

# Sinteza, karakterizacija i stabilnost amorfnih legura

- *Legure na bazi Fe, Co, Ni* -

Profesor *Dragica M. Minić*

E-mail: [dminic@ffh.bg.ac.rs](mailto:dminic@ffh.bg.ac.rs)

[www.dragicaminic.info](http://www.dragicaminic.info)

Telefon: +381 11 3336 689

# *Cilj predavanja*

## 1. Upoznavanje sa amorfnim materijalima

*Sinteza amorfnih i praškastih materijala*

*Stabilnost i strukturne transformacije amorfnih materijala*

## 2. Magnetni amorfn materijali

Legure na bazi gvožđa, nikla i kobalta

- Obrazloženje Legure metala grupe gvožđa se široko primenjuju u savremenoj elektronici za razne svrhe gde mikrostruktura igra ključnu ulogu

U savremenoj literaturi termin *amorfna /staklasta supstanca* ima više značenja>

- terminom *staklasta supstanca* definiše se amorfna čvrsta supstanca koja je dobijena ultra-brzim hlađenjem rastopa;
- staklo je neorganska supstanca nastala iz rastopa analogna sa tečnim stanjem, ali ima visok koeficijent viskoznosti koji odgovara čvrstom stanju (G.W. Morey);
- D.M. Minić, *Synthesis, Characterization and Stability of Amorphous Alloys*, Science of Sintering 38(2006) 83-92.

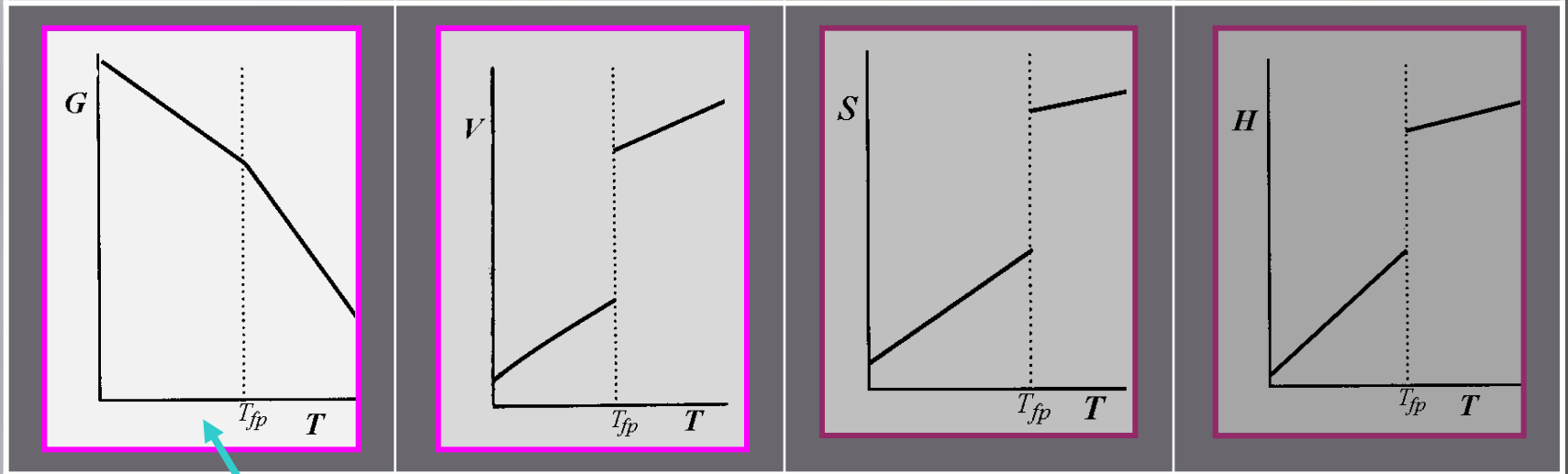
***staklo*** je materijal nastao hlađenjem tečne supstance:

- očvršćava uz porast viskoznosti,
- ne pokazuje diskontinuitet u promeni derivativnih ili termodinamičkih veličina prvog reda, zapremine  $V$ , entalpije  $H$  i entropije  $S$ ;
- pokazuje diskontinuitet u promeni derivativnih ili termodinamičkih veličina drugog reda, specifična toplota  $C_p$ , kompresibilnost  $\kappa$ , koeficijent termičkog širenja  $\alpha$  (G. O. Jones).



- staklo je neorganski proizvod topljenja ohlađen do čvrstog stanja bez kristalizacije (ASTM);
- staklo je, prema analizi difrakcije X-zraka, amorfni materijal koji pokazuje *staklast prelaz*, gde čvrsta amorfna faza sa promenom temperature pokazuje manje ili više naglu promenu derivativnih termodinamičkih veličina (*toplotni kapacitet, kompresibilnost, koeficijent širenja*) od vrednosti koje odgovaraju kristalu ka vrednostima koje odgovaraju tečnosti (National Research Council USA).

# Kristalizacija- fazni prelaz prvog reda

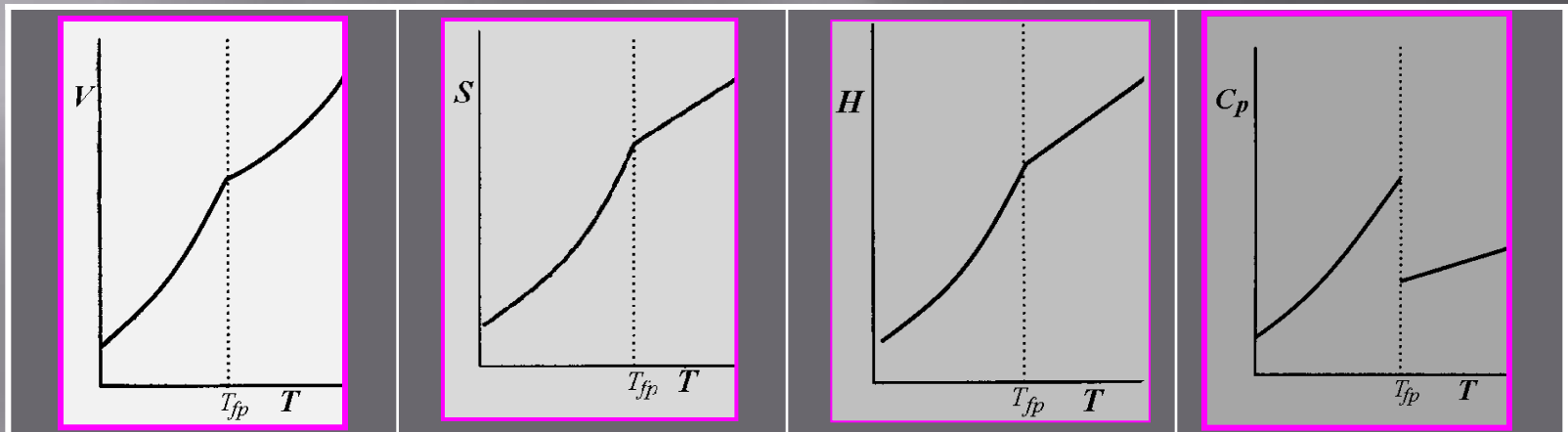


Promena **Gibsove energije** sa temperaturom za **fazne prelaze prvog reda** (*kristalizacija, topljenje*) pokazuje promenu nagiba na temperaturi faznog prelaza  $T_{fp}$  zbog čega prvi izvodi Gibsove funkcije, **molarna zapremina, entropija i entalpija** pokazuju diskontinuitet na ovoj temperaturi.

# *Amorfizacija*- fazni prelaz drugog reda

- Pri velikim brzinama hlađenja (*amorfizacija*), supstanca prelazi iz tečnog u čvrsto stanje uz postepenu promenu zapremine, entropije i entalpije;

specifični toplotni kapacitet i koeficijent širenja se menjaju diskontinualno.

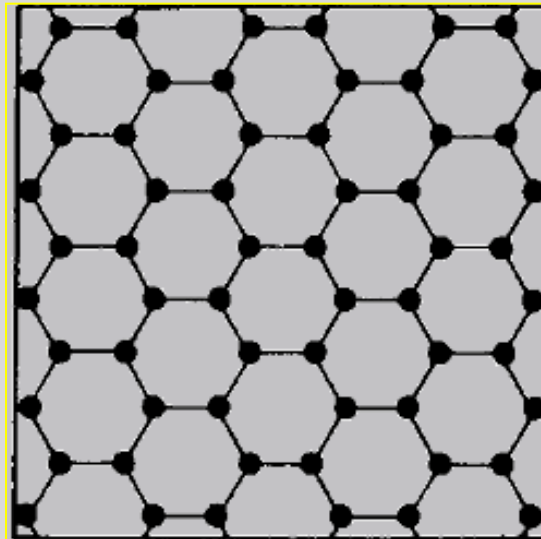


Specifični toplotni kapacitet je drugi izvod Gibsove funkcije, pa se ovaj prelaz naziva **fazni prelaz drugog reda**.

- ▣ Za nas termin *amorfna čvrsta supstanca* definiše čvrstu supstancu koja nema translatorno periodičan atomski poredak karakterističan za kristalnu supstancu.
- ▣ Sa atomske tačke gledišta struktura amorfne supstance analogna je strukturi tečnosti, t.j. karakterišu je
  - makroskopska izotropnost;
  - nepostojanje uređenosti na daljinu u rasporedu atoma;
  - postojanje pravilnog rasporeda atoma na blizinu.

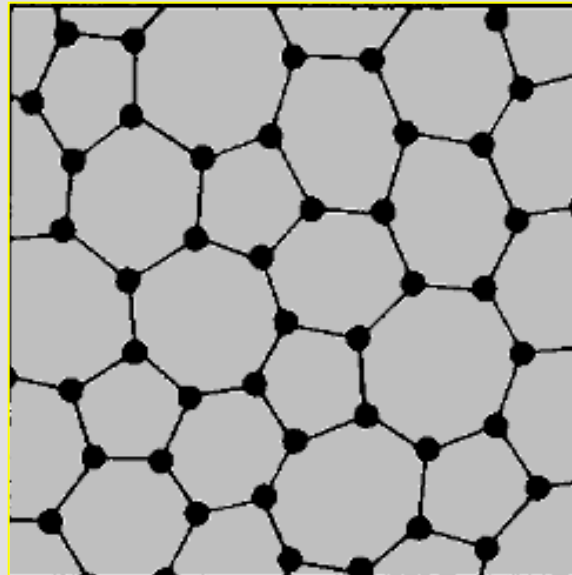
*Kristalne supstance* karakteriše uređenost na daljinu sa translacionom periodičnošću što znači

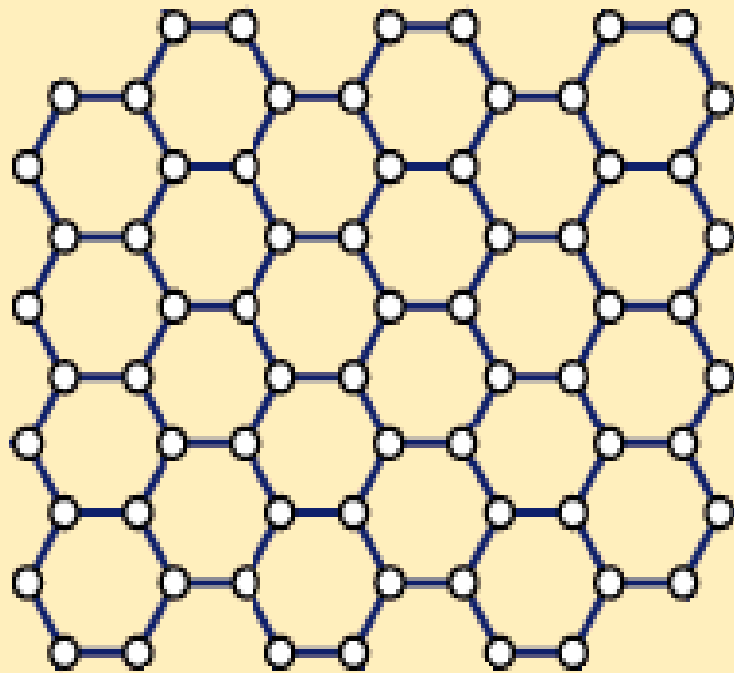
- - svaki atom okružen je sa još tri atoma koji se nalaze na podjednakom rastojanju; svi uglovi koje grade linije koje spajaju susedne atome takođe su potpuno jednaki, kao posledica hemijskih veza koje drže atome zajedno u čvrstom stanju.



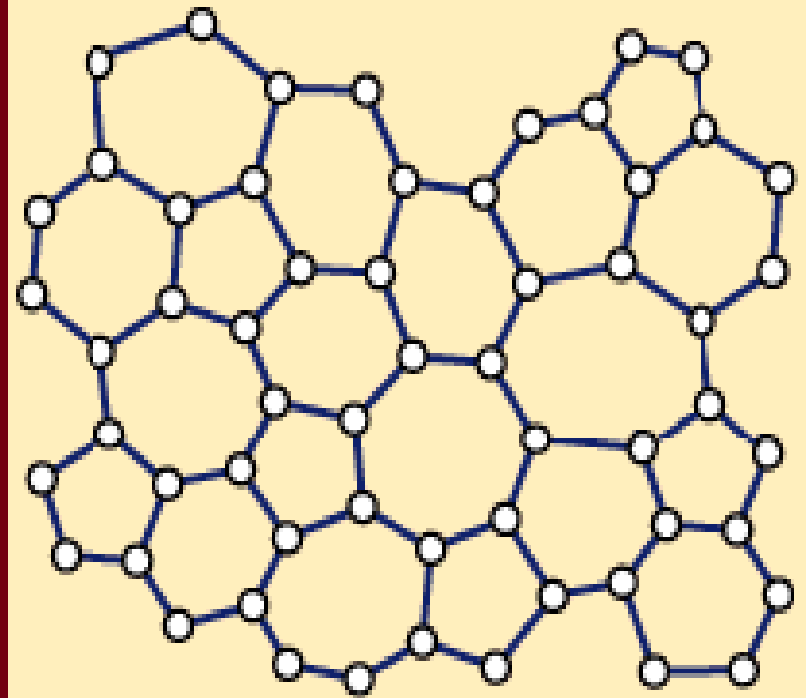
Amorfne supstance karakteriše visok stepen lokalne korelacije, tzv. uređenost na blizinu što znači:

- svaki atom okružen je sa još tri atoma koji se nalaze na približno istom rastojanju; uglovi koje grade linije koje spajaju susedne atome približno su jednaki, kao posledica hemijskih veza koje drže atome zajedno u čvrstom stanju.





**A** crystal



**B** glass

*Varijacija u međuatomskim rastojanjima znači i varijaciju u jačini veza zbog čega amorfni materijal u tečno stanje prelazi postepeno u određenom temperaturskom intervalu.*

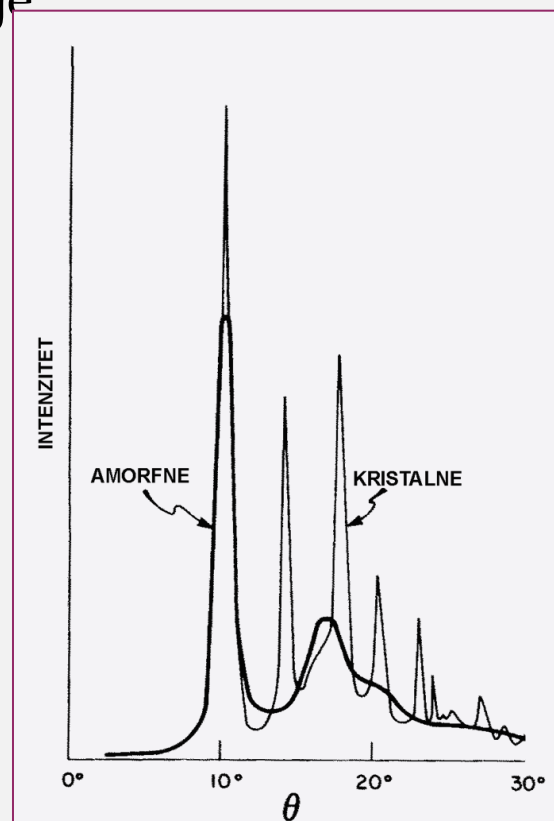
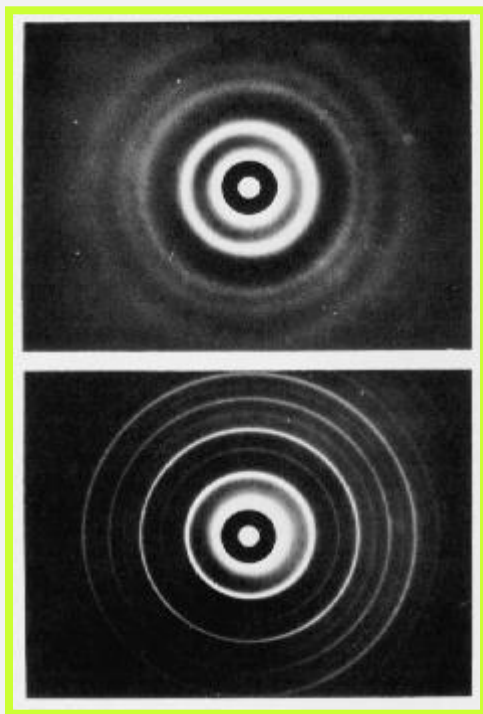
Nepostojanje *uređenosti na daljinu*, podrazumeva samo makroskopski neuređenost strukture, mada na atomskom nivou postoji visoka uređenost u oblasti nekoliko međuatomskih rastojanja. Neuređenost u ovom slučaju podrazumeva, u stvari, *statističku distribuciju vrednosti strukturnih parametara* (međuatomska rastojanja i uglovi između veza) koja ne postoji kod kristala.

Tako, opšta karakteristika čvrstog stanja (kristalnog i amornog) je *uređenost na blizinu na atomskom nivou*, koja se održava kroz čitav kristal, tj. prelazi u uređenost na daljinu u kristalnom stanju.



# Struktura amorfne supstance prema difrakcionim metodama ispitivanja

Amorfna supstanca je čvrsti materijal sa svim bitnim svojstvima koja karakterišu čvrsto stanje, kao što se vidi iz difraktograma na slikama za leguru  $Fe_{80}B_{20}$  pre i posle kristalizacije.



# *Atomska struktura amorfnih legura*

## *Kristalni model*

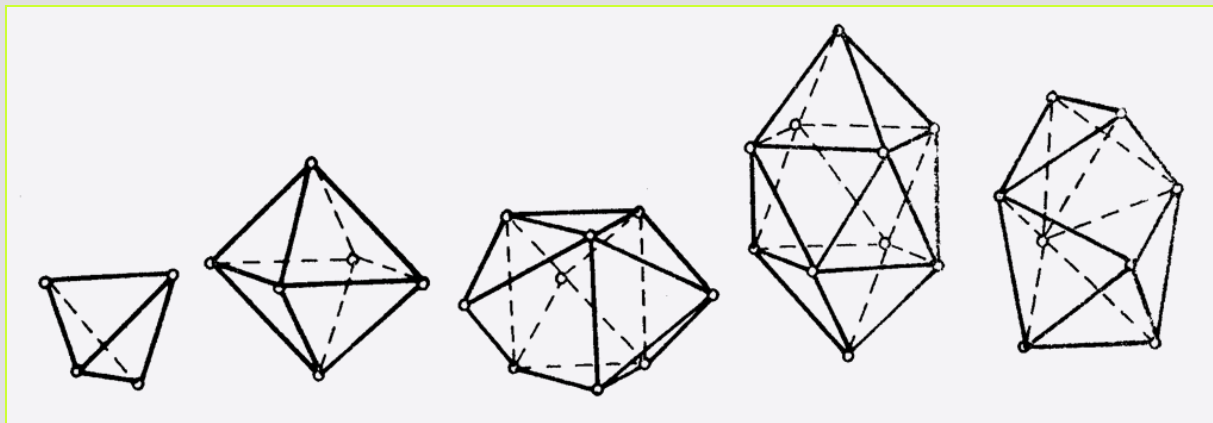
Zasnovan je na činjenici da se prvi maksimum interferencione funkcije za amorfne strukture nalazi blizu Bregovog maksimuma odgovarajuće kristalne faze.

*Prema ovom modelu struktura amorfne legure sastoji se od veoma malih kristalnih domena čije su dimenzije oko pet atomskih prečnika. To su ustvari mali kristali neuređeno orijentisani zbog čega ne postoji pomenuta uređenost na daljinu.*

# Model gustog neuređenog pakovanja čvrstih sfera

Atomi amornog materijala kao i tečnosti ne podležu međusobnom prodiranju već zauzimaju površine različitih poliedara (pora) čije ivice predstavljaju veze između susednih atoma.

Postoji pet takvih poliedara: *tetraedar*, *oktaedar*, *trigonalna prizma* sa *tri poluoktaedra*, *Arhimedova prizma* sa *dva poluoktaedra* i *tetragonalni dodekaedar*:



## Klasterni model

*Ovaj model objedinjuje principe dva prethodna modela:*

- klasteri se posmatraju kao grupe ili konfiguracije atoma sa povišenom uređenošću.*
- klaster nema fizičku površinu razdvajanja, tako da se prelaz od jedne do druge lokalne grupe vrši neprekidno preko niza neuređenih prelaznih oblasti.*

# *Modelovanje amorfne strukture*

Proces amorfizacije je složen hijerarhijski proces koji se odvija u tri etape:

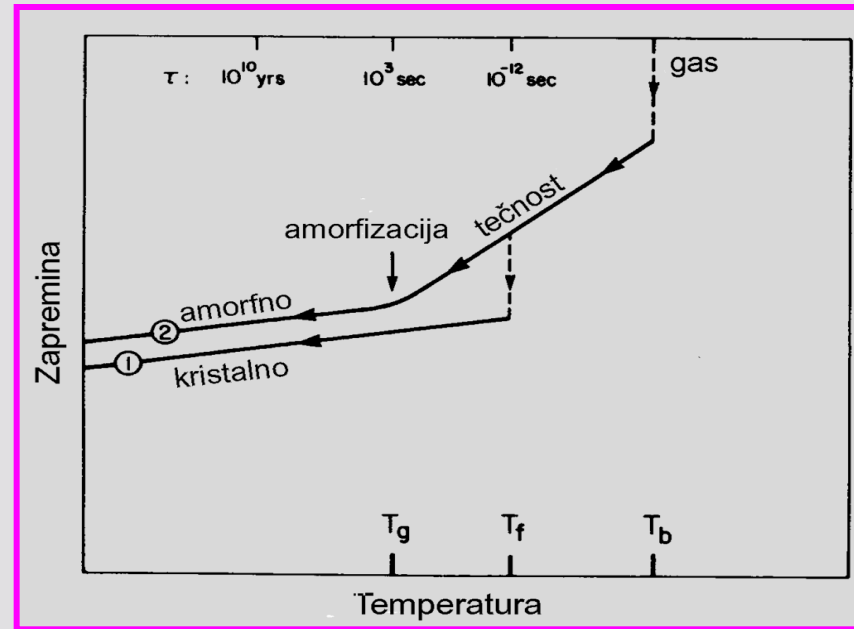
- *građenje nukleusa monokristala, koji ne mogu dalje da rastu i služe kao specifični supstrat za izdvajanje amorfnih klastera, mezoklastera;*
- *samoorganizacija mezoklastera;*
- *građenje mikrostrukture, kao rezultat rasta mezoklastera i njihova aglomeracija.*

Principijelna razlika u ponašanju neravnotežnih sistema (amorfni) u odnosu na ravnotežne (kristalne) vezana je sa samoorganizacionim efektom neuređenih struktura u nestabilnim tačkama, čime se minimizira entropija neravnotežnog sistema.

- Ovo znači da samoorganizacija neuređenih struktura predstavlja osnovu tečne amorfizacije.
- Ovaj proces kontrolisan je principom težnje ka postizanju minimalne entropije sistema.

## *Formiranje amorfnog čvrstog stanja*

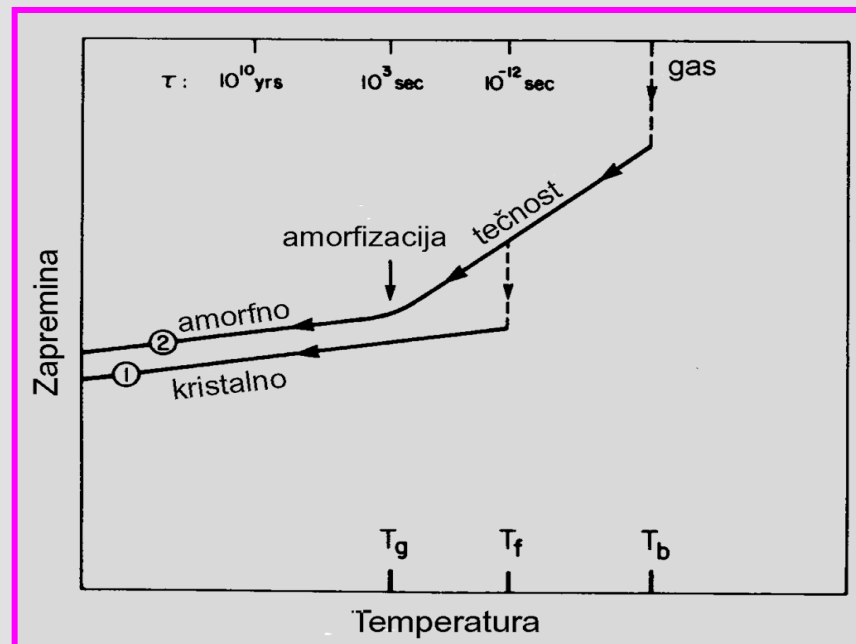
Čvrsto stanje može da se analizira preko energije potrebne da se početno izolovani atomi u gasnom stanju dovedu na međuatomska rastojanja karakteristična za dato stanje hlađenjem.



Formiranje čvrste faze, kristalizacija, praćeno je naglim promenama zapremine na temperaturi prelaska gasa u tečno stanje,  $T_b$ , a zatim na temperaturi prelaska tečnosti u čvrsto stanje,  $T_f$ .



- Formiranje čvrste faze, kristalizacija, praćeno je naglim promenama zapremine na temperaturi prelaska gasa u tečno stanje,  $T_b$ , a zatim na temperaturi prelaska tečnosti u čvrsto stanje,  $T_f$



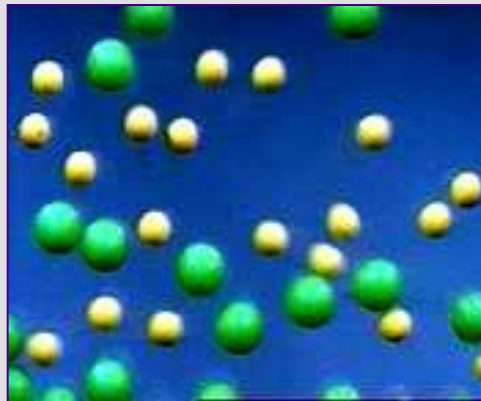
Prelaz **tečno** → **amorfno** se odvija u uzanom temperaturnom intervalu u blizini  $T_g$ . Ako se tečnost hladi određenom brzinom, tako da dostigne temperaturu  $T_g$  koja je niža od temperature  $T_f$ , tečnost očvršćava i gradi amorfno stanje.

- Ovo može da se ostvari dovoljno brzim prolaskom kroz kritičnu temperaturnu oblast (između  $T_f$  i  $T_g$  u kojoj može da dođe do nukleacije i rasta kristala) na jedan od navedenih načina:

- isparavanjem metala u vakuumu i kondenzovanjem dobijene pare na hladnoj podlozi;
- *raspršivanjem metala pomoću visokoenergetskih atoma inernog gasa;*
- hemijskom ili elektrohemijskom depozicijom;
- brzim hlađenjem rastopa;
- *laserskim "kaljenjem";*
- *emisijom jona iz rastopa pod dejstvom električnog polja;*
- *hlađenjem u elektrolučnoj peći.*

*Empirijski definisani uslovi koji povoljno deluju na formiranje amorfnih legura:*

- 1. legura mora da sadrži bar tri komponente od kojih su dve metalne;*
- 2. legura mora da sadrži bar dva metalna elementa različitih atomskih dimenzija (minimalna razlika 12%) čija je toplota mešanja bliska 0;*



3. *metalna komponenta mora imati negativnu toplotu mešanja sa nemetalom;*
4. *ukupan sadržaj nemetala (metaloida) mora da je oko 20 atom. %;*
5. *hetero-nukleanti (oksidne kristalne inkluzije moraju biti uklonjeni.*

# Šematski prikaz tehnika za dobijanje amorfnih čvrstih supstanci

- a) sporo hlađenje
- b) umerena brzina hlađenja
- c) brzo hlađenje raspršivanjem
- d) kondenzacija iz gasne faze



# Kritična brzina hlađenja

■  
Potreban i dovoljan uslov za formiranje amorfne supstance je sprečavanje nukleacije i rasta kristala brzim hlađenjem tečnosti.

Kritična brzina hlađenja može se izraziti pomoću jednačine:

$$R_c = \frac{Z T_m}{\tau}$$

gde je  $Z$  konstanta (npr. za  $NaCl$  je  $2,0 \cdot 10^{-6}$ ),  $T_m$  je termodinamička tačka topljenja, i  $\tau$  karakteristika strukturnih jedinica,

Kako je:

$$\tau = \frac{V\eta}{NkT_m}$$

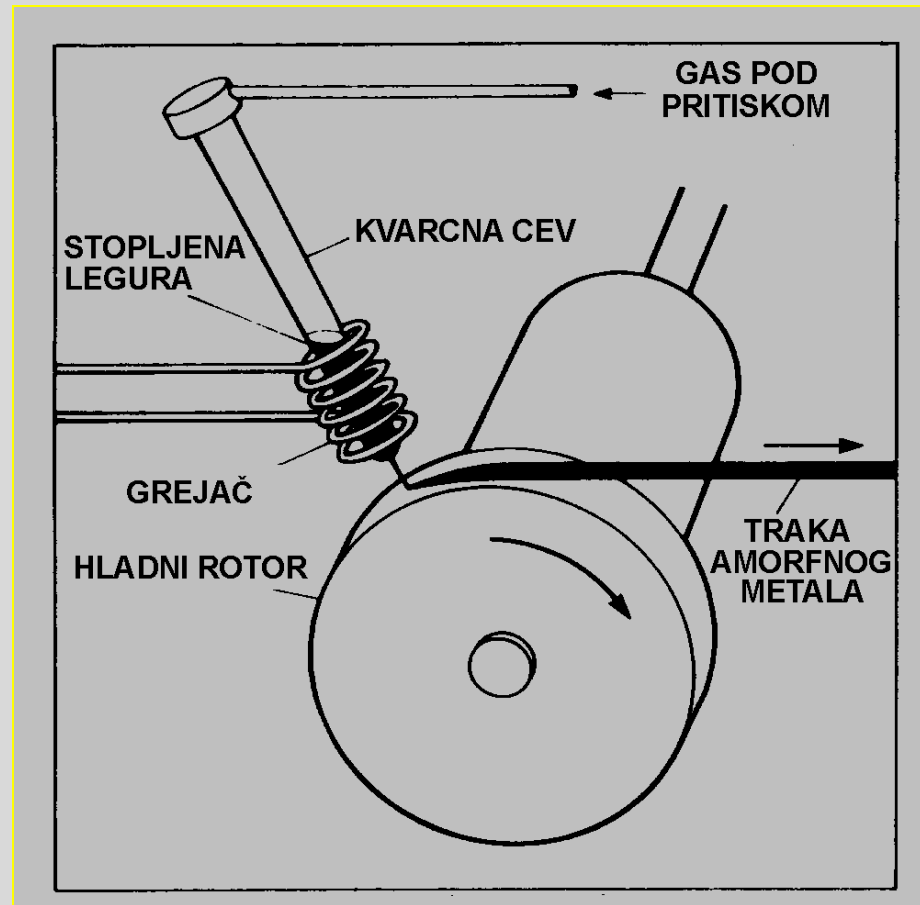
gde je  $V$  molarna zapremina,  $\eta$  koeficijent viskoznosti,  $N$  Avogadrov broj,  $k$  - Bolcmanova konstanta,

dobija se izraz:

$$R_c = \frac{ZT_m^2 R}{V\eta}$$

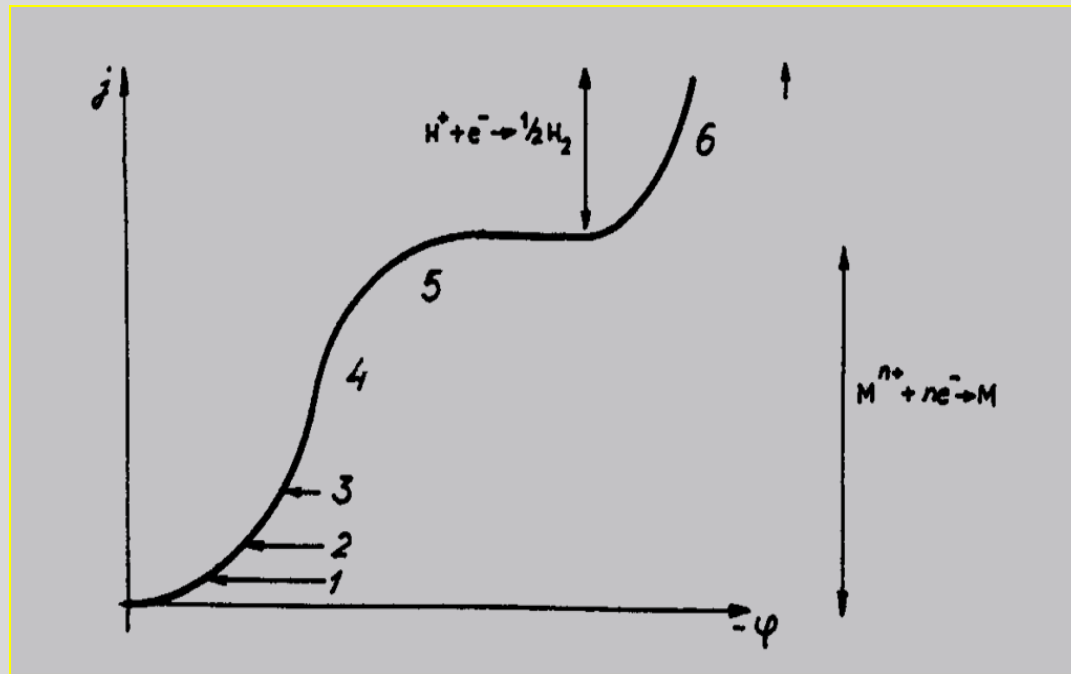
gde je  $R$  gasna konstanta.

Šematski prikaz tehnike brzog hlađenja rastopa na rotirajućem, hladnom, bakarnom disku za dobijanje amornih metalnih traka.





- *Morfologija depozita u funkciji gustine struje*



- 1. blokovski rast kristala
- 2. slojevit rast kristala
- 3. polikristali
- 4. dendriti
- 5. loše prijanjajući prah
- 6. prah koji sadrži oksid ili hidroksid

# Morfologija elektrohemijskog depozita

## Uslovi elektrolize

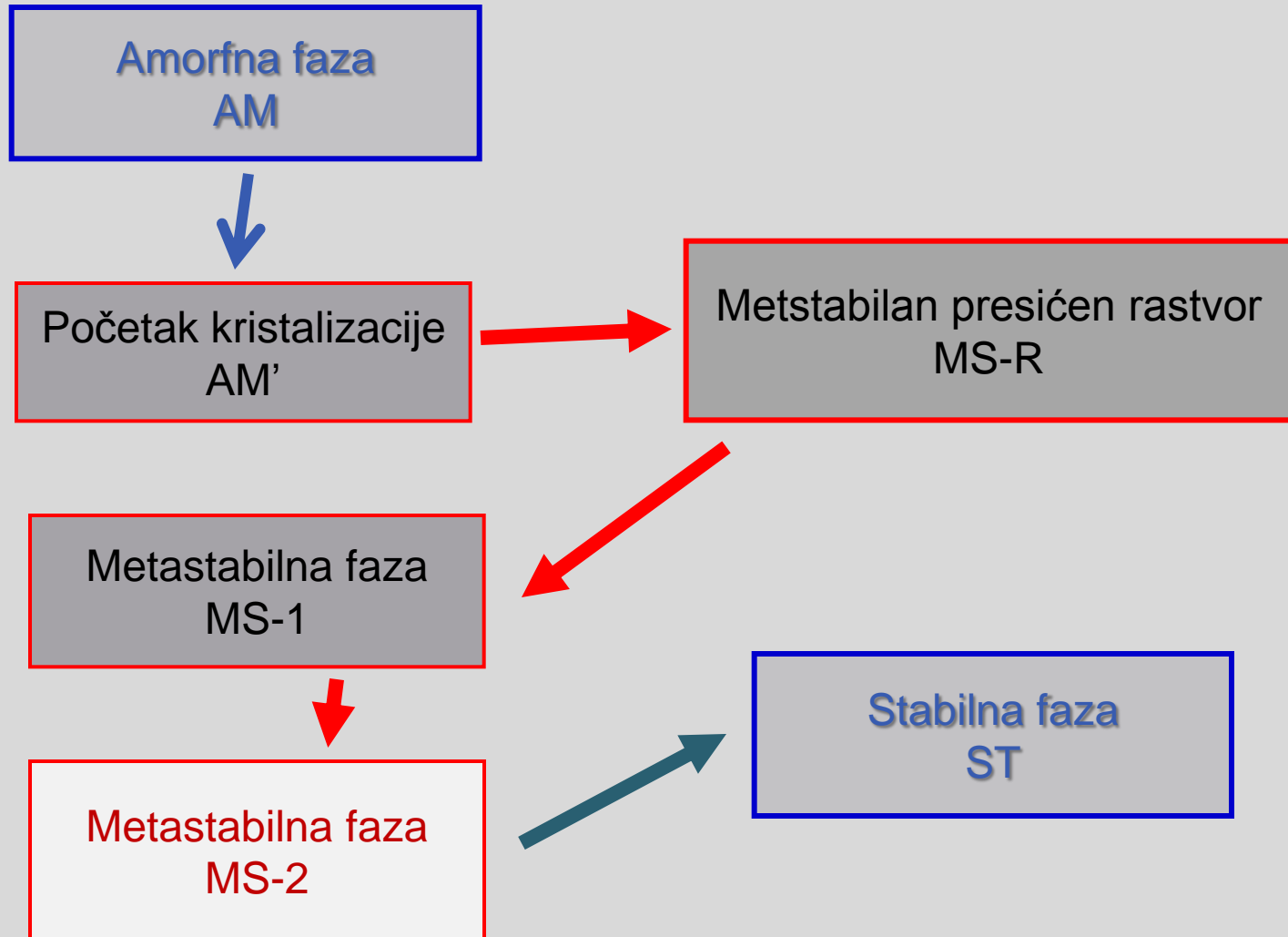
## Smer promene karaktera depozita

- |   |                   |
|---|-------------------|
| • <i>Povećanje koncentracije soli metala</i>          | $R \rightarrow K$ |
| • <i>Mešanje elektrolita</i>                          | $R \rightarrow K$ |
| • <i>Povećanje temperature elektrolita</i>            | $R \rightarrow K$ |
| • <i>Povećanje provodljivosti elektrolita</i>         | $R \rightarrow K$ |
| • <i>Povećanje koncentracije osnovnog elektrolita</i> | $R \leftarrow K$  |
| • <i>Povećanje gustine struje</i>                     | $R \leftarrow K$  |
| • <i>Povećanje viskoznosti elektrolita</i>            | $R \leftarrow K$  |
- 
- K - kompaktan depozit
  - R - rastresit, praškast depozit

Amorfno stanje je strukturno i termodinamički nestabilno i podložno delimičnoj ili potpunoj kristalizaciji pri zagrevanju preko nukleacije i rasta kristalita, putem:

- - *polimofrne kristalizacije*  
(prelazak amorfne faze u kristalnu bez promene sastava)
- - *primarne kristalizacije*  
(primarno iskristalisala faza jednog sastojka dispergovana u amorfnom matriksu služi kao mesto sekundarne i tercijarne kristalizacije)
- - *eutektičke kristalizacije*  
(istovremena kristalizacija dve različite kristalne faze)

- Na bazi XRD spektara različitih amorfnih legura može se dati opšta šema prelaza amornog u kristalno stanje



- Kinetičke informacije proces kristalizacije mogu da budu dobijene iz termohemijskih merenja polazeći od pretpostavke da je izotermalna brzina konverzije proporcionalna merenom fluksu specifične toplote:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\Phi_t}{\Delta H}$$

- Izotermalna brzina konverzije, je linearna funkcija temperaturski zavisne konstante brzine,  $k(T)$ , i temperatursko nezavisne konverzije funkcije,  $f(\alpha)$  vezane sa mehanizmom procesa kristalizacije:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha)$$

gde  $\alpha$  je stepen napredovanja reakcije,  $f(\alpha)$  funkcija zavisna od datog reakcionog mehanizma.

Prema Arrhenius-ovoj jednačini konstanta brzine je:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

gde je

$A$  predeksponencijalni faktor, nezavistan od temperature,

$E_a$  prividna energija aktivacije,

$R$  gasna konstanta

tako da se dobija:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

Za *neizotermalna merenja* pri konstantnoj brzini zagrevanja,  $\beta$ , dobija se:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

gde je  $d\alpha/dt \equiv \beta (d\alpha/dT)$ .

Paramtri  $E_a$ ,  $A$ ,  $f(\alpha)$  predstavljaju kinetički triplet koji opisuje vremenski tok fizičke ili hemijske promene.

Reakciju kristalizacije koja obuhvata nukleaciju i rast čestica nove faze opisuje Avrami-eva jednačina oblika:

$$f(\alpha) = 1 - \exp[-(k\alpha)^n]$$

gde su  $k$  i  $n$  odgovarajuće konstante za dato vreme

- ▣ Polazeći od Avramijeve jednačine, uspostavljajući vezu između *brzine zagrevanja, temperaturskog maksimuma fazne transformacije (stacionarna tačka) i energije aktivacije* izvedena je opšta jednačina za određivanje kinetičkih parametara reakcija u čvrstoj fazi, gde je  $E_a$  prividna energija aktivacije:

$$\ln \left[ \frac{\beta}{T_p^S} \right] \approx -A \frac{E_a}{RT_p} + \text{konstanta}$$



- za  $S=0$  dobija se Ozawa-ina jednačina

$$\ln \beta = -\frac{E_a}{RT_i} + C_1$$

- za  $S=1$  dobija se Boswell-ova jednačina

$$\ln \left( \frac{\beta_i}{T_i} \right) = -\frac{E_a}{RT_i} + C_2$$

- za  $S=2$  dobija se Kissinger-ova jednačina

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_i^2} \right) = -\frac{E_a}{RT_i} + C_3$$

Za ispitivanje mehanizma kristalizacije koristi se korigovani oblik Kissinger-ove jednačine:

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_i^2}\right) = -\frac{mE_a}{RT_i} + \ln K$$

gde je  $K$  konstanta koja sadrži faktore koji zavise od termalne istorije uzorka,  $n$  i  $m$  su konstante koje imaju vrednost između 1 i 4 zavisno od morofologije rasta kristala.

## Vrednosti $n$ i $m$ za razne kristalizacione mehanizme

Mehanizam	$n$	$m$
<i>Zapreminska nukleacija:</i>		
trodimenzioni rast	4	3
dvodimenzioni rast	3	2
jednodimenzioni rast	2	1
<i>Površinska nukleacija</i>	1	1

# Ispitivanje kinetike kristalizacije amorfних legura

- Kristalizacija obuhvata bar dva stupnja: *formiranje kristala-nukelaciju* i *rast formiranih nukleusa*.
- Nukleacija počinje na temperaturi nešto višoj od temperature staklastog prelaza dok se njihov rast, odvija na višim temperaturama.

Brzina ovog procesa data je jednačinom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\beta^{-(n-1)}(1-\alpha)^k \exp\left(-\frac{mE_a}{RT}\right)$$

- gde  $A$  je Arenijusova konstanta,  $n$ ,  $k$  i  $m$  su parametri koji odražavaju mehanizam procesa

Kristalizacioni mehanizam	$n$	$m$	$k$
Zapreminska nukleacija:			
trodimenzioni rast	4	3	1
dvodimenzioni rast	3	2	1
jednodimenzioni rast	2	1	1
Površinska nukleacija	1	1	2/3

Brzina dostiže svoju maksimalnu vrednost na temperaturi pika  $T_p$ :

$$\frac{\beta^n}{T_p^2} = \frac{AkR}{mE_a} (1 - \alpha_p)^{k-1} \exp\left(-\frac{mE_a}{RT}\right)$$

Za površinsku nukleaciju  $k$  je  $2/3$  pa je  $(1-\alpha)^{1-k}$  konstantno tako da se za površinsku nukleaciju gde je  $n = m$  dobija Kissinger-ova jednačina:

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = \left(-\frac{mE_a}{RT}\right) + konst$$

- Analizu konverzije kinetike koja podrazumeva nukleaciju i rast čestica nove faze opisuje Avrami-eva jednačina:

$$f(\alpha) = 1 - \exp[-(k\alpha)^n]$$

gde je  $k$  konstanta brzine za nukleaciju i rast,  $n$  Avramijev eksponent koji se odnosi na mehanizam nukleacije i rasta.

- 

Avramijev  $n$  zavisi od reakcionog mehanizma, brzine nukleacije i brzine rasta dimenzija i obično se prikazuje jednačinom:

$$n = \frac{p}{s} + q = m + q$$

gde  $p$  je broj dimenzija rasta kristala ( $p = 1, 2, 3$ );  $s$  je konstanta koja se odnosi na stupanj koji ograničava brzinu ( $s = 1$  za slučaj granične površine,  $s = 2$  za difuzionu kontrolu),  $q = 0$  za trenutnu nukleaciju,  $0 < q < 1$  za odloženu nukleaciju,  $q = 1$  za konstantnu brzinu nukleacije i  $q > 1$  za ubrzanu nukleaciju.



## *JMA jednačina*

Diferenciranje Avrami-eve jednačine sa vremenom daje jednačinu brzine poznatu kao JMA (Johnson-Mehl-Avrami):

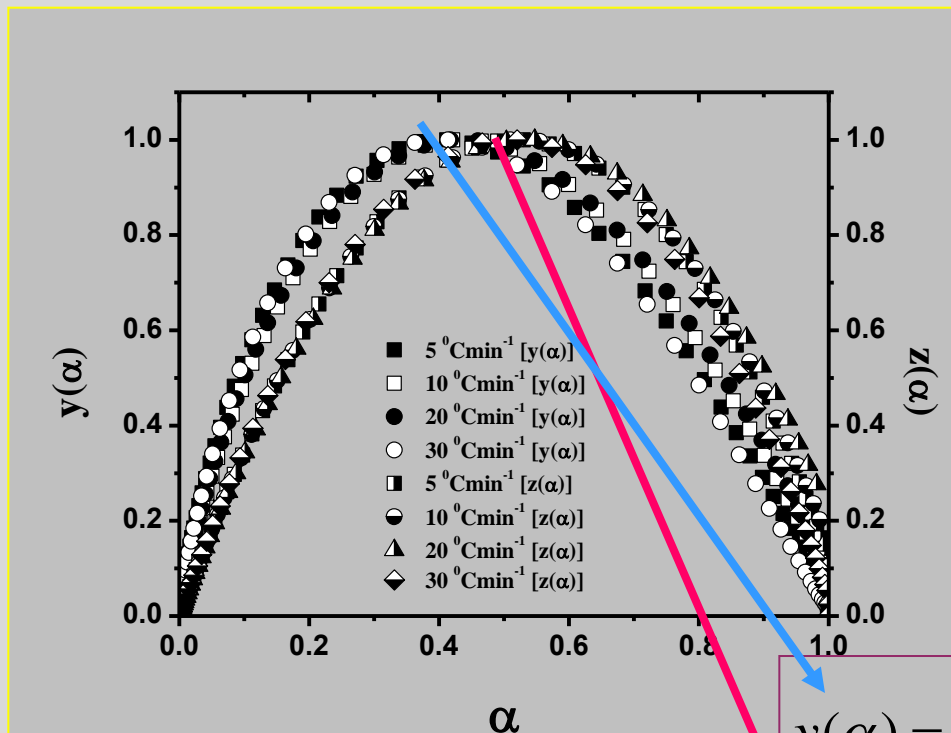
$$\left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = kn(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-n}$$

Primena ove jednačine podrazumeva:

- ▣ izotermalnu kristalizaciju,
- ▣ homogenu nukleaciju ili heterogenu nukleaciju neusmereno dispergovanu na česticama druge faze,
- ▣ brzina rasta nove faze je kontrolisana temperaturom i nezavisna je od vremena,
- ▣ nisku anizotropiju rastućih kristala,
- ▣ neizotermalnu kristalizaciju ako se nukleacioni proces odvija u ranim stupnjevima kristalizacije.

# Kriterijumi za primenu JMA

Malekove funkcije za  
testiranje važenja JMA  
jednačine

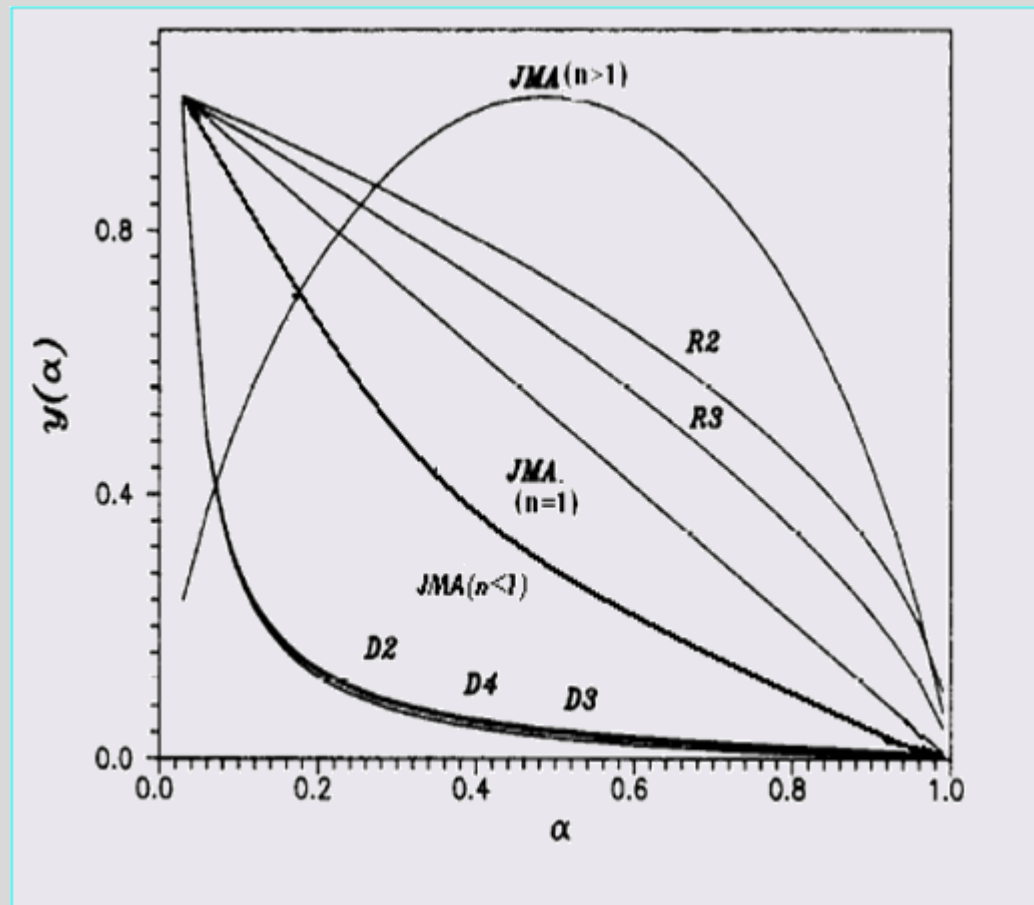


$$y(\alpha) = \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \exp\left( \frac{Ea}{RT} \right), \quad \alpha_{\max}^y \approx 0,3$$

$$z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} T^2, \quad \alpha_{\max}^z \approx 0,63$$

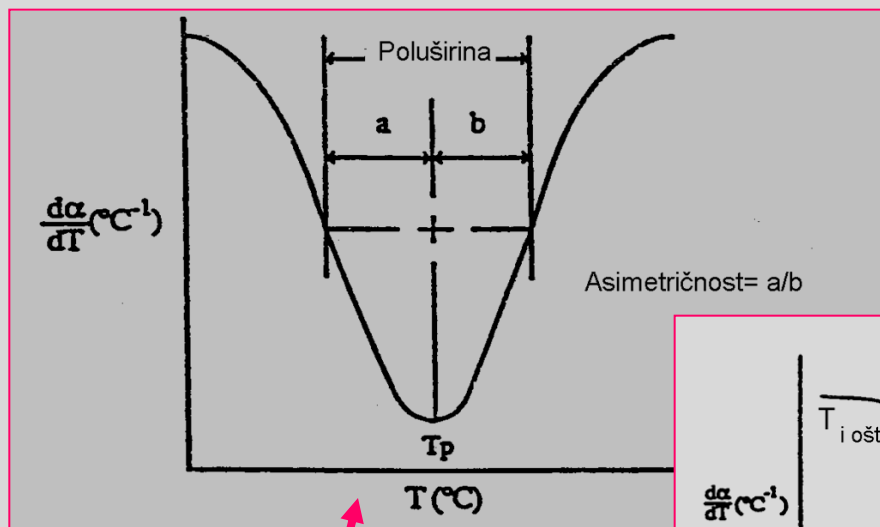
***Maksimumi funkcija  $z(\alpha)$  i  $y(\alpha)$  za različite kinetičke modele***

Model	Simbol	$f(\alpha)$	$\alpha_z$	$\alpha_y$	Oblik $y(\alpha)$ funkcije
Reakcioni red	RO(n)	$(1-\alpha)^n$	$1-n^{1/(1-n)}$	0	
2D reakcije (m=1,04)	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$	0,750		Konveksna
2D reakcije (m=1,08)	R3	$(1-\alpha)^{1/3}$	0,704		konveksna
Johnson-Mehl - Avrami	JMA(m>1)	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	0,633	$1-\exp(1/m-1)$	Konkavna za n<1; linearna za n=1; maksimum za n>1
Šestak- Berggren	SB(M,N) <sup>a</sup>	$\alpha^M(1-\alpha)^N$	$(0, \alpha_p)$	$M/(M+N)$	
2D-diffusion	D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	0,834	0,1	Konkavna
Jander eqn. (m=0,57)	D3	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	0,704	0,1	Konkavna
Ginstling Brounshtein	D4	$3/2(1-\alpha)^{-1/3}-1$	0,776	0,1	konkavna



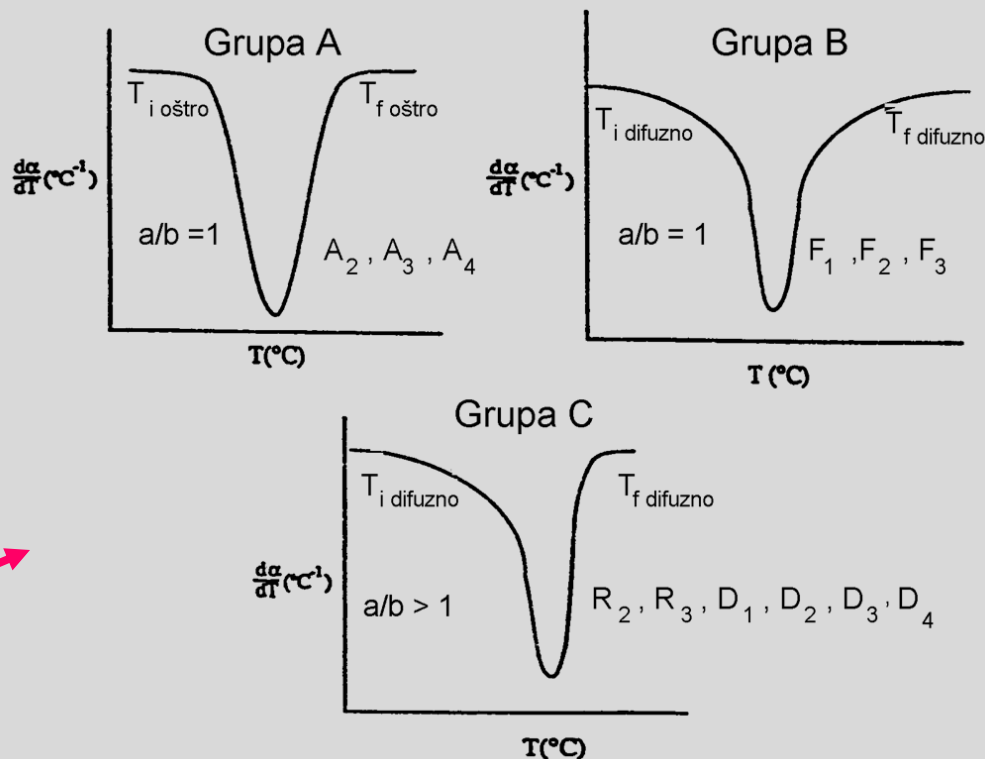
*Funkcija  $y(\alpha)$  za različite  
kinetičke modele  
Šestak-Berggren model  
važi za  $0 < M < 1$*

□ Preliminarno određivanje reakcionog mehanizma prema obliku diferencijalnog termograma



Određivanje  
asimetričnosti

Identifikovanje  
mehanizma



*Mehanizmi reakcija i odgovarajuće vrednosti  $\alpha_{\max}$  i poluširine pika*

Mehanizam	Oblast $\alpha_{\max}$	Poluširina
$P_1$	1,00	<12,00
$A_2$	0,62 - 0,63	14 – 32
$A_3$	0,63	12 – 22
$A_4$	0,63 – 0,65	< 10,00
$B_1$	0,54 – 0,55	8 – 12
$R_2$	0,73 – 0,74	24 - 34
$R_3$	0,69	20 – 42
$D_1$	1,00	24,00
$D_2$	0,81 – 0,82	24 – 78
$D_3$	0,67 - 0,68	30 – 70
$D_4$	0,75 – 0,76	38 – 80
$F_1$	0,62	20 – 60
$F_2$	0,48	22 – 94
$F_3$	0,40	> 66,00

## Literatura

- ▣ 1. D. Minić , A. Maričić, *Amorfni materijali*, Tehnički fakultet Čačak, Univerzitet u Kragujevcu, Čačak, 2001, ISBN 86-81745-61-1
- ▣ 2. D.M. Minić, *Synthesis, Characterization and Stability of Amorphous Alloys*, Science of Sintering 38(2006) 83-92.
- ▣ 3. D. Minić, “*Primenjena elektrohemija*”, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1996 , ISBN 86-82507-12-9; 2010 ISBN 978-86-82139-34-8
- ▣ 4. D. Minić , A. Jovanović, “*Fizčka hemija*”, Univerzitet u Beogradu, Biološki fakultet i Fakultet za fizičku hemiju. Beograd, 2005, ISBN 86-82139-17-0.

▣



*TEHNIKE ZA  
KARAKTERIZACIJU  
MATERIJALA*

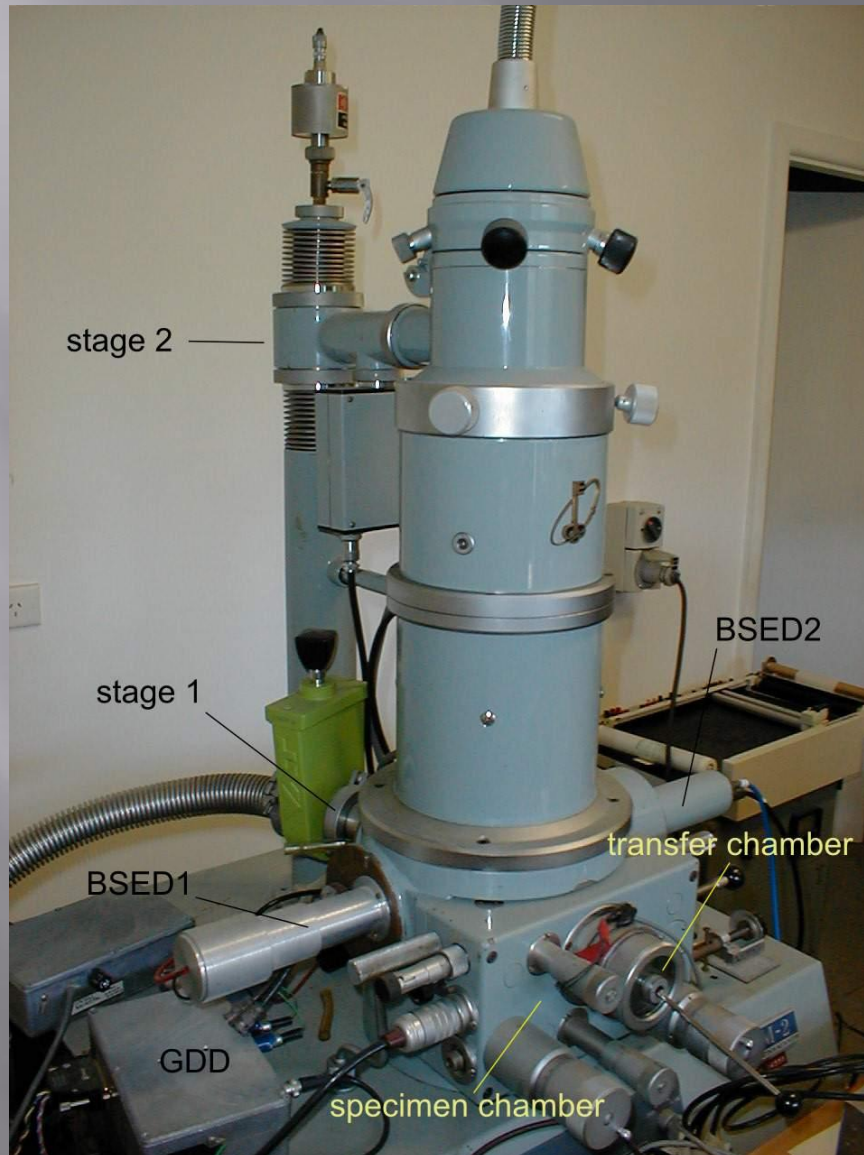


*Difraktometar X-zraka*

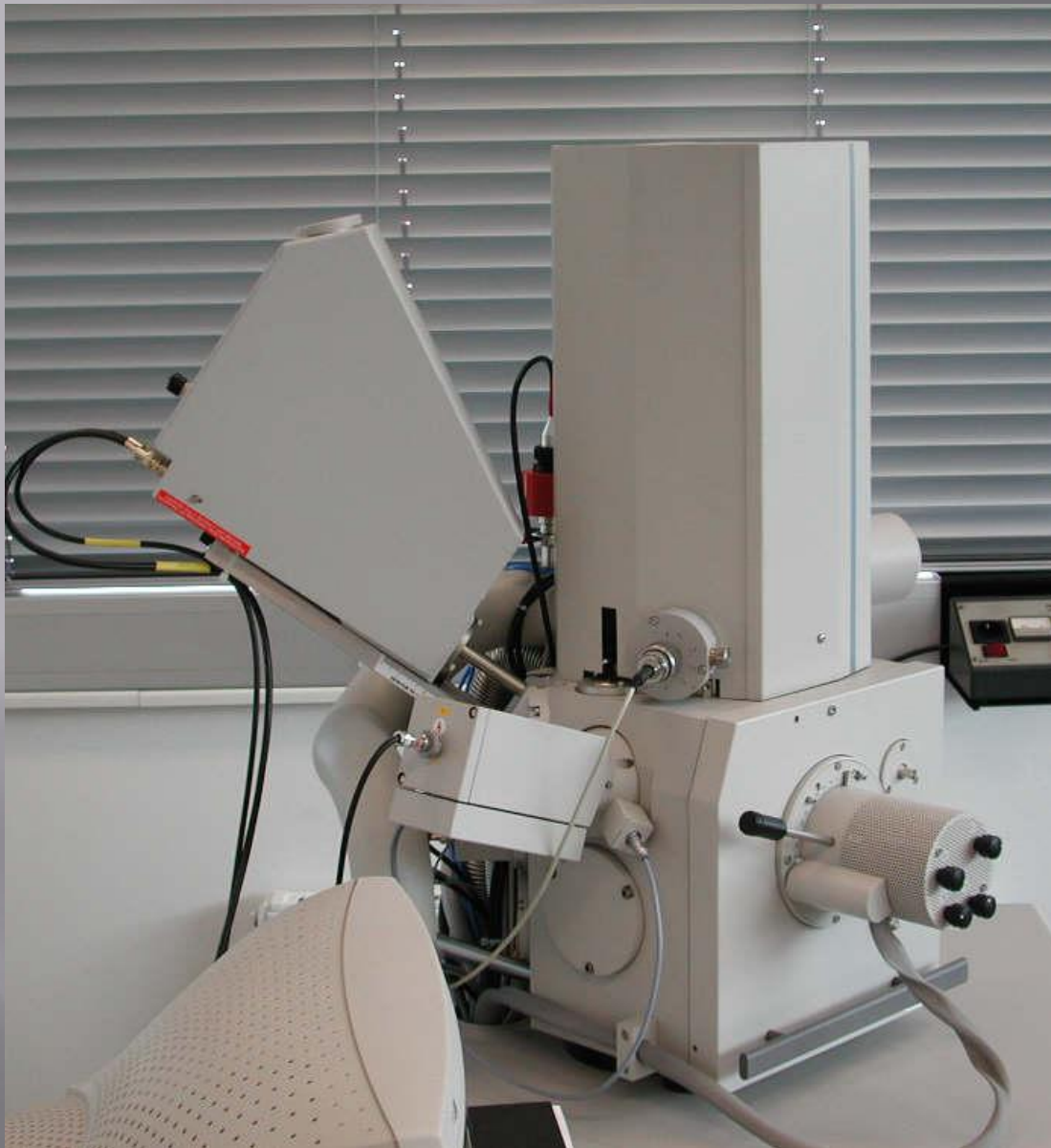


©Eric B. Workman

**SEM**



ESEM



**ESEM**





**FIB**



**FIB**

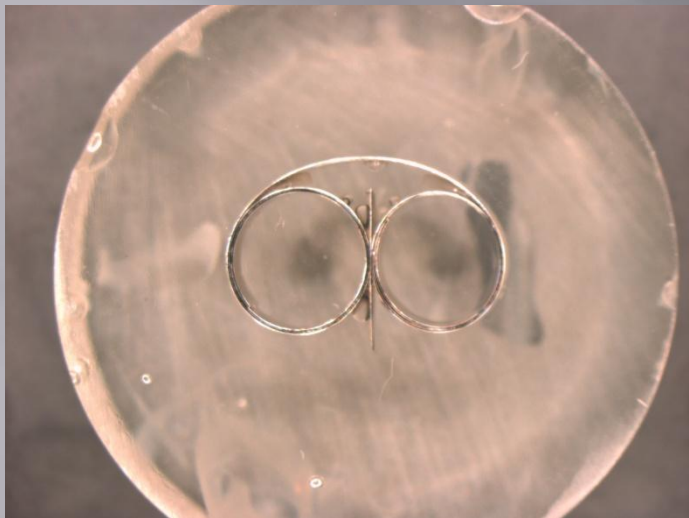


*Vickers taster*

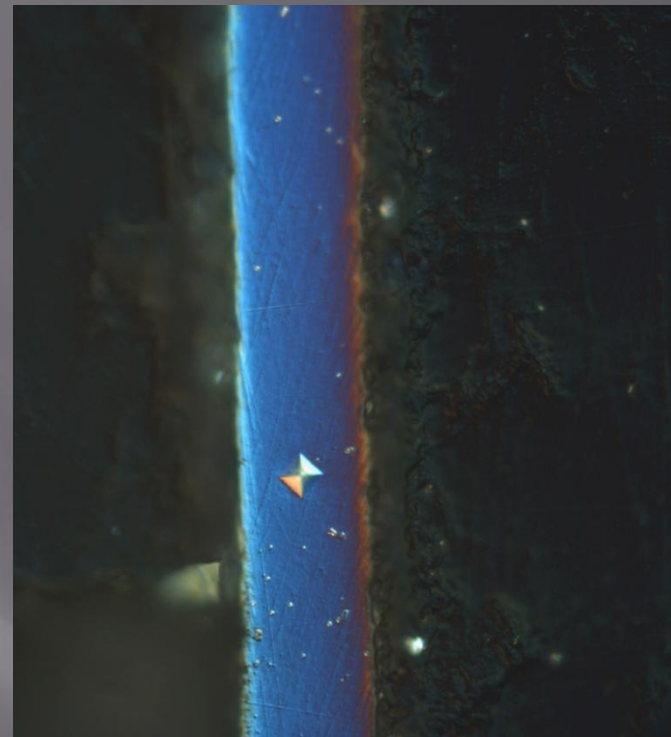


*Dualindent*





*Uzorak postavljen  
za merenje  
mikrotvrdoće*



*Merenje  
mikrotvrdoće*

# Hemijsko i elektrohemijsko dobijanje praškastih legura

# Hemijska redukcija

## *Cilj*

- *Dobivanje amorfnih legura*
- *Ispitivanje strukture i termičke stabilnosti*
- Obrazloženje : Amorfne legure privlače pažnju istraživača iz više razloga:
  - visoka izotropnost tehnološki značajnih svojstava amorfnih legura
  - termodinamička i kinetička metastabilnost zahteva poznavanje njihove termičke stabilnosti i kinetike stabilizacije
  - ovo su dobri prekursori za dobijanje kompozitnih i nanostrukturiranih materijala željene morfologije i željenih svojstava

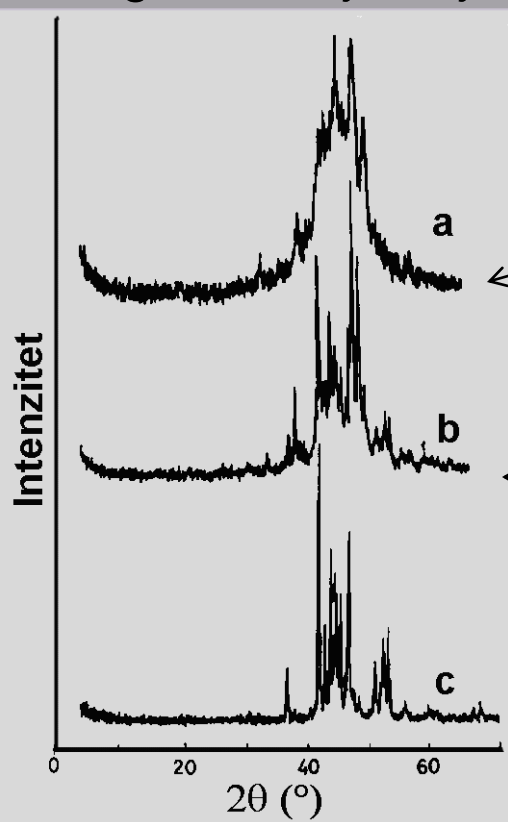
# Hemijska redukcija

## -amorfna legura $Ni_{82}P_{18}$

D. Minić, M. Šušić, Thermal Behaviour of 82Ni-18P Amorphous Powder Alloy in Hydrogen Atmosphere, Materials Chemistry and Physics 40 (1995) 281-284.

$NaH_2PO_3$ ,  $CH_3COONa$  i  $CH_3COOH$

Ova legura dobijena je hemijskom redukcijom nikel-sulfata u  
ra



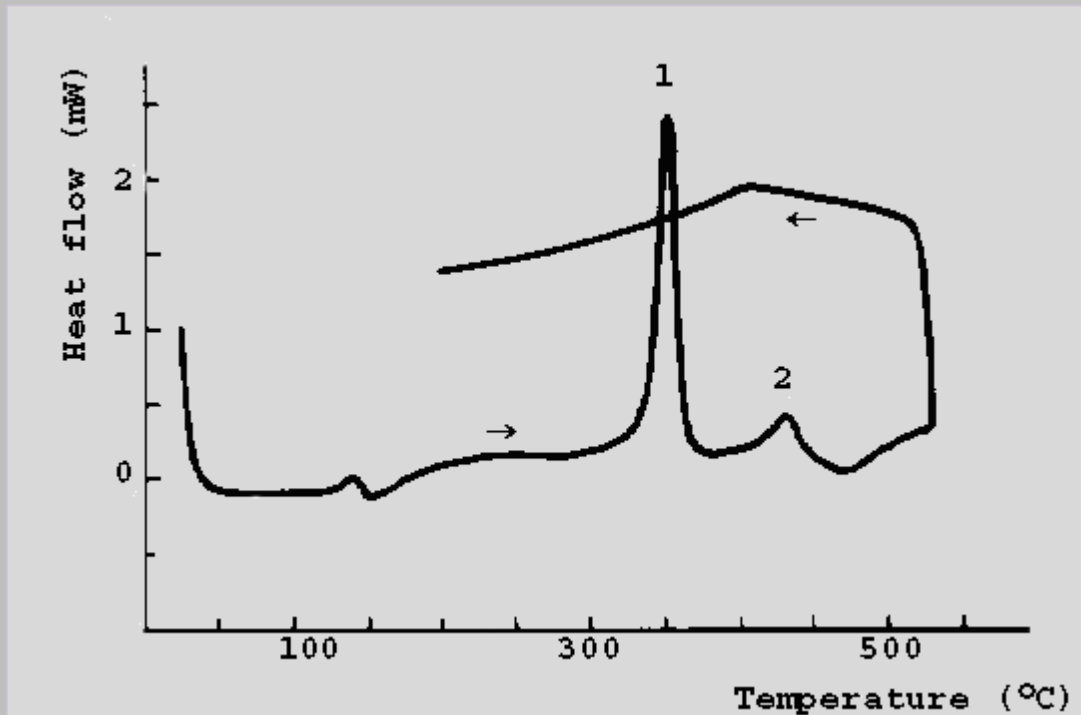
90% čestica ima dimenzije 0,5-1  $\mu m$

dobijeni prah

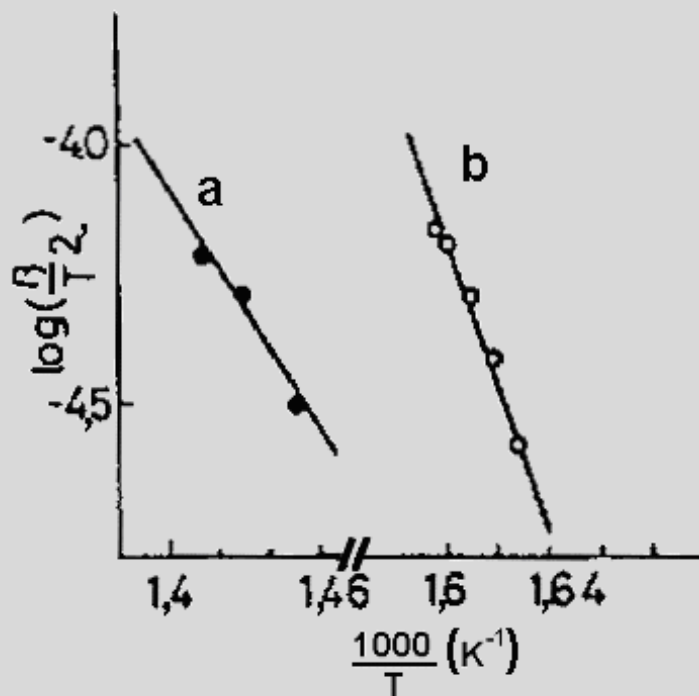
prah zagrevan u struji vodonika na 350°C

prah zagrevan u struji vodonika na 550°C.

□ Termičko ponašanje amorfne  $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$  legure



DSC termogramami praha legure  $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$   
u hermetički zatvorenoj posudi.



Termodinamički i kinetički  
parametri kristalizacije  
praha amorfne legure  
Ni<sub>82</sub>P<sub>18</sub>

Stupanj	$\Delta H, \text{J/g}$	$T^*, \text{K}$	$E_a, \text{kJ/mol}$	$k, 1/\text{min}$	$Z, 1/\text{min}$
2	-45,2	622	268,0	2,03	$2,38 \exp^{22}$
3	-12,5	699	154,0	0,95	$3,41 \exp^{12}$

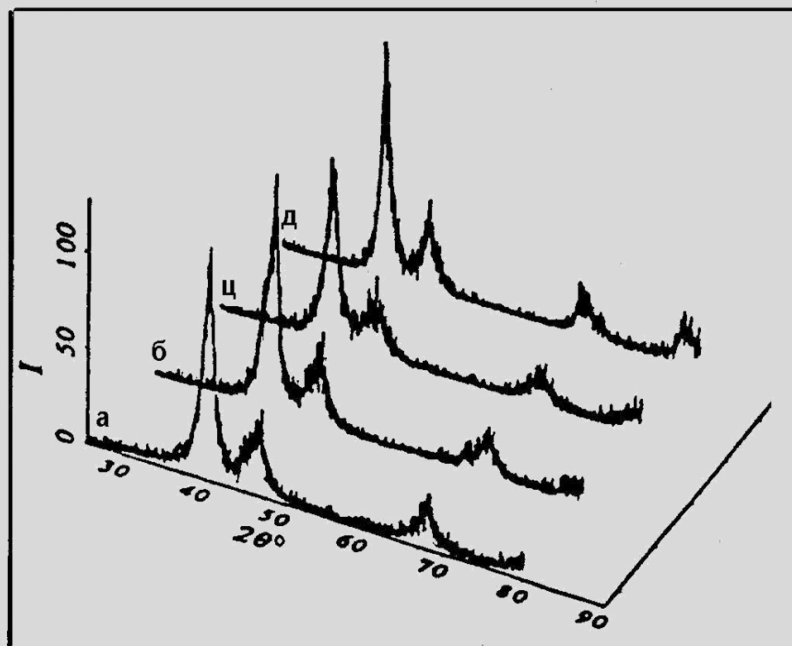
$T^*$  je temperatura na kojoj su određene konstante brzine i  
frekvencioni faktori

## -Ag<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> legure

D. Minić, M. Šušić, Ž. Tešić, R. Dimitrijević, *Investigation of the Thermal Behaviour of Ag-Pd Intermetallic Compounds in Hydrogen Atmosphere*, *Studies in surface and catalysis*, 112(1997) 447-456

Hemijskom redukcijom sa hidrazinom vodenih rastvora koji sadrže određene masene odnose srebro-nitrata, paladijum-nitrata i natrijum-bikarbonata na 80°C uz mešanje strujom prečišćenog azota sintetisane su amorfne legure srebra i paladijuma različitog hemijskog sastava.

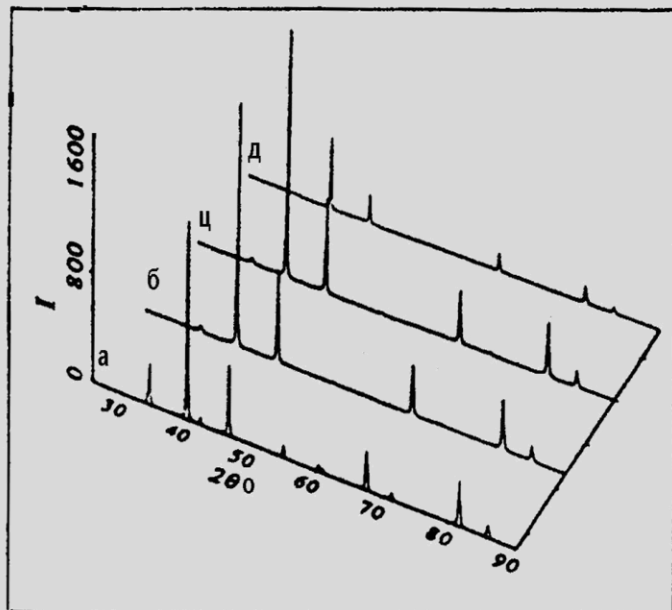
Zavisno od početnog masenog odnosa Ag i Pd dobijaju se razni proizvodi od fizičkih smeša do intermetalnih jedinjenja.



Rendgenogrami praha  
amorfnih legura Ag-Pd za  
masene odnose  
 $\text{Ag/Pd} = 0,25; 0,43; 1; 4$

Difraktogrami su okarakterisani su malim stepenom kristaliničnosti usled neuređenosti atoma Pd i Ag, ali i prisustvom kristalita mikrometarskih dimenzija.





Rendgenogrami prahova  
na 600°C u vakuumu

Maseni odnos Ag/Pd prema hemijskoj analizi	$a_0$ Å	$V_0$ Å	Maseni odnos Ag/Pd prema dimezijama jedinične ćelije
0,25	3,9184(7)	60,16(3)	0,20
0,43	3,9496(4)	61,61(2)	0,52
1	3,9659(4)	62,38(2)	0,79
4	4,0271(3)	65,31(2)	3,08

# Elektrohemijska redukcija

## *Cilj*

- *Deponovanje amorfnog, mikro- i nano-strukturiranog praha metala grupe gvožđa*
- *Ispitivanje svojstava koja zavise od parametara depozicije*
- Obrazloženje : Elementi grupe gvožđa se široko primenjuju u savremenoj elektronici za razne svrhe gde mikrostruktura igra ključnu ulogu (deponovanje Fe-P, Fe-W, Ni, Co, Ni-Co Ni-Co-Fe prahova)

# *Teorijski pristup*

**Uslovi elektrolize koji favorizuju elektrohemijsko deponovanje disperznih metala:**

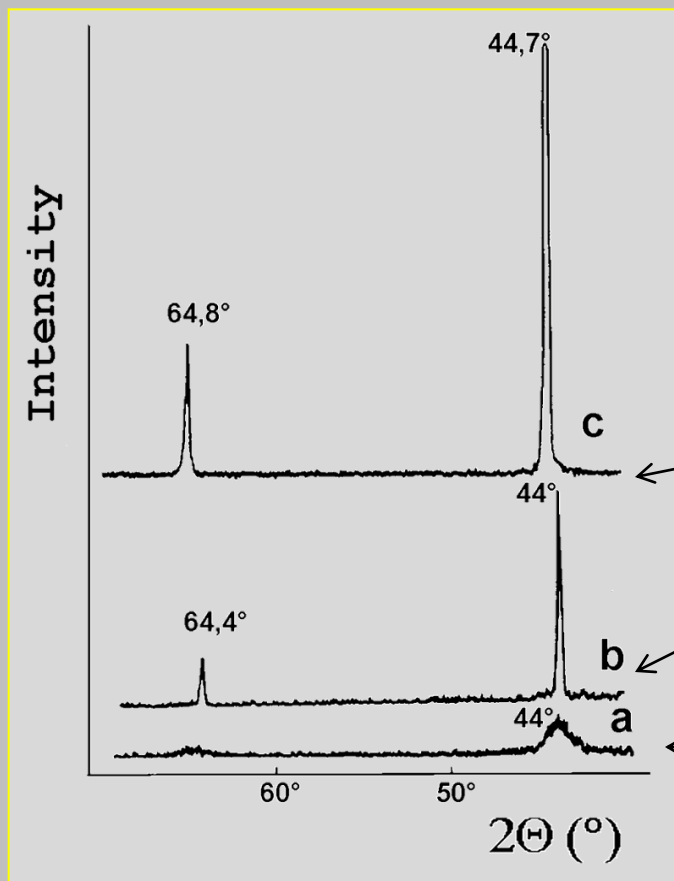
- ***snižavanje koncentracije soli metala u rastvoru;***
- ***smanjenje brzine mešanja***
- ***snižavanje temperature***
- ***snižavanje provodljivosti elektrolita***
  
- ***povećanje gustine struje***
- ***povećanje viskoznosti elektrolita***
- ***povećanje koncentracije osnovnog elektrolita***

# Amorfna legura $Fe_{89}P_{11}$

D. Minić, M. Šušić, A. Maričić, Materials Chemistry and Physics, 45 (1996) 280-283.

Prah amorfne legure  $Fe-P$  (89 mas % Fe, 11 mas % P dobijen je elektrolizom vodenog rastvora koji sadrži

$FeSO_4, NaH_2PO_3, C_2H_2O_4$  i glicin



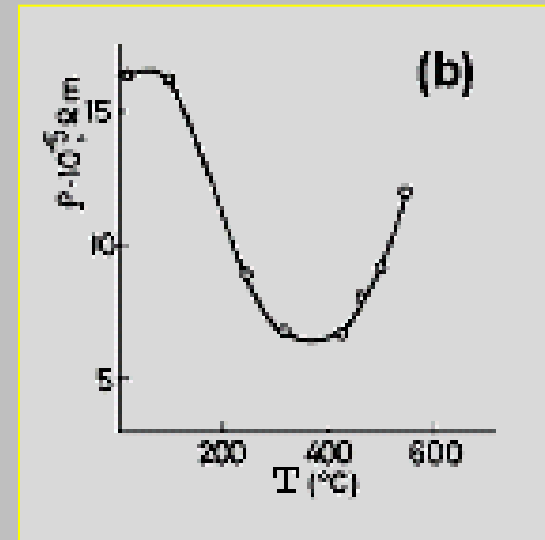
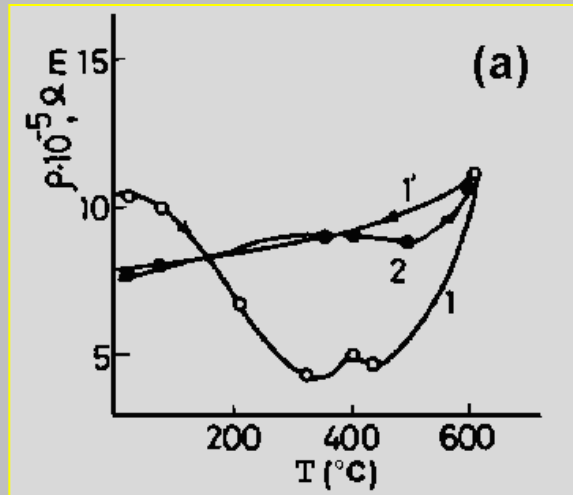
kristalni prah  $\alpha-Fe$ ;

prah legure posle zagrevanja na 500°C;

praškasta polazna legura

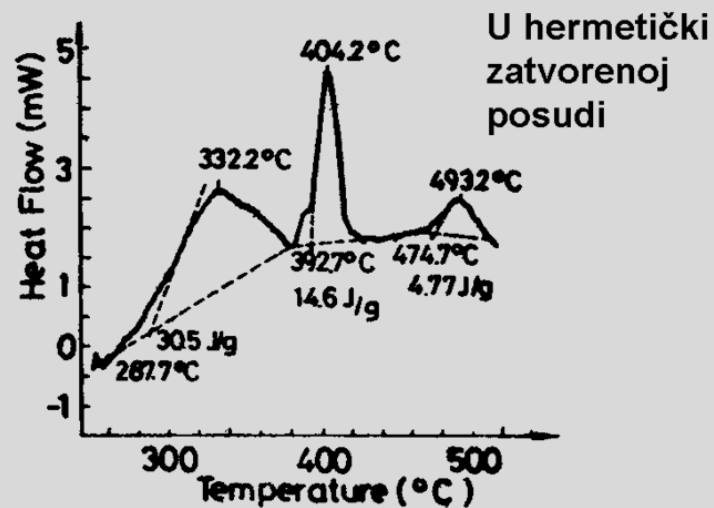
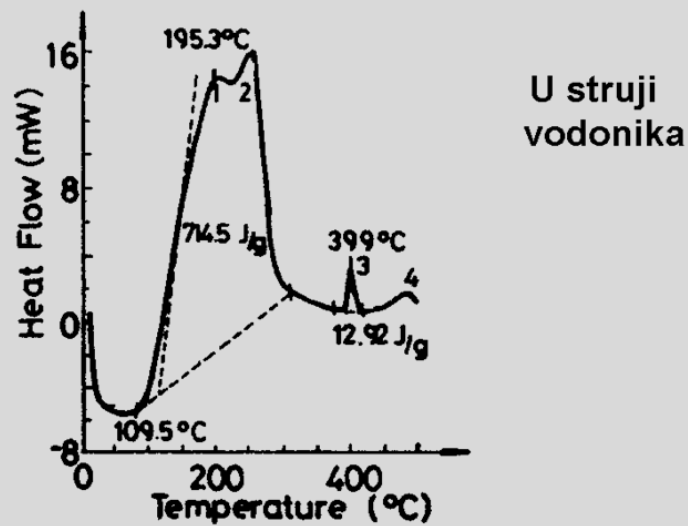
97% čestica ima dimenzije 0,5 - 4  $\mu m$

# Temperaturska zavisnost električne provodljivosti

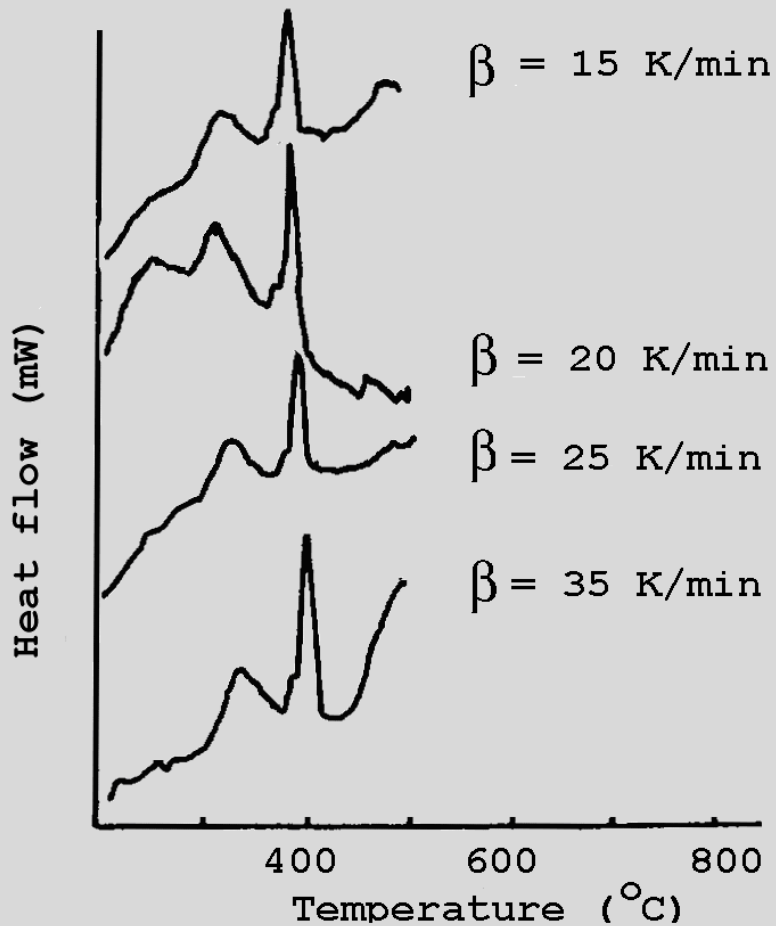


- a) dva ciklusa zagrevanja i hlađenja uzorka;
- b) treće zagrevanje isitnjenog i ponovo ispresovanog uzorka.

# Ispitivanje termičkog ponašanja



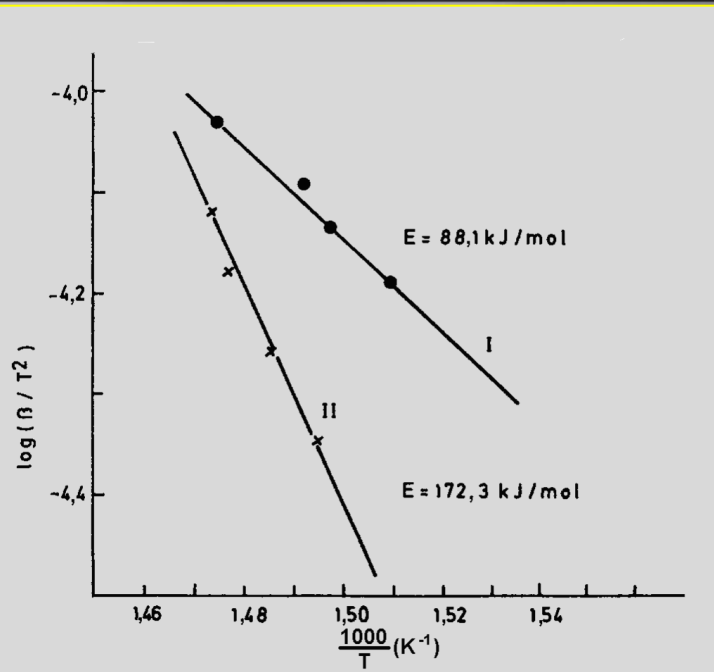
# Kinetika kristalizacije



$$\Delta H_I = 14,4 \text{ J/g}$$

$$\Delta H_{II} = 14,6 \text{ J/g}$$

DSC termogrami legure  $Fe_{89}P_{11}$ ; hermetički zatvorenog uzorka pri raznim brzinama zagrevanja



Prvi stupanj kristalizacije

$$E_a = 88,2 \text{ kJ/mol}$$

$$Z = 1,9 \exp 9 \text{ 1/min}$$

Drugi stupanj kristalizacije

$$E_a = 172,3 \text{ kJ/mol}$$

$$Z = 2,6 \exp 13 \text{ 1/min}$$

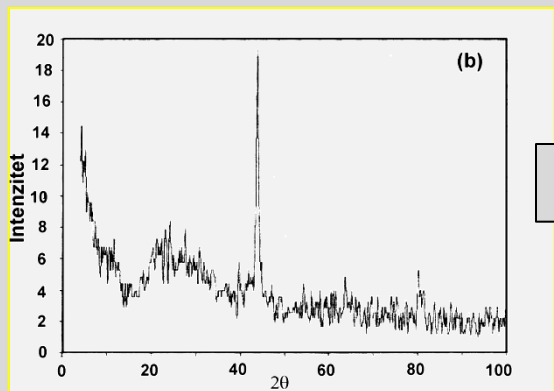
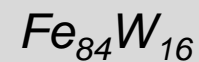
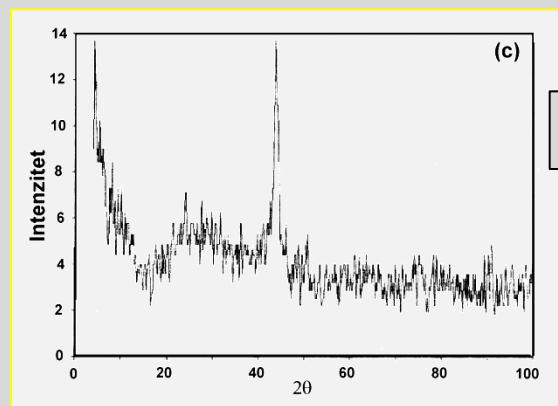
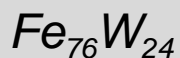
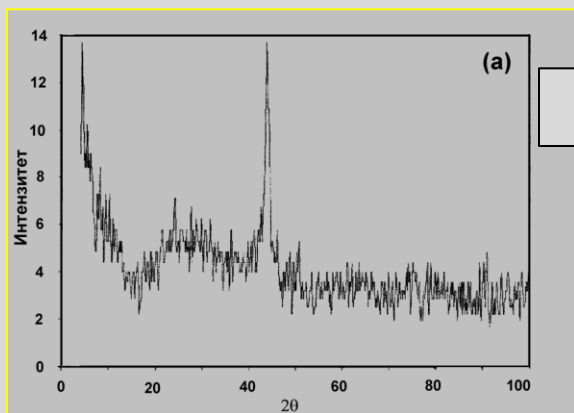
$T_m, K$	$k, \text{1/min}$	$t_{1/2}, \text{min}$	$T_m, K$	$k, \text{1/min}$	$t_{1/2}, \text{min}$
600	0,417	1,66	662	0,910	0,77
605	0,482	1,44	672	1,083	0,64
610	0,557	1,24	678	1,423	0,49
612	0,589	1,18	681	1,628	0,43



# Amorfne legure Fe-W

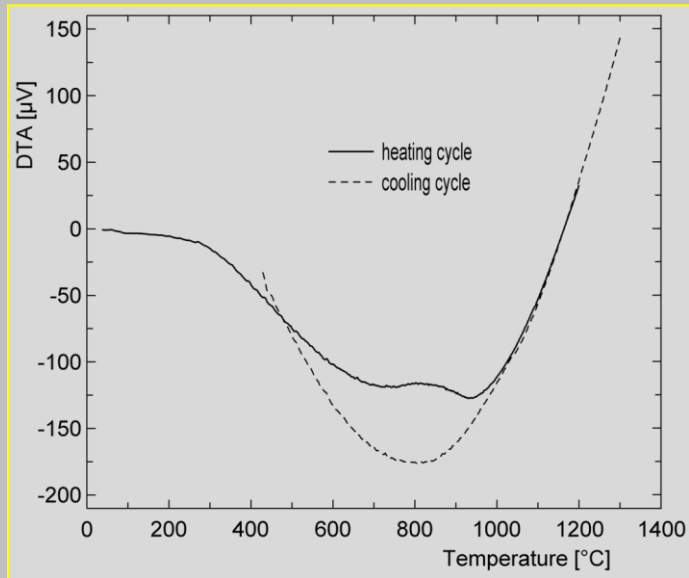
T. Žak, O. Schneeweiss, D. Minić, *Structure and Phase Analysis of Electrochemically Synthesized Fe-W*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272-276(2004) e1119-e1121

Prah amorfnih legura Fe-W različitog sastava dobijen je elektrolizom vodenog rastvora fero-sulfata i natrijum volframata.

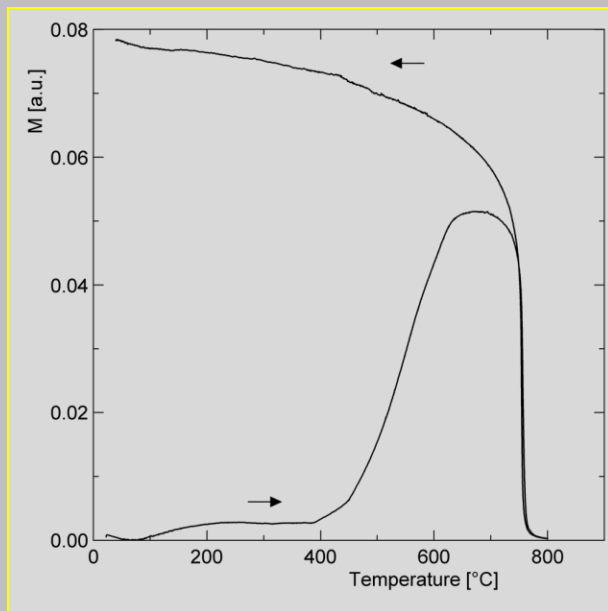


- ▣ Rendgenogrami praha legura ukazuju na amorfizaciju gvožđa u prisustvu volframa.
- ▣ Za leguru, maksimumi  $\alpha\text{-Fe}$  ( $2\Theta=45,2^\circ$ ) imaju niži intenzitet, prošireni su i pomereni ka nižim vrednostima  $2\Theta$ ; što ukazuje na delimično ugrađivanje volframa u kristalnu rešetku gvožđa i njenu amorfizaciju.

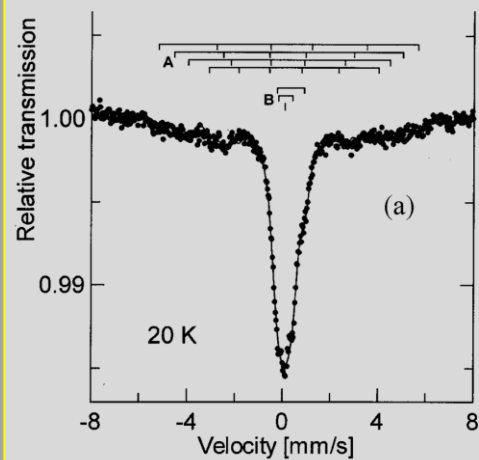
Maseni odnos Fe/W	$2\Theta$ (°)	d-vrednost	Kristaličnost (%)	a (nm)	L(110) (nm)
3,16	43,88	2,0619	2,66	0,2911(1)	11,7
4,00	43,79	2,0657	4,93	0,2920(1)	23,8
5,25	43,730	2,0684	6,66	0,2929(1)	35,7



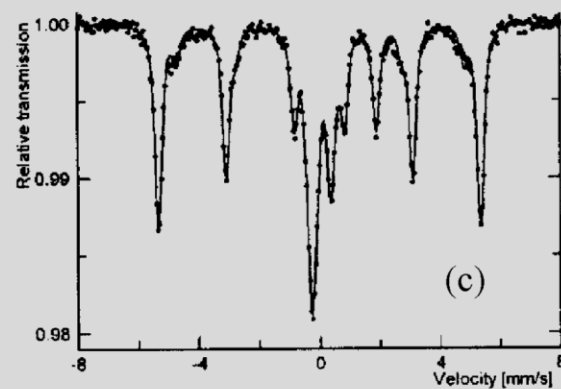
DTA  $\text{Fe}_{76}\text{W}_{24}$  za ciklus zagrevanja i hlađenja u atmosferi argona pri brzini odgrevanja od 20 K/min.



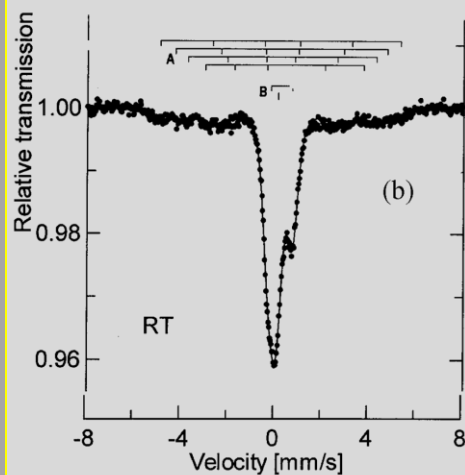
Termomagnetna kriva, 4 K/min.



Na 20K



Posle kristalizacije u vakuumu na 1073 K.



Na sobnoj temperaturi

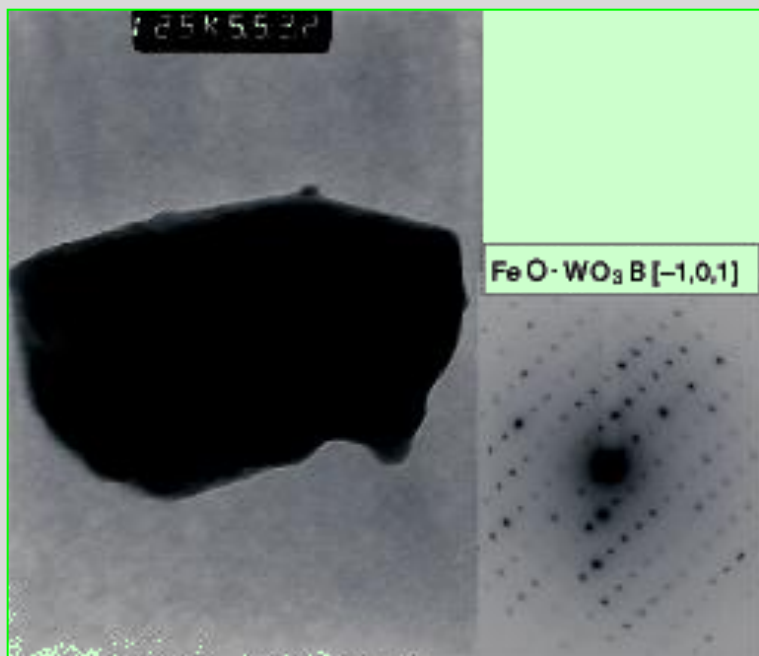
- ▣ Paramteri izvedeni iz Mössbauer-ovih spektara
- ▣ - polazni prah-

Komp. Spektra	I	$\delta$	$\sigma$	Bhf	$\Sigma I$	Faza
SA1	0,04	0,09	0,05	32,94	0,22	$\alpha$ -Fe(W) + amorfna faza
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,08$		
SA2	0,05	0,21	0,13	30,01		
SA3	0,06	0,01	0,21	26,67		
SA4	0,07	0,18	0,07	23,84		
SA5	0,05	-0,05	0,07	18,47	0,45	Amorfna faza+ međupovršinske oblasti
SA6	0,07	0,29	0,43	6,32		
DA1	0,24	0,13	0,51			
DA2	0,10	0,49	0,42			
LA1	0.20	-0,09			0,32	$\gamma$ -Fe
LA2	0.12	0,21				

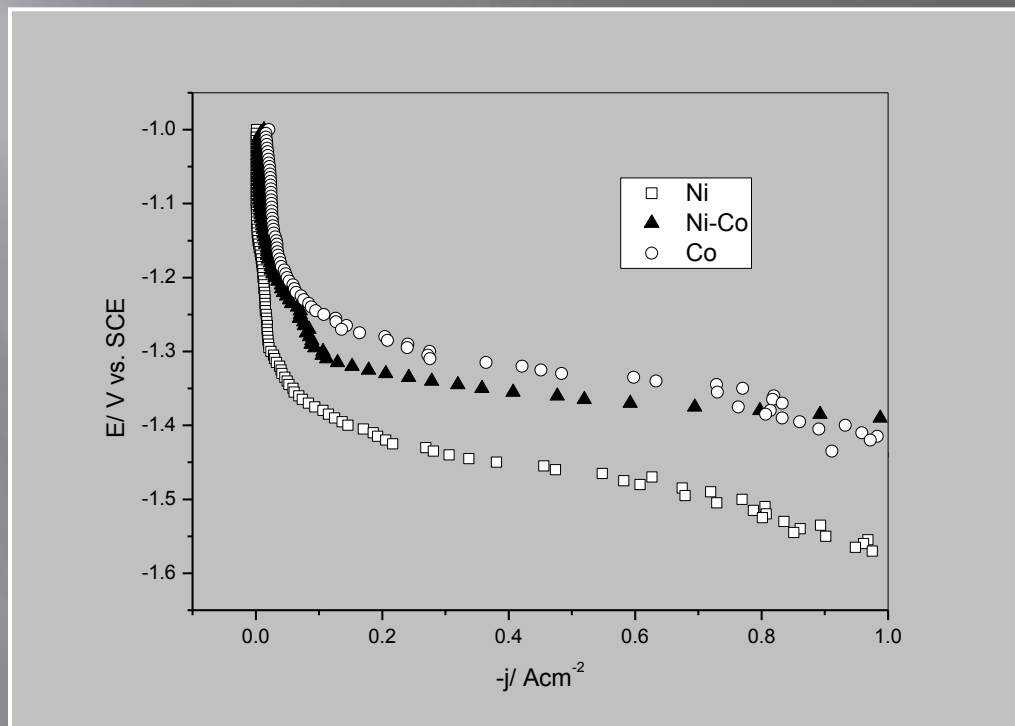
- ▣ Paramteri izvedeni iz Mössbauer-ovih spektara
- ▣ - posle termičkog tretmana na 1073 K -

Komp. spektra	I	$\delta$	$\sigma$	Bhf	$\Sigma I$	Faza
SB1	0,51	0,00	0,00	33,16	0,59	$\alpha$ -FeW
SB2	0,04	0,02	0,01	30,37		
SB3	0,04	-0,01	0,01	28,58		
DB1	0,20	0,02	0,35		0,20	(Fe)
DB2	0,11	0,90	0,98		0,11	Fe(II)
LB1	0.10	0,24			0,10	$\lambda$ -Fe <sub>2</sub> W

- TEM i difraktogrami složenih  $\text{FeO} \cdot \text{WO}_3$  čestica praha



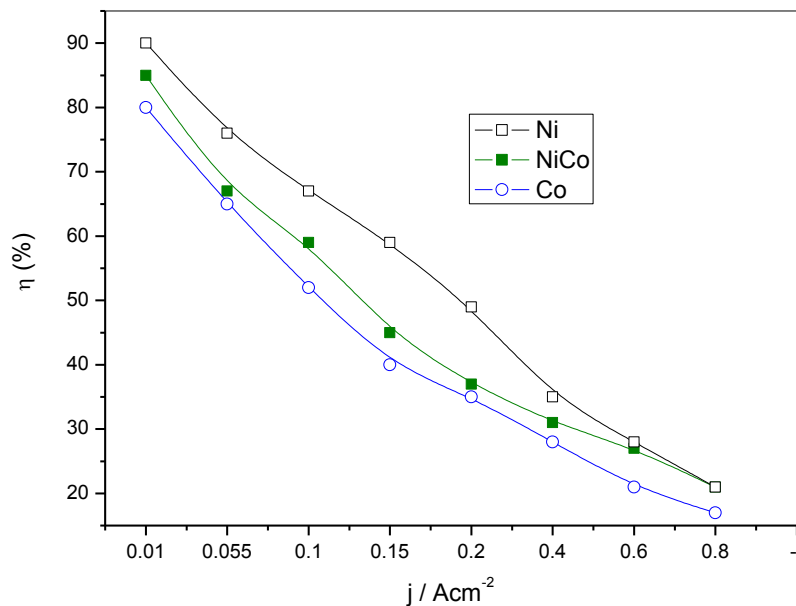
# Dobivanje prahova Ni, Co i Ni-Co



Polarizacione krive za galvanostatsku depoziciju Ni, Ni-Co i Co disperznih depozita iz rastvora koji sadrži:  $\square$ -  $0.12 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$ ;  $\blacktriangle$ -  $0.12 \text{ mol.dm}^{-3} (\text{NiSO}_4 + \text{CoSO}_4)$  sa koncentracionim odnosom  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 1$  i  $\circ$ -  $0.12 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ CoSO}_4$  u  $0.5 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$  i  $3.5 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH}$  merene sa korekcijom za IR pad.



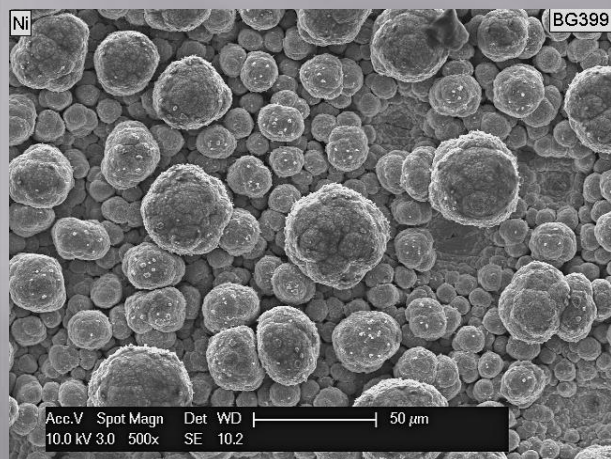
# Strujna efikasnost



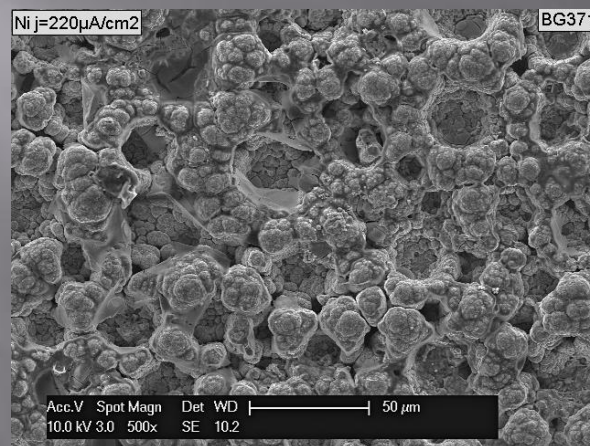
Strujna efikasnost za depoziciju disperznih depozita Ni, Co i legure Ni-Co na raznim strujnim gustinama

# Morfologija Ni-depozita - Uticaj strujne gustine-

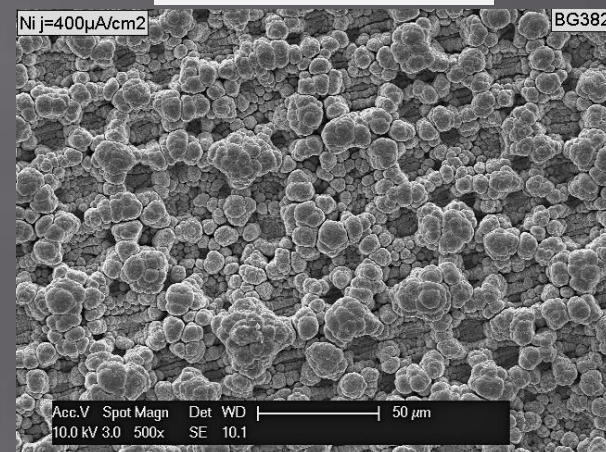
$j = 65 \text{ mAcm}^{-2}$



$j = 220 \text{ mAcm}^{-2}$

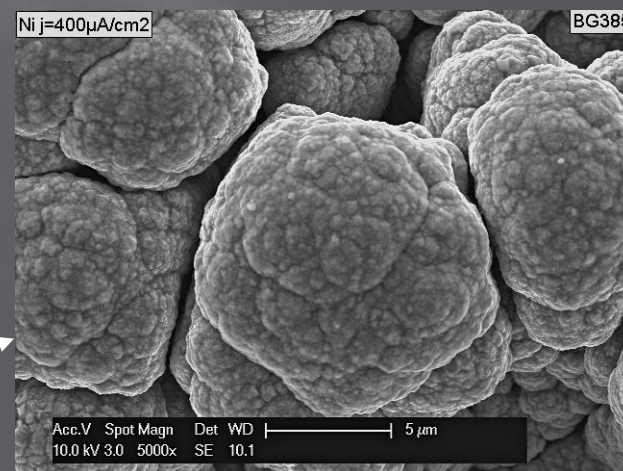


$j = 400 \text{ mAcm}^{-2}$



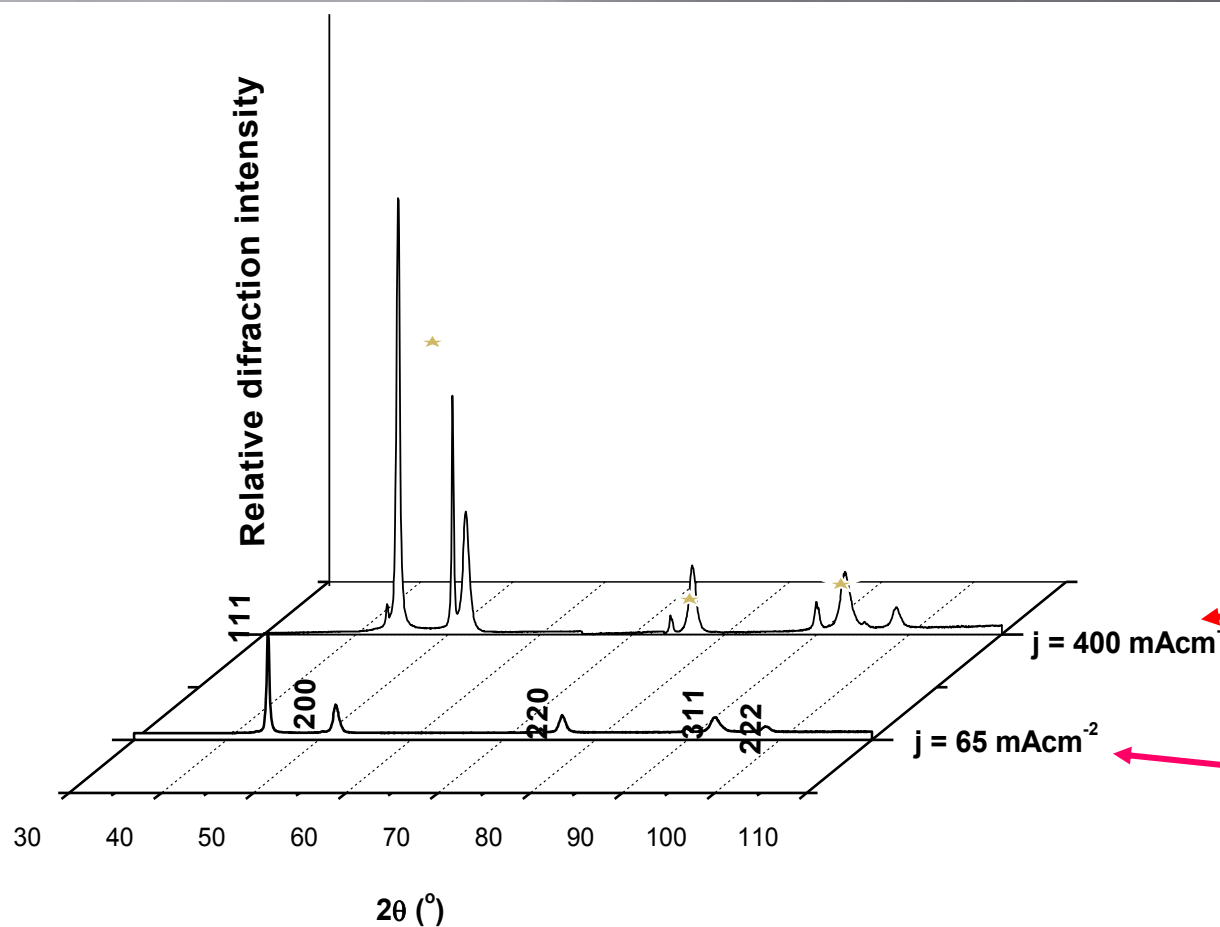
**SEM mikrografije Ni-depozita dobijenih galvanostatski pri raznim strujnim gustinama**

$j = 400 \text{ mAcm}^{-2}$



# *XRD-proučavanje Ni-depozita*

## *-Uticaj strujne gustine-*



FCC (Face centered) faza  
**Velicina kristalita- 26 nm**

FCC (Face centered) faza  
**Velicina kristalita- 45 nm**

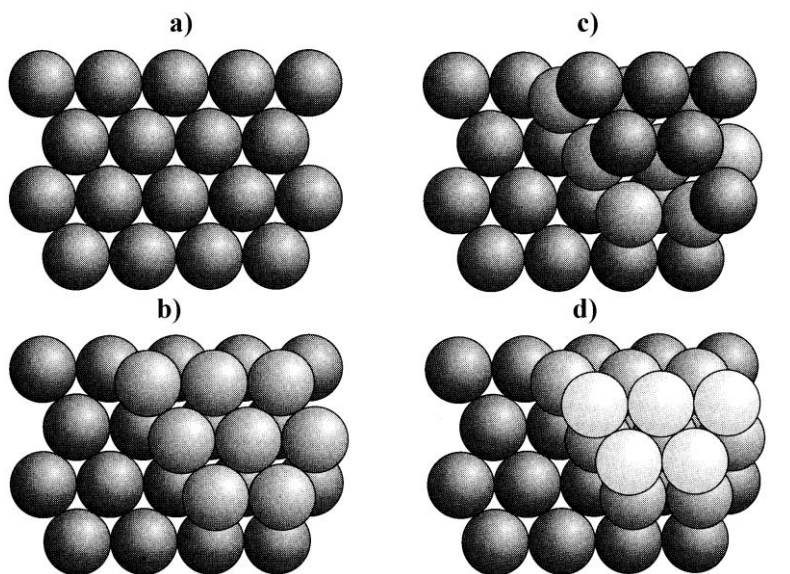
# FORMIRANJE KRISTALNE STRUKTURE

## Pakovanje identičnih metalnih sfera

Većina metala u elementarnom stanju kristališe u jednom od tri prosta oblika, od kojih dva mogu da budu objašnjena organizovanjem identičnih sfera na najmanja moguća rastojanja.

U takvim strukturama sfere, koje predstavljaju atome, spakovane su tako da postoji najmanji mogući slobodan prostor, a svaka sfera je okružena sa najvećim mogućim brojem drugih sfera.

Gusto pakovanje identičnih sfera, sa maksimalnim iskorišćenjem prostora



Prvi sloj gusto pakovanih sfera prikazan je na sl. a.

Drugi sloj može biti formiran tako da se sfere drugog sloja nalaze između sfera prvog sloja, sl b.

Treći sloj zatim može biti dodat na dva načina koja daju isti stepen iskorišćenja prostora;

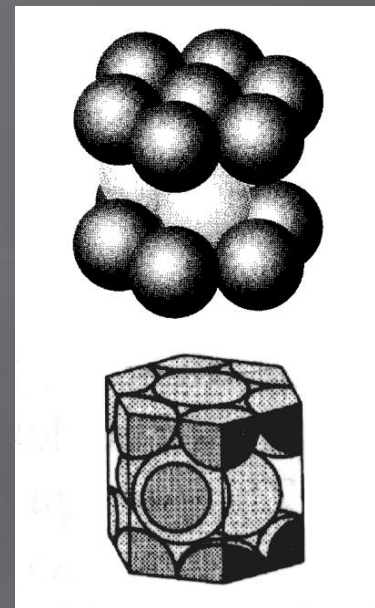
- sfere se postavljaju tako da reprodukuju prvi sloj, sl. c dajući ABA način pakovanja slojeva

- sfere mogu da budu postavljene u udubljenja prvog sloja dajući tako ABC način pakovanja slojeva, sl.d.



Strukture slojeva ABA mogu biti vertikalno ponavljane, tako da daju sekvence slojeva ABABAB..., radi dobijanja heksagonalno gusto pakovanih sfera, *hcp struktura*.

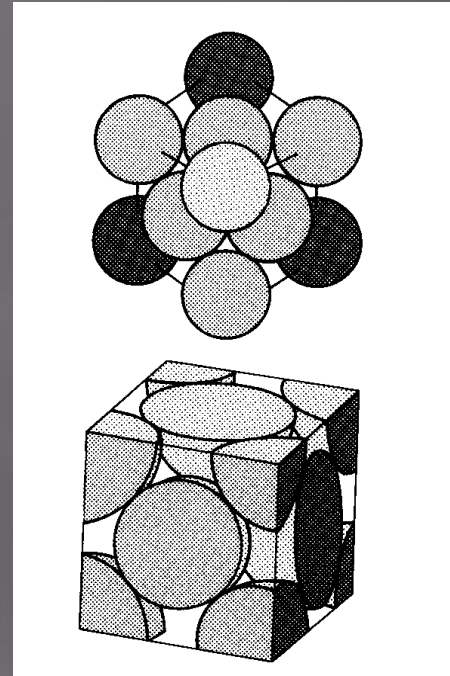
Ime reflektuje simetriju jedinične ćelije.



Heksagonalna gusto pakovana struktura, *hcp struktura*.

Međutim, ponavljanjem ABC strukture slojeva tako da se dobije sekvenca ABCABCABC..., formira se kubna gusto pakovana *ccp struktura*.

Ime i u ovom slučaju reflektuje simetriju jedinične ćelije.



Kubna gusto pakovana struktura, *ccp struktura*.

Kompaktnost ovih struktura izražava se preko **koordinacionog broja** i **udela pakovanja**.

- *Koordinacioni broj je broj atoma koji okružuje dati atom.* U obe razmatrane strukture, koordinacioni broj je 12.

- *Udeo pakovanja predstavlja deo prostora zauzet sferama, koji za ove strukture je 0,740.* Ovo znači da u ovakvim gusto pakovanim strukturama 74% prostora zauzimaju atomi, tako da je samo 26% praznog prostora.

Pored ovih struktura izvestan broj metala ima drugačiju strukturu, tj. manje gusto pakovanu strukturu. Tako atomi kalaja i gvožđa i nekih drugih metala, grade *prostorno centriranu kubičnu rešetku* (*bcc* struktura) sa koordinacionim brojem 8. Međutim, primitivnu kubičnu strukturu sa koordinacionim brojem 6 gradi samo polonijum.

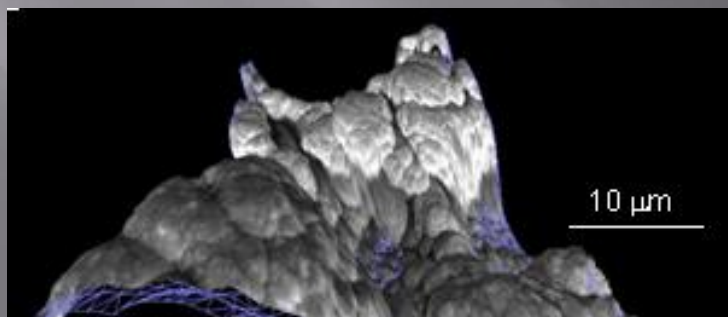
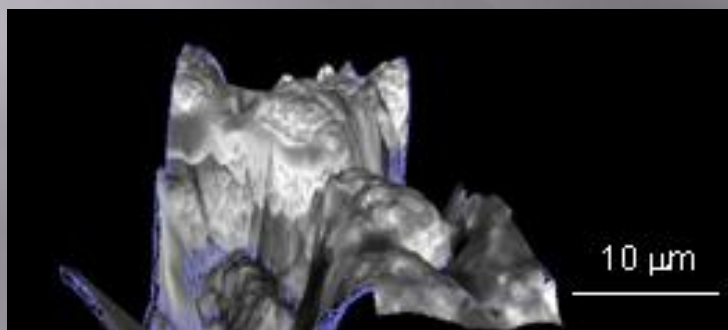
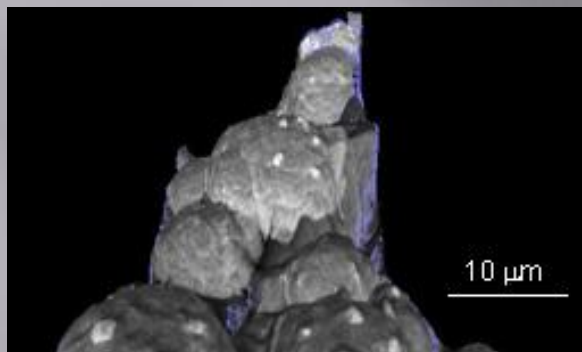


**Tabela 7.5.** Kristalne strukture metala  
\*Gusto-pakovane strukture

Struktura	Elementi
<i>Hcp*</i> (heksagonalna)	Be, Cd, Co, Mg, Sc, Ti, Zn
<i>Ccp*</i> (kubična F)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pd, Pb, Pt, Rh, Sr
<i>Bcc</i> (kubična I)	Ba, Cs, Cr, Fe, K, Li, Mn, Mo, Rb, Na, Ta, W, V
Kubična P	Po

## *SEM proučavanje Ni-depozita*

### *-Uticaj gustine struje-*



Gustina struje (mAcm <sup>-2</sup> )	Ra (μm)	Rz (μm)	RS
65	3.9	13.6	2.1
220	4.5	20.1	2.3
400	3.9	14.0	2.2

Parametri hrapavosti Ni-depozita ( $\text{Ni}^{2+}$  koncentracija  $0.12 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) dobijenih na raznim gustinama struje:

**Ra:** srednja hrapavost;

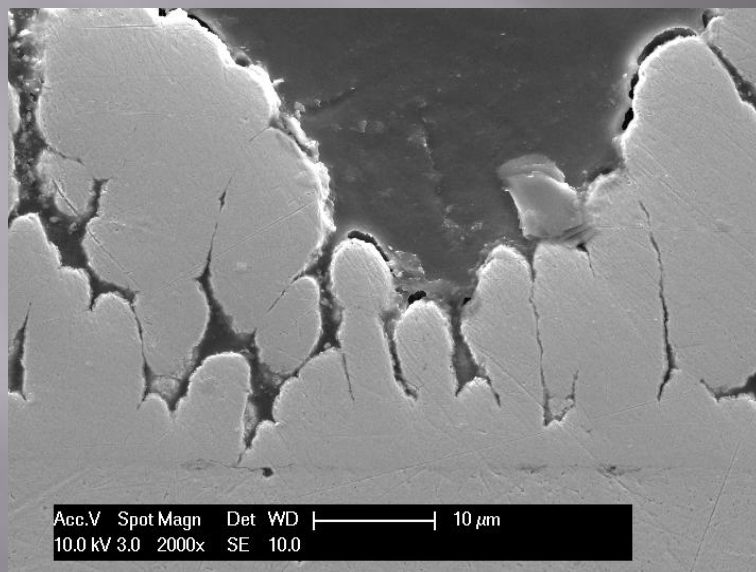
**Rz:** razlika između najviše i najniže tačke na datoj mikrografiji;

**RS (aktivna površina);** odnos realne površine uključujući topografiju na projektovanu površinu, dimenzija  $23 \times 15 \text{ μm}$ .

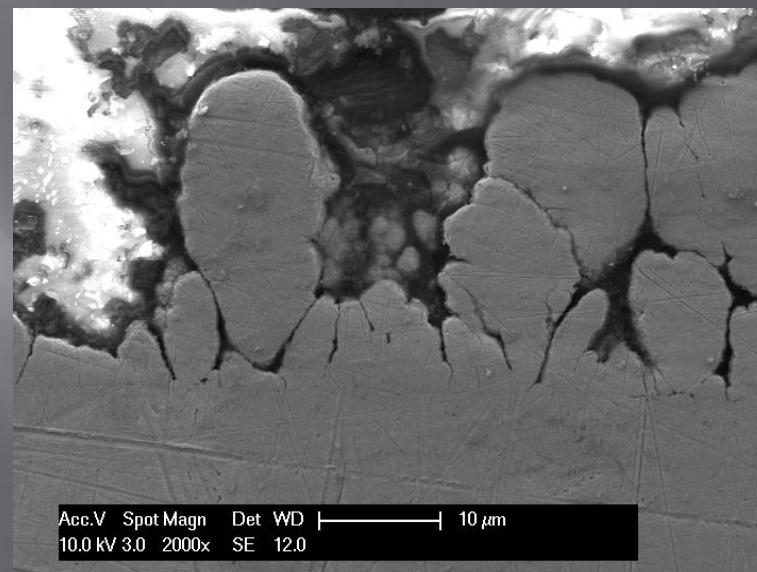
# *Dendritski rast Ni-depozita*

## *-Uticaj gustine struje-*

**$j = 65 \text{ mAcm}^{-2}$**



**$j = 400 \text{ mAcm}^{-2}$**

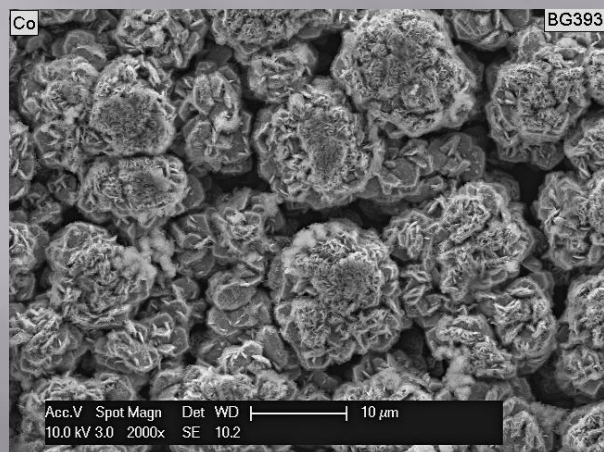


**Poprečni preseci Ni-depozita (SEM mikrografije)**

# Morfologija Co-depozita

## -Uticaj gustine struje-

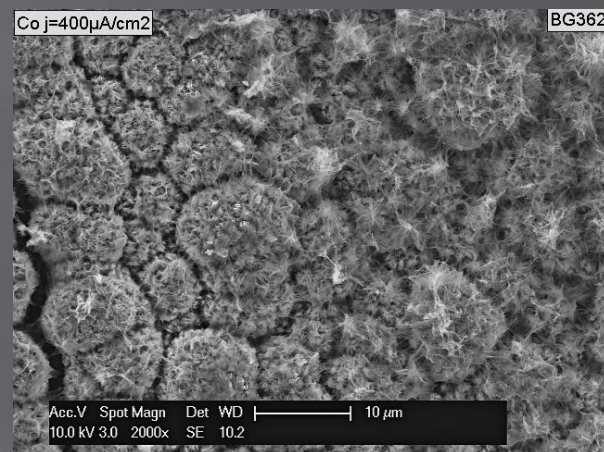
$j = 65 \text{ mAcm}^{-2}$



$j = 220 \text{ mAcm}^{-2}$

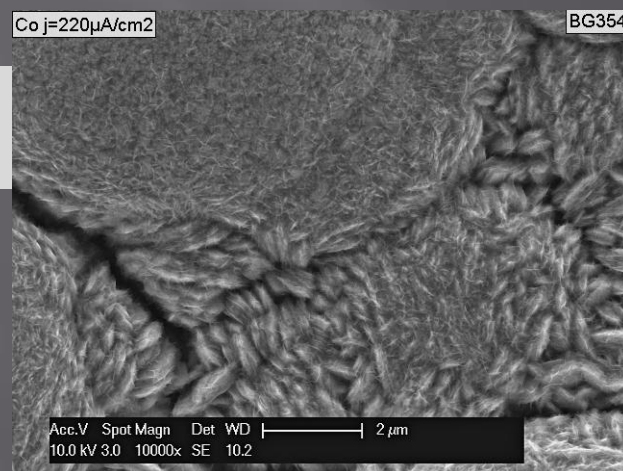


$j = 400 \text{ mAcm}^{-2}$



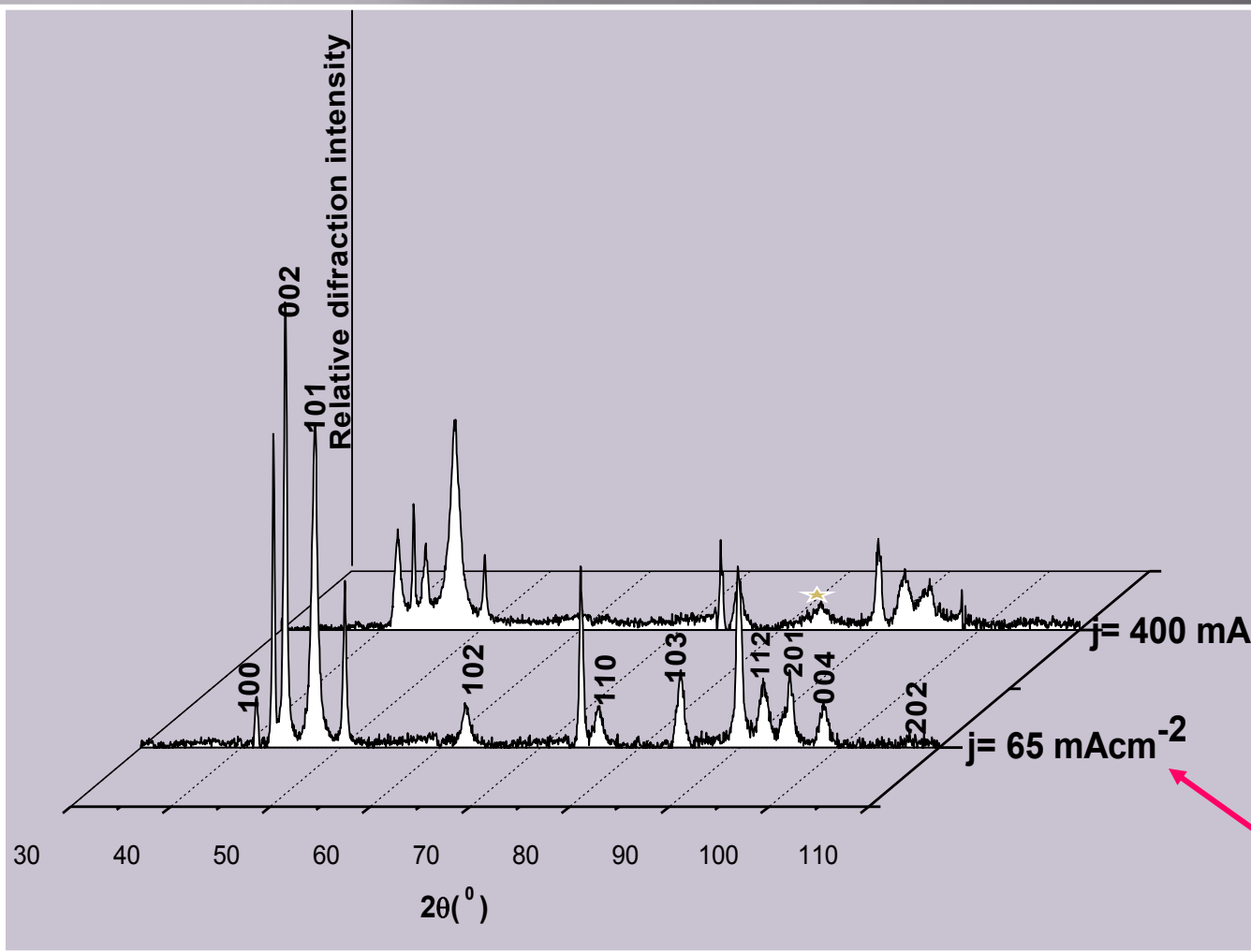
SEM mikrografije Co-depozita galvanostatski dobijenih pri razlicitim gustinama struje

$j = 220 \text{ mAcm}^{-2}$



# *XRD Co-depozita*

## *-Uticaj gustine struje-*



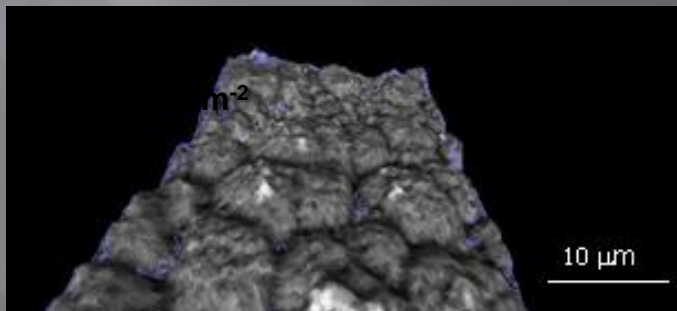
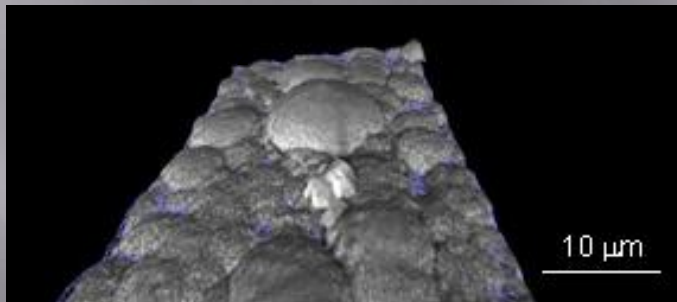
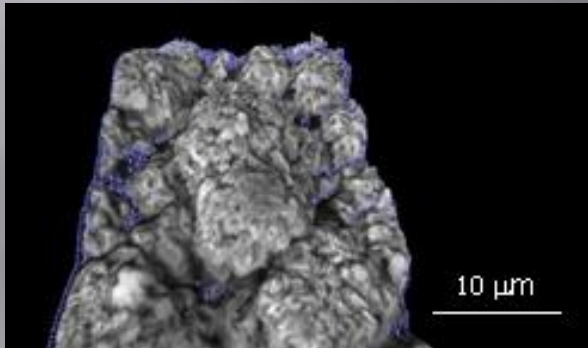
HCP (Heksagonalno  
gusto pakovana faza)  
**Velicina kristalita- 10  
nm**

HCP (Heksagonalno gusto  
pakovana) faza  
**Velicina kristalita- 19 nm**



# SEM proučavanje Co-depozita

## -Uticaj gustine struje-



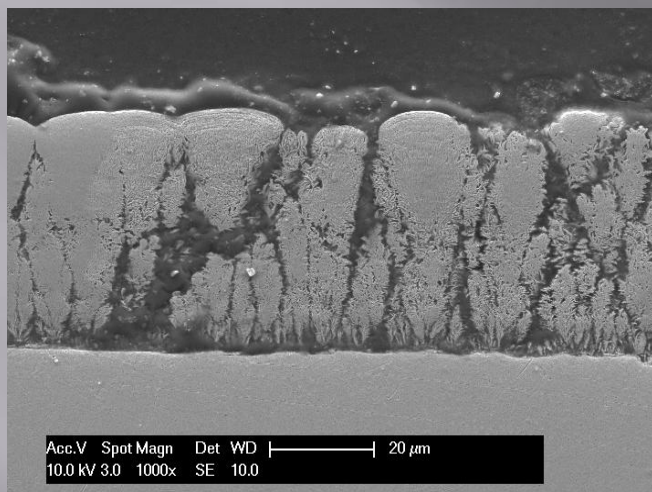
Gustina struje (mAcm <sup>-2</sup> )	Ra (μm)	Rz (μm)	RS
65	1.1	6.2	15.7
220	0.5	4.2	21.7
400	1.0	4.7	11.2

Parametri hrapavosti Ni-depozita ( $\text{Co}^{2+}$  koncentracija  $0.12 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) dobijenih na raznim gustinama struje.

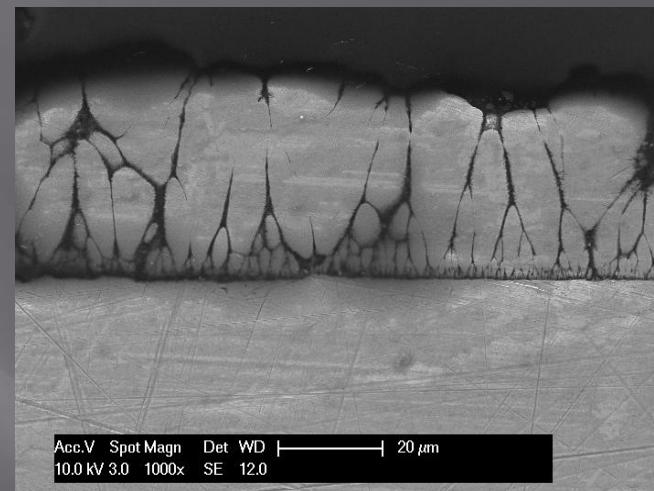
3D SEM rekonstrukcija površine Co-depozita elektrodeponovanih pri različitim gustinama struje

# *Dendritni rast Co-depozita*

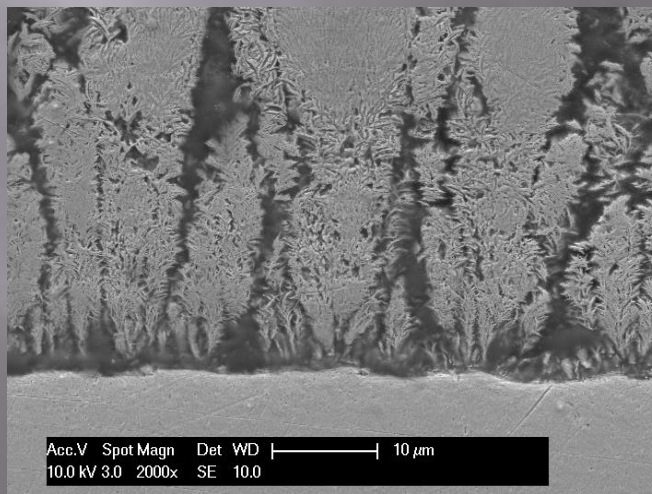
## *-Uticaj gustina struje-*



$j = 65 \text{ mA cm}^{-2}$



$j = 220 \text{ mA cm}^{-2}$

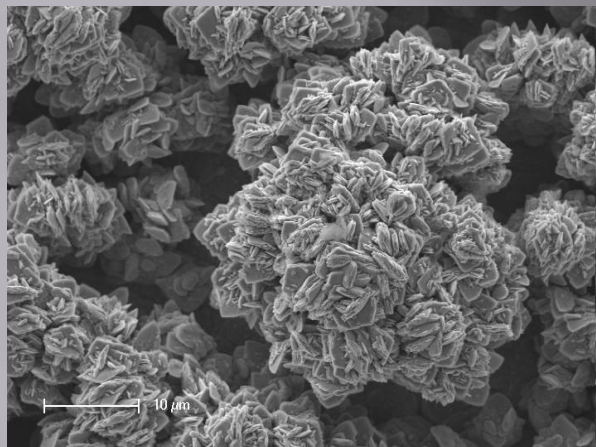


$j = 400 \text{ mA cm}^{-2}$

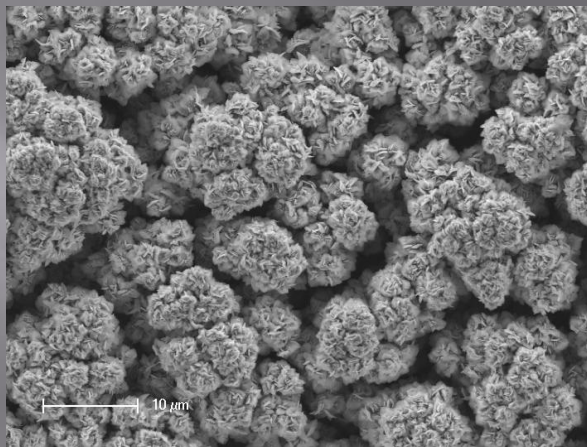
**Poprečni preseci depozita (SEM mikrografije)**

# Morfologija depozita Ni-Co legura

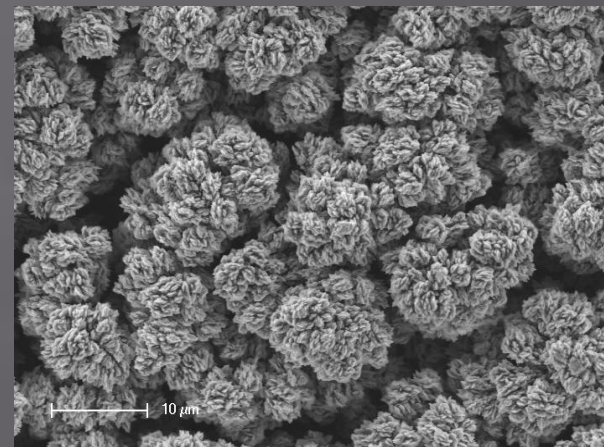
## -Uticaj gustine struje-



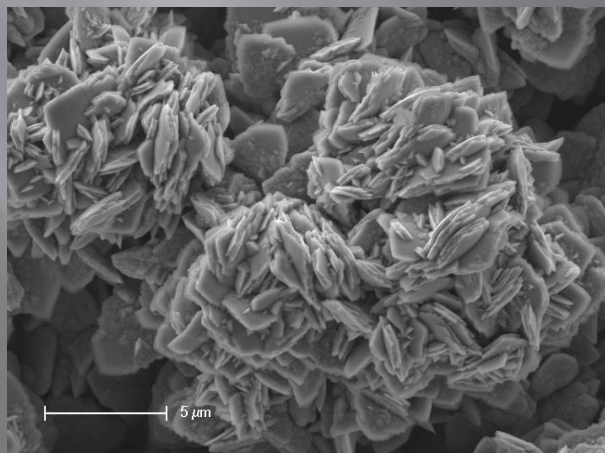
**$j = 65 \text{ mAcm}^{-2}$**



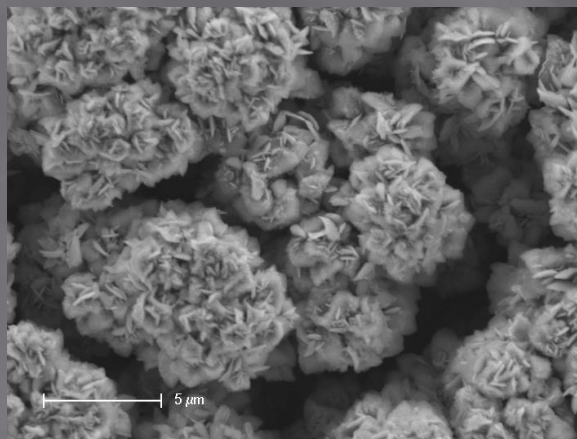
**$j = 220 \text{ mAcm}^{-2}$**



**$j = 400 \text{ mAcm}^{-2}$**



**$j = 65 \text{ mAcm}^{-2}$**



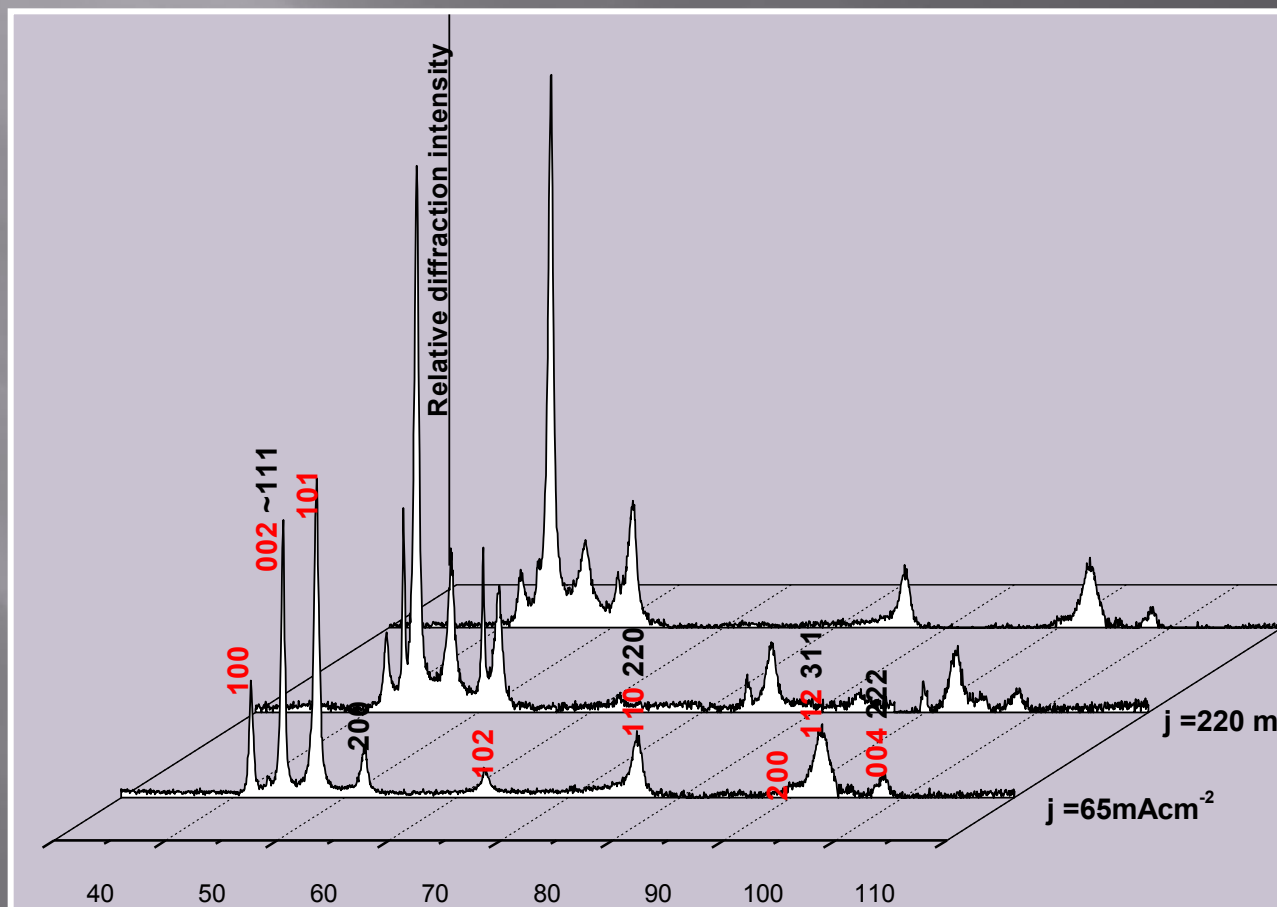
**$j = 220 \text{ mAcm}^{-2}$**

**SEM mikrografije  
depozita Ni-Co legure  
galvanostatski  
dobijenih pri razlicitim  
gustinama struje**



# *XRD Ni-Co depozita*

*-Uticaj gustine struje-*



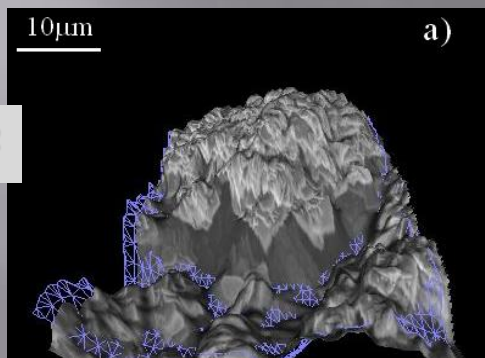
# Fazni sastav, veličina kristalita i parametri ćelije elektrodeponovanih legura

Legura/ Gustina struje	Kristalna struktura/ Koncentracija (%)	Veličina kristalita (nm)	a (Å)	c (Å)	Zapremina ćelije (Å <sup>3</sup> )
Legura 1/ 65 mAcm <sup>-2</sup>	FCC/28 HCP/72	19 15	3.5291 2.5053	4.0717	43.955 22.127
Legura 2/ 220 mAcm <sup>-2</sup>	FCC/71 HCP/21 Amorfna faza/8	13 11	3.5296 2.4987	4.0767	43.971 22.043
Legura 3/ 400 mAcm <sup>-2</sup>	FCC/82 HCP/3 Amorfna faza/15	11 10	3.5329 2.4947	4.1005	44.096 22.100

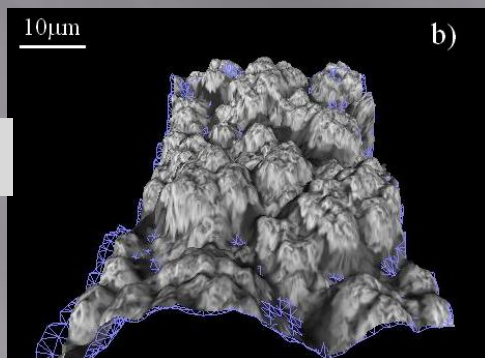
# SEM proučavanje Ni-Co depozita

## -Uticaj gustine struje-

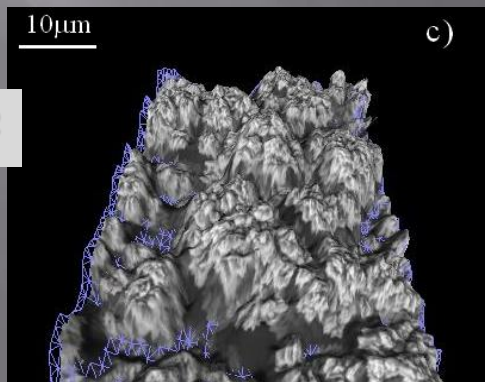
**$j=65 \text{ mAcm}^{-2}$**



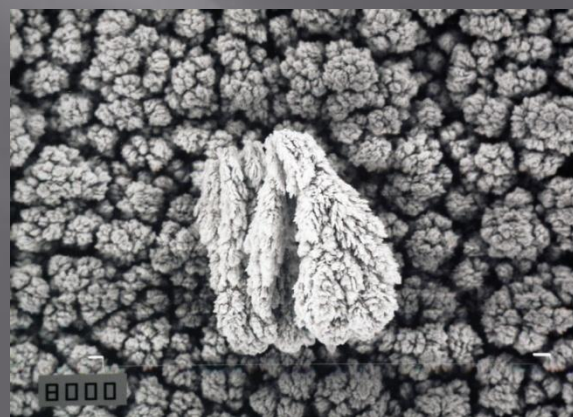
**$j= 220 \text{ mAcm}^{-2}$**



**$j = 400 \text{ mAcm}^{-2}$**



Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup> Koncent. odnos	Gustina struje (mAcm <sup>-2</sup> )	Ra (μm)	Rz (μm)	RS
1:1	65	3.0	13.1	1.98
	220	1.1	5.2	1.38
	400	1.0	6.5	1.62



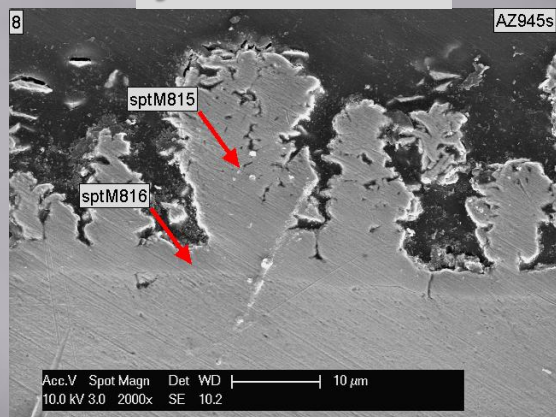
**dendrit**

**3D SEM rekonstrukcija  
površine Ni-Co depozita iz  
rastvora Ni<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup> =1**

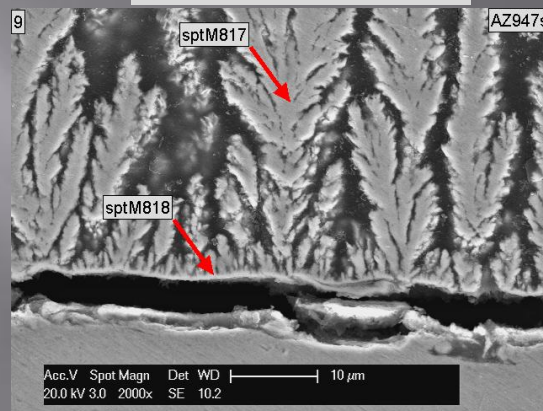
# Dendritni rast Ni-Co depozita

## -Uticaj gustine struje-

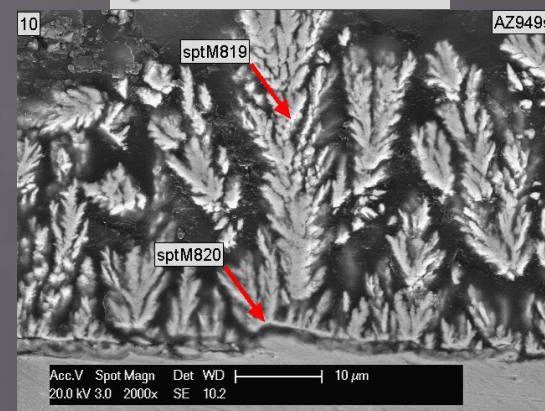
**$j = 65 \text{ mAcm}^{-2}$**



**$j = 220 \text{ mAcm}^{-2}$**



**$j = 400 \text{ mAcm}^{-2}$**

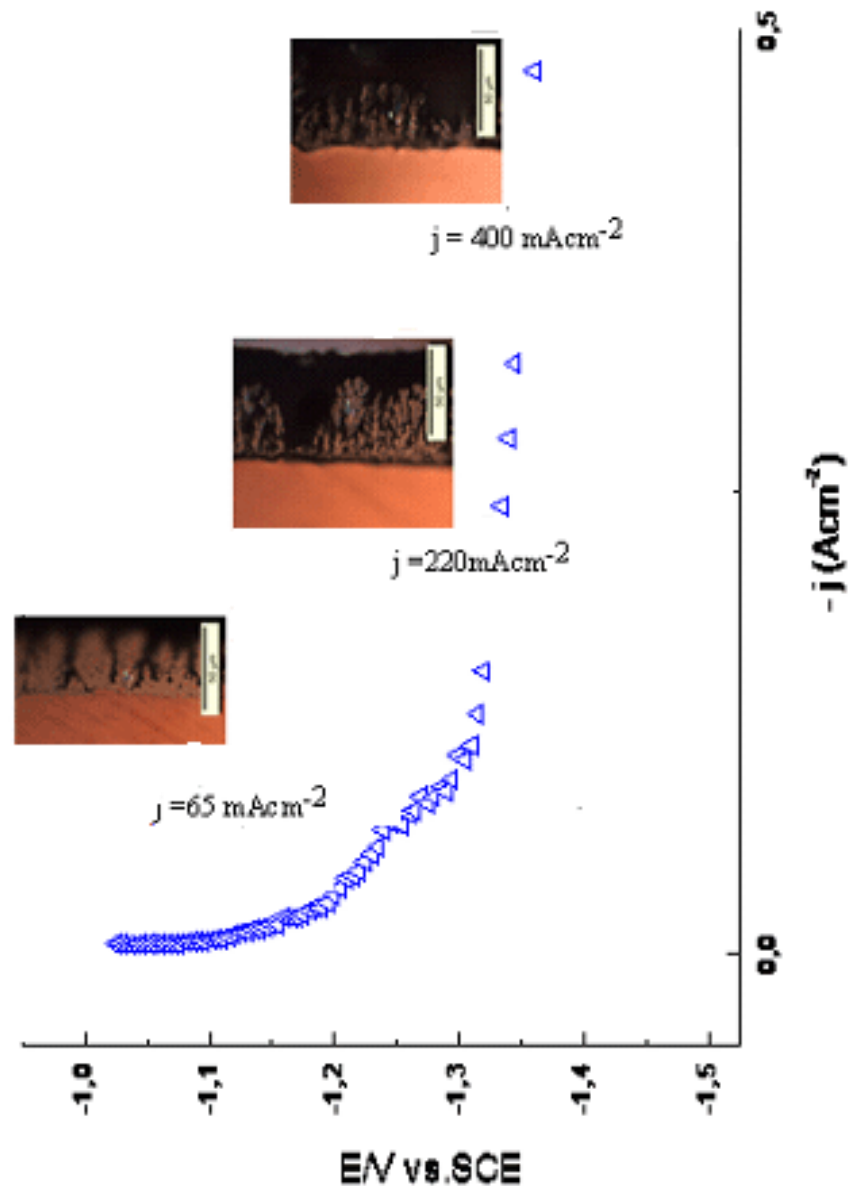


**Hemisjki sadržaj elemenata u naznačenim tačkama ddepozita**

Poprečni preseci Ni-Co depozita dobijenih na Cu-substratima iz elektrolita;  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 1$  pri raznim gustinama struje (SEM mikrografije)

at% Ni	at% Co	$j(\text{mAcm}^{-2})$	Položaj
40	60	65	(sptM816)
22	78	65	(sptM815)
39	61	220	(sptM818)
49.5	50.5	220	(sptM817)
37	63	400	(sptM820)
49.5	50.5	400	(sptM819)

Polarizaciona kriva  
i poprečni presek  
Ni-Co depozita na  
Cu-elektrodi na  
raznim gustinama  
struje

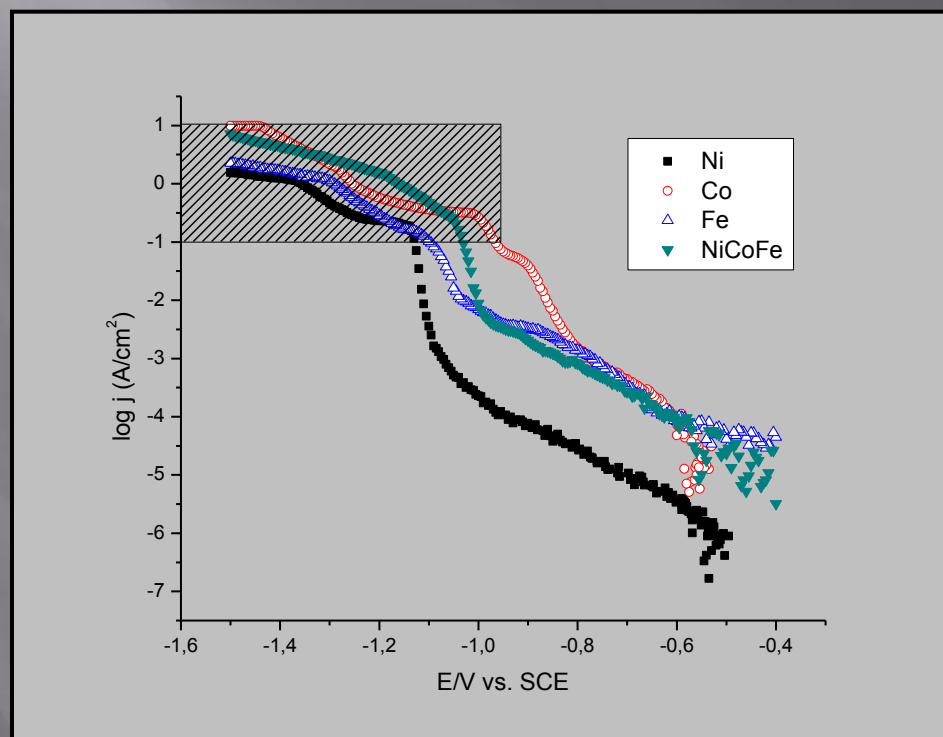


## *Zaključak*

- Struktura i morfologija Ni i Co depozita su uglavnom zavisne od sastava i od gustine struje.
- Povećanje gustine struje dovodi do formiranja finijih zrnastih depozita.
- Hemijski sastav legure je određen gustinom struje i kinetikom izdvajanja vodonika.
- Kristalna struktura elektrodeponovanih legura zavisi od sastava prema faznom dijagramu
- Površinska hrapavost za čisti Ni koja je nešto viša dovodi do formiranja depozita sastavljenih od krupnijih zrna

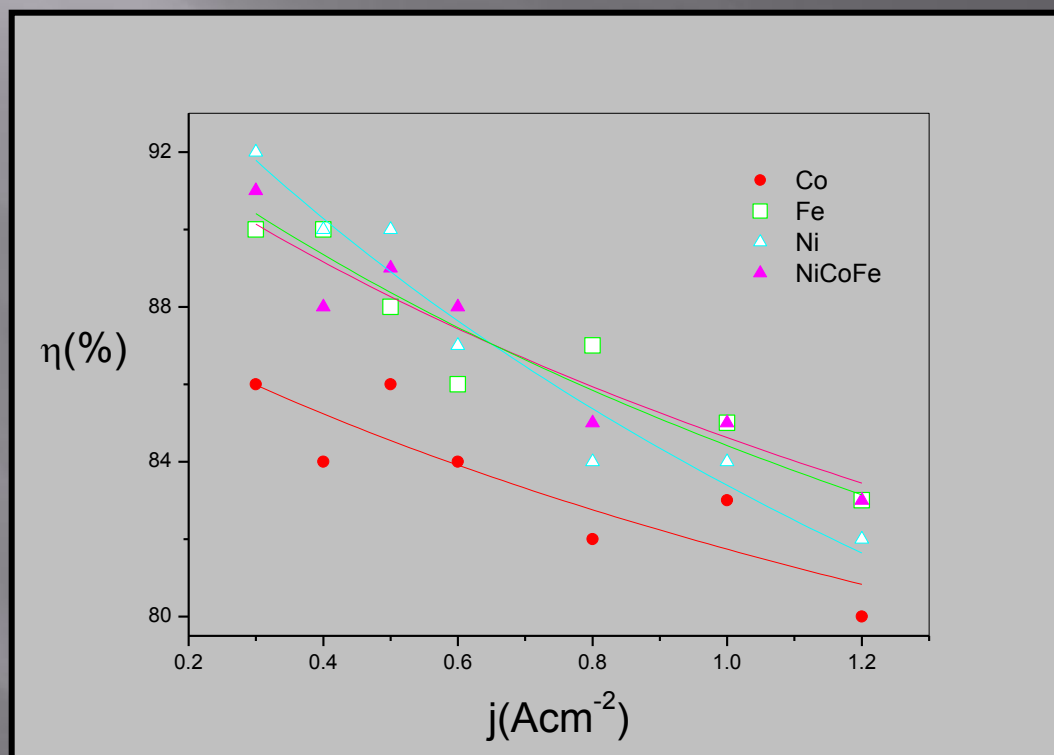


# Morfologija i mikrostruktura elektrohemijski dobijenog NiCoFe praha

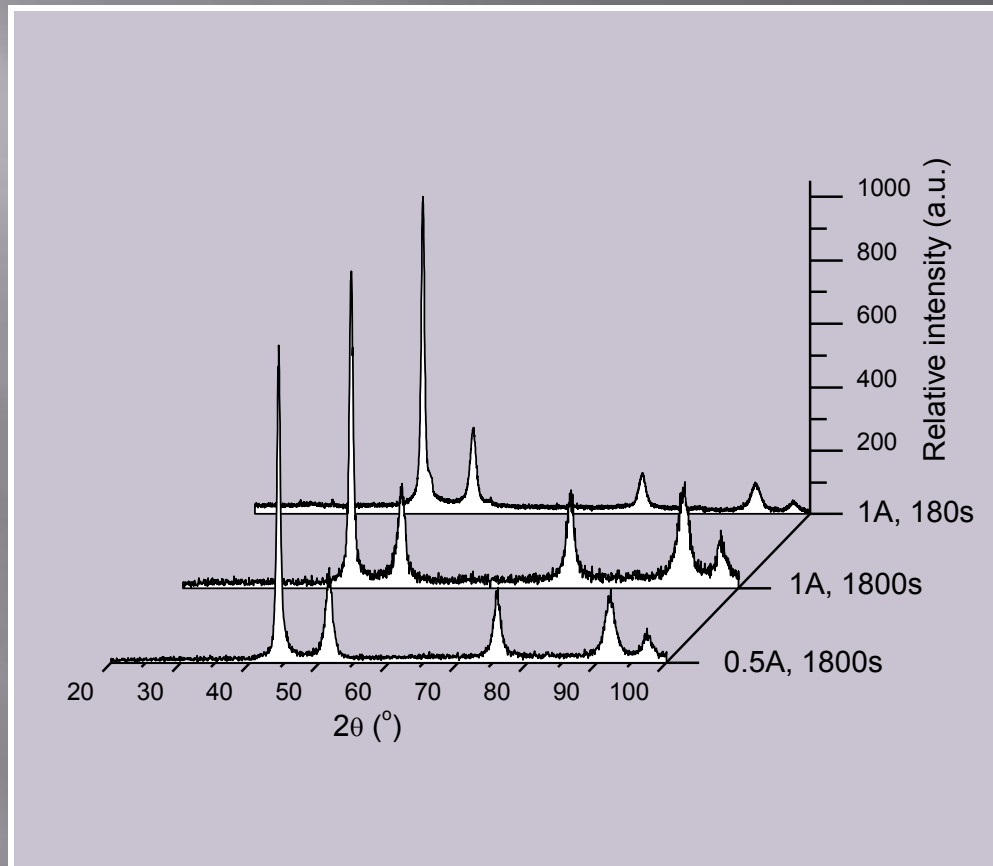


Polarizacione krive za elektrodepoziciju Ni, Co i legure NiCoFe

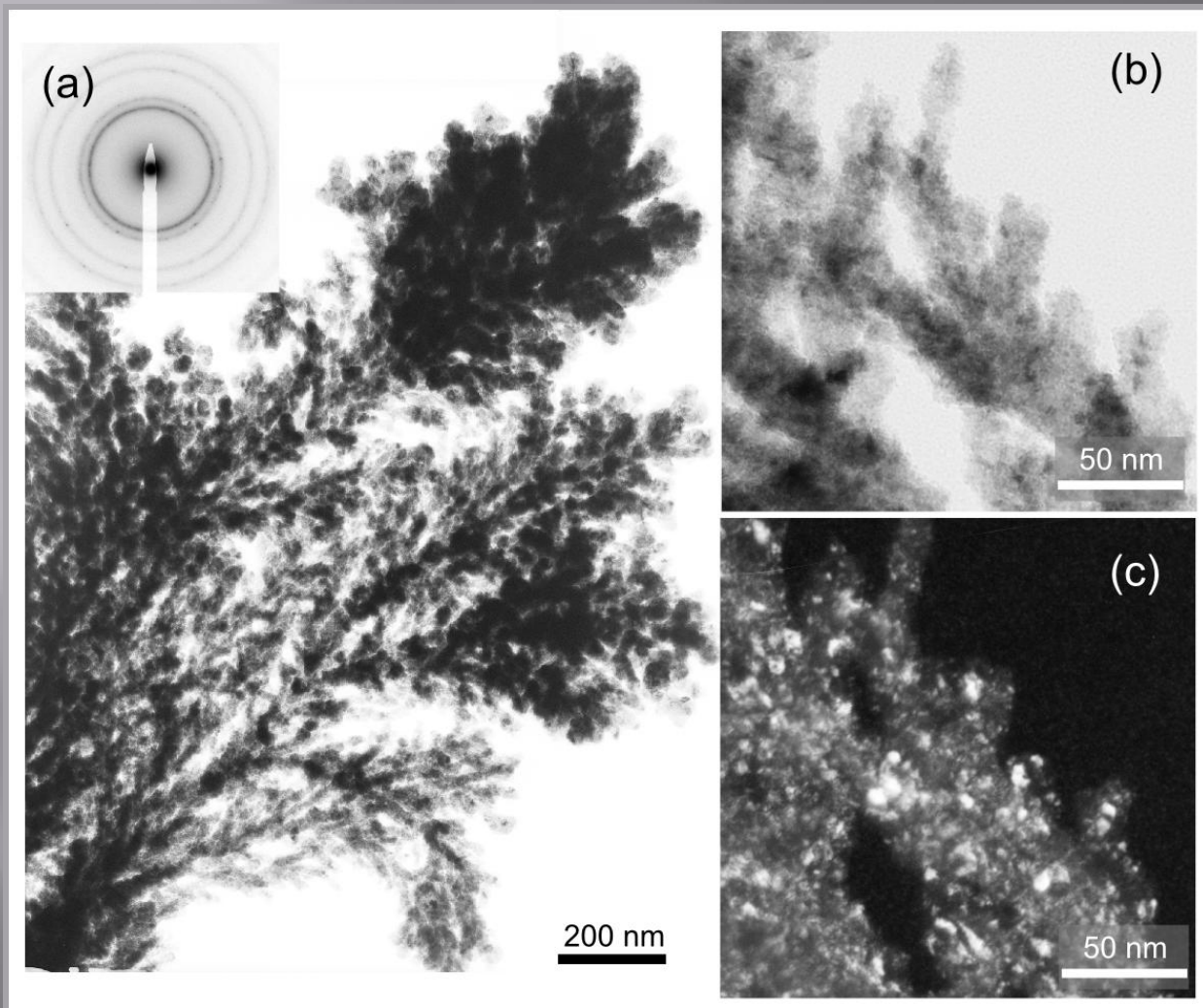
# Strujna efikasnost za elektrodpoziciju metala Co, Ni i legure NiCoFe



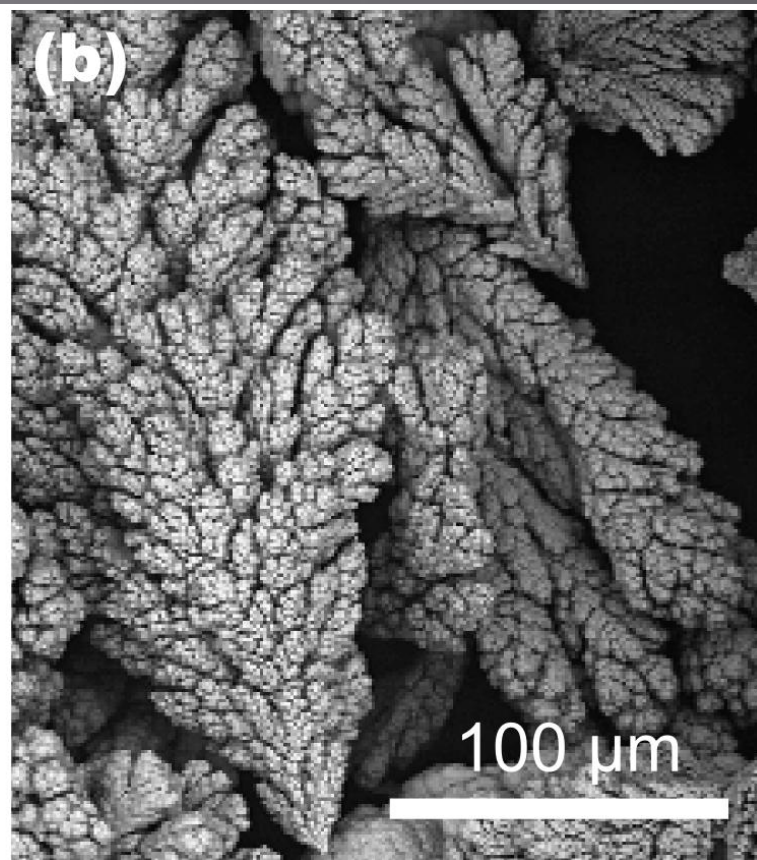
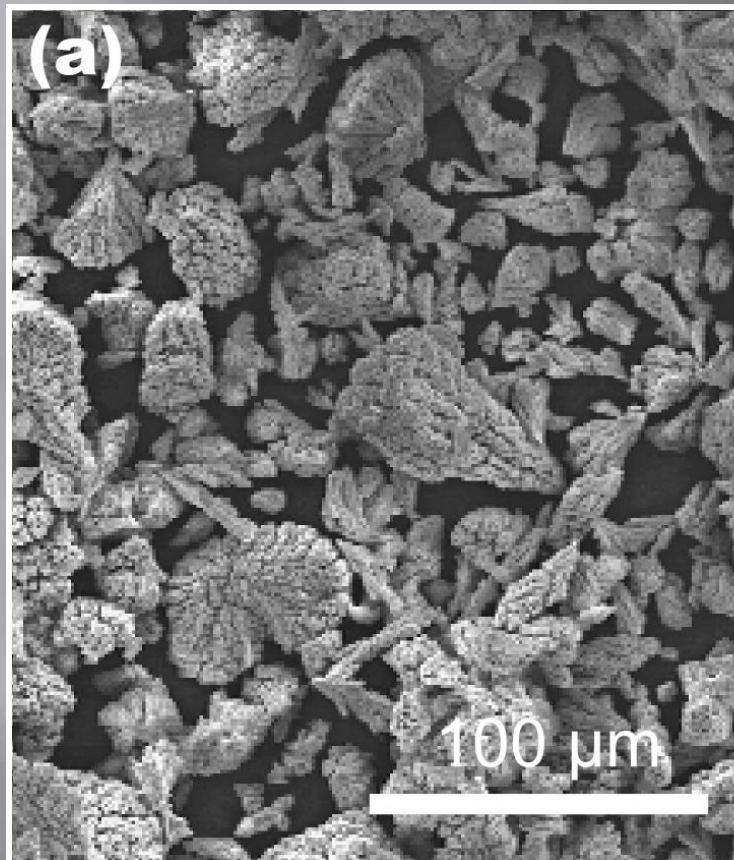




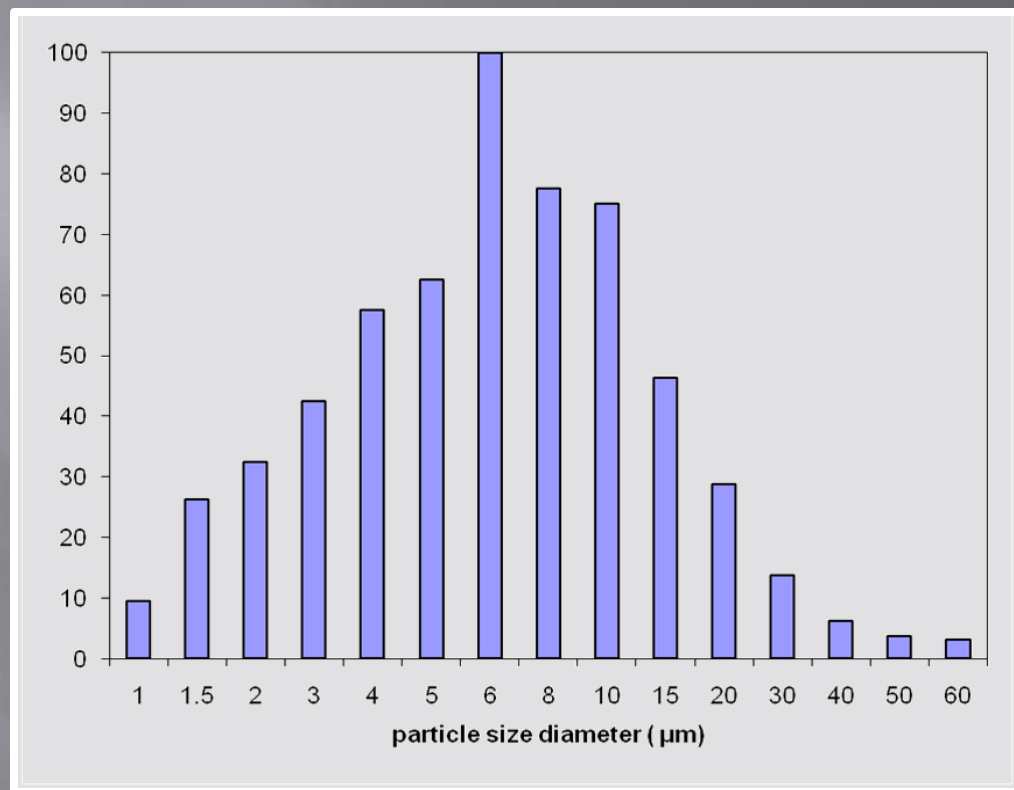
Difraktogrami X-zraka za NiCoFe legure dobijene pri raznim gustinama struje i za razlicito vreme elektrolize



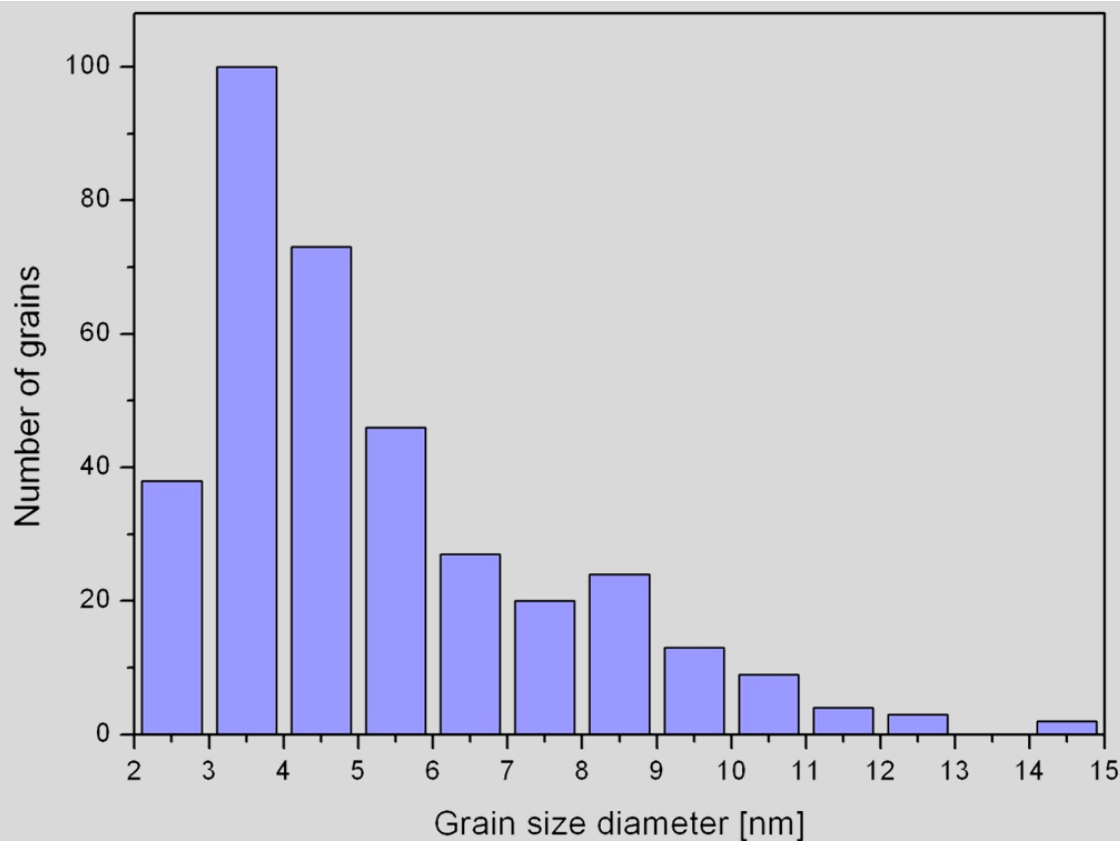
*bright-field TEM*  
*NiCoFe praha ( $j=1 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $t=180 \text{ s}$ ).*



SEM mikrografije NiCoFe legura dobijenih na gustini struje  $1\text{A}/\text{cm}^2$  tokom 180 i 1800 s

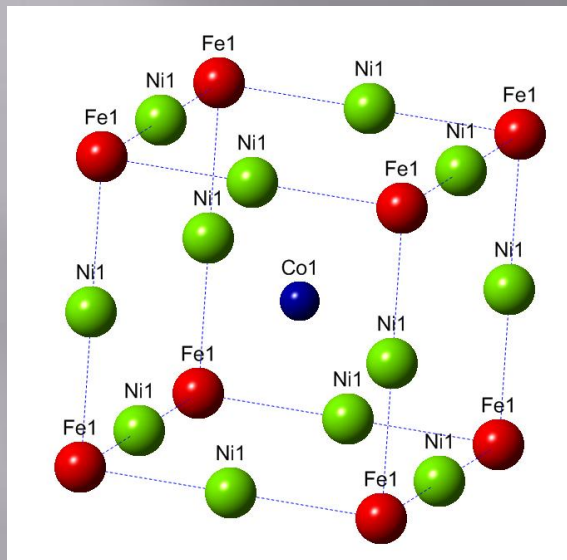


Distribucija čestica praha NiCoFe legure , ( $j=1 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $t=180 \text{ s}$ )  
prema sedimentacionoj tehnici

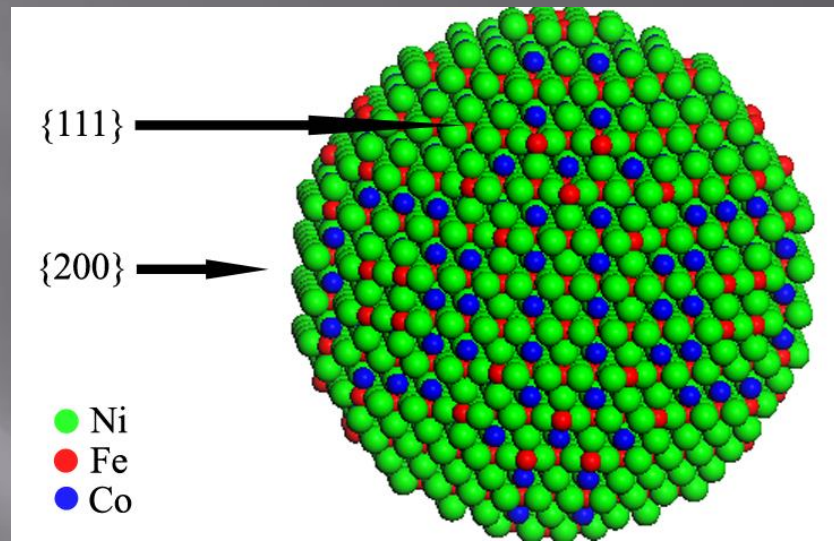


*Distribucija veličine zrna praha NiCoFe ( $j=1$  A  $\text{cm}^{-2}$ ,  $t=180$  s), prema TEM-u .*





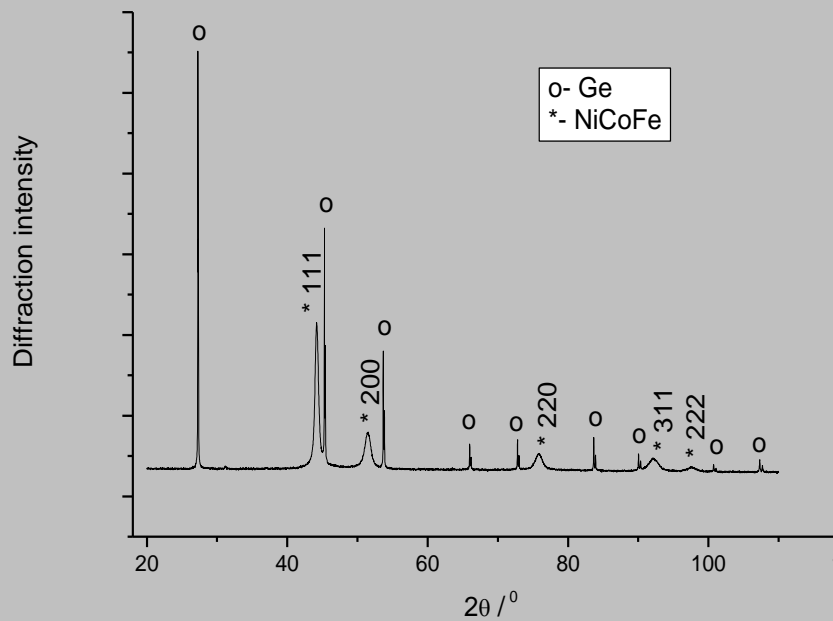
Simulirana kristalna struktura



Nanoklaster prečnika 2nm

Experimental 2θ	Simulated 2θ
44.18	44.10
51.46	51.37
75.78	75.61
92.08	91.91
97.72	97.31

Unit cell volume	44.9016 Å <sup>3</sup>
Estimated density	10.7585 g/cm <sup>3</sup>
Calculated formula	Ni <sub>3</sub> CoFe
Unit cell parameter a	3.5543 Å



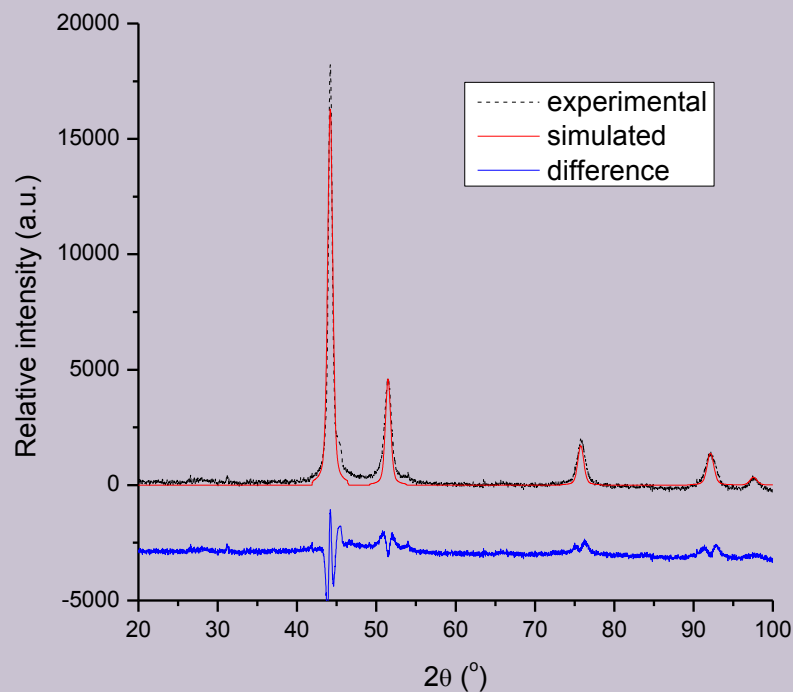
Kubni heksaoktahedralni avaruit

$\text{Co}_{2.7}\text{Fe}_{28.3}\text{Ni}_{68.9}$ ,

$a = 3.5543 \text{ \AA}$

Hermann-Mauguin:  $4/m\bar{3}2/m$ ;

Space groupe:  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$



## *Literatura*

L. D. Rafailović, H. P. Karnthaler, T. Trišović, D. M. Minić, *Microstructure and mechanical properties of disperse Ni-Co alloys electrodeposited on Cu substrates*", Materials Chemistry and Physics (2010).

L.D. Rafailović, D.M. Minić, *Deposition and characterisation of nanostructured nickel-cobalt alloys*, Hemisjka industrija 63(2009)

L. D. Rafailović, W. Artner, G.E. Nauer, D. M. Minić, *Structure, Morphology and Thermal Stability of Electrochemically Obtained Ni-Co Deposits*, Thermochemica Acta, 406 (2009)110-116.



L. D. Rafailović, A. M. Maričić, W. Artner, G. E. Nauer, D. M. Minić, *Morphology and microstructure of Annealed Ni-Co Alloy Powders Electrodeposited on Copper Substrates*, Science of Sintering 41(2009) 135-142.

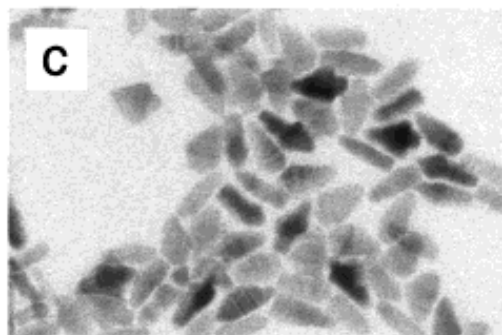
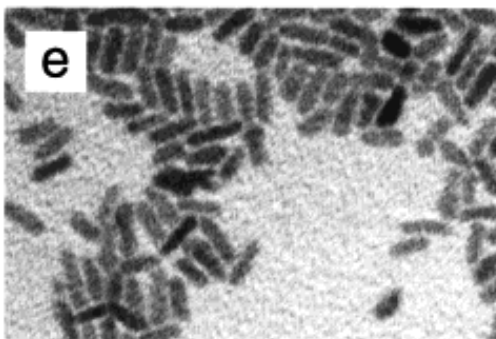
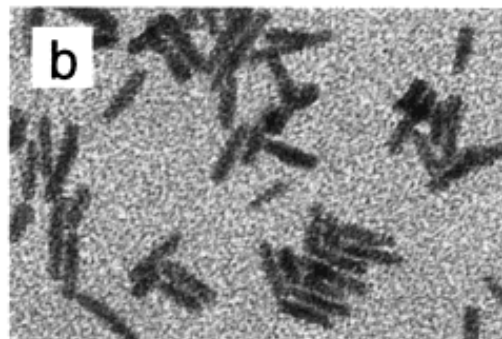
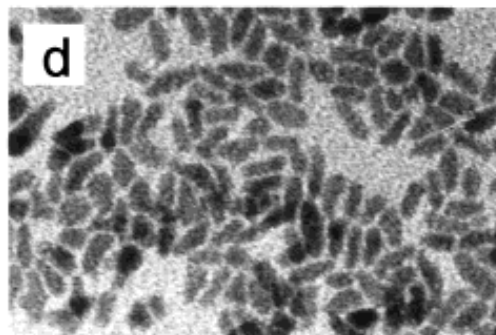
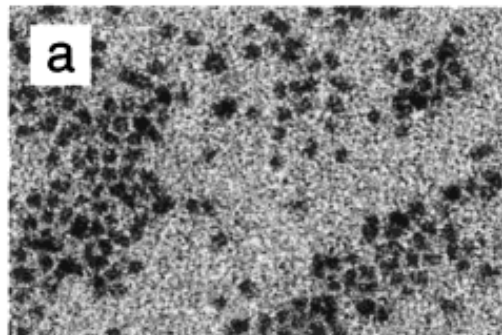
D.M. Minić, L.D. Rafailović, J. Wosik and G.E. Nauer, *The structure and morphology of electrideposited nickel-cobalt alloy powders*, Chapter 4 in „Handbook of Materials Science research“, 2009 Nova Science Publishers, Inc.

L. D. Rafailović, D. M. Minić, H. P. Karnthaler, J. Wosik, T. Trišović, G. E. Nauer, *Study of the dendritic growth of Ni-Co alloys electrodeposited on Cu substrates*, J. Electrochem. Soc. 157(2010) D295-D301.

# Organometalna sinteza u rastvoru

(kristalni rast kontrolisan sastavom rastvora- prirodom i koncentracijom liganda)

- ▣ Liberato Manna, Erik C. Scher, and A. Paul Alivisatos *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (51) (2000) 12701
- ▣ The formation of extremely high aspect ratio CdSe nanorods (30:1), as well as arrow-, teardrop-, tetrapod-, and branched tetrapod-shaped nanocrystals of CdSe, has been achieved by growth of the nanoparticles in a mixture of hexylphosphonic acid and trioctylphosphine oxide. The most influential factors in shape control are the ratio of surfactants, injection volume, and time-dependent monomer concentration.



100 nm

TEMs of the single-injection experiments. All of the surfactant ratio experiments (a-c) used an injection volume of 2.0 mL of stock solution. The surfactant ratio was increased from (a) 8 to (b) 20 to (c) 60% HPA in TOPO. For the injection volume experiments (d-f), 20% HPA in TOPO was used, as it was found to provide optimal rod growth conditions. The injection volumes used were (d) 1.0, (e) 1.5, and (f) 2.0 mL. Greater injection volume favors rod growth (df).