

## **НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, са II редовне седнице одржане 13.11.2015, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Милице Васић, мастер физикохемичара, под насловом: „**Кинетика кристализације и промене микроструктуре термички третираних аморфних легура на бази гвожђа**“.

Израда дисертације под наведеним насловом одобрена је на седници Већа научних области природних наука Универзитета у Београду, одржаној 24.04.2014. Пошто смо прегледали докторску дисертацију, подносимо Наставно-научном већу следећи

### **ИЗВЕШТАЈ**

#### **А. Приказ садржаја докторске дисертације**

Докторска дисертација Милице Васић под наведеним насловом написана је на 139 страна и садржи следећа поглавља: Увод (1 страна), Општи део (25 страна), Циљ рада (2 стране), Експериментални део (11 страна), Резултати и дискусија (88 страна), Закључак (3 стране) и Литература (202 литературна навода, 9 страна). На крају је приложена Биографија кандидата, са списком публикација произашлих из дисертације и копијама првих страна објављених научних радова, као и Додатак који садржи попуњене и потписане изјаве, потребне за унос дисертације у Дигитални репозиторијум Универзитета.

Дисертација садржи укупно 89 слика (Општи део - 4 слике, Експериментални део - 1 слика, Резултати и дискусија - 84 слике) и 30 табела (Општи део – 3 табеле, Резултати и дискусија – 27 табела).

Поглавље **Увод** даје основне информације о значају тематике којом се бави докторска дисертација.

У поглављу **Општи део** прво су описане основне карактеристике аморфних супстанци, а затим је дат преглед литературе везане за тематику дисертације. Овај део се првенствено бави утицајем хемијског састава полазног растопа на могућност добијања легура у аморфном и нанокристалном облику, и на њихова функционална својства. У наставку, представљени су подаци доступни у литератури о утицају термичког третмана и хемијског састава аморфних Fe-легура

на морфологију и микроструктуру искристалисалих легура, као и постојећа сазнања о механизму и кинетици њихове кристализације, добијена методама термичке анализе. Такође, дат је преглед система интересантних са станивишта тезе, код којих је у склопу термичке анализе извршена деконволуција сложених DSC кривих. После прегледа литературе, представљене су основе метода за испитивања кинетике процеса у чврстом стању.

У поглављу **Циљ рада** приказани су циљеви истраживања и њихов значај, уз осврт на недостатке досадашњих истраживања са сличном тематиком.

У поглављу **Експериментални део** представљени су основни принципи инструменталних метода карактеризације које се примењују у дисертацији, и дат је детаљан опис припреме узорака, услова мерења и обраде експерименталних резултата.

У поглављу **Резултати и дискусија** приказани су и детаљно продискутовани добијени резултати. Ови резултати су представљени посебно за сваку од пет испитаних Fe-легура, при чему су подељени на по две целине. Код свих легура, прва целина обухвата резултате испитивања полазне структуре легуре, њене термичке стабилности и утицаја загревања на микроструктуру, фазни састав и морфологију насталих кристалizacionих продуката. У другој целини, приказани су резултати термичке анализе којом се добијају информације о механизму и кинетици кристалizacione појединачних фаза, у корелацији са резултатима описаним у првој целини. На крају овог поглавља, дата је Општа дискусија, у којој су упоредно разматрани резултати добијени за легуре различитог хемијског састава.

У поглављу **Закључак** сумирани су приказани резултати у циљу детаљног описа испитиваних система и њихових термички индукованих промена.

## **Б. Опис резултата докторске дисертације**

У овој докторској дисертацији, анализирано је пет аморфних легура на бази гвожђа састава  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{15,5}B_7$ ,  $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$ ,  $Fe_{79,8}Ni_{1,5}Si_{5,2}B_{13}C_{0,5}$ ,  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ , и  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  (ат. %) добијених брзим хлађењем растопа, применом различитих метода, како би се добиле детаљне информације о структури, стабилности, механизму и кинетици термички индуковане кристалizacione, као и о променама микроструктуре и морфологије које наступају током кристалizacione. У ту сврху, примењене су методе: DSC, XRD, Мезбауерова спектроскопија, TEM, SEM, EDX, AFM и термомагнетна мерења.

Показано је да микроструктуру полазних легура карактерише уређеност кратког домета. Међутим, полазне структуре легура  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{15,5}B_7$  и  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$  садрже по неколико процената кристалне фазе као последица хемијског састава, у првом реду атомских односа металних и неметалних

компоненти. Легура  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  не садржи друге елементе метала осим Fe, чиме нису испуњени сви услови, дати емпиријски, за формирање аморфне структуре. Са друге стране, кластери атома бакра, присутни у структури легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$ , представљају центре нуклеације нове фазе. Показано је да домени уређености кратког домета поседују атомску конфигурацију сличну конфигурацији  $\alpha$ -Fe гвожђа, код свих испитаних легура. Као последица тога, при загревању, кристална фаза  $\alpha$ -Fe(Si) (тј.  $\alpha$ -(Fe,Ni) код  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ) се прва појављује у аморфној матрици. Кристаллизацијом фазе  $\alpha$ -Fe(Si) стварају се повољни услови за формирање боридних фаза, јер се у аморфној матрици, у околини зрна, концентрација B повећава у односу на Fe. Ово за последицу има знатно нижу енергију активације кристализације боридних фаза у односу на фазу  $\alpha$ -Fe(Si). У овом процесу настају две боридне фазе: метастабилна фаза  $\text{Fe}_3\text{B}$  и стабилна фаза  $\text{Fe}_2\text{B}$ , при чему садржај ових фаза зависи од хемијског састава полазне легуре и температуре загревања. У свим случајевима, са порастом температуре, метастабилна фаза  $\text{Fe}_3\text{B}$  се трансформише у стабилну фазу  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Јединствени хемијски састав легуре  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,5}\text{B}_7$  условио је додатно формирање фаза  $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{Si}$  на високим температурама, односно фаза  $\alpha$ -(Fe,Ni),  $\gamma$ -(Fe,Ni) и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$  код легуре  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Због високог садржаја Ni у легури  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , фаза  $\alpha$ -(Fe,Ni) се на вишим температурама трансформише у  $\gamma$ -(Fe,Ni) и  $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ . Услед своје високе термичке стабилности условљене подесним хемијским саставом, легура  $\text{Fe}_{79,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13}\text{C}_{0,5}$  не кристалише потпуно ни на највишим температурама. Релативно високе вредности привидне енергије активације (210-490 kJ/mol), уочене код свих испитаних легура и свих ступњева кристализације, одраз су комплексности ових трансформација, у којима кооперативно учествује велики број атома.

Током загревања, мењају се микроструктурни параметри формираних фаза (параметри решетке кристалних фаза, величина кристалита, минимална густина дислокација, коефицијенти текстуре), зависно од хемијског састава полазне легуре. Такође, утврђено је да термичка историја узорка (брзина загревања и температура до које се врши загревање) утичу значајно на морфологију површине. Термомагнетна мерења су показала да се микроструктурне промене које наступају при загревању одражавају на магнетна својства легуре, што даје могућност да се контролисањем ових промена добију материјали жељених функционалних својстава.

У циљу испитивања механизма и кинетике кристализације појединачних фаза, извршено је разлагање сложених DSC пикова до појединачних ступњева, који су идентификовани у корелацији са фазним дијаграмима и уоченим микроструктурним променама. За појединачне ступњеве кристализације, одређени су кинетички триплети који су затим примењени за израчунавање термичких кривих. Показано је да кинетику свих ступњева кристализације, свих легура, најбоље описује аутокаталитички модел Шестака и Бергрена. Код свих

ступњева кристализације детектовани су значајни ефекти ометања раста кристала, који потичу од анизотропног раста. Испитиване аморфне легуре су на собној температури показале високе вредности времена живота, упркос својој термодинамичкој метастабилности. Такође, утврђено је да са порастом температуре време живота експоненцијално опада.

## **В. Упоредна анализа резултата кандидата и резултата из литературе**

Преглед литературе указује на то да се аморфне легуре на бази гвожђа и наноструктурни материјали, добијени из аморфних, испитују већ дуги низ година због својих изванредних функционалних својстава (W. Klement et al., *Nature*, 187 (1960) 869; Y. Yoshizawa et al, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6044; D.S. Santos et al., *J Non-Cryst. Solids* 304 (2002) 56; A. Inoue et al., *Acta Mater.* 48 (2000) 1383; L. Chen et al, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4811).

Упркос томе што се ови материјали већ дуго испитују, многе појаве везане за аморфне легуре и даље немају адекватна објашњења. Истраживања приказана у литератури већином су усредсређена на утицај додатка одређених хемијских елемената на формирање стакласте структуре, стабилност металних стакала, као и на микроструктуру загреваних легура (F.E. Luborsky, *Materials Science Engineering* 28 (1977) 139; A. Inoue et al., *Metall. Mater. Trans. A*, 29A (1998) 1779; D.C. Estevez et al., *J Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 1778). Испитивања продуката кристализације загреваних аморфних легура најчешће су подразумевала термички третман само на једној температури, у одређеном трајању, чиме се не добија детаљна слика механизма трансформације (Y. Yoshizawa et al, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6044; S. Ahmadi et al, *J. Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 735.). Испитивања утицаја термички индукованих структурних трансформација на функционална својства аморфних Fe-легура, која су спроведена уз загревање легура на различитим температурама, обухватала су и нагло хлађење узорака у течном азоту после сваког загревања (D.M. Minić et al, *Mater. Sci. Eng. B* 172 (2010) 127; D.M. Minić et al, *J. Optoelectron. Adv. M.* 12 (2010) 233; D.M. Minić et al, *Sci. Sinter.* 42 (2010) 61). Међутим, овакав начин термичке обраде, који укључује и брзо хлађење, може довести до појаве додатног стреса у структури и одступања функционалних својстава од реалног понашања које би ови материјали показивали током практичне примене. Кинетика кристализације аморфних легура је такође била предмет истраживања многих аутора, али су таква истраживања дала само укупне вредности кинетичких параметара (S.D. Kaloshkin et al, *Thermochim. Acta* 280/281 (1996) 303; S. Ahmadi et al, *J. Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 735.). Покушаји да се корелишу промене микроструктуре и морфологије при загревању и кинетика кристализације, код аморфних легура различитог хемијског састава, до сада су били ретки, док су механизам и кинетика кристализације појединачних фаза које настају кристализацијом у великој мери неразјашњени.

У овој дисертацији, систематски су испитивани механизам и кинетика кристализације појединачних фаза, код легура гвожђа различитог хемијског састава. При томе, сложени DSC пикови који су указивали на процесе који обухватају више ступњева, успешно су разложени на пикове који одговарају појединачним ступњевима, што се у литератури може ретко срести за овако комплексне системе. Примењен начин термичког третирања, који подразумева узастопно загревање узорака легура на различитим температурама, даје детаљне информације о кристалним фазама које настају загревањем на различитим температурама, што обухвата и различите метастабилне структуре које нису детектоване у до сада објављеним студијама. Поред тога, праћене су промене морфологије и микроструктуре које наступају при загревању. Сва ова испитивања карактерише свестранији приступ него код до сада објављених студија, везаних за ове и сличне системе. Добијене вредности кинетичких параметара појединачних фаза су упоредиве са вредностима кинетичких параметара укупних процеса, које се могу наћи у литератури за сличне системе (S.D. Kaloshkin et al, *Thermochim. Acta* 280/281 (1996) 303; S. Ahmadi et al, *J. Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 735.).

#### **Г. Научни радови и саопштења у којима су публиковани резултати из докторске дисертације**

Резултати добијени током израде ове дисертације објављени су у десет научних радова и осам саопштења на конференцијама: четири рада категорије M21, пет радова категорије M22, један рад категорије M23, као и два саопштења на међународним скуповима категорије M33 и шест саопштења категорије M34.

#### **Радови у врхунским међународним часописима (M<sub>21</sub>):**

Milica M. Vasić, Pavla Roupcová, Nadežda Pizúrová, Sanja Stevanović, Vladimir A. Blagojević, Tomáš Žák, Dragica M. Minić, Thermally induced structural transformations of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> amorphous alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, DOI: 10.1007/s11661-015-3226-4

Vladimir A. Blagojević, Milica Vasić, Bohumil David, Dušan M. Minić, Nadežda Pizúrová, Tomáš Žák, Dragica M. Minić, Microstructure and functional properties of Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub> amorphous alloy, *Materials Chemistry and Physics* 145 (2014) 12-17.

Vladimir A. Blagojević, Milica Vasić, Bohumil David, Dušan M. Minić, Nadežda Pizúrová, Tomáš Žák, Dragica M. Minić, Thermally induced crystallization of Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub> amorphous alloy, *Intermetallics* 45 (2014) 53-59.

Vladimir A. Blagojević, Dušan M. Minić, Milica Vasić, Dragica M. Minić, Thermally induced structural transformations and their effect on functional properties of

Fe<sub>89.8</sub>Ni<sub>1.5</sub>Si<sub>5.2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub> amorphous alloy, *Materials Chemistry and Physics* 142 (2013) 207-212.

**Радови у истакнутим међународним часописима (M<sub>22</sub>):**

Milica M. Vasić, Vladimir A. Blagojević, Nebojša N. Begović, Tomáš Žák, Vladimir B. Pavlović, Dragica M. Minić, Thermally induced crystallization of amorphous Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> alloy, *Thermochimica Acta* 614 (2015) 129-136.

Milica M. Vasić, Dušan M. Minić, Vladimir A. Blagojević, Dragica M. Minić, Kinetic and mechanism of thermally induced crystallization of amorphous Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub>, *Thermochimica Acta* 584 (2014) 1-7.

Milica Vasić, Dušan M. Minić, Vladimir A. Blagojević, Dragica M. Minić, Mechanism and kinetics of crystallization of amorphous Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> alloy, *Thermochimica Acta* 572 (2013) 45– 50.

Milica Vasić, Dušan M. Minić, Vladimir A. Blagojević, Dragica M. Minić, Mechanism of thermal stabilization of Fe<sub>89.8</sub>Ni<sub>1.5</sub>Si<sub>5.2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>0.5</sub> amorphous alloy, *Thermochimica Acta*, 562 (2013) 35-41.

Vladimir A. Blagojević, Milica Vasić, Dušan M. Minić, Dragica M. Minić, Kinetics and thermodynamics of thermally induced structural transformations of amorphous Fe<sub>75</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> alloy, *Thermochimica Acta*, 549 (2012) 35-41.

**Рад у међународном часопису (M<sub>23</sub>):**

Milica M. Vasić, Dušan M. Minić, Vladimir A. Blagojević, Tomáš Žák, Naděžda Pizúrová, Bohumil David, Dragica M. Minić, Thermal stability and mechanism of thermally induced crystallization of Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub> amorphous alloy, *Acta Physica Polonica A*, DOI: AphysPolA.XX.TEMP-9502

**Саопштења на међународним скуповима штампана у целини (M<sub>33</sub>):**

M. M. Vasić, V. A. Blagojević, D. M. Minić, B. David, T. Žák, D. M. Minić, Kinetics of crystallization of α-(Fe,Ni) phases in amorphous Fe<sub>37.5</sub>Ni<sub>17.5</sub>Cr<sub>5</sub>Co<sub>15</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>10</sub> alloy, Physical Chemistry 2014, Proceedings of the 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 22-26, 2014, p.308-311.

D. M. Minić, S. Meseldžija, M. Vasić, V. Blagojević, Microstructure and crystal growth in thermally treated Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub> alloy, Physical Chemistry 2012 Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 2012, p.474-476.

### **Саопштења на међународним скуповима штампана у изводу (M34):**

Milica M. Vasić, Vladimir A. Blagojević, Dragica M. Minić, Thermally induced structural transformations of  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  amorphous alloy, 13th young researchers' conference - materials science and engineering, December 10-12, 2014, Belgrade, Serbia, p.26.

D. M. Minić, M. Vasić, D. M. Minić, B. David, V. A. Blagojević, T. Žák, Thermally induced structural transformations of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy, The Third Serbian Ceramic Society Conference »Advanced Ceramics and Application«, September 29-October 1, 2014, Belgrade, p.96.

M. M. Vasić, D. M. Minić, V. A. Blagojević, T. Žák, N. Pizúrová, B. David, D. M. Minić, Thermal stability and mechanism of thermally induced crystallization of  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  amorphous alloy, 13th International symposium on physics of materials ISPMA13, August 31-September 4, 2014. Prague - Czech Republic

M. M. Vasić, D. M. Minić, V. A. Blagojević, R. R. Piticescu, D. M. Minić, Thermal stability and mechanism of crystallization of  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$  amorphous alloy, YUCOMAT 2013, September 2-6, 2013, Herceg Novi, Crna Gora, The Book of Abstracts, p.88.

Milica M. Vasić, Vladimir A. Blagojević, Dušan M. Minić, Dragica M. Minić, Kinetics of crystallization of  $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  amorphous alloy, The Eleventh Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, December 3-5, 2012, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p.58.

Vladimir Blagojević, Milica Vasić, Ana Grković, Dušan Minić, Dragica Minić, Influence of thermally induced structural transformations on magnetic properties of  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_2\text{Si}_8\text{B}_{13}\text{C}_2$  alloy, The First Serbian Ceramic Society Conference »Advanced Ceramics and Application«, May 10-11, 2012, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p.12.

### **Д. Закључак комисије**

На основу приказаног извештаја, може се закључити да резултати кандидата Милице Васић представљају оригиналан и значајан научни допринос испитивању аморфних легура на бази гвожђа. Делови дисертације кандидата објављени су у десет научних радова и осам саопштења са конференција: четири рада категорије M21, пет радова категорије M22, један рад категорије M23, као и два саопштења са међународних скупова категорије M33 и шест саопштења категорије M34.

Због свега наведеног, предлажемо Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да докторску дисертацију кандидата

Милице Васић, под насловом „**Кинетика кристализације и промене микроструктуре термички третираних аморфних легура на бази гвожђа**“, прихвати и одобри њену одбрану, у циљу стицања звања доктора физичкохемијских наука.

У Београду,

27. 11. 2015. године

Комисија у саставу:

1. \_\_\_\_\_

**Др Драгица Минић**, редовни професор  
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду  
(у пензији од 26.9.2014.)

2. \_\_\_\_\_

**Др Боривој Аднађевић**, редовни професор  
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

3. \_\_\_\_\_

**Др Никола Цвјетићанин**, редовни професор  
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

4. \_\_\_\_\_

**Др Владимир Павловић**, редовни професор  
Пољопривредни факултет, Универзитет у Београду