

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Miodrag V. Zdujić

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

doktorska disertacija

Beograd, 1995

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Miodrag V. Zdujić

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

Doctoral Dissertation

Belgrade, 1995

Apstrakt

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

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

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

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

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

Abstract

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

Mechanochemical treatment, i.e. mechanical alloying of mixture of aluminium and molybdenum powders of various starting compositions (Al-O, 3, 10, 17, 20, 27, 50, 75 and 100 at.%Mo) was performed in a horizontal ball mill. In all cases milling produced nanocrystalline or/and amorphous structures. During subsequent heat treatment such metastable products easily react leading to the formation of intermetallic phases: Al_{12}Mo , Al_5Mo , Al_4Mo , Al_8Mo_3 and AlMo_3 .

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

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

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

Naučna oblast: hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: nauka o materijalima

PA 15549

10:13423119

140

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET U BEOGRADU

Miodrag V. Zdujić

STRUKTURNE I TERMIJSKE KARAKTERISTIKE MEHANOHEMIJSKI TRETIRANIH
METALNIH PRAHOVA

-Doktorska disertacija-



BEOGRAD, 1995.

Struktura i termičke karakteristike metalurški vrata
metalna vrata

U ovom radu je ispitivano delovanje neravnomerno zagrijavanja u metalnim vrata metalurških vrata. Struktura i termičke karakteristike vrata ispitivane su pomoću različitih vrata vrata. Na ispitivanje vrata korišćenje su korišćenje analize, diferencijalne skenirajuće mikroskopije, difrakcijske toplinske analize, kao i ispitivanja i ispitivanja elektronske mikroskopije. Eksperimentalni rezultati su diskutovani sa teorijskog i termičkog stanovišta.

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

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

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

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

Datum odbrane: _____

Datum promocije: _____

Strukturne i termijske karakteristike mehanohemijски tretiranih metalnih prahova

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

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

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

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

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

Structural and thermal characteristics of mechanochemically treated metal powders

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

Mechanochemical treatment, *i.e.* mechanical alloying of mixture of aluminium and molybdenum powders of various starting compositions (Al-0, 3, 10, 17, 20, 27, 50,75 and 100 at.%Mo) was performed in a horizontal ball mill. In all cases milling produced nanocrystalline or/and amorphous structures. During subsequent heat treatment such metastable products easily react leading to the formation of intermetallic phases: Al_{12}Mo , Al_5Mo , Al_4Mo , Al_8Mo_3 and AlMo_3 .

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

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

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

Predgovor

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

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

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

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

SADRŽAJ

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

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

1. UVOD

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

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

materijala neobičnih sastava ili kristalnih struktura.

Mlevenje je proces u čvrstom stanju, stoga se postupkom mehaničkog legiranja mogu dobiti materijali koji se ne mogu ili se teško dobijaju livenjem: legure elemenata visoke tačke topljenja, npr. MoSi_2 (Schwarz 1992), legure elemenata čije se tačke topljenja znatno razlikuju, npr. Nb-Sn (Kim 1987) i legure međusobno nerastvornih elemenata, npr. Fe-Cu (Uenishi 1992).

Proces mehaničkog legiranja je samo jedna od mogućnosti mehanohemijskog tretmana; mlevenjem čistih metala (npr. Fe, Zr, Al, Cu) obrazuju se nanokristalni metali (Fecht 1990, Eckert 1992), dok mlevenje nekih intermetalnih jedinjenja (npr. YCo_3 , NiTi_2) dovodi do njihove transformacije u amorfno stanje (Yermakov 1981, Schwarz 1986). Mehanohemijski tretman mlevenjem, naravno, nije ograničeno samo na metalne prahove već se primenjuje i na keramičke i polimerne materijale. Adolf Thiessen (Thiessen 1966) se može smatrati utemeljivačem sistematskog i naučnog istraživanja fenomena vezanih za uticaj mehaničke energije na čvrsta tela. Veliki broj rezultata istraživanja mehanohemijskog tretmana mlevenjem sprovedenih u svetu tokom niza godina sakupljen je u monografiji "Tribohemija" koja je objavljena 1984. godine (Heinicke 1984)*.

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

Za mehanohemijski tretman prahova koriste se različiti tipovi mlinova:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Metastabilne strukture

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

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

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



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

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

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

Dobijanje metastabilnih struktura *ozračivanjem* (iradijacijom) se sastoji od bombardovanja materijala odgovarajućim česticama kao što su visoko-energetski elektroni, joni plemenitih gasova (npr. Xe^+ , Xe^{2+} , Ar^+), ili brzi neutroni. Za razliku od brzog hlađenja tečnosti ili pare, ova metoda podrazumeva destabilizaciju kristalne strukture unošenjem defekata. Nadenno je da se ozračena površina materijala u mnogim slučajevima transformiše u amorfnu fazu. Amorfizovana su brojna binarna intermetalna jedinjenja (npr. Cu_4Ti_3 , CuTi_2 , NiTi , RuZr , RuTi , FeTi , CoTi), ali nije

TABELA 2.1. Metode dobijanja metastabilnih struktura (Turnbull 1981)

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

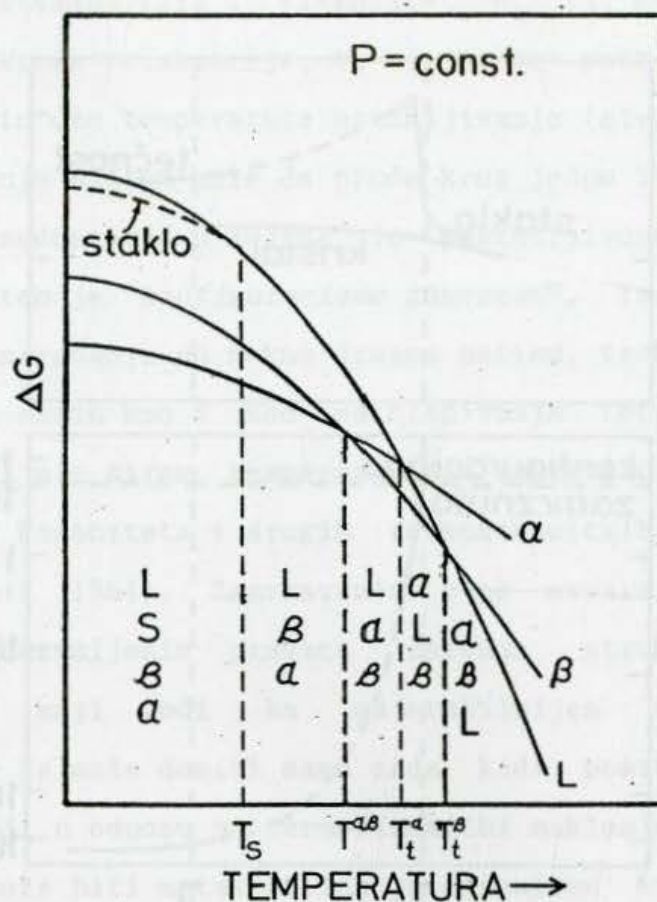
bilo moguće amorfizovati čvrste rastvore (Johnson 1986). Amorfizacija izazvana ozračivanjem je u vezi sa kritičnom gustinom i kretanjem defekata. Kada Gibsova energija kristalne faze sa defektnom strukturom postane veća nego slobodna energija amorfne faze, postaje moguć prelaz u amorfnu fazu. Kod mešanja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

dešava kada bombardujući joni zaostaju u čvrstom telu.

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

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

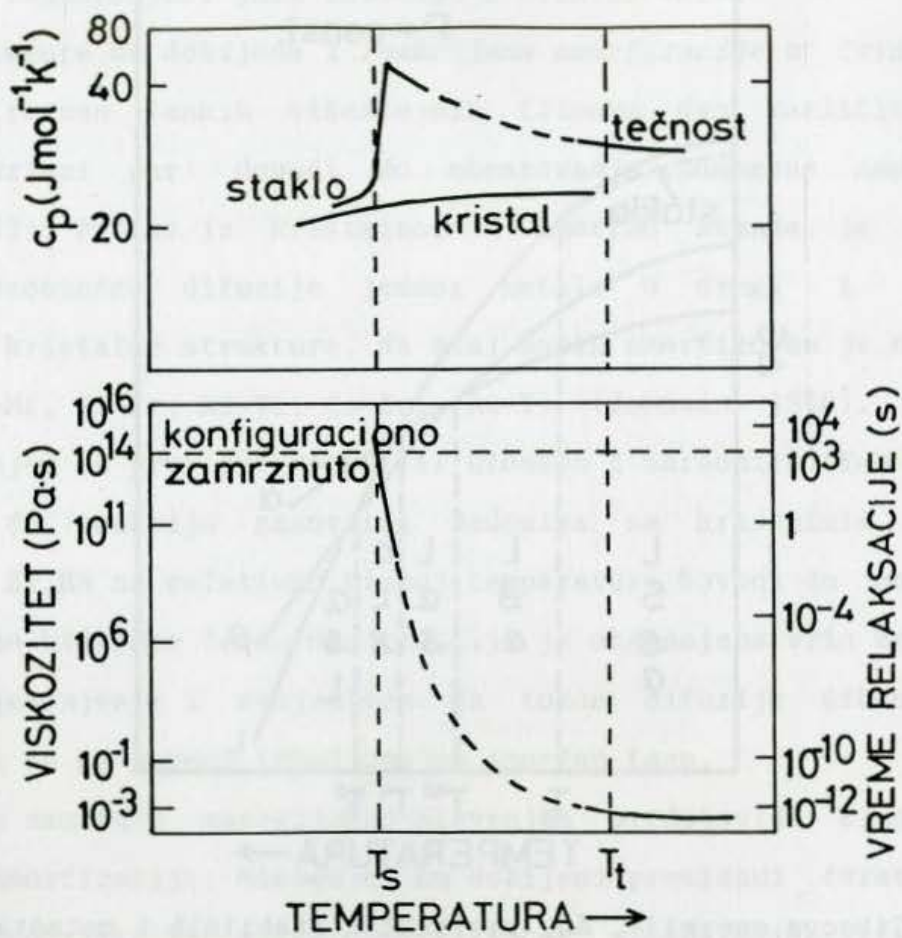
Za razumevanje obrazovanja metastabilne faze korisno je razmotriti dijagram Gibsove energije. Za jednokomponentni sistem ovaj dijagram daje promenu Gibsove energije, ΔG , sa temperaturom i pritiskom za svaku relevantnu fazu. Na sl. 2.1, dat je šematski dijagram za konstantan pritisak gde α i β predstavljaju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



Slika 2.1. Gibsova energija, ΔG , različitih stabilnih i metastabilnih faza jednokomponentnog sistema.

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





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

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

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

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

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

* entropija pothlađene tečnosti je definisana izrazom $S_t = \int_{T_s}^{T_t} c_{p,t} d(\ln T)$
a entropija kristalnog stanja izrazom $S_k = \int_{T_s}^{T_t} c_{p,k} d(\ln T)$

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

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

2.2. Amorfni metalni materijali

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

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

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

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

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

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

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

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

i:

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

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

2.2.1. Struktura

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

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

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

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

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

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

2.2.2. Dobijanje amorfnih metalnih materijala mlevenjem

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

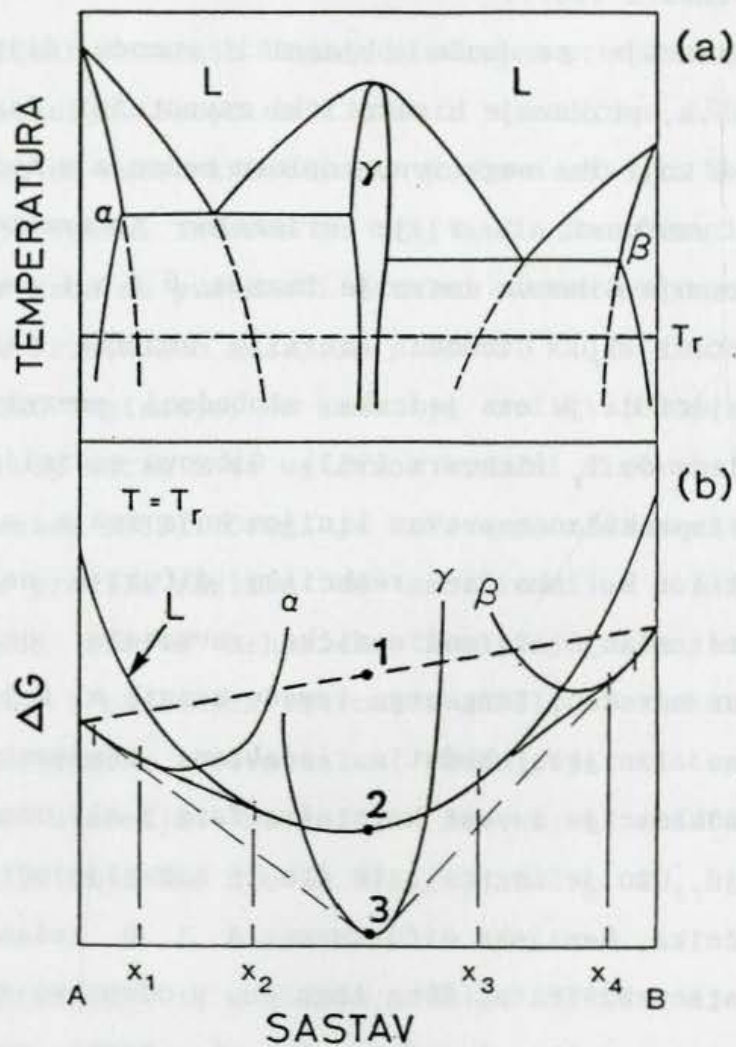
Mehanizam amorfizacije ni u jednom slučaju nije dovoljno razjašnjen. Kod mlevenja smeše kristalnih prahova smatra se da se amorfizacija odvija reakcijama u čvrstom stanju na sličan način kao kod difuzionih parova. U početku mlevenja, uzastopnim slepljivanjem i lomljenjem čestica konstitutivnih prahova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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

TABELA 2.2. Pregled amorfnih binarnih metalnih sistema dobijenih mehaničkim legiranjem

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

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

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

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

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

$x_{\text{exp.}}$ - eksperimentalno dobijen opseg sastava legure.

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

‡ - maksimalan sastav.

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

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

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

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

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

2.2.3. Termijska stabilnost

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

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

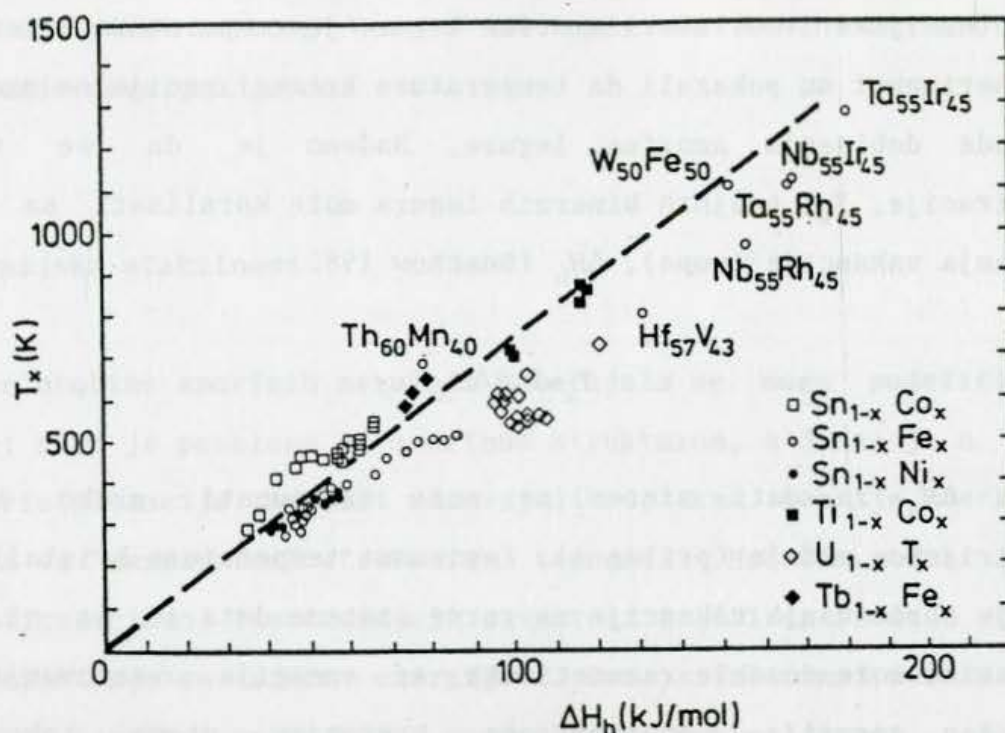
Mera termijske stabilnosti amorfne legure je temperatura kristalizacije, T_x . Eksperimenti su pokazali da temperatura kristalizacije ne zavisi bitno od metode dobijanja amorfne legure. Nađeno je da se temperatura kristalizacije, T_x , brojnih binarnih legura može korelisati sa entalpijom obrazovanja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

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

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

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

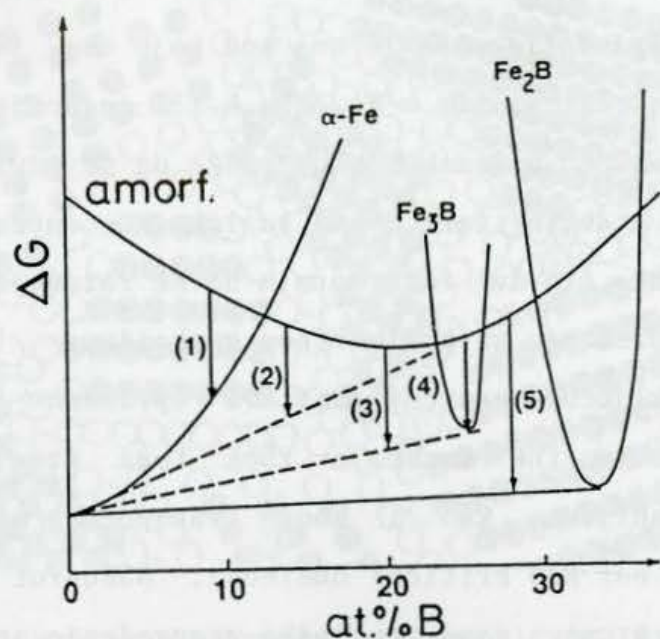
Za razumevanje kristalizacije, korisno je razmotriti hipotetički dijagram zavisnosti Gibsove energije od sastava za različite faze. Na sl. 2.5, je dat dijagram za slučaj Fe-B legura, gde su stabilne faze α -Fe i Fe_2B , a metastabilna faze Fe_3B i amorfna legura. Ravnotežna tangenta je prikazana punom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



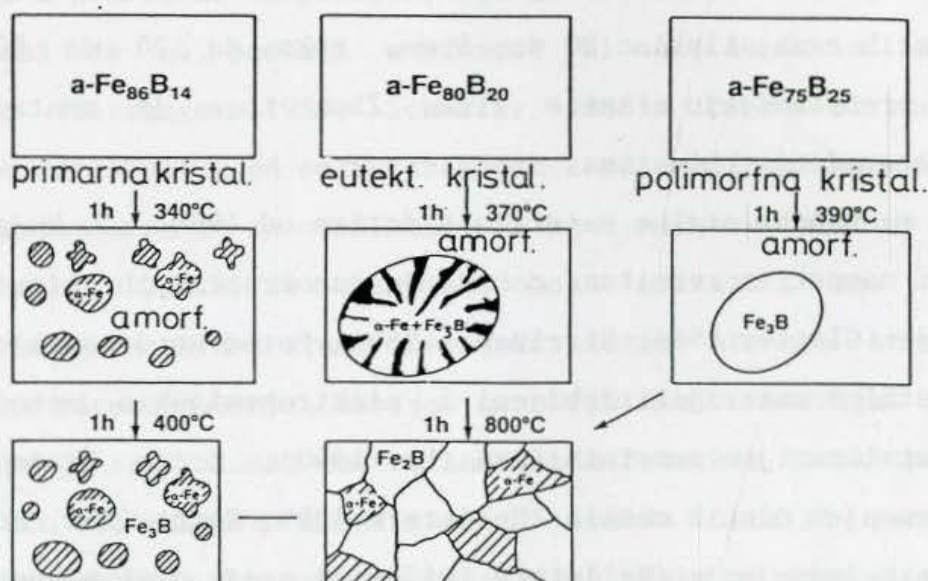
Slika 2.4. Temperatura kristalizacije, T_x , različitih amorfnih legura u zavisnosti od entalpije obrazovanja vakancije veličine manjeg atoma, ΔH_h (Buschow 1982).

a) *Polimorfna kristalizacija* je ona kod koje amorfna faza kristališe bez promene sastava u presičeni čvrsti rastvor ili metastabilno ili stabilno kristalno jedinjenje. Ova reakcija može da se odvija u opsezima sastava bliskim čistim elementima ili jedinjenjima. Ako se tokom ove reakcije obrazuje presičena faza ona će se razložiti naknadnom precipitacijom (na sl. 2.5, reakcija 1: polimorfna kristalizacija u α -Fe i reakcija 4: polimorfna kristalizacija u Fe_3B).

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



Slika 2.5. Hipotetički dijagram Gibsove energije, ΔG , za različite faze sistema Fe-B. (1) Polimorfna kristalizacija u α -gvožđe, (2) primarna kristalizacija u α -gvožđe, (3) eutektoidna kristalizacija u α -Fe+Fe₃B, (4) polimorfna kristalizacija u Fe₃B, (5) eutektoidna kristalizacija u α -Fe+Fe₂B (Köster 1981).



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

deluje kao preferentni nukleus za naknadnu kristalizaciju amorfne matrice.

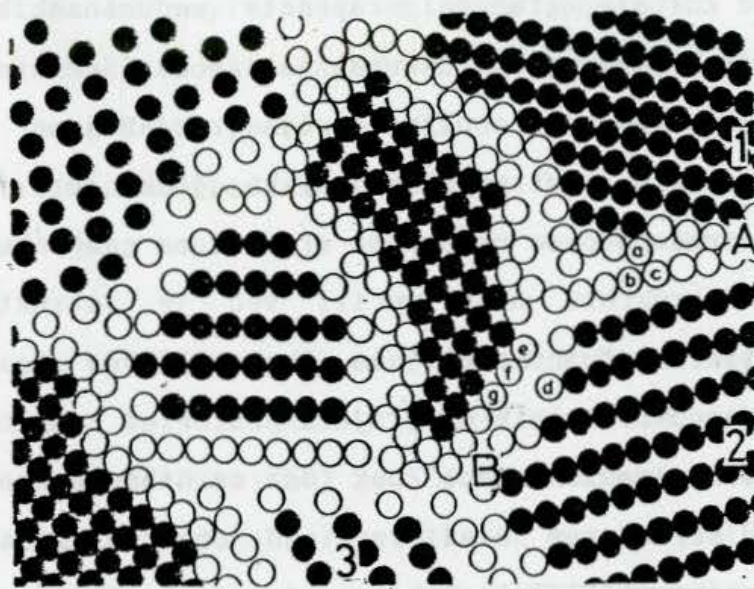
c) *Eutektoidna kristalizacija* je ona kod koje se istovremeno obrazuju dve ili više faza (reakcija 3: $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B}$ ili reakcija 5: $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$). Ova reakcija ima najveću pogonsku silu i može da se odvija u celom opsegu sastava između dve stabilne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

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

2.3. Nanokristalni metalni materijali

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

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



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

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

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

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

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

gde je γ - površinska energija, V_m - molarna zapremina i r - poluprečnik zrna.

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

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

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

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

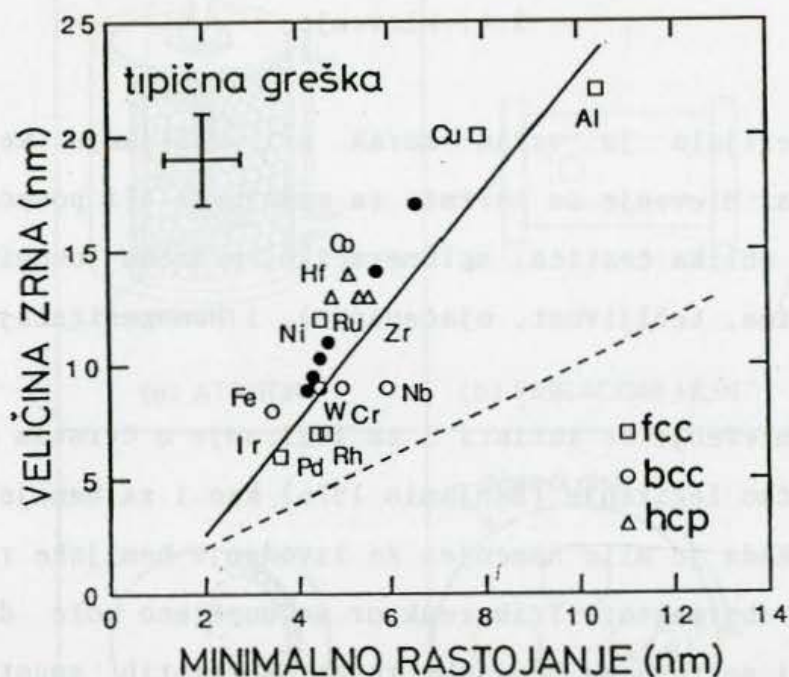
Opažanje da se mlevenjem veličina kristalita ne može smanjivati do atomskog nivoa je objašnjeno (Hellstern 1989, Eckert 1992) primenom *modela ojačavanja materijala smanjenjem veličina zrna* tj. Hol-Pičovom (Hall-Petch) relacijom (Drobnjak 1986):

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

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

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

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



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

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

2.4. Mlevenje

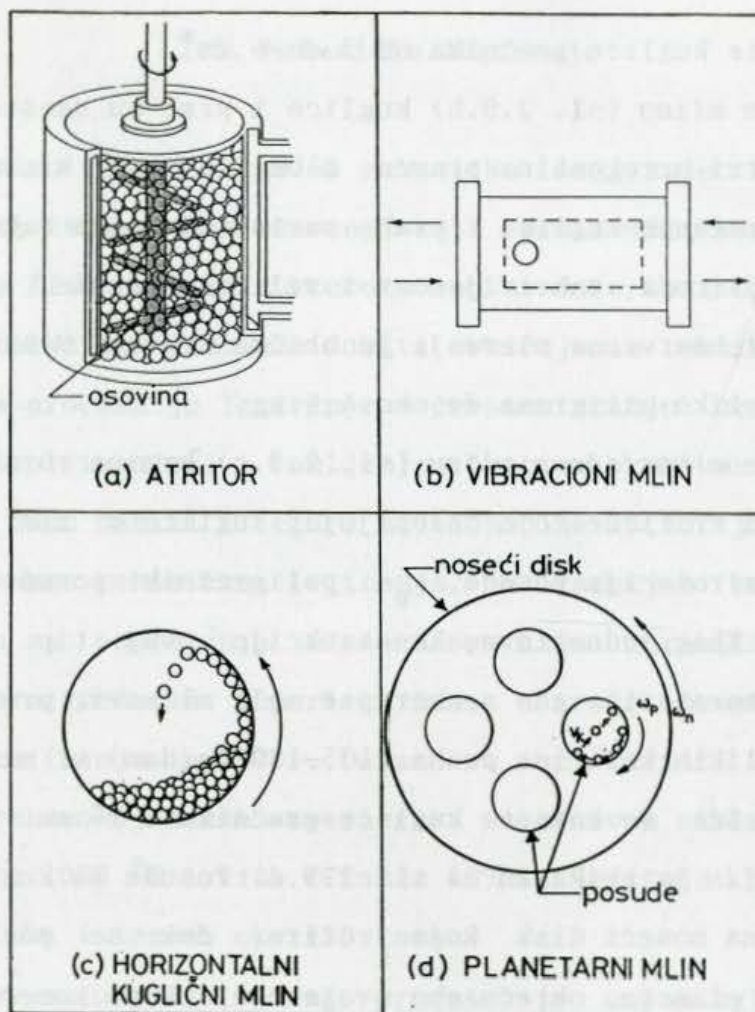
Mlevenje materijala je važan korak pri dobijanju keramike i u metalurgiji praha. Mlevenje se koristi za smanjenje ili povećanje veličine čestica, promenu oblika čestica, aglomeraciju, promenu osobina praškastog materijala (gustina, tečljivost, ojačavanje), i homogenizaciju dva ili više materijala.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

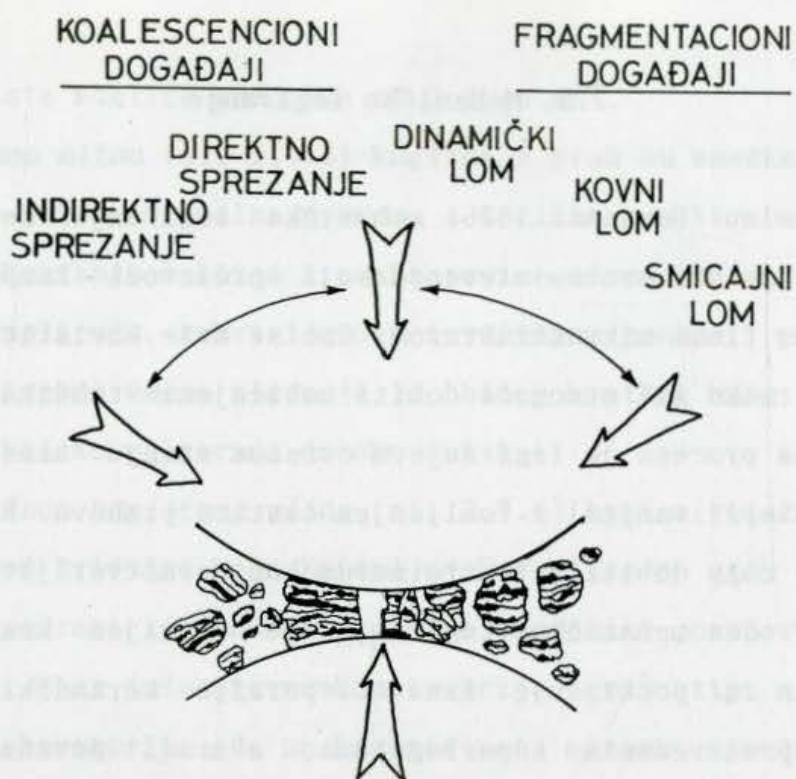
* Prva komercijalna proizvodnja mehanički legiranih prahova je izvedena u atritorima kapaciteta 34 kg praha po šarži. U kasnijim proizvodnim jedinicama do 1 t praha je procesirano u mlinovima prečnika 2 m sa više od milion kuglica težine oko 10 t (Fleetwod 1986).

2.5. Mehaničko legiranje

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

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

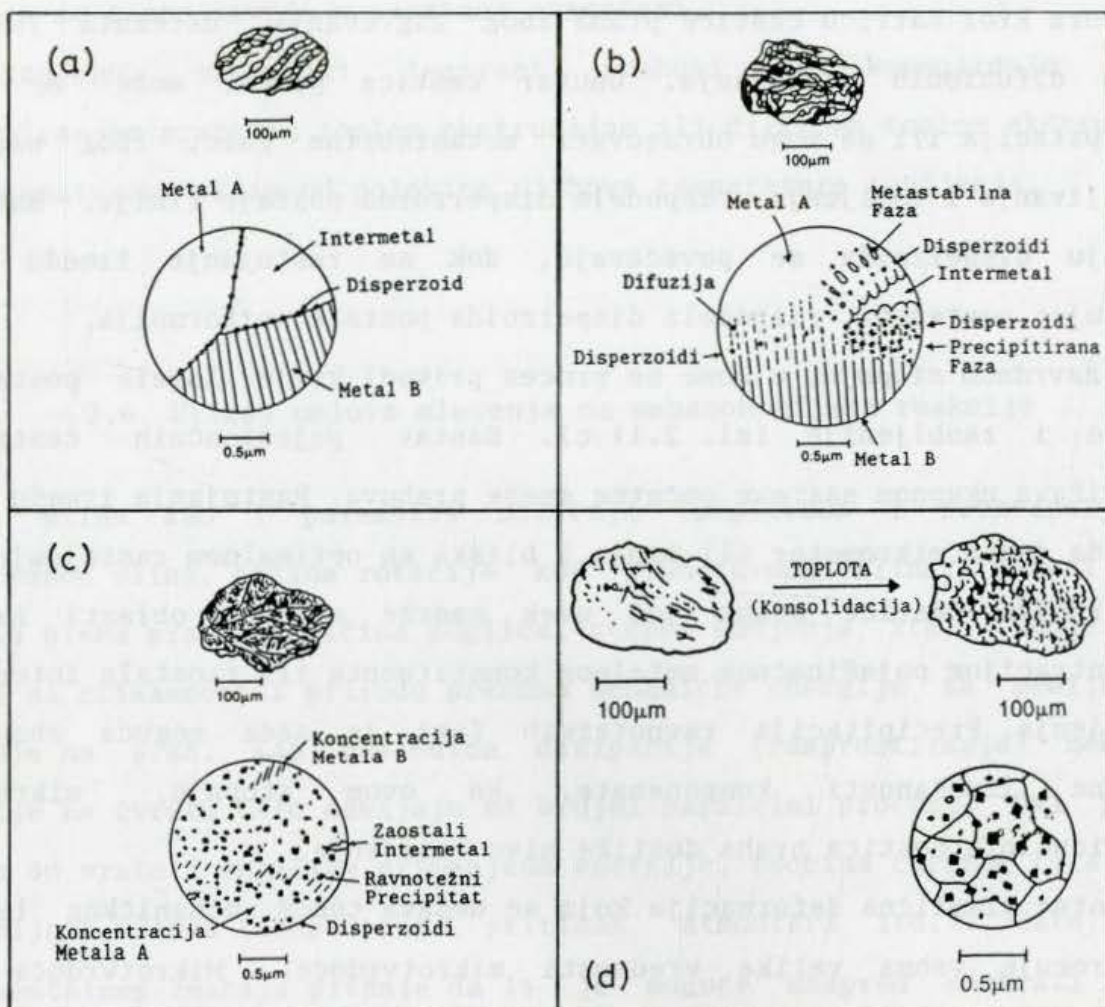
Pojedinačna kolizija (sudar) kuglica-prah-kuglica (kao i kuglica-prah-zid posude) može da menja morfologiju praha na dva načina (sl. 2.10). Kada se spljoštene metalne čestice dodirnu, atomski čiste metalne površine tzv. *sveže površine*, su dovedene u intiman kontakt formirajući hladan var. Na taj način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



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

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

Na osnovu mikrostrukturnih karakteristika praha nakon različitih vremena mlevenja, proces mehaničkog legiranja se može podeliti u nekoliko odvojenih stupnjeva (Benjamin 1974, Gilman 1983). Šematski prikaz stupnjeva mehaničkog legiranja dat je na sl. 2.11, za polaznu smešu koja se sastoji od čistih metala, intermetalnog jedinjenja i disperzoida, tj. oksidnih čestica (npr. 64 mas.%Ni, 20 mas.%Cr, 15 mas.%Ni₃Al, 1 mas.%Y₂O₃). U početnim stupnjevima procesa, čestice su slojasti kompoziti polaznih konstituenata (sl.2.11.a). Kompozitne čestice se znatno razlikuju po veličini (od nekoliko mikrometara do nekoliko stotina mikrometara). U ovom stupnju, takode mogu biti prisutni fragmentirani polazni prahovi koji nisu



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

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

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

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

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

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

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

mlevenje se često izvodi u inertoj atmosferi.

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

2.6. Uticaj uslova mlevenja na mehanohemijske reakcije

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

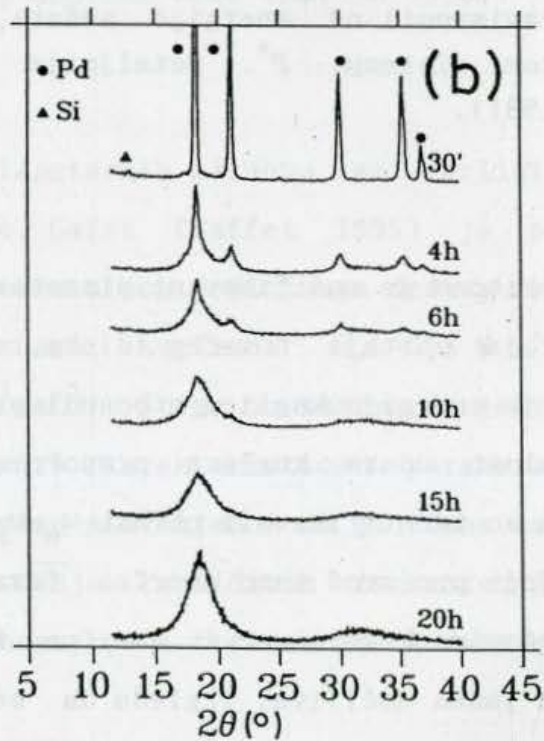
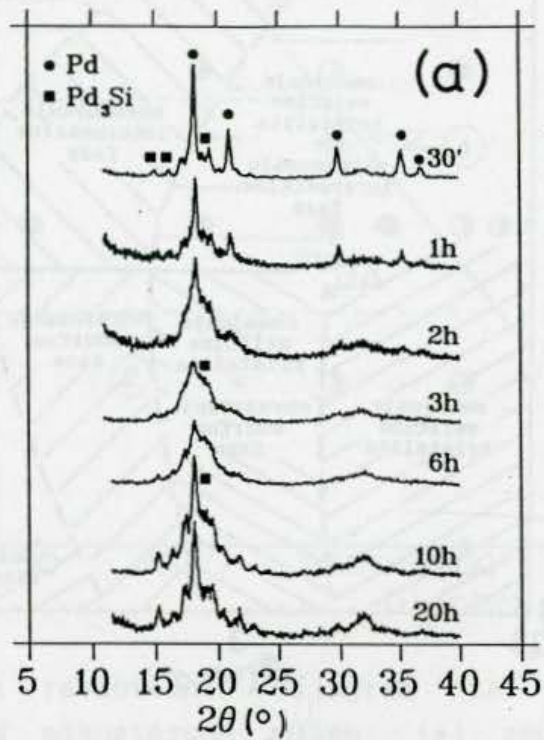
$$P = \Delta E_k N_k f_k \quad (2.8)$$

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

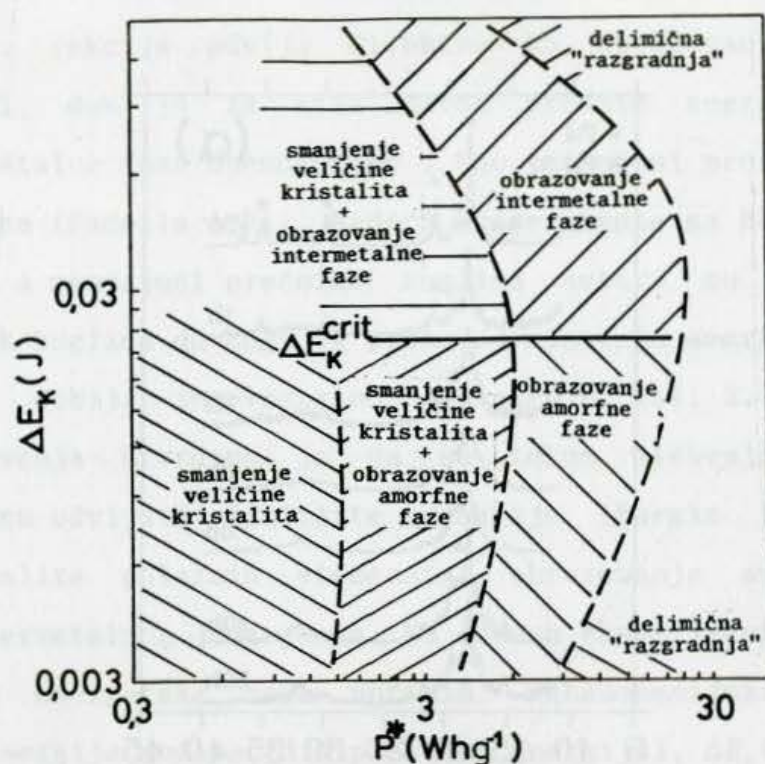
Za smešu prahova Pd-20 at.%Si, utvrđeno je da se za visoke nivoe predate energije sudara, reakcija odvija direktno ka obrazovanju intermetalnog jedinjenja Pd₃Si, dok je za niže nivoe predate energije obrazovanje stabilne intermetalne faze onemogućeno i kao reakcioni proizvod dobija se samo amorfna faza (Padella 1991). Radeći eksperimente sa konstantnim brojem rotacije diska, a menjajući prečnike kuglica autori su utvrdili da je kritični prečnik kuglica do koga je proizvod mlevenja amorfna faza 5 mm, a iznad 5 mm se dobija intermetalno jedinjenje (sl. 2.12). Variranjem parametara mlevenja utvrđeno je da se tokom mlevenja smeše prahova Fe-33 at.%Zr mogu odvijati različite reakcije (Burgio 1991): smanjenje veličine kristalita polaznih elemenata, obrazovanje amorfne faze i obrazovanje intermetalnog jedinjenja. Na osnovu eksperimentalnih rezultata napravljena je energetska mapa uočenih mehanohemijskih reakcija u zavisnosti od energije sudara (disipicirane energije), ΔE_k (J), i integralne snage predate praškastom sistemu, P^* (W h g⁻¹). Kao što se sa sl. 2.13, vidi, uočene mehanohemijske reakcije su povezane sa nivoom energije predate sudarom i ukupnom snagom predatom praškastom sistemu tokom mlevenja. Takođe, utvrđena je kritična vrednost energije kolizije, ΔE_k^{crit} , iznad koje ne dolazi do obrazovanja amorfne faze već se umesto nje obrazuje intermetalno jedinjenje.

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

Martin i saradnici (Martin 1990) su ispitivali uticaj intenziteta mlevenja na reakciju amorfizacije intermetalnog jedinjenja Ni₁₀Zr₇. Kao

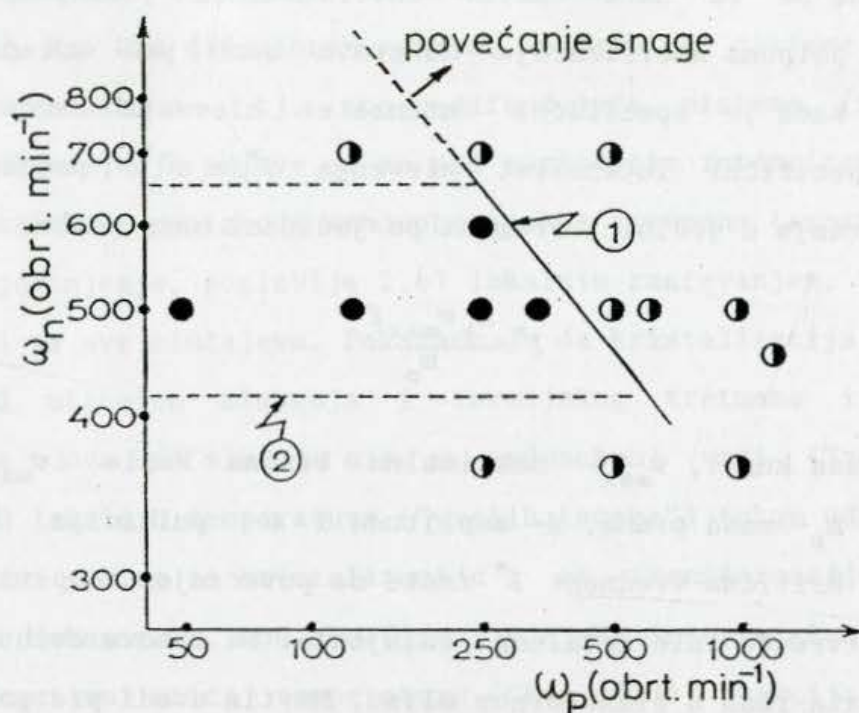


Slika 2.12. Rendgenogrami Pd-20 at.%Si prahova mehanohemijski tretiranih u planetarnom mlinu različito vreme (brzina rotacije nosećeg diska, $\omega_n = 280 \text{ obrt. min}^{-1}$). (a) Prečnik kuglica 6 mm, (b) prečnik kuglica 4 mm (Magini 1993).



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

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



Slika 2.14. Dinamički ravnotežni dijagram za Ni₁₀Zr₇ intermetalno jedinjenje mleveno u planetarnom mlinu; (●) amorfno jedinjenje, (◐) mešavina kristalnih i amorfne faze (Martin 1990).

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

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

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

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

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

2.7. Mehanohemijski pobuđeni model

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

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

(i) *brojna čvrsta tela izložena uticaju mehaničke energije se ponašaju različito nego pod uticajem toplotne energije.* Na primer, živa(II)-hlorid, HgCl_2 , se razlaže na komponente mehaničkim tretmanom dok zagrevanjem sublimiše. Razlaganje bromata je još jedan primer:



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

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

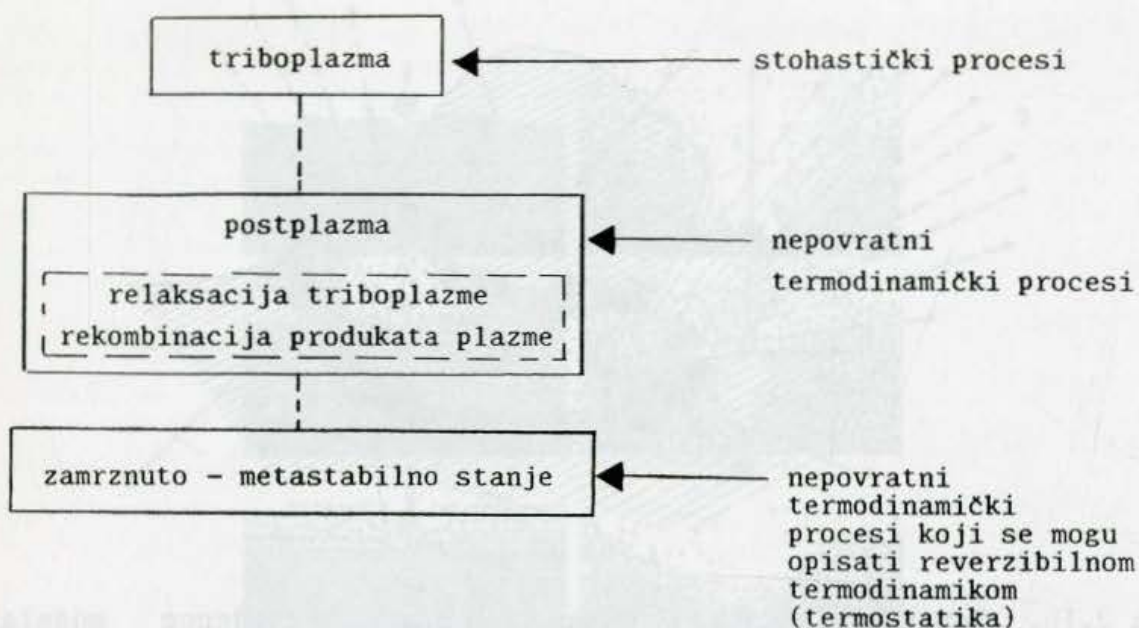
tako da se njihov broj smanjuje, onda se uočava negativan uticaj temperature na brzinu mehanohemijske reakcije.

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

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

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

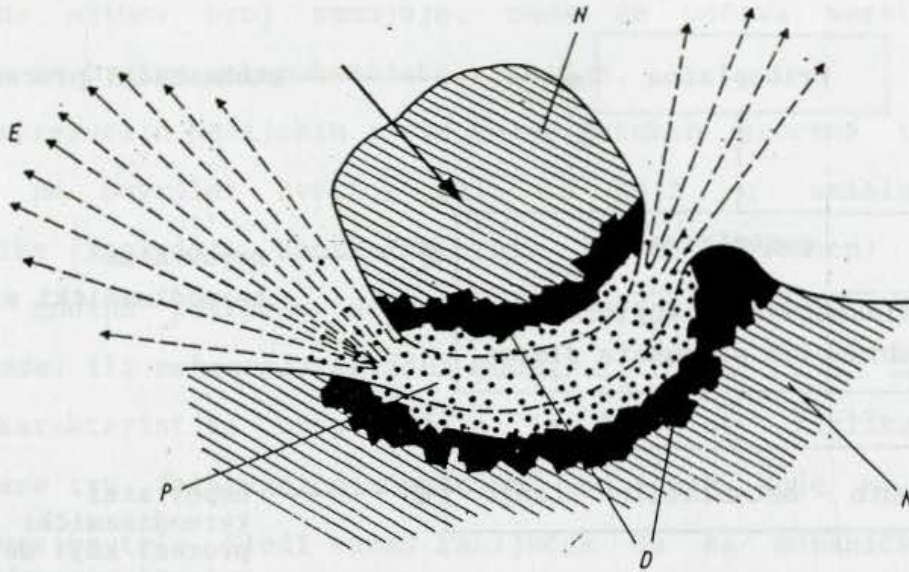
^{*} Hejnik je ovaj model naziva tribohemijski ili triboplazmatični model (Hainicke 1984, s.94).



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

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

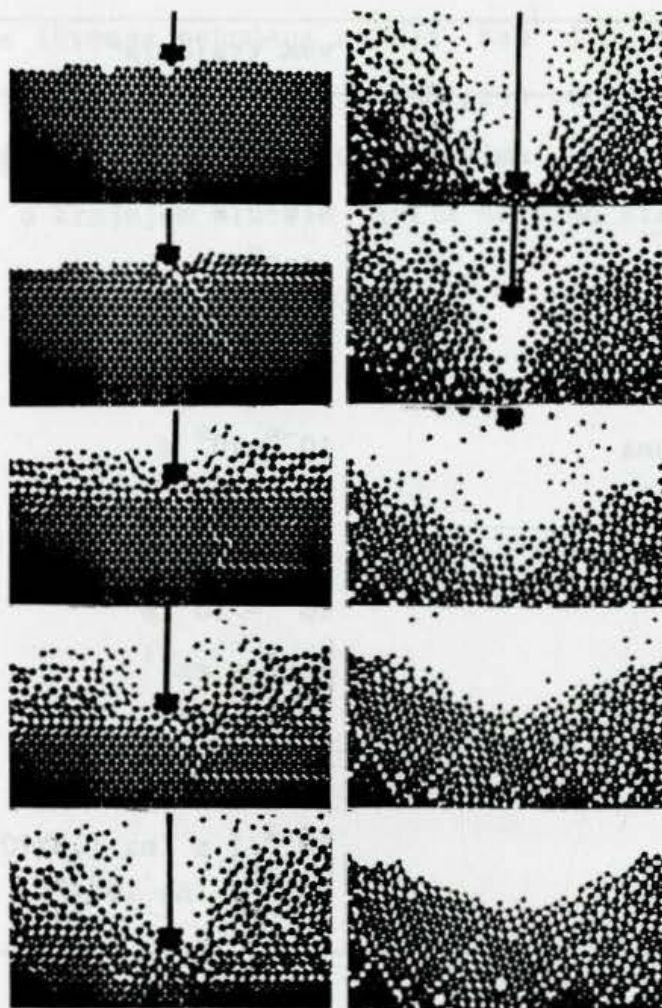
Energetski najviše stanje prelazi u sledeće stanje nazvano "post-plazmatično stanje" koga karakteriše gašenje (relaksacija) plazme. U ovome stupnju rasprostiranja energije odigravaju se brojni fizički procesi kao što su rekombinacija produkata plazme, rasprostiranje dislokacija, lom, emisija elektrona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



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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

1984, s.101).

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

3. PARANEMISTIKI SISTEMI AL-30 I NI-90

U toku razvoja nauke o materijalima koji uključuju karakteristike legura - čisto su u toku. U toku razvoja nauke o materijalima koji uključuju karakteristike legura - čisto su u toku. U toku razvoja nauke o materijalima koji uključuju karakteristike legura - čisto su u toku.

Legura Al-30
Ova legura karakteriše visoka otpornost na oksidaciju i visoka čvrstoća. U toku razvoja nauke o materijalima koji uključuju karakteristike legura - čisto su u toku. U toku razvoja nauke o materijalima koji uključuju karakteristike legura - čisto su u toku. U toku razvoja nauke o materijalima koji uključuju karakteristike legura - čisto su u toku.

Legura Ni-90
Ova legura karakteriše visoka otpornost na oksidaciju i visoka čvrstoća. U toku razvoja nauke o materijalima koji uključuju karakteristike legura - čisto su u toku. U toku razvoja nauke o materijalima koji uključuju karakteristike legura - čisto su u toku. U toku razvoja nauke o materijalima koji uključuju karakteristike legura - čisto su u toku.

3. KARAKTERISTIKE SISTEMA Al-Mo i Ni-Mo

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

Sistem Al-Mo

Ovaj sistem karakteriše mala razlika poluprečnika atoma konstitutivnih elemenata ($\Delta r/r \approx 3\%$). Na osnovu ovoga, ne predvidja se mogućnost obrazovanja amorfne faze. Entalpija mešanja je negativna, ali male vrednosti. Fazni dijagram Al-Mo sistema (Massalski 1986) je dat na sl. 3.1.a. Postoji mnogo neizvesnosti u pogledu broja i sastava prisutnih faza. U literaturi su dobro dokumentovane faze Al_{12}Mo , Al_5Mo , Al_4Mo i Al_8Mo_3 (Brewer 1980). Stranu sistema bogatu aluminijumom (≥ 72 at.%) karakterišu brojne intermetalne faze koje se obrazuju serijom peritektičkih reakcija. Faza najbogatija aluminijumom je Al_{12}Mo . Faze kao što su Al_6Mo , $\text{Al}_{17}\text{Mo}_4$ i $\text{Al}_{22}\text{Mo}_5$ su prikazane u faznom dijagramu na osnovu ograničenih podataka. Prisustvo AlMo_3 faze na strani sistema bogatoj molibdenom je, takođe, neizvesno. Moguće je da je ova faza, ustvari, pogrešno identifikovan bcc-Mo (Brewer 1980).

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

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

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

* u odnosu na atom većeg poluprečnika

**fcc- površinski centrirana kubna rešetka

***bcc- zapreminski centrirana kubna rešetka

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

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

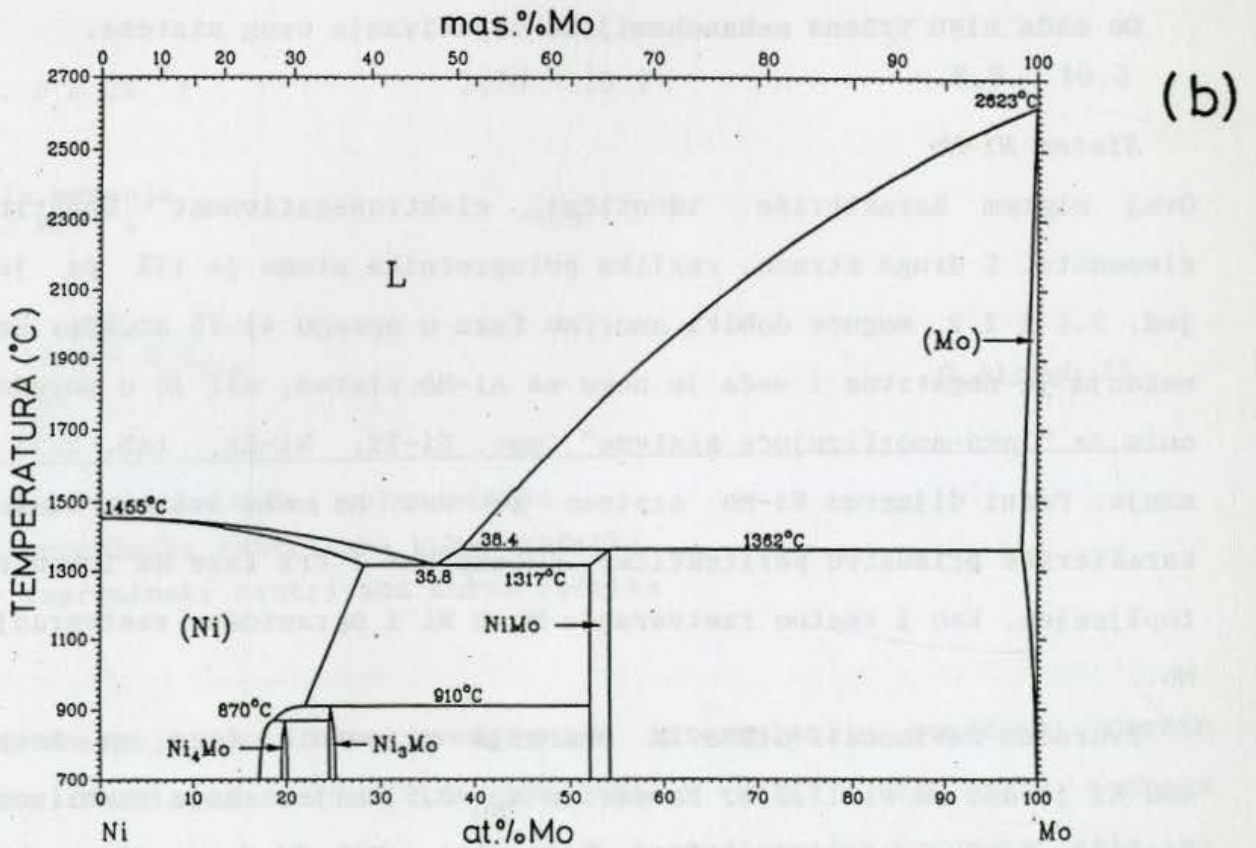
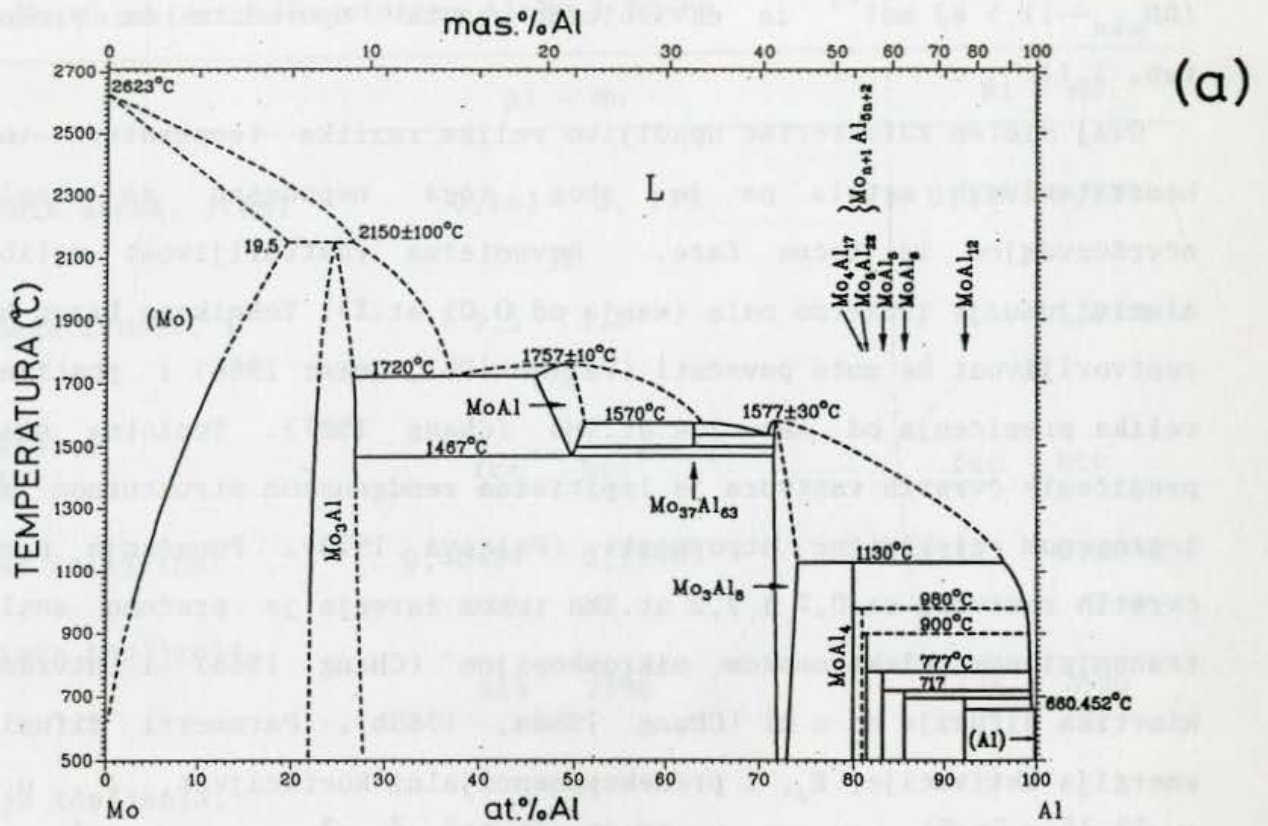
Ovaj sistem karakteriše upadljivo velika razlika temperatura topljenja konstitutivnih metala pa je zbog toga nepodesan za ispitivanje očvršćavanjem iz tečne faze. Ravnotežna rastvorljivost molibdena u aluminijumu je izuzetno mala (manja od 0,05 at.%). Tehnikama brzog hlađenja rastvorljivost se može povećati (Varich 1963, Guest 1986) i postignuta su velika presićenja od oko 2,4 at.%Mo (Chang 1987). Toplotna stabilnost presićenih čvrstih rastvora je ispitivana rendgenskom strukturnom analizom i promenom električne otpornosti (Polesya 1970). Ponašanje presićenih čvrstih rastvora sa 0,7 i 2,2 at.%Mo tokom žarenja je praćeno analitičkom transmisijom elektronskom mikroskopijom (Chang 1988) i utvrđena je kinetika difuzije Mo u Al (Chang 1988a, 1988b). Parametri difuzije tj. energija aktivacije, E_d , i predeksponencijalni koeficijent, D_0 , u izrazu $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$ su $E_d = 2,3 \text{ eV}$ i $D_0 = 0,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Do sada nisu vršena mehanohemijiska ispitivanja ovog sistema.

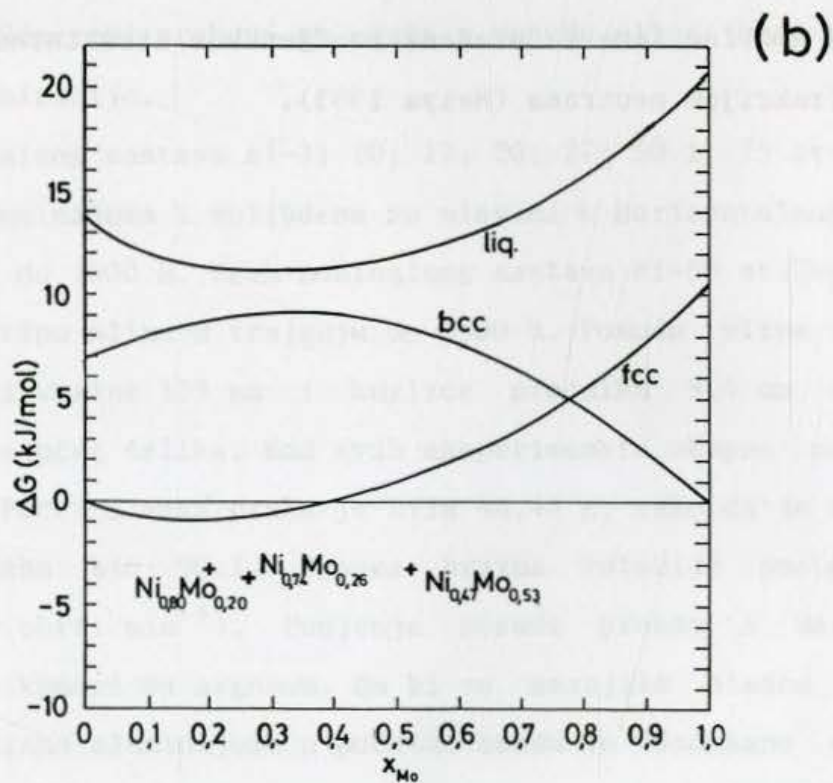
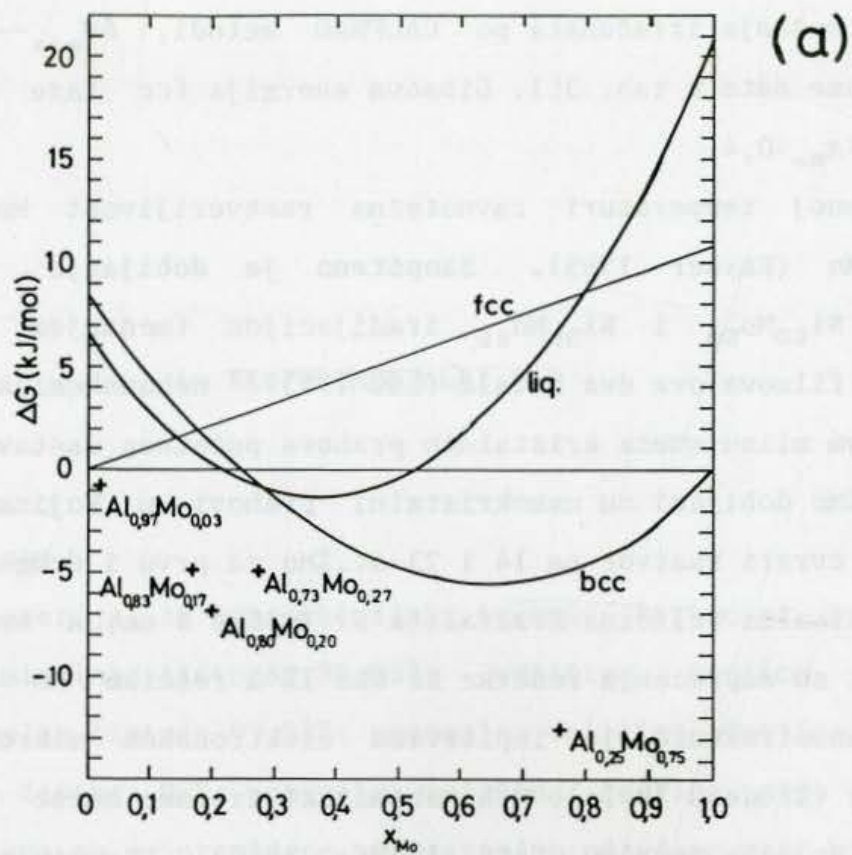
Sistem Ni-Mo

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

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



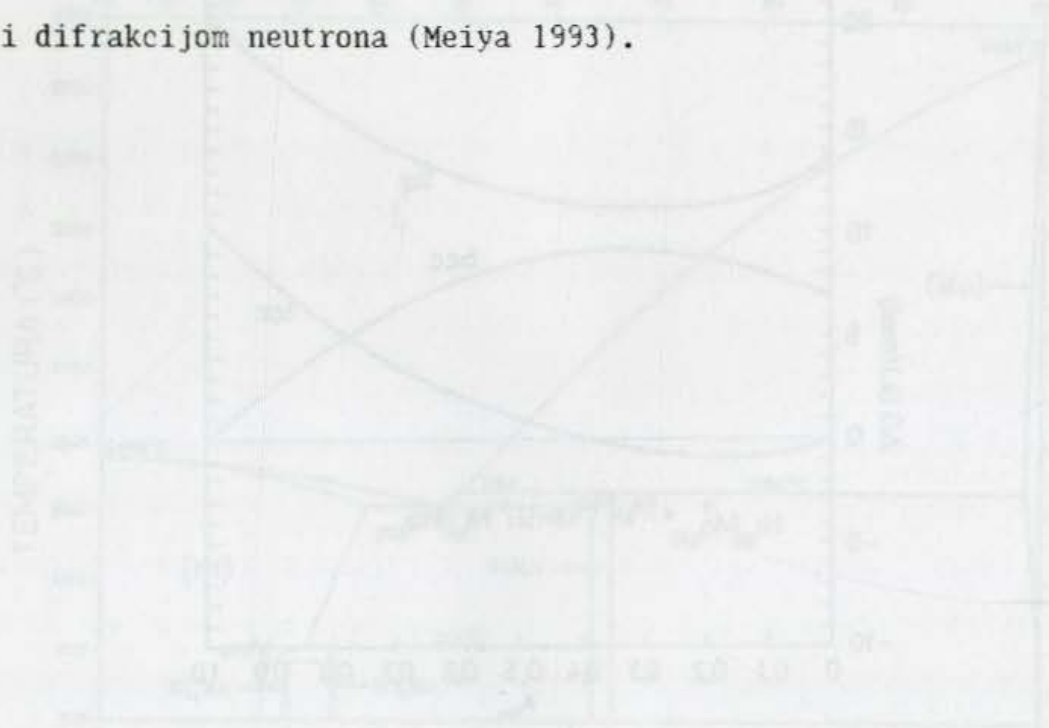
Slika 3.1. Fazni dijagrami sistema (a) Al-Mo i (b) Ni-Mo (Massalski 1986).



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

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

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



4. EKSPERIMENTALNI RAD

Materijal i mlinovi

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

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

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

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

Mikrostruktura prahova

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

Mikrotvrdoća

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

Rendgenska strukturna analiza

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

Termijska analiza

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

posudice (prazna kao referentna). Približno 10 i 20 mg praha je odmeravano za neizotermska i izotermska merenja. Prečišćen argon protoka $28,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ je bio inertan gas. Instrument je kalibrisan korišćenjem temperature topljenja i entalpije topljenja In i K_2CrO_4 .

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

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

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

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

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

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

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

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

Hemijska analiza

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

