, M.Rosenberg, "Evidence for a Magnetic Contributions to the Electrical Resistivity in Amorphous  $Fe_{80}B_{20-x}C_x$  Alloys", *Phys.Rev.B* 33 (7) (1986), 4987-4997.
47. L.F.Barquin, J.R.Hernandez, J.J.Gomez Sal, "Electrical Resistivity Between 10 and 100 K Ferromagnetic  $Co_{75}Si_{25-x}B_x$  and  $Co_{100-x}(Si_{0.6}B_{0.4})_x$  Amorphous Ribbons", *J.Appl.Phys.* 68 (9) (1990), 4610-4616.
48. L.F.Barquin, J.R.Hernandez, J.J.Gomez Sal, "Magnetic Contribution to the Electrical Resistivity in some Co-Based Amorphous Ribbons", *Journ. Magn. Magn. Mater.* 83 (1990), 357-359.
49. W.H.Kettler, M.Rosenberg, "Spin-Disorder Effects in Electrical Resistivity of Ni-based Amorphous Alloys", *Phys.Rev.B* 39 (16) (1989), 12142-12153.
50. A.U.Kucharczuk, T.Balcerzak, J.Mielnicki, G.Wiatrowski, "The Magnetic Contribution to the Electrical Resistivity in  $S=1/2$  Ising Systems with Fluctuating Exchange Integral Aproximation", *Phys. Stat. Sol. B* 165 (1991), K91-94.
51. R.Malmhall, G.Backstrom, K.V.Rao, S.M.Bhagat, M.Meichle, B.Salomon, "METGLAS 2826B - Transport, Magnetic and Thermal Properties", *J.Appl.Phys.* 49 (3) (1978), 1727-1729.

52. R.A.Craven, C.C.Tsuei, R.Stephensen, "Specific Heat and Resistivity of an Amorphous Alloy  $\text{Fe}_{34}\text{Pd}_{46}\text{P}_{20}$  Near its Ferromagnetic Phase Transition", *Phys.Rev.B* 17 (5) (1978), 2206-2216.
53. E.Babić, Ž.Marohnić, K.Šaub, B.Forgassy, T.Kemeny, "Curie Point Anomalie in Metallic Glasses", *Journ. Magn. Magn. Mater.* 15-18 (1980), 249-250.
54. Ž.Marohnić, K.Šaub, E.Babić, J.Ivkov, "Resistivity Variation Near the Critical Temperature in Some Ni-Fe Based Amorphous Alloys", *Solid State Commun.* 30 (10) (1979), 651-655.
55. G.Bohnke, S.N.Kaul, W.Kettler, M.Rosenberg, "Critical Behaviour of the Resistivity in Amorphous Ferromagnets Alloys", *Solid State Commun.* 48 (9) (1983), 743-746.
56. I.Balberg, J.S.Helman, "Critical Behaviour of the Resistivity in Magnetic Systems II Below  $T_C$  and in the Presence of a Magnetic Field", *Phys.Rev.B* 18 (1) (1978), 303-318.
57. S.N.Kaul, "Static Critical Phenomena in Ferromagnets with Quenched Disorder", *Journ. Magn. Magn. Mater.* 55 (1985), 5-53.
58. J.A.Rayne, R.A.Levy u "Amorphous Magnetism II", ed. R.A.Levy and R.Hasegava, Plenum Press, New York 1977, 319-326.
59. P.M.Nikolić, D.I.Raković, "Elektrotehnički materijali", Naučna knjiga, Beograd (1987), 65-83.
60. M.L.Trudeau, R.W.Cochrane, "Temperature and Concentration Variation of the Hall Coefficient in Amorphous Y-Al Alloys", *Phys.Rev.B* 39(18) (1989), 13212-13217.
61. **A. Kalezić-Glišović**, "Toplotni i mehanički uticaj na strukturne promene amorfne magnetno meke legure  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ ", **magistarska teza, Fizički fakultet, Beograd, 2006.**
62. D. Stanković, "Fizičko tehnička merenja, senzori", Univerzitet u Beogradu (1997).
63. U.F.Pikking, *Современная аналитическая химия*, Химия, Moskva, 1977.
64. **A. Kalezić-Glišović**, L.Novaković, A.Maričić, D.Minić, N.Mitrović, "Investigation of structural relaxation, crystallization process and magnetic properties of the Fe-Ni-Si-B-C amorphous alloy", *Materials Science and Engineering B* 131 (2006), 45-48.
65. **A. Kalezić-Glišović**, V. A. Maričić, D. A. Kosanović, S. R. Đukić, R.Lj. Simeunović, "Correlation Between Isothermal Expansion and Functional Properties Change of the  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  Amorphous Alloy", *Science of Sintering* 41(3) (2009), 283-291.
66. L. Ribić-Zelenović, L. Rafailović, M. Spasojević, A. Maričić, "Correlation between electron state density change and the electrical resistivity and magnetic permeability changes in the nanostructured powder of the NiMo alloy", *Physica. B - Condensed Matter* 403(12) (2008), 2148-2154.

- 
67. D.M.Minić, D.G.Minić, A.Maričić, “Stability and crystallization of  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  amorphous alloy”, *J.Non-Crystal.Solids* 355(50-51) (2009), 2503-2507.
68. **A. Maričić, Dušan M. Minić, V.A. Blagojević, A. Kalezić-Glišović, Dragica M. Minić, “Effect of Structural Transformations Preceding Crystallization on Functional Properties of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  Amorphous Alloy”, *Intermetallics* 21(1) (2012), 45-49.**
69. **A. Maričić, M. Spasojević, A. Kalezić-Glišović, L. Ribić-Zelenović, S. Djukić, N.Mitrović, “The stress effect on electrical resistivity sensitivity of FeBSiC amorphous ribbon”, *Sensors and Actuators: A. Physical* 174 (2012), 103–106.**
70. M’Peko J.C, Ruiz-Salvador A.R, Rodriguez-Fuentes G., *Mater. Lett.* 36 (1998), 290-300.
71. Peters A., Korte C., Hesse D., Zakharov N., Janek J., *Solid State Ionics* 178 (2007), 67-76.
72. C. Kittel, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Savremena Administracija, Beograd, 1970.
73. A.P.Spak, J.A.Kunickij, Z.A.Samoilenko, *Samoorganizacija strukturi v materialah različnoj prirodi*, Kiev, Akadempriodika, (2002) 72-74.
74. **S. Djukić, V. Maričić, A. Kalezić-Glišović, L. Ribić-Zelenović, S. Randjić, N. Mitrović, N. Obradović, “The Effect of Temperature and Frequency on Magnetic Properties of the  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  Amorphous Alloy”, *Science of Sintering* 43(2) (2011), 175-182.**
75. Yicheng Chen, Pillay P., “An Improved Formula for Lamination Core Loss Calculations in Machines Operating with High Frequency and High Flux Density Excitation”, *Proceeding in Industry Applications* 2 (2002), 759-766.
76. H. Gavrića, V. Ionita, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 4 (2002), 173.

## BIOGRAFIJA

Aleksandra Kalezić-Glišović je rođena 24.12.1971. godine u Čačku, gde je završila osnovnu školu i Gimnaziju "Filip Filipović" (struka matematičko-tehnička, zanimanje programer). Diplomirala je 12.07.1996. godine na Fizičkom fakultetu u Beogradu (smer dipl. fizičar-istraživač), sa prosečnom ocenom 9,62 (devet 62/100). Diplomski rad sa temom "Proračun transmisije i razlaganja trohoidnog elektronskog spektrometra" odbranila je sa ocenom 10 (deset).

Poslediplomske studije je upisala 1996/97. godine na Fizičkom fakultetu u Beogradu (smer Eksperimentalna fizika kondenzovanog stanja materije) i položila sve ispite predviđene nastavnim planom sa prosečnom ocenom 9,80 (devet 80/100). Magistarsku tezu pod nazivom "Toplotni i mehanički uticaj na strukturne promene amorfnе magnetno meke legure  $Fe_{89,8}Ni_{1,5}Si_{5,2}B_3C_{0,5}$ " odbranila je 18.04.2007. godine.

Od 1.01.1997. godine kao stipendista Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije, angažovana je kao saradnik-pripravnik na projektu "Prognoza svojstava materijala sa gledišta trijade SSS (sinteza-struktura-svojstva)" na Tehničkom fakultetu u Čačku. Shodno ugovoru o stipendiranju sa Ministarstvom za nauku i tehnologiju od 1997/98. godine angažovana je za izvođenje vežbi iz predmeta Fizika. Od 2000 - 2007. godine zaposlena je na Tehničkom fakultetu u Čačku kao asistent-pripravnik, a od 2007. godine kao asistent za predmete Fizika 1, Fizika 2 i Fizički osnovi elektrotehnike. Od 2002-2007. godine angažovana je na projektu "Sinteza funkcionalnih materijala saglasno tetradi sinteza-struktura-svojstva-primena" pod rukovodstvom akademika Momčila M. Ristića, a od 2008. godine na projektu "Proučavanje međuzavisnosti u trijadi sinteza-struktura-svojstva za funkcionalne materijale" kao istraživač u okviru grupe Amorfni funkcionalni materijali i komponente. Kao jedan od istraživača iz grupe istraživača sa Tehničkog fakulteta dobitnik je nagrade opštine Čačak za 2005. godinu. Od 2011. godine je angažovana na projektu "Usmerena sinteza, struktura i svojstva multifunkcionalnih materijala" kao istraživač u okviru grupe Fizička i funkcionalna svojstva amorfnih i nanokristalnih legura.

Publikovala je veći broj radova u međunarodnim časopisima, kao i saopštenja na međunarodnim i domaćim konferencijama.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Александра Калезић-Глишовић

број уписа \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Утицај структурне релаксације на функционална својства аморфних легура

---

на бази гвожђа“

---

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

Потпис докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_

*A. Kalezic-Glisovic*

---

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александра Калезић-Глишовић

Број уписа \_\_\_\_\_

Студијски програм Физика

Наслов рада „Утицај структурне релаксације на функционална својства аморфних легура на бази гвожђа“

Ментор проф. емеритус Алекса Маричић

Потписани Александра Калезић-Глишовић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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 Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

*A. Kalezic-Glisovic*

---



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

„Утицај структурне релаксације на функционална својства аморфних легура

---

на бази гвожђа“

---

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

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

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

*A. Kalezov - Gligorov*

---