

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ
СА ПРИВРЕМЕНИМ СЕДИШТЕМ У
КОСОВСКОЈ МИТРОВИЦИ

ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА

Милан М. Милосављевић

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ И
ТЕРМОДИНАМИЧКО МОДЕЛОВАЊЕ
РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА
ТРОЈНИХ Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge И
Cu-Ge-In СИСТЕМА

Докторска дисертација

Косовска Митровица, 2022

UNIVERSITY OF PRISTINA
TEMPORARY SETTLED IN
KOSOVSKA MITROVICA

FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES

Milan M. Milosavljević

EXPERIMENTAL DETERMINATION AND
THERMODYNAMIC MODELING OF
EQUILIBRIUM STATE DIAGRAMS OF
TERNARY Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge AND
Cu-Ge-In SYSTEMS

Doctoral Dissertation

Kosovska Mitrovica, 2022

Ментор: _____

Проф. др Душко Минић, редовни професор

Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици
Факултет техничких наука

Чланови комисије:

Проф. др Драган Манасијевић, редовни професор

Универзитет у Београду
Технички факултет у Бору

Проф. др Милена Премовић, ванредни професор

Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици
Факултет техничких наука

Датум одбране: _____

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ И ТЕРМОДИНАМИЧКО МОДЕЛОВАЊЕ РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА ТРОЈНИХ Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge И Cu-Ge-In СИСТЕМА

Сажетак

У докторској дисертацији су приказани експериментални резултати на основу којих је извршено експериментално одређивање и термодинамичко моделовање равнотежних дијаграма стања тројних Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In система.

Код сва три испитивана тројна система коришћене су исте методе: скенирајућа електронска микроскопија (SEM) помоћу енергетски дисперзивне спектрометрије (EDS), за испитивање микроструктуре и одређивање хемијског састава узорака и хемијског састава присутних фаза; рендгенско дифрактометријска анализа (XRD), за анализу присутних фаза и одређивање кристалографских параметра и врсте кристалне решетке и диференцијална термијска анализа (DTA), у циљу одређивања ликвидус и солидус температура као и температура осталих фазних трансформација. Добијени резултати су упоређени са одговарајућим прорачунатим вертикалним и изотермалним пресецима на одређеним температурама.

Експериментални резултати представљају основ за термодинамичко моделовање и прорачун равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система. Термодинамичко моделовање присутних фаза је изведено применом Calphad методе уз употребу софтверског пакета Pandat. Представљени резултати равнотежног дијаграма стања омогућују увид у микроструктурне и термичке карактеристике испитиваних система као и одређивање њихове међузависности.

Кључне речи: *Cu-Ge-Pb систем, Bi-Cu-Ge систем, Cu-Ge-In систем, SEM-EDS анализа, DTA анализа, XRD анализа, Calphad метод, вертикални пресеци, изотермални пресеци, термодинамичко моделовање, ликвидус површина.*

Научна област: Техничко – технолошке науке
Ужа научна област: Материјали
УДК број:

EXPERIMENTAL DETERMINATION AND THERMODYNAMIC MODELING OF EQUILIBRIUM STATE DIAGRAMS OF TERNARY Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge AND Cu-Ge-In SYSTEMS

Abstract

In the doctoral dissertation are presented the experimental results of the ternary Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge and Cu-Ge-In systems. Based on experimental results, experimental phase diagrams and thermodynamic modeling were determined of the ternary Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge and Cu-Ge-In systems.

The same experimental methods were used for investigations of alloys from all three systems: scanning electron microscopy (SEM) using energy dispersive spectrometry (EDS) for examination of the microstructure and determine the chemical composition of the samples and the chemical composition of the present phases; X-ray diffractometric analysis (XRD) to determine the phases and crystallographic parameters and types of crystal lattice and differential thermal analysis (DTA) in order to determine liquidus and solidus temperatures as well as the temperature of other phase transformations. The obtained results were compared with the corresponding calculated vertical and isothermal sections at chosen temperatures.

The experimental results represent the basis for thermodynamic modeling and calculation of equilibrium state diagrams of the tested ternary systems. Thermodynamic modeling of the present phases was performed using the Calphad method using the appropriate Pandat software package. The presented results of the equilibrium state diagram provide insight into the microstructural and thermal characteristics of the examined systems as well as the determination of their interdependence.

Keywords: *Cu-Ge-Pb system, Bi-Cu-Ge system, Cu-Ge-In system, SEM-EDS analysis, DTA analysis, XRD analysis, Calphad method, vertical sections, isothermal sections, thermodynamic modeling, liquidus projection.*

Scientific field: Technical - technological sciences

Scientific subfield: Materials

UDC number:

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	3
2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСПИТИВАЊА НА ОСНОВУ ПОДАТАКА ИЗ ЛИТЕРАТУРЕ.....	5
2.1. Двојни системи.....	5
2.1.1. Двојни Cu-Ge систем.....	5
2.1.2. Двојни Bi-Cu систем.....	7
2.1.3. Двојни Cu-Pb систем.....	9
2.1.4. Двојни Cu-In систем.....	10
2.1.5. Двојни Bi-Ge систем.....	11
2.1.6. Двојни Ge-Pb систем.....	12
2.1.7. Двојни Ge-In систем.....	13
2.2. Тројни системи.....	14
3. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА.....	15
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	16
4.1. Припрема узорака.....	16
4.2. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS).....	19
4.3. Рендгенско дифрактометријска анализа (XRD).....	22
4.4. Диференцијално термијска анализа (DTA).....	23
5. ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПРОРАЧУН РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА CALPHAD МЕТОДОМ.....	26
5.1. Метода за прорачун фазних дијаграма (Calculation of Phase Diagrams - CALPHAD метода).....	26
5.1.1. Модели.....	26
5.2. Прорачун равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система.....	28
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	32
6.1. Тројни Cu-Ge-Pb систем.....	32
6.1.1. Изотермални пресек на 600 °C.....	32
6.1.2. Изотермални пресек на 400 °C.....	35
6.1.3. Диференцијално термијска анализа.....	39
6.1.4. Пројекција ликвидус површине.....	42
6.2. Тројни Bi-Cu-Ge систем.....	48
6.2.1. Изотермални пресек на 600 °C.....	48
6.2.2. Изотермални пресек на 400 °C.....	50
6.2.3. Диференцијално термијска анализа.....	53
6.3. Тројни Cu-Ge-In систем.....	61
6.3.1. Изотермални пресек на 300 °C.....	61

6.3.2. Изотермални пресек на 200 °C	64
6.3.3. Диференцијално термијска анализа	67
6.3.4. Пројекција ликвидус површине	70
7. ЗАКЉУЧАК	76
ЛИТЕРАТУРА	78

1. УВОД

Чињеница да је легура обично комбинација више од два елемента доводи до закључка да постоји огроман број система које треба испитати. Фазни дијаграми већине двојних металних система су добро познати и поуздани термодинамички скупови података су већ успостављени [1,2]. Међутим, фазна равнотежа многих тројних система још увек није позната и потребно је спровести даље истраживање. Предмет истраживања ове докторске дисертације су тројни Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In системи.

Интересовање за тројни Cu-Ge-Pb систем је настало из чињенице да полиметалне Pb-Zn руде садрже различите вредне метале, као што су: Cu, Ge, In, Ag, Au, Bi и др. Из тог разлога, а посебно ради побољшања процеса одвајања и пречишћавања, неопходно је познавање релевантних вишекомпонентних фазних дијаграма. Системи попут Cu-In-Pb [3], In-Pb-Zn [4], Au-Cu-Ge [5], Au-Ag-Ge [6] су раније проучавани, а фокус овог истраживања био је на системима заснованим на Ge-у, попут Ag-Ge-In [7], Bi-Ge-Zn [8] и Bi-Ge-In [9].

Како је познато да се додавањем бизмута у материјале на бази германијума могу побољшати полупроводничка својства германијума [10], дошли смо до интересовања за испитивање тројног Bi-Cu-Ge система. У последње време пажњу све више привлаче тројне легуре на бази Bi-Ge. Тројни системи као што су Bi-Ge-Zn, Ga, In, Sn, Ag, Sb раније су испитивани, док тројни Bi-Cu-Ge систем који је један од испитиваних система у овом раду још нико није истраживао.

Тројни Cu-Ge-In систем до сада није испитиван ни у каквом облику. Одабрани систем је занимљив због развоја легура на бази Cu које у данашње време изазивају значајно интересовање због својих повољних особина [11-14]. Због могуће примене легура на бази Cu-Ge у индустрији за експериментални рад одабрана је комбинација тројног Cu-Ge-In система.

Бакар је изабран због својих кључних својстава, као што су одлична електрична и топлотна проводљивост, добра обрадивост, немагнетичност итд. [15-19]. Поједине легуре са баком су отпорне на корозију и одликују се високом чврстоћом. Такође, бакар се може рециклирати без губитка квалитета и лако може оформити легуре са много елемената. Легуре на бази бакра као и сам бакар се

широко користе у грађевинској индустрији, електронској индустрији, транспорту и многим другим гранама индустрије. Легуре на бази Cu и Ge познате су по одличној електричној и топлотној проводљивости, доброј обрадивости, великој чврстоћи итд. [20-22], па се увелико користе у електричној и електронској индустрији [23-25].

У овом истраживању експерименти су изведени коришћењем различитих комплементарних техника испитивања, као што су: диференцијално термијска анализа (DTA), скенирајућа електронска микроскопија (SEM) са енергетско дисперзивном спектрометријом (EDS) и рендгенско дифрактометријска анализа (XRD), у циљу процене одабраних тројних легура узорака из три вертикална и два изотермална пресека. За тројне Cu-Ge-Pb и Bi-Cu-Ge системе експериментални резултати су упоређени са прорачунатим фазним дијаграмима изотермалних пресека на 400 °C и 600 °C и изабраним вертикалним пресецима из сваког угла елемената, док су код тројног Cu-Ge-In система испитивани изотермални пресеци на 300 °C и 200 °C. Прорачунавање фазних дијаграма изведено је коришћењем софтвера Pandat [26]. Добијени експериментални резултати су затим упоређени са резултатима термодинамичке процене применом Calphad методе [27,28].

За испитиване тројне системе не постоје истраживања колико је познато. Резултати представљени у овом раду пружају увид у микроструктурне, термичке и друге важне особине легура испитиваних тројних система. Научна истраживања посвећена утврђивању фазних дијаграма представљена у овој докторској дисертацији дају значајан допринос индустрији и науци.

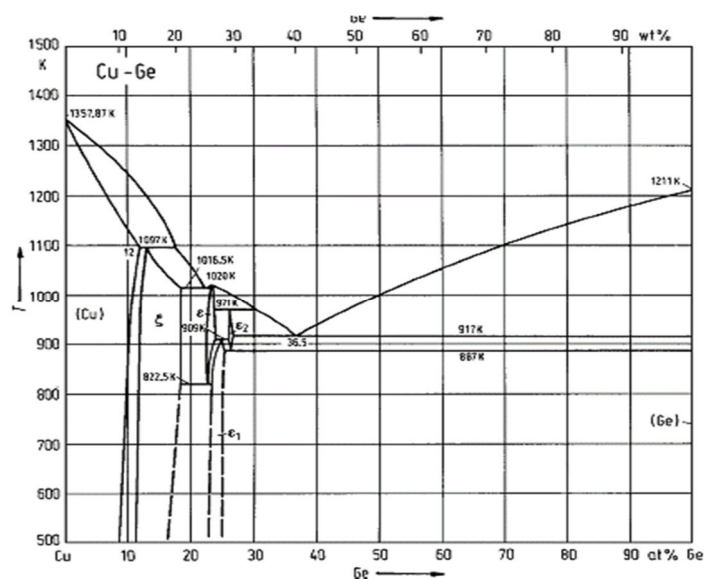
2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСПИТИВАЊА НА ОСНОВУ ПОДАТАКА ИЗ ЛИТЕРАТУРЕ

2.1. Двојни системи

Испитивани тројни системи (Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In) састоје се из седам двојних система (Cu-Ge, Cu-Bi, Cu-Pb, Cu-In, Ge-Bi, Ge-Pb и Ge-In), који су описани у овом поглављу на основу података из литературе.

2.1.1. Двојни Cu-Ge систем

Доступни кристалографски подаци и фазне равнотеже двојног Cu-Ge система у објављеној литератури описали су Olesinski и Abbaschian [29]. Ликвидус Cu-Ge фазног дијаграма прво су одредили Schwarz и Elstner [30], а затим Reynolds и Hume-Rothery [31] помоћу термијске анализе. Солидус у fcc чврстој фази у делу богатом бавром су одредили Hume-Rothery и сарадници [32] применом металографске методе. Owen и Rowlands [33] и Hume-Rothery и сарадници [34] одредили су фазне границе fcc и hcp чврстих фаза применом металографске анализе, односно XRD анализе. Подаци о експерименталним фазним дијаграмима у двојном Cu-Ge систему који су објавили Schwarz и Elstner [30], Reynolds и Hume-Rothery [31], Hume-Rothery и сарадници [32,34], Owen и сарадници [33] су компатибилни и међусобно доследни. Према наведеним експерименталним резултатима, Olesinski и Abbaschian [29] су проценили састав и температуре свих инваријантних реакција у двојном Cu-Ge систему, приказаном на слици 1.



Слика 1. Равнотежни дијаграм стања двојног Cu-Ge система [29].

Растворљивост Ge у fcc чврстој фази су одредили Owen и сарадници [33] и Hume-Rothery и сарадници [34] користећи XRD анализу. Међутим, у литератури се не могу пронаћи експериментални подаци о растворљивости Cu у чврстој (Ge) фази. Због тога је узета у обзир растворљивост Ge у fcc чврстој фази, док је растворљивост Cu у чврстој (Ge) фази занемарена.

На основу мерења Schwarz и Elstner [30], Reynolds и Hume-Rothery [31], Hume-Rothery и сарадници [32,34], Owen и сарадници [33], постоје три интерметална једињења: ε, θ и η. Саставе три интерметална једињења испитали су Reynolds и Hume-Rothery [31] у распону састава од 22 до 30 at.% Ge. Уочени су прилично уски распони хомогености три интерметална једињења ε, θ и η унутар 23,0–23,8 at.% Ge, 26,1–26,5 at.% Ge и 23,0–25,1 at.% Ge.

Predel и Stein [35] су одредили енталпију мешања течних легура двојног Cu-Ge система помоћу високотемпературног калориметра на 1423 K. Истом методом, Takeuchi и сарадници [36], као и Itagaki и Yazawa [37] измерили су енталпије мешања течних легура двојног Cu-Ge система на 1363 и 1373 K, респективно. Енталпију мешања течних легура двојног Cu-Ge система одредили су Sodeck и сарадници [38] на 1667 K са Кнудсеновом ћелијом у комбинацији са масеним спектрометром. Castanet [39] је користио високотемпературни

калориметар за мерење енталпије мешања течних Cu-Ge легура које се односе на течни Ge и чврсти Cu на 1348 K.

Sodeck и сарадници [38] су мерили активности Cu и Ge у течним Cu-Ge легурама користећи Кнудсенову ћелију у комбинацији са масеним спектрометром у температурном опсегу од 1540 до 1820 K. Alcock и сарадници [40] користили су Кнудсенову изливну ћелију и масену спектрометрију за одређивање активности Cu и Ge у течним Cu-Ge легурама у температурном опсегу између 1350 и 1620 K. Методом масеног спектрометра Nager и сарадници [41] и Bergman и сарадници [42] измерили су активности Cu и Ge у течним Cu-Ge легурама на 1798 и 1700 K, респективно.

Активности Cu и Ge у чврстим растворима (fcc и hcp фазе) на 1000 K одредили су Predel и Schallner [43] методом електромоторне силе (EMF). Jacob и сарадници [44] такође су мерили активности Ge у фази fcc чврстог растора на 1000 K методом реакционе равнотеже. Активности Ge у fcc чврстој фази на 1000 K које су пријавили Predel и Schallner [43] и Jacob и сарадници [44] се међусобно добро слажу.

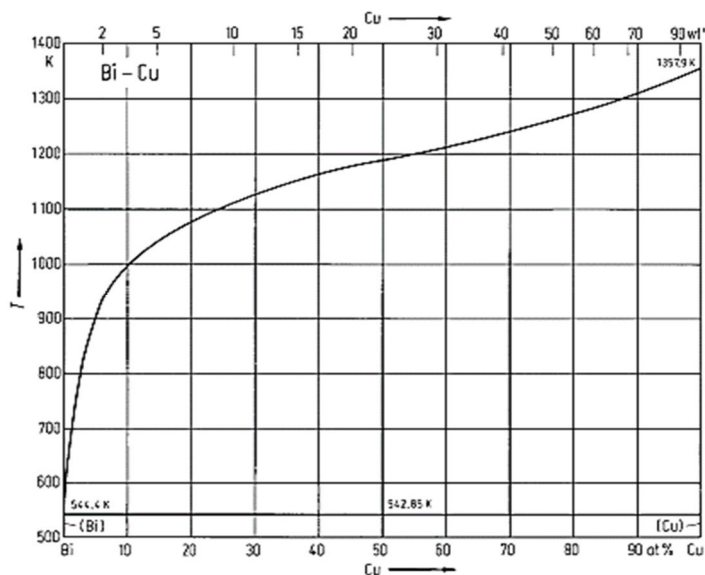
Predel и Stein [35,43], као и Kleppa и King [45] одредили су енталпију формирања фаза чврстог растоба (fcc и hcp у двојном Cu-Ge систему) помоћу калориметрије раствора на 1000 и 298 K, респективно. Ови експериментални подаци су генерално конзистентни и користе се у данашњим испитивањима.

2.1.2. Двојни Bi-Cu систем

За овај двојни систем ликвидус је независно проучавало неколико аутора, а експерименталне информације о фазном дијаграму прво су дали Hansen и Anderko [46], а затим и други [47-49]. Недовољно документовани подаци од Nioms [50] су, међутим, занемарени у прорачунима, као и резултати од Kleppa [51] који су податке о растворљивости приказали само у графичком облику. Утврђено је да су додатни подаци о равнотежи доступни из EMF-а студије које су урадили Lomov и Krestovnikov [52].

Термодинамичка истраживања објављена до 1982. прикупили су Chakrabarti и Laughlin [47]. Чини се да нема доступних термодинамичких података о терминалном чврстом растопу бакра. Од истраживања из 1982. године [47], објављено је само неколико експерименталних радова о двојном Bi-Cu систему. Sibanda и Baker [53], Agar и Geiger [54] и Roine и Jalkanen [55] користили су транспортне технике за одређивање коефицијента активности бизмута на 1100-1250 °C у легурама богатим бакром. Itoh и Azakami [56] су користили технику ћелија у комбинацији са микробалансом на 1100 °C. Jiang и сарадници [57] недавно су објавили додатне податке за коефицијент активности бизмута у растопљеним легурама бакра при ниским концентрацијама бизмута.

Процењени фазни дијаграм заједно са експерименталним подацима из литературе приказани су на слици 2. Подаци о равнотежном дијаграму стања [52,58-60] били су преферирани у оптимизацији у односу на динамичке студије [61-63] дајући им мању непрецизност.



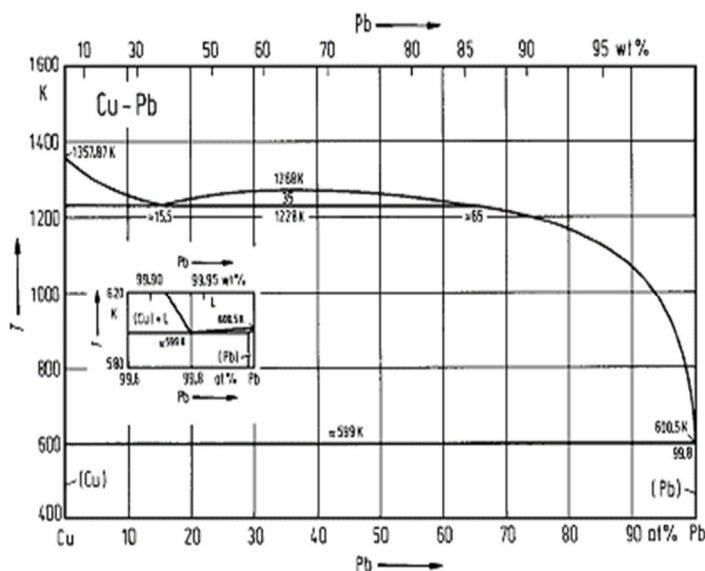
Слика 2. Равнотежни дијаграм стања двојног Bi-Cu система [52].

Процењени ликвидус се добро слаже са растворљивошћу коју су пажљиво измерили Nathans и Leider [59]. Резултати се такође добро слажу са подацима од Lomov и Krestovnikov [52] и Taskinen и Niemela [58].

Фазни дијаграм двојног Bi-Cu система је еутектичког типа са еутектичком тачком која се налази на страни Bi. У чврстом стању, два метала су готово нерастворљива један у другом.

2.1.3. Двојни Cu-Pb систем

Ликвидус у двојним Cu-Pb систему је опсежно проучаван [64-76], а резултати се углавном добро слажу једни са другим. Међутим, резултати који се односе на прекид у растворљивости, укључујући и критичне тачке и монотеутектичке инваријантне реакције показују велико расипање. Врло недавно, детаљан опис облика о прекиду растворљивости течности у овом двојном систему описао је Khaiurlin [77]. Максимална температура критичне тачке дата је као $1253.7+1.5$ К што је 10 до 25 К испод вредности дате у претходној литератури. Садржај Pb у течностима L_1 и L_2 при монотеутектичкој реакцији температуре су $15,5+0,5$ at.% Pb и 65 at.% Pb према Chakrabarthi и Laughlin [78,79], док они које је пријавио Khaiurlin [77] су 21.840,1 at.% Pb и 58.240.3 at.% Pb, респективно. Количина течности у прекиду растворљивости је такође много мања према Khaiurlin [77]. С обзиром на поверење у најновије податке од Khaiurlin [77] параметри за термодинамику течне фазе су оптимизовани коришћењем података од Khaiurlin [77] да би се описао прекид у растворљивости течне фазе. Фазни дијаграм двојног Cu-Pb система на основу података од Predel и сарадника [78] приказан је на слици 3.



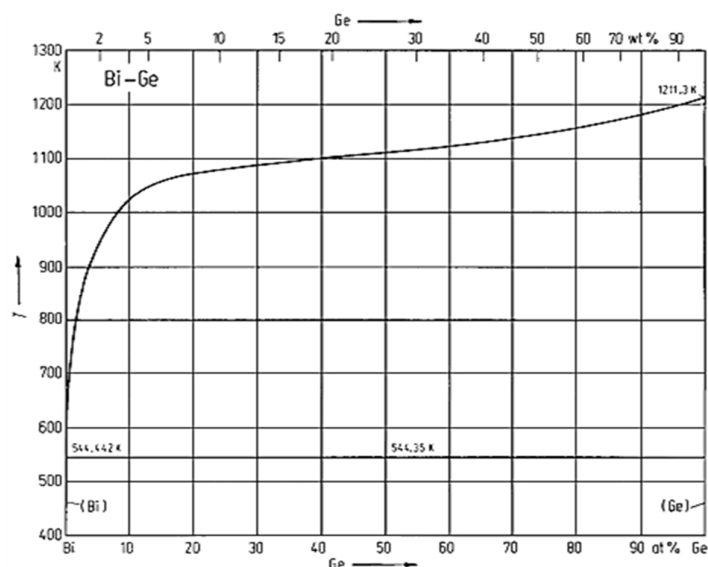
Слика 3. Равнотежни дијаграм стања двојног Cu-Pb система [78].

У литератури су доступне опсежне информације о термодинамичким својствима двојног Cu-Pb система. Активности Pb у течним легурама Cu-Pb приказан је у литератури [75,79-84], парцијалне моларне количине Cu и Pb у литератури [75,79-84], измерена енталпија мешања у течним Cu-Pb легурама у литератури [75,81-85] и ентропија мешања течности разматрана у двојном Cu-Pb систему на 1473 K у литератури [83,84].

2.1.4. Двојни Cu-In систем

Недавна процена двојног Cu-In система коју су урадили Subramanian и Laughlin [86] заснована је на 47 оригиналних референци. Исти фазни дијаграм репродукован је у приручнику од стране Massalski и сарадника [87] (слика 4). Овај дијаграм је врло сличан оном објављеном од стране Hansen и Anderko [88], који је заснован на искуственим радовима Weibke и Egers [89], Hume-Rothery и сарадника [90], Reynolds и сарадника [91] и Jones и Owen [92]. Okamoto [93] је предложио два ажурирања овог фазног дијаграма. Прво ажурирање тиче се облика солидуса у примарном (α Cu) домену узимајући у обзир термодинамичка разматрања која су у складу са експерименталним запажањима из [94]. Друго ажурирање [95] поједностављује трансформације на ниским температурама према

овог двојног система експериментално су испитивали Thurmond са сарадницима [102] и Schweitzer са сарадницима [103]. Olesinski са сарадницима [104] је прикупио сва ова испитивања и детаљно описао двојни Bi-Ge систем приказан на слици 5.



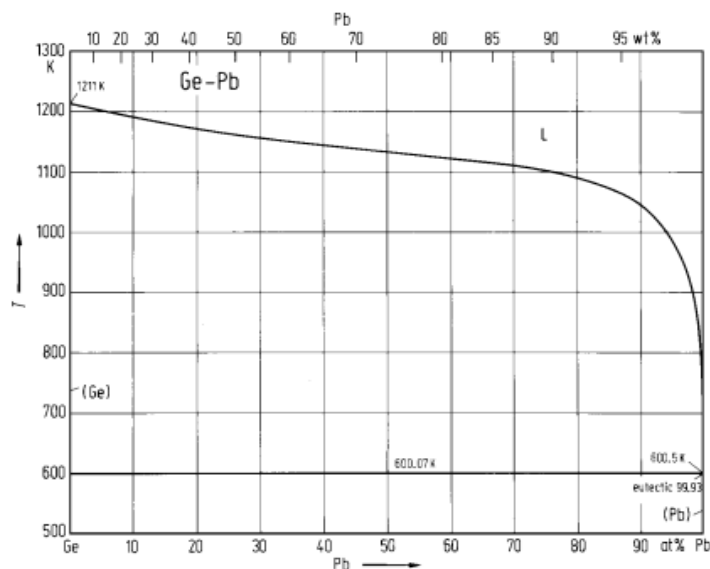
Слика 5. Равнотежни дијаграм стања двојног Bi-Ge система [104].

Са слике 5 видимо да се ради о класичном еутектичком систему који у себи садржи једну течну и две чврсте фазе са малом растворљивошћу једног елемента у односу на други.

2.1.6. Двојни Ge-Pb систем

Равнотежни фазни дијаграм двојног Ge-Pb система детаљно су описали Olesinski и Abbaschian [105]. Они су узели у обзир експериментална испитивања од Briggs и Benedict [106], термијску анализу и металграфију од Ruttewit и Masing [107], термијску анализу и необјављени рад од Nassion, који су цитирали Thurmond и Kowalchik [108] и мерења растворљивости. Три ликвидус тачке које су испитивали Ruttewit и Masing [107], Olesinski и Abbaschian [105] су одбацили. Чврста растворљивост олова у чистом германијуму је била мерена методом топлотног градијента од стране Thurmond и Kowalchik [108]. Чврста растворљивост германијума у олову је занемарљива. Фазе које се јављају у овом

двојном систему су: течна фаза (L), чврст растоп (Ge) и чврст растоп (Pb). Фазни дијаграм двојног Ge-Pb система према Olesinski и Abbaschian [105] приказан је на слици 6.

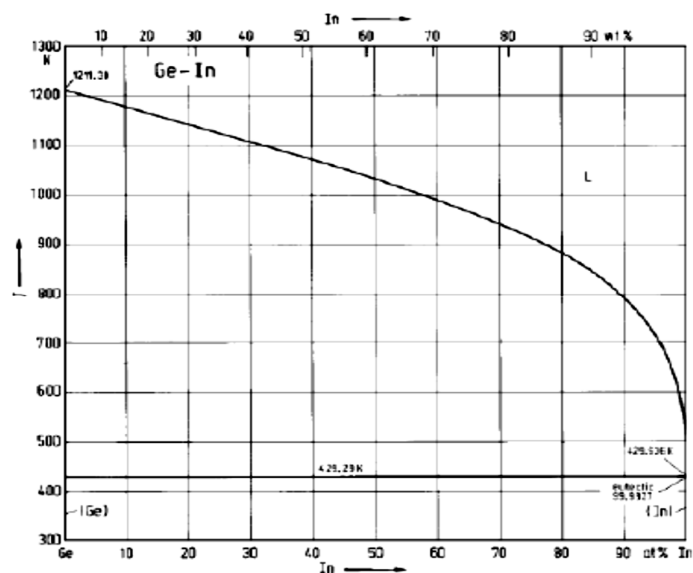


Слика 6. Равнотежни дијаграм стања двојног Ge-Pb система [105].

Измерене су енталпије мешања течних Ge-Pb легура калориметријски према Predel и Stein [109] и Mechkovski и сарадника [110]. Њихови резултати су у добром међусобном слагању.

2.1.7. Двојни Ge-In систем

На основу експерименталних резултата од Klemm и сарадника [111], Kesk и сарадника [112] и Thurmond и сарадника [113], који су испитивали ликвидус линију, Olesinski и сарадници [114] су конструисали дијаграм стања двојног Ge-In система, који је приказан на слици 7.



Слика 7. Равнотежни дијаграм стања двојног Ge-In система [114].

Са слике 7 се може видети да се ради о класичном простом еутектичком систему са еутектичком реакцијом која се одвија на страни богатој индијумом. Predel и Batalin са сарадницима [115-117] су помоћу калориметријске методе одређивали енталпије мешања.

2.2. Тројни системи

Претрагом библиографских извора дошли смо до сазнања да нема објављених резултата који описују ове тројне системе у било каквом облику. Стога се закључује да резултати представљени у овој докторској дисертацији представљају прве информације везане за испитиване тројне Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In системе [118-120].

3. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА

Основни циљ ове докторске дисертације је био да се изврши термодинамички прорачун, да се испитају фазне равнотеже и да се дефинишу равнотежни дијаграми стања испитиваних тројних система на бази Cu и Ge.

Тројни Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In системи су испитивани употребом следећих техника:

- ❖ припрема узорака металографским путем и њихова термичка обрада,
- ❖ диференцијална термијска анализа (DTA), у циљу одређивања карактеристичних температура,
- ❖ рендгенско-дифрактометријска анализа (XRD), у циљу одређивања типа кристалне решетке и кристалографских параметара,
- ❖ скенирајућа електронска микроскопија (SEM) са енергетско дисперзивном спектрометријом (EDS), у циљу одређивања хемијског састава узорка.

Коначан циљ ове докторске дисертације је да се изврши прорачун свих фаза које се јављају у сваком испитиваном систему појединачно, као и термодинамичко моделовање, а све на основу експерименталних резултата добијеним овим испитивањима. Све то ће омогућити прорачуне равнотежних дијаграма стања испитиваних система заједничком употребом експерименталних резултата и Calphad методе, као и појединих софтвера (Pandat, ThermoCalc).

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

4.1. Припрема узорака

Све испитиване тројне легуре код свих система су припремане на исти начин у зависности од методе за коју су припремане. Коришћени елементи су приказани у табели 1. Видимо да се ради о елементима велике чистоте, и то: Cu, Ge, Pb, Bi и In, које производи Alfa Aesar, Немачка.

Табела 1. Коришћени елементи високе чистоте.

Хемијски симбол	Произвођач	Чистоћа елемената (at.%)
Cu	Alfa Aesar, Немачка	99.999
Ge	Alfa Aesar, Немачка	99.999
Pb	Alfa Aesar, Немачка	99.999
Bi	Alfa Aesar, Немачка	99.999
In	Alfa Aesar, Немачка	99.999

Маса узорака је износила 3 gr., а мерење је вршено на техничкој ваги. Након мерења приступило се топљењу узорака. Топљење је вршено у високо температурним индукционим пећима под заштитном атмосфером аргона, да би се спречила оксидација и правилно припремиле тројне легуре. Ове пећи се одликују великом брзином загревања и хлађења, као и могућношћу постизања заштитне атмосфере. Заштитна атмосфера има велики значај и што при топљењу узорака спречава контаминацију.

За SEM-EDS и XRD анализу узорци су након топљења стављани у ампуле од кварцног стакла запечаћене под вакумом и као такве жарене на одређеним температурама. Након жарења узорци су каљени. Каљење узорака представља процес хлађења са повишене температуре. За каљење је потребно правилно изабрати средство за хлађење. Најчешћа коришћена средства за каљење су текућа вода, слана вода, водени раствори соли и база, минерална уља итд. У нашем случају коришћена је хладна вода. Сам процес каљења је брз и једноставан. Испитивани узорци су каљени да би се задржали равнотежни састави на одговарајућим температурама.

Након топлења вршено је брушење узорака на уређају KNUTH-ROTOR, фирме Struers, приказаном на слици 8.



Слика 8. Уређај за брушење узорака, модел KNUTH ROTOR, фирме Struers.

Брушење узорака представља део металографске припреме узорака. Овом техником се врши механичко уклањање површинског дела узорка ради добијања чисте и равне површине. Подела брушења може бити на грубо и фино брушење. Грубо брушење представља брушење коришћењем турпија или брусница. Фино брушење се одвија коришћењем брусних папира. Финоћа брушења зависи од гранулације брусног папира. Процес брушење се одвија од грубљег папира ка финијем. Гранулација брусних папира се креће од 50 до 1000 угљеничних зрна на површини од 1x1 инча. Финоћа брусног папира је записана на полеђини брусног папира. Приликом брушења треба водити рачуна о загревању узорка и стога је потребно омогућити квашење брусног папира или турпија. Уколико се не обезбеди хлађење узорка током брушења посебно при машинском третману може доћи до загревања узорка високим температурама и пластичне деформације. Такође при брушењу не смеју се примењивати високи притисци, а брусни папир треба бити постављен на равну и глатку стаклену или металну површину. Брушење се врши лаганим превлачењем узорка преко брусног папира у исту страну који се често кваси.

После тога, узорци су пажљиво полирани на уређају за полирање DP-U3, фирме Struers (слика 9). Као средство за полирање коришћена је глиница.



Слика 9. Уређај за полирање узорака, модел DP-U3, фирме Struers.

Полирање узорка представља крајњу технику код металографске припреме узорка. Полирање узорака се може вршити мануелно или машински. Најчешће се примењује мануелно полирање узорка када се користе полирни папири. Полирни папири су слични брусним папирима, али су веће финоће, тј. гранулација угљеничних зрна је мања. Гранулација полирних папира је од 1000 до 2000, након ове гранулације се прелази на полирне тканине. Техника рада при полирању коришћењем полирних папира је иста као и код брушења. Полирне тканине су високе финоће и најчешће се користи чоја различите финоће, вунена платна, сомот и најфинија тканина свила. Полирање коришћењем тканина се обично врши машински, где се на плочу за полирну тканину налепи тканина, која треба у потпуности да прионе плочи (ваздух и неравнине испод тканине ће утицати на квалитет полирања и дужину трајања тканине, ове проблеме уколико се јаве треба одклонити пре почетка рада). Уређаји за полирање могу бити различити у зависности од произвођача, али принцип рада је исти.

За лакши рад са узорцима они су још и затапани. Вршено је тзв. хладно затапање помоћу средства комерцијалног назива VariDur 10.

Затапање узорака представља технику припреме узорака ради даље манипулације са узорком. Затапање узорака може бити топло и хладано. Обе технике дају исти резултат, квалитет затапања са обе технике је подједнак, једина предност хладног затапања је у брзини процеса рада. Хладно затапање је знатно брже у поређењу са техником топлог затапања. Топло затапање узорака се остварује коришћењем уређаја за затапање и средства за затапање које може бити било који дуромер или пластомер. Коришћењем уређаја који ради на принципу притиска и повећане температуре омогућава добијање затопљеног узорка. Хладан процес затапања је доста једноставнији и одвија се без примене уређаја, притиска и температуре. Техника рада је једноставна, користећи дуромер или пластомер, растворен са неким растварачем усугути у модлу где је постављен узорак и након неког времена (≈ 5 минута) извадити из модле затопљени узорак.

У нашем случају је коришћен процес хладног затапања узорака. Сврха затапања узорака је ради заштите узорка, добијања униформног облика за аутоматску припрему, ради лакшег руковања и ради анализе рубова узорка. Тако затопљени узорци су поново брушени и полирани.

4.2. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS)

Скенирајући електронски микроскоп (SEM), представља врсту електронског микроскопа помоћу кога је могуће добити високо резолутивну слику површине узорка. Услед начина на који се формира слика, SEM снимци имају карактеристични, скоро тродимензионални изглед и дају могућност проучавања структуре површине узорка.

Главна особина овог микроскопа је да се објекат може посматрати директно у рефлектованом снопу електрона са знатно бољом резолуцијом него код оптичког микроскопа. SEM је инструмент за проучавање микрорелефа, морфологије објекта. Скенирање површине се остварује прелажењем уског снопа примарних електрона преко површине узорка. У свакој тачки узорка у интеракцији примарног електрона и атома узорка долази до стварања сигнала који

се детектује. Сliku дају секундарни електрони који су дислоцирани – избачени са површине скенираног узорка.

Основе рада SEM-а састоје се од скенирања површине испитиваног узорка врло прецизно фокусираним снопом електрона. Узорак се налази на носачу у комори микроскопа, а извор електрона је катода смештена у емисионој комори. Електрони се убрзавају на путу између катоде и аноде које се налазе под високим напоном. Даље се фокусирају и усмеравају помоћу магнетних сочива на површину узорка.

Комора и колона електронског микроскопа за време рада налазе се под ниским или високим вакуумом. Приликом удара електрона о површину узорка, догађају се разни ефекти које користимо за добијање слике и спровођење анализе у SEM-у.

SEM је идеалан уређај за снимање преломних површина свих врста материјала (метали, текстил, природни материјали итд.). Његовом применом успешно се улази у свет био, нано и микротехнологије. Код SEM-а је могућа и анализа хемијског састава преломне површине регистравањем рендгенског зрачења преломне површине.

Предности SEM-а су: резолуција - способност да се уоче веома мали објекти, дубина поља - способност да објекти различите висине на узоркованој површини остану у фокусу, микроанализа - способност да се анализира састав узорка, једноставан је за употребу, већина апликација захтева минималну припрему узорка, генерише податке у дигиталном облику што је од велике важности за пренос и манипулацију података.

Недостаци SEM-а су: узорци морају бити чврсти и морају стати у микроскопску комору, узорак мора бити стабилан у вакууму, течни узорци и материјали који садрже воду не могу се испитивати у конвенционалном SEM-у, прашкасти узорци морају се фиксирати на супстрат држача тако да не загаде SEM комору, материјали који нису проводљиви морају се монтирати на проводљиви узорак и превући танким проводљивим филмом као нпр. Au, Pt, Pd., EDS детектори на SEM-у не могу детектовати лаке елементе, потребна је посебна обука за управљање SEM-ом, SEM се мора поставити у просторију у којој је нема

електричног и магнетног деловања и утицаја вибрација, мали ризик од излагања радијацији, SEM је врло скуп.

Енергетско дисперзивна спектрометрија (EDS) је генерално употребљаван више од система детекције таласних дужина, иако је настао након ње. Овај систем је заслужан за револуцију у подручју микрокарактеризације материјала. Обично се детектор састоји од малог дела полупроводног силицијума или германијума који се поставља у такав положај да што више X зрачења падне на њега. Како X зрачење не може скренути, детектор мора бити у равни вида с узорком. Ово значи да у електронском микроскопу он обично заузима исту позицију као и детектор секундарних електрона. Осим тога, да би покупио што више X зрачења потребно је да детектор буде што ближе узорку (у SEM-у се он смешта и на удаљеност мању од 20 mm).

Детектор функционише на начин да сваки упадни X зрак побуђује одређени број електрона у вођену траку у силицијуму остављајући идентичан број шупљина у силицијуму. За ово је потребна енергија од 3-8 eV. Број насталих парова електрон-шупљина је пропорционалан енергији упадних фотона.

У начем случају коришћен је уређај JEOL JSM-6460, приказан на слици 10.



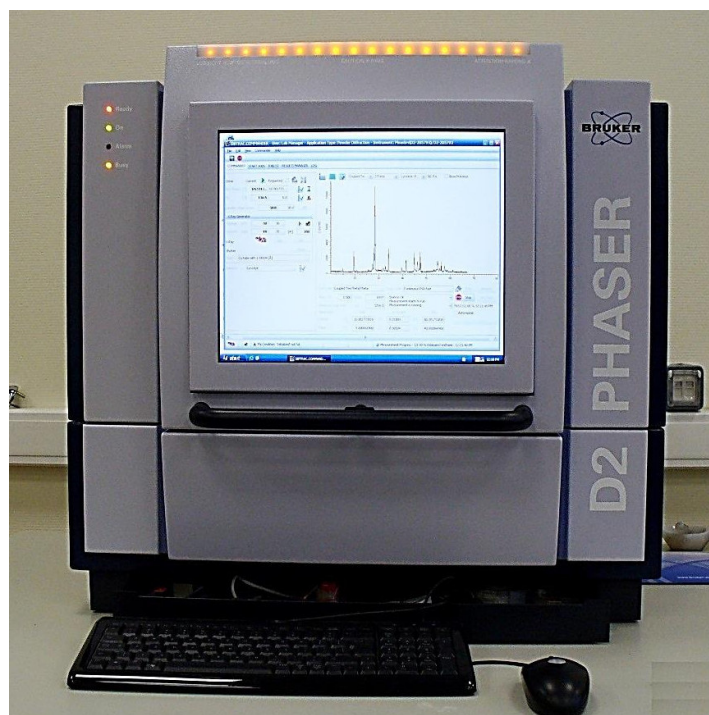
Слика 10. Скенирајући електронски микроскоп, модел JEOL JSM-6460.

Узорке за SEM анализу треба најприје очистити од честица прашине, влакана папира, невезаних или слабо везаних честица у узорку, замашћених делова, отисака прстију и слично. Они се чисте у лабораторији, углавном се урањају у етанол и неколико минута држе у ултразвучној кади, а затим се суше под обичном лампом. Након чишћења узорци не смеју бити додиривани голим рукама, тј. обавезно је коришћење рукавица. Чишћење узорака је неопходно да не би дошло до контаминације микроскопа замашћеним деловима или невезаним честицама с узорка, с обзиром да микроскоп ради у високом вакуму који може усисати невезане честице или узроковати испаравање масноће.

4.3. Рендгенско дифрактометријска анализа (XRD)

За истраживање кристалне структуре најпогодније је користити дифракционе методе код којих је таласна дужина зрачења упоредива са међуатомским растојањима. За добијање података дифракционом методом користе се 3 типа зрачења: X зраци, неутрони и електрони. Све три дифракционе технике могу бити коришћене за одређивање кристалне структуре, међутим најповољнија је рендгенско дифрактометријска анализа (XRD).

XRD анализа је рађена због детекције присутних фаза и одређивања кристалографских параметара у узорцима. Коришћени уређај је приказан на слици 11. Ради се о уређају D2 PHASER, фирме Bruker, Немачка. Уређај је опремљен са динамичним сцинтилационим детектором и керамичком рендгенском бакарном тубом (KFL-Cu-2K) у распону 2θ од 5 до 75, са величином корака од $0,02^\circ$.



Слика 11. Уређај за XRD анализу, модел D2 PHASER, фирме Bruker.

Поступак припреме узорка је обухватао: млевење узорка до финог праха, смештање узорка на држач, равномерно премазивање на стаклену плочицу тако да се добије потпуно равна површина и паковање у spremnik за узорке. Време корака величине 0,02 је износило 10s за све узорке. Детекција је спроведена у софтверском пакету Торас 4.2 уз примену података из ICCD базе података и PDF-2 Release 2020.

4.4. Диференцијално термијска анализа (DTA)

Диференцијално термијска анализа (DTA) прати температурне разлике између испитиваног узорка и неког термички инертног еталона (референтни материјал) приликом загревања под једнаким условима. Температурна разлика се јавља као последица различитих физичких или хемијских процеса у узорку (кристализација, испаравање, адсорпција, дехидратација, разлагање, итд.). Уређај региструје температурне разлике било да се ради о загревању или хлађењу константном брзином при истим условима. На дијаграму се могу јасно препознати

егзотермни (услед ослобађања топлоте) односно ендотермни (услед примања топлоте) пикови.

Термоелемент служи за детекцију температуре у испитиваном узорку и инертном материјалу. Инертни материјал мора бити изабран тако да се у њему не дешавају никакве промене. У нашем случају коришћена је глинаца као референтни материјал. Када дође до ендотермног или егзотермног ефекта у узорку, региструје се разлика у температури. Аналогни сигнал са детектора се претвара у дигитални тј. топлотни проток, који се води до писача на коме се исцртава DTA крива.

Температуре фазних трансформација код свих испитиваних тројних система су одређене DTA анализом на уређају DTG-60A, компаније Shimadzu, Јапан, приказаног на слици 12. Масе испитиваних узорака су биле између 20 и 30 mg. Брзина загревања је износила 5 °C/min.



Слика 12. Уређај за DTA анализу, модел DTG-60A, фирме Shimadzu.

Сваки DTA експеримент је поновљен три пута. Температуре фазних трансформација добијене приликом првог загревања су занемарене док су анализирани температуре добијене приликом другог и трећег загревања.

На основу поновљених мерења укупна експериментална несигурност детектованих температура фазних трансформација је процењена на ± 1 °C.

Солидус температуре, тј. први пикови који су добијени током загревања, су вредности које су очитане на кривама загревања као почетне температуре, док су све остале температуре фазних трансформација очитане са пика као максималне температуре.

5. ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПРОРАЧУН РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА CALPHAD МЕТОДОМ

5.1. Метода за прорачун фазних дијаграма (Calculation of Phase Diagrams - CALPHAD метода)

Код CALPHAD методе је потребно извршити минимизацију укупне Gibbs-ове енергије система на основу познатих Gibbs-ових енергија индивидуалних фаза присутних у систему.

CALPHAD метода је у ствари метода за прорачун фазних дијаграма, а на основу термодинамичких података за одговарајући систем. То је метода која се заснива на одређивању зависности Gibbs-ових енергија од притиска, температуре и састава за све фазе. Gibbs-ова енергија се моделује на бази експерименталних и аналитичких података. Након израчунавања Gibbs-ове енергије фазе врло је лако извршити и прорачун других величина у термодинамици: ентропију, енталпију, хемијски потенцијал и топлотни капацитет.

За прорачун фазног дијаграма потребно је прво претражити одговарајућу литературу, да би се пронашле информације о неким одређеним термодинамичким величинама, о фазном дијаграму, о инваријантним реакцијама и сл. Затим вршимо избор модела Gibbs-ове енергије за сваку фазу у одговарајућем систему. У том случају се мора водити рачуна о кристалној структури да би се одабрао прави модел. Следећи корак јесте термодинамичка оптимизација где се одређују вредности параметара који се јављају у моделима Gibbsових енергија да би прорачунати фазни дијаграм био у слагању са експериментима.

5.1.1. Модели

Gibbs-ова енергија фазе ϕ може се представити сумом више чланова:

$$G^{\phi} = G^0 + G^{ideal} + G^{xx} \quad (1)$$

где су:

G^0 - Gibbsova енергија механичке мешавине компонената,

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

G^{xx} - Вишак Gibbsove енергије.

Gibbsova енергија двокомпонентне стехиометријске фазе је дата као:

$$G^{\varphi} = x_A^0 G_A^0 + x_B^0 G_B^0 + \Delta G^f \quad (2)$$

где су:

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

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

G^f - Gibbsova енергија формирања једињења.

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

$$G^{\varphi} = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum_{i=0}^n L_1(x_A - x_B)^i \quad (3)$$

где су:

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

G_A^0, G_B^0 - Gibbsove енергије чистих елемената А и В за посматрану фазу φ .

Прва два члана одговарају члану $G^0 = G_A^0 + G_B^0$ у једначини (1). Трећи члан $RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = G^{ideal}$ одговара другом члану у једначини (1), док четврти члан $x_A x_B \sum_{i=0}^n L_1(x_A - x_B)^i$ одговара члану G^{xx} у једначини (1).

$L_1(x_A - x_B)^i$ - представља Redlich-Kister полином, а

L_1 - коефицијенти представљају Redlich-Kisterove коефицијенте који се одређују термодинамичком оптимизацијом на основу доступних експерименталних података о термодинамици и фазној равнотежи испитиваног система.

Најсложенији и најопштији модел је модел подрешетки (engl. sublattice model) који се често користи за термодинамички опис интерметалних фаза. За случај двокомпонентне фазе са две подрешетке (A,B)_p и (A,B)_q поједини чланови из једначине могу се изразити као:

$$G^0 = y_A^I y_A^{II} G_{A:A}^0 + y_A^I y_B^{II} G_{A:B}^0 + y_B^I y_A^{II} G_{B:A}^0 + y_B^I y_B^{II} G_{B:B}^0 \quad (4)$$

$$G^{ideal} = pRT[y_A^I \ln(y_A^I) + y_B^I \ln(y_B^I)] + qRT[y_A^{II} \ln(y_A^{II}) + y_B^{II} \ln(y_B^{II})] \quad (5)$$

$$G^{xx} = y_A^I y_B^{II} \left[y_A^{II} \sum_{k=0} L_{A,B:A}^k (y_A^I - y_B^I)^k + y_B^{II} \sum_{k=0} L_{A,B:B}^k (y_A^I - y_B^I)^k \right] + y_A^{II} y_B^I \left[y_A^I \sum_{k=0} L_{A,A,B}^k (y_A^{II} - y_B^{II})^k + y_B^I \sum_{k=0} L_{B,A,B}^k (y_A^{II} - y_B^{II})^k \right] \quad (6)$$

где су:

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

$G_{AA}^0, G_{AB}^0, G_{BA}^0, G_{BB}^0$ - Gibbsove енергије,

$A_p A_q, A_p B_q, B_p A_q, B_p B_q$ - једињења,

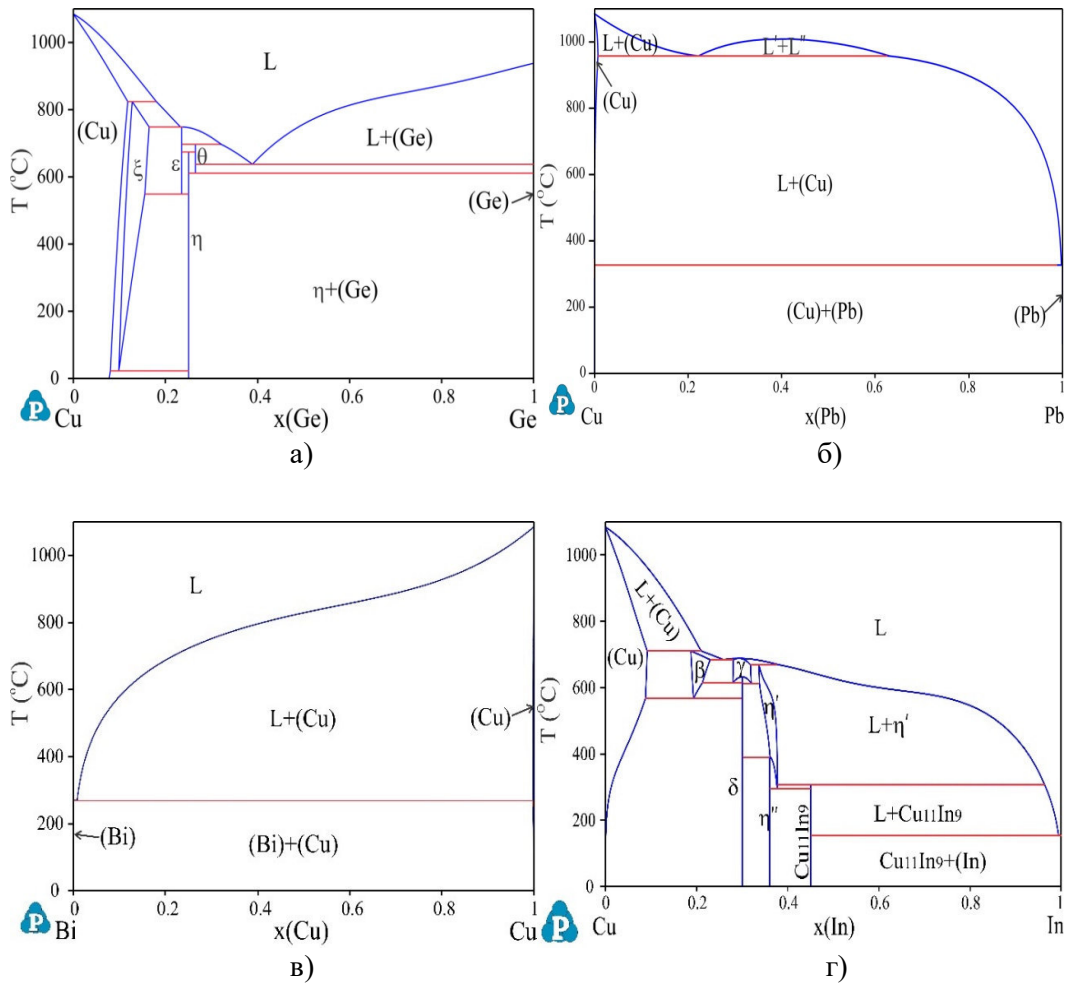
$L_{A,B:A}^k, L_{A,B:B}^k$ - интеракциони параметар између компонената А и В на првој подрешетки и

$L_{A,A,B}^k, L_{B,A,B}^k$ - интеракциони параметар између компонената А и В на другој подрешетки.

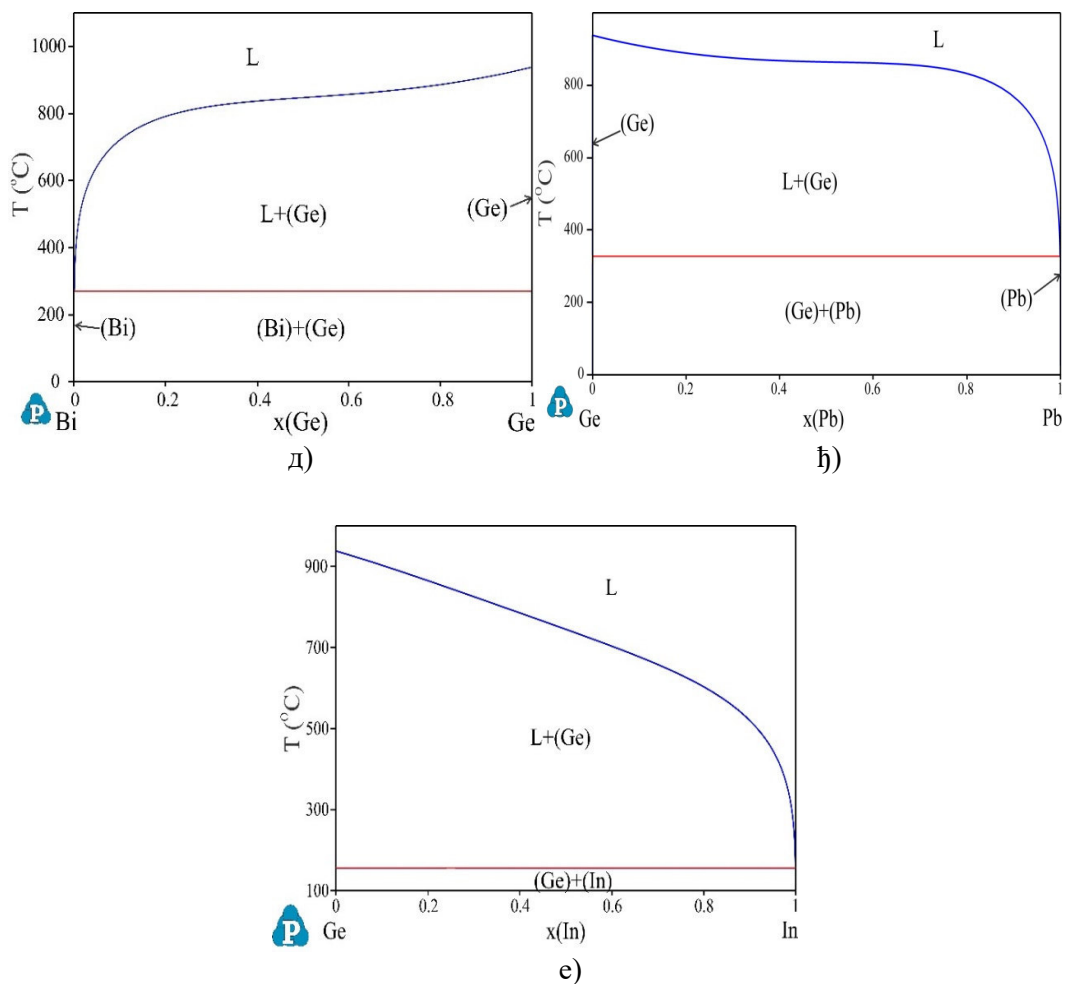
5.2. Прорачун равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система

Према подацима из литературе, тројни Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In системи раније нису проучавани. Међутим, неке информације везане за ове тројне системе могу се извући из доступних конститутивних двојних фазних дијаграма.

Двојни системи су дуго испитивани у прошлости и добар термодинамички опис ових система дат је у референцама [121-126]. Према датим референцама, на слици 13 су приказани фазни дијаграми двојних система.



наставак



Слика 13. Прорачунати двојни фазни дијаграми за а) Cu-Ge систем [121], б) Cu-Pb систем [122], в) Bi-Cu систем [123], г) Cu-In систем [124], д) Bi-Ge систем [125], h) Ge-Pb систем [126], е) Ge-In систем [126].

Кристалографске информације везане за стабилне фазе присутне у граничним двојним системима приказане су у табели 2.

Табела 2. Кристалографски параметри за чврсте фазе у тројним Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In системима.

Фаза	Просторна група	Пирсонов симбол	Параметри решетке
(Pb)	$Fm\bar{3}m$	$cF4$	$a=b=c=4.9506$
(Cu)	$Fm\bar{3}m$	$cF4$	$a=b=c=3.6573$
(Ge)	$Fd\bar{3}m$	$cF8$	$a=b=c=5.65675$
ξ	$P6_3/mmc$	$hP2$	$a=b=2.612$ $c=4.231$
ϵ	$P6_3/mmc$...	$a=b=4.169$ $c=7.499$
η	$Pmnm$	$oP8$	$a=5.29$ $b=4.20$ $c=4.55$
θ	$Fm\bar{3}m$	$cI2$	$a=b=c=5.906$
(Bi)	$R\bar{3}m$	$hR2$	$a=b=4.5461$ $c=11.8615$
(In)	$I4/mmm$	$tI2$	$a=b=3.2523$ $c=4.9461$
β	$Im\bar{3}m$	$cI2$	$a=b=c=2.9902$
γ	$P\bar{4}3m$	$cP52$	$a=b=c=9.097$
δ	$P\bar{1}$	$aP40$	$a=6.733$ $b=9.134$ $c=10.074$
η'	$P6_3/mmc$	$hP6$	$a=b=4.250$ $c=4.965$
η''	$P6_3/mmc$	$hP4$	$a=b=4.2943$ $c=5.2328$
$Cu_{11}In_9$	$C2/m$	$mC20$	$a=12.814$ $b=4.3543$ $c=7.353$

Према горе приказаним подацима, у тројним Cu-Ge-Pb и Bi-Cu-Ge системима требало би да се појаве седам чврстих фаза, док се у тројном Cu-Ge-In систему очекују тринаест чврстих фаза.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У овом делу рада су приказани и објашњени добијени резултати за испитиване тројне Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In системе.

6.1. Тројни Cu-Ge-Pb систем

За тројни Cu-Ge-Pb систем испитивани су узорци из изотермалних пресека на 600 °C и 400 °C SEM-EDS и XRD анализама, као и из три вертикална пресека (Cu-GePb, Ge-CuPb и Pb-CuGe) DTA анализом.

6.1.1. Изотермални пресек на 600 °C

Шест тројних узорака жарених на 600 °C припремљено је за испитивање фазне равнотеже изотермалног пресека на 600 °C. Тих шест узорака испитивано је истом методом и на сваком је узорку примењен исти поступак. Узорци су прво испитивани XRD методом. Друга коришћена техника је SEM-EDS, помоћу које је одређен састав узорка и састав присутних фаза у микроструктури. Резиме резултата обе технике дат је у табели 3.

Табела 3. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Cu-Ge-Pb легура жарених на 600 °C.

Бр.	Састав узорака (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решетке (Å)
		SEM-EDS	XRD	Cu	Ge	Pb	
1	9.38 Cu	L	-	1.01±0.5	3.17±0.1	95.82±0.7	- a=b=c=5.6550 a=5.2911, b=4.1983, c=4.5487
	59.44 Ge	(Ge)	(Ge)	1.56±0.3	98.03±0.5	0.41±0.2	
	31.18 Pb	η	η	73.57±0.2	26.25±0.8	0.18±0.2	
2	15.24 Cu	L	-	1.10±0.1	3.79±0.2	95.11±0.1	- a=b=c=5.6558 a=5.2918, b=4.1980, c=4.5482
	33.07 Ge	(Ge)	(Ge)	0.55±0.7	99.24±0.3	0.21±0.2	
	51.69 Pb	η	η	72.95±0.5	25.67±0.1	1.38±0.3	
3	33.62 Cu	L	-	1.89±0.2	3.06±0.7	96.05±0.2	- a=b=c=5.6559 a=5.2913, b=4.1982, c=4.5485
	39.87 Ge	(Ge)	(Ge)	0.58±0.3	99.24±0.6	0.18±0.1	
	26.51 Pb	η	η	73.46±0.1	26.13±0.2	0.41±0.5	
4	50.73 Cu	L	-	1.60±0.2	0.51±0.1	97.89±0.1	- a=b=4.1685, c=7.4981 a=b=2.6137, c=4.2305
	12.19 Ge	ε	ε	76.33±0.4	22.80±0.2	0.87±0.2	
	37.08 Pb	ξ	ξ	83.88±0.5	15.71±0.4	0.41±0.5	
5	40.26 Cu	L	-	2.25±0.1	0.32±0.3	97.43±0.3	- a=b=c=3.6672 a=b=2.6073, c=4.2311
	4.81 Ge	(Cu)	(Cu)	89.32±0.7	10.50±0.2	0.18±0.3	
	54.93 Pb	ξ	ξ	87.5±0.3	12.34±0.1	0.16±0.1	
6	74.22 Cu	L	-	2.35±0.5	0.44±0.3	97.21±0.5	- a=b=c=3.6618
	4.81 Ge 20.97 Pb	(Cu)	(Cu)	92.02±0.2	7.10±0.3	0.88±0.7	

Из резултата је видљиво да су откривена четири различита фазна подручија.

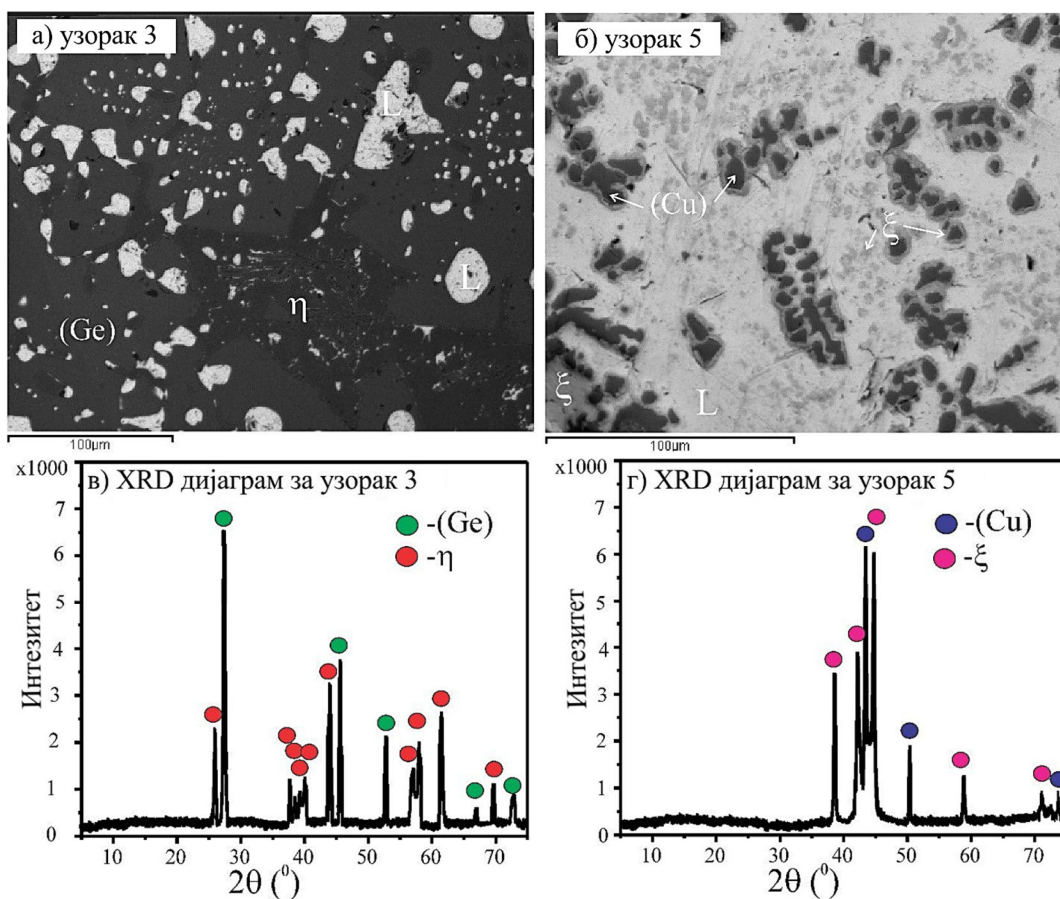
У микроструктури узорака 1, 2 и 3 детектоване су исте три фазе: L, (Ge) и η. Резултати EDS састава фаза у сваком узорку показују да је L фаза богата Pb и да има 95,11 до 96,05 at.% Pb, док преостали део износи од 3.06 до 3.79 at.% Ge и 1,01 до 1,89 at.% Cu. За (Ge) чврсти растоп приметно је да је ова фаза богата германијумом од 98.03 до 99.24 at.% Ge, док је део од 0,55 до 1,56 at.% Cu и 0,18 до 0,41 at.% Pb. Последња детектована фаза у узорцима 1, 2 и 3 је η интерметално једињење са саставом од 72,95 до 73,56 at.% Cu и од 25,67 до 26,25 at.% Ge, док остатак износи Pb, од 0,18 до 1,56 at.% Pb.

У микроструктури узорка 4 откривене су три фазе: L, ε и ξ. Течна фаза је богата Pb и раствара 1,6 at.% Cu и 0,51 at.% Ge. Фазе ε и ξ су богате Cu. Фаза ξ раствара 83,33 at.% Cu, а фаза ε 76,33 at.% Cu.

У узорку 5, детектовано је још три фазе: L, (Cu) и ξ. Као што је откривено у претходним случајевима, L фаза је богата оловом са 97.43 at.% Pb. Следећа фаза (Cu) је чврсти растоп бакра богат са баком 89,32 at.% и са великом растворљивошћу германијума од 10,50 at.% и малом количином олова са 0,18 at.%. Следећа фаза у овом узорку је ξ која такође може да раствара велику количину бакра од 87,50 at.%, 12,34 at.% Ge и малу количину Pb. Пошто (Cu) и ξ фазе имају сличан састав фаза, резултат XRD помаже у разликовању фаза.

Код узорка 6, детектовано је двофазно подручје L+(Cu). Течна фаза L је богата оловом, док је (Cu) чврсти растоп богат са (Cu) и може да раствори 7,10 at.% Ge и 0.88 at.% Pb. Такође XRD резултати у овом узорку помажу у откривању (Cu) фаза.

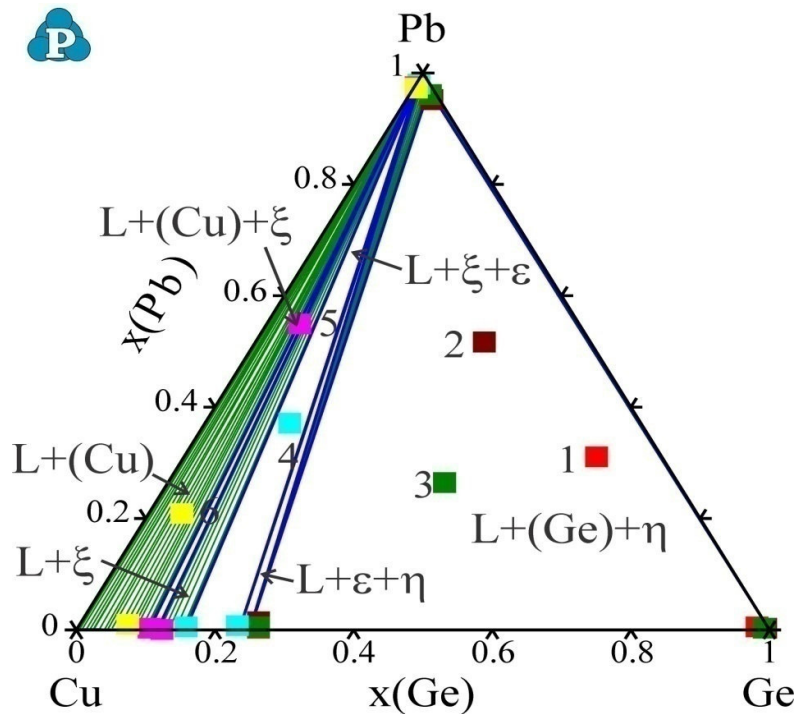
На слици 14 дате су две SEM микроструктуре и XRD дијаграми узорака жарених на 600 °C.



Слика 14. SEM микроструктуре за: а) узорак 3 и б) узорак 5 и XRD дијаграми за в) узорак 3 и г) узорак 5, жарених на 600 °C у трајању од пет недеља.

Узорак 3 има три фазе у микроструктури: L фаза је сива овална фаза заробљена између (Ge) и η фазе. (Ge) и η фазе су тамне фазе, с тим што је η фаза мало тамнија. Узорак 5, има три фазе у микроструктури: L као светло сиву фазу, ξ као сиву фазу и (Cu) чврсти растоп као тамну фазу.

Пошто су узорци жарени на 600 °C, резултати EDS фазних састава су упоређени са прорачунатим изотермалним пресеком на 600 °C. Прорачунати изотермални пресек у поређењу са резултатима EDS-а приказан је на слици 15.



Слика 15. Прорачунати изотермални пресек тројног Ge-Ge-Pb система на 600 °C са EDS резултатима датим у табели 3.

Откривено је седам различитих фазних подручја у изотермалном пресеку на 600 °C, док су четири експериментално потврђена. Највеће подручје код изотермалног пресека на 600 °C припада трофазном региону $L+(Ge)+\eta$, а поред њега постоје и друга трофазна подручја: $L+\epsilon+\eta$, $L+\xi+\epsilon$ и $L+(Cu)+\xi$ и три двофазна подручја: $L+\eta$, $L+\xi$ и $L+(Cu)$. Четири експериментално потврђене фазне области су: $L+(Ge)+\eta$ са три узорка 1, 2 и 3, $L+\xi+\epsilon$ са узорком 4, $L+(Cu)+\xi$ са узорком 5 и двофазна област $L+(Cu)$ са узорком 6. EDS састав сваке фазе откривен у посматраним узорцима је у сагласности са прорачунатим саставом фазе.

6.1.2. Изотермални пресек на 400 °C

Експериментално добијени резултати SEM-EDS и XRD анализе тројних легура жарених на 400 °C приказани су у табели 4. Сличан поступак као и за узорке који су жарени на 600 °C примењен је за оне који су жарени на 400 °C.

Табела 4. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Cu-Ge-Pb легура жарених на 400 °C.

Бр.	Састав узорака (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решетке (Å)
		SEM-EDS	XRD	Cu	Ge	Pb	
7	30.28 Cu 44.13 Ge 25.59 Pb	L (Ge) η	- (Ge) η	0.26±0.5 1.15±0.2 74.97±0.1	1.61±0.4 98.13±0.5 24.38±0.1	98.13±0.5 0.72±0.1 0.65±0.6	- $a=b=c=5.6549$ $a=5.2915, b=4.2032, c=4.5511$
8	18.40 Cu 46.31 Ge 35.29 Pb	L (Ge) η	- (Ge) η	0.73±0.3 0.46±0.7 73.77±0.1	0.45±0.3 99.13±0.3 26.05±0.4	98.82±0.4 0.41±0.3 0.18±0.3	- $a=b=c=5.6559$ $a=5.2951, b=4.2012, c=4.5508$
9	26.10 Cu 27.05 Ge 46.85 Pb	L (Ge) η	- (Ge) η	0.46±0.2 1.83±0.4 73.76±0.4	1.41±0.6 98.02±0.7 25.53±0.2	98.13±0.1 0.15±0.7 0.71±0.5	- $a=b=c=5.6547$ $a=5.2897, b=4.1987, c=4.5523$
10	67.92 Cu 19.43 Ge 12.65 Pb	L η ξ	- η ξ	1.07±0.3 73.79±0.7 85.90±0.2	0.79±0.1 25.79±0.3 13.23±0.5	98.14±0.5 0.42±0.5 0.87±0.4	- $a=5.2913, b=4.1992, c=4.5512$ $a=b=2.6069, c=4.2318$
11	56.90 Cu 10.81 Ge 32.29 Pb	L η ξ	- η ξ	0.69±0.1 73.47±0.3 84.95±0.1	0.48±0.5 25.92±0.2 14.37±0.7	98.83±0.3 0.61±0.2 0.68±0.1	- $a=5.2909, b=4.2012, c=4.5513$ $a=b=2.6052, c=4.2307$
12	50.51 Cu 2.88 Ge 46.61 Pb	L (Cu)	- (Cu)	1.69±0.5 95.64±0.2	0.28±0.2 4.18±0.4	98.03±0.5 0.18±0.7	- $a=b=c=3.6653$

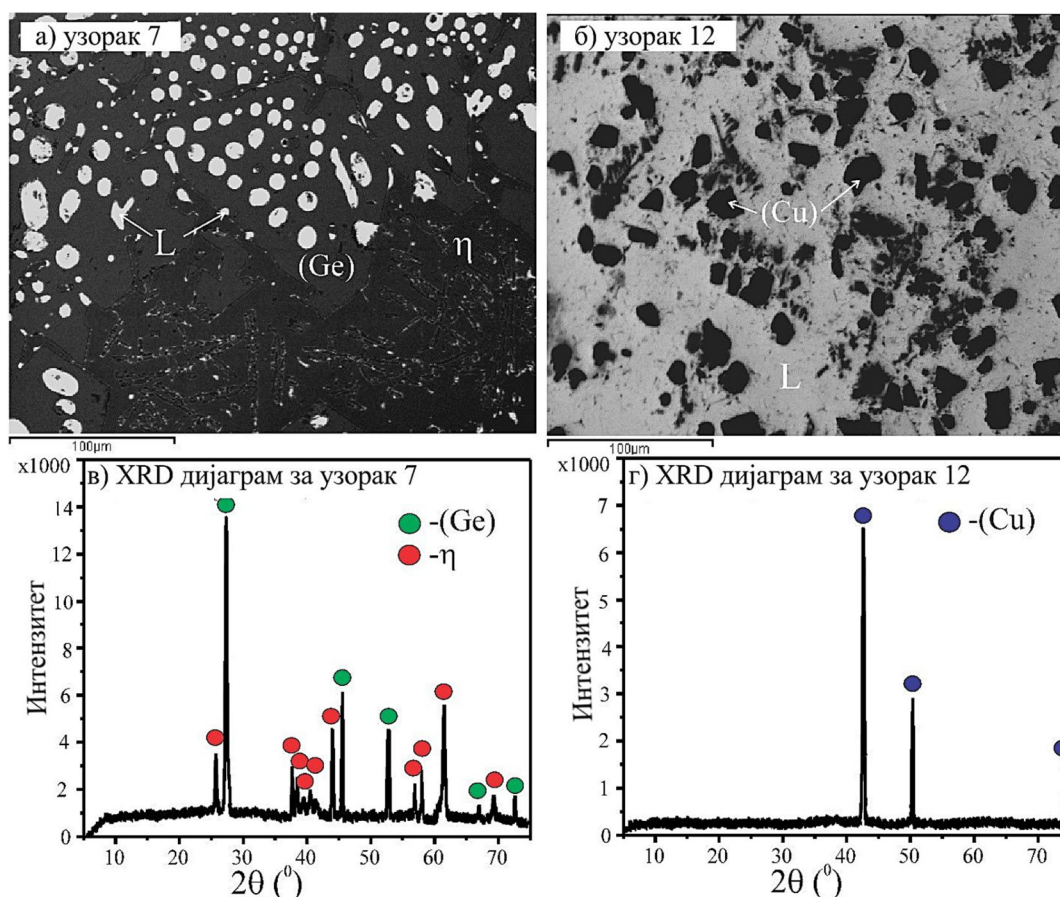
За испитивање равнотеже фаза на истој температури коришћено је шест тројних узорака жарених на 400 °C. Експериментом су откривене три различите фазне регије. Узорци 7, 8 и 9 су детектовали трофазну област L+(Ge)+η, узорци 10 и 11 су открили још једно трофазно подручје L+η+ξ, а у узорку 12 детектовано је двофазно подручје L+(Cu).

У узорцима 7, 8 и 9 јављају се три фазе: L, (Ge) и η. L фаза је богата оловом од 98,13 до 98,82 at.% Pb, а остатак су бакар и германијум. Следећа фаза је (Ge) чврст растоп, богат германијумом од 98,02 до 99,13 at.%, а остало су друга два елемента. Трећа фаза је интерметално једињење η, које је по литератури једињење Cu₃Ge, са саставом 75 at.% Cu и 25 at.% Ge, док у нашем експерименталном истраживању ово једињење има састав од 73,76 до 74,97 at.% бакра, 24,38 до 26,05 at.% германијума и мале количине олова од 0,18 до 0,71 at.%. Експериментални састав η фазе близак је литератури.

У узорцима 10 и 11 откривене се три фазе: L, η и ξ. Као и у претходном случају, L фаза је богата са Pb, од 98,14 до 98,83 at.% Pb, док су остаци остала два елемента. Следећа фаза је η фаза са 73,79 и 73,47 at.% Cu, 25,79 и 25,92 at.% Ge и 0,42 и 0,61 at.% Pb. Последња фаза је ξ фаза са саставом 85,90 и 94,95 at.% Cu, 13,23 и 14,37 at.% Ge а остатак је Pb.

У узорку 12 откривене су две фазе у микроструктури: L и (Cu). L фаза је богата оловом 98,03 at.%, док је састав друга два елемента 1,69 at.% Cu и 0,28 at.% Ge. (Ge) чврсти растоп је богат бакром са количином од 95,64 at.% и 4,18 at.% Ge, а остатак је 0,18 at.% Pb.

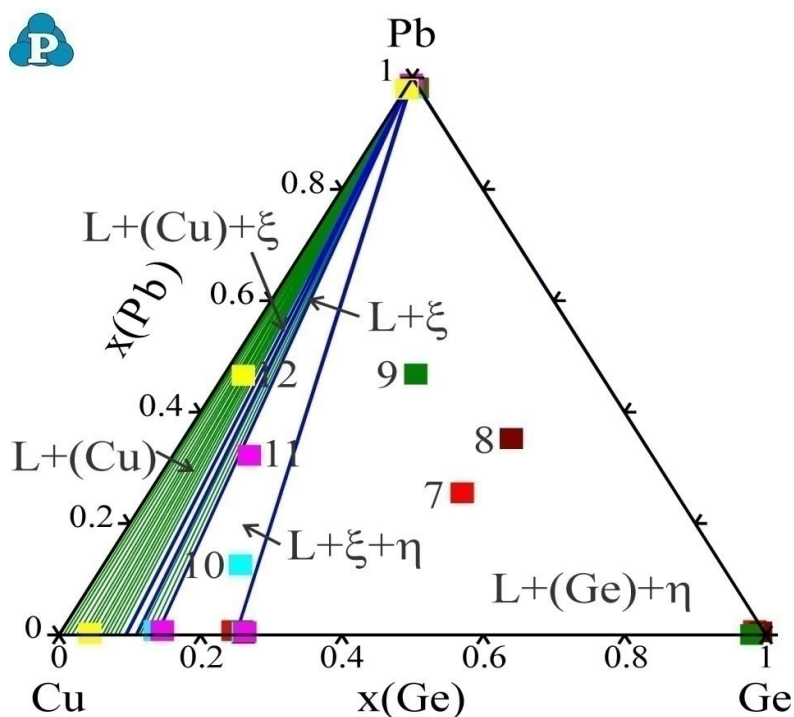
На слици 16 приказане су две SEM микроструктуре и XRD дијаграми узорака жарених на 400 °C.



Слика 16. SEM микроструктуре за: а) узорак 7 и б) узорак 12 и XRD дијаграми за в) узорак 7 и г) узорак 12, жарених на 400 °C у трајању од пет недеља.

У микроструктури узорка 7 видљиве су три фазе: L као светло сива фаза, (Ge) као сива фаза и η као тамно сива фаза. У микроструктури узорка 12, видљиве су две фазе: L фаза као светло сива фаза и (Cu) чврст растоп као тамна фаза.

Експериментални резултати EDS испитивања приказани у табели 4 упоређени су са прорачунатим изотермалним пресеком на 400 °C и приказани на слици 17.



Слика 17. Прорачунати изотермални пресек тројног Ge-Ge-Pb система на 400 °C са EDS резултатима датим у табели 4.

Прорачунати изотермални пресек на 400 °C састоји се од пет различитих фазних региона, три трофазна и два двофазна. Добијени резултати EDS-а за сваки узорак легуре (табела 4) означени су на слици 17 квадратом боје и може се приметити блиска сагласност између прорачунатих и експериментално одређених фазних састава. Прво трофазно подручје је $L+(Ge)+\eta$ и у овом региону су смештена три узорка. Узорци 7, 8 и 9 су смештени у овом фазном подручју $L+(Ge)+\eta$, а откривене фазе за та три узорка су исто предвиђене. Друго трофазно подручје је $L+\xi+\eta$. У овом региону су смештени узорци 10 и 11. Исте фазе које су предвиђене експериментално су и потврђене. Састави EDS-а који су означени одговарајућим квадратом боја су близу прорачунатог састава. Последњи испитивани узорак 12 смештен је у двофазном региону $L+(Cu)$, истом фазном

региону као што је експериментално и доказано. Уопштено, постигнута је добра сагласност између експерименталног и прорачунатог фазног састава.

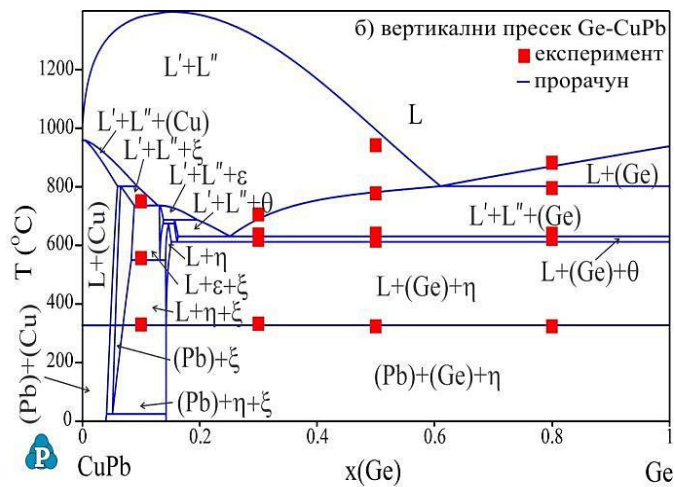
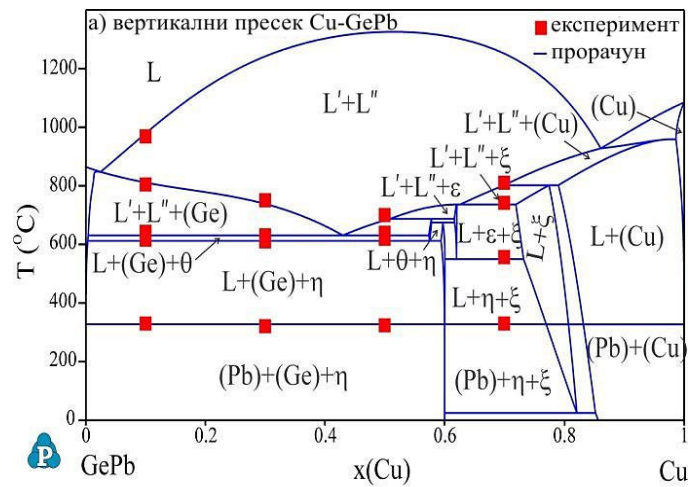
6.1.3. Диференцијално термијска анализа

За ДТА анализу припремљено је дванаест тројних узорка. Припремљени узорци су из три вертикална пресека: Cu-GePb, Ge-CuPb и Pb-CuGe. Из сваког вертикалног пресека припремљена су по четири узорка за испитивања. Температуре фазних прелаза одређене су према забележеним ДТА кривама према препорукама из литературе [127,128]. Температуре ликвидуса и температуре моноваријантних фазних прелаза одређене су из максимума пика, док су температуре солидуса и температуре инваријантних реакција одређене са почетка температура одговарајућих пикова. У табели 5, приказани су резултати добијени ДТА анализом.

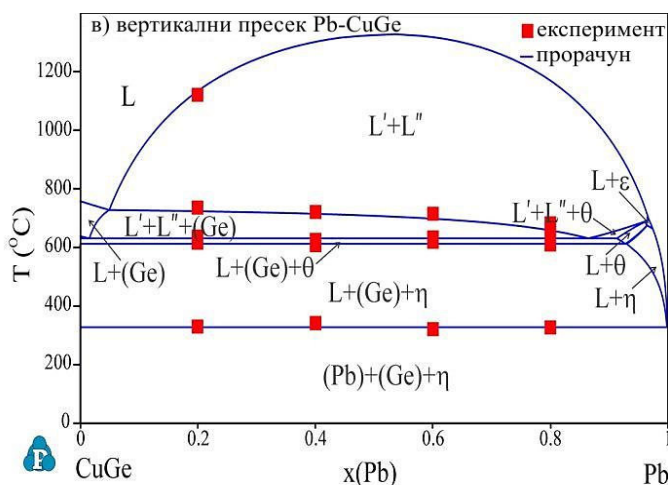
Табела 5. Температуре фазних трансформација испитиваних легура тројног Cu-Ge-Pb система одређене помоћу ДТА методе.

Бр.	Састав (at. %)		Идентификована температура фазног прелаза у °C		
	Номинални	EDS	Тројне еутектичке реакције	Тројне прелазне реакције	Ликвидус
Вертикални пресек Cu-GePb					
13	Cu ₁₀ Ge ₄₅ Pb ₄₅	Cu _{10.83} Ge _{44.87} Pb _{44.3}	327.8/614.9/642.1	803.5	967.4
14	Cu ₃₀ Ge ₃₅ Pb ₃₅	Cu _{30.08} Ge _{35.61} Pb _{34.31}	320.1/611.2/630.9	750.8	-
15	Cu ₅₀ Ge ₂₅ Pb ₂₅	Cu _{49.92} Ge _{25.11} Pb _{24.97}	321.8/618.9/640.1	700.9	-
16	Cu ₇₀ Ge ₁₅ Pb ₁₅	Cu _{69.93} Ge _{14.89} Pb _{15.18}	329.3/555.3/740.7	809.3	-
Вертикални пресек Ge-CuPb					
17	Cu ₄₅ Ge ₁₀ Pb ₄₅	Cu _{44.92} Ge _{10.19} Pb _{44.89}	329.8/557.2/747.9		
18	Cu ₃₅ Ge ₃₀ Pb ₃₅	Cu _{35.73} Ge _{29.83} Pb _{34.44}	330.9/620.1/636.9	705.8	-
19	Cu ₂₅ Ge ₅₀ Pb ₂₅	Cu _{25.81} Ge _{49.98} Pb _{24.21}	323.1/615.9/639.9	777.9	941.7
20	Cu ₁₀ Ge ₈₀ Pb ₁₀	Cu _{10.32} Ge _{79.81} Pb _{9.87}	321.9/620.9/638.1	795.7	880.9
Вертикални пресек Pb-CuGe					
21	Cu ₄₀ Ge ₄₀ Pb ₂₀	Cu _{39.81} Ge _{40.05} Pb _{20.14}	327.8/616.8/636.9	735.1	1120.1
22	Cu ₃₀ Ge ₃₀ Pb ₄₀	Cu _{30.15} Ge _{29.92} Pb _{39.93}	336.1/606.9/625.9	720.9	
23	Cu ₂₀ Ge ₂₀ Pb ₆₀	Cu _{19.83} Ge _{20.18} Pb _{59.99}	320.9/619.5/633.1	714.5	
24	Cu ₁₀ Ge ₁₀ Pb ₈₀	Cu _{10.07} Ge _{9.87} Pb _{80.06}	327.1/609.3/636.5	681.2	

Детектоване температуре фазних трансформација приказане у табели 5 упоређене су са одговарајућим вертикалним пресецима. За боље разумевање фазних трансформација прорачунати вертикални пресеци су графички приказани на слици 18.



наставак



Слика 18. Прорачунати вертикални пресеци тројног Cu-Ge-Pb система са DTA експерименталним резултатима: а) Cu-GePb, б) Ge-CuPb и в) Pb-CuGe.

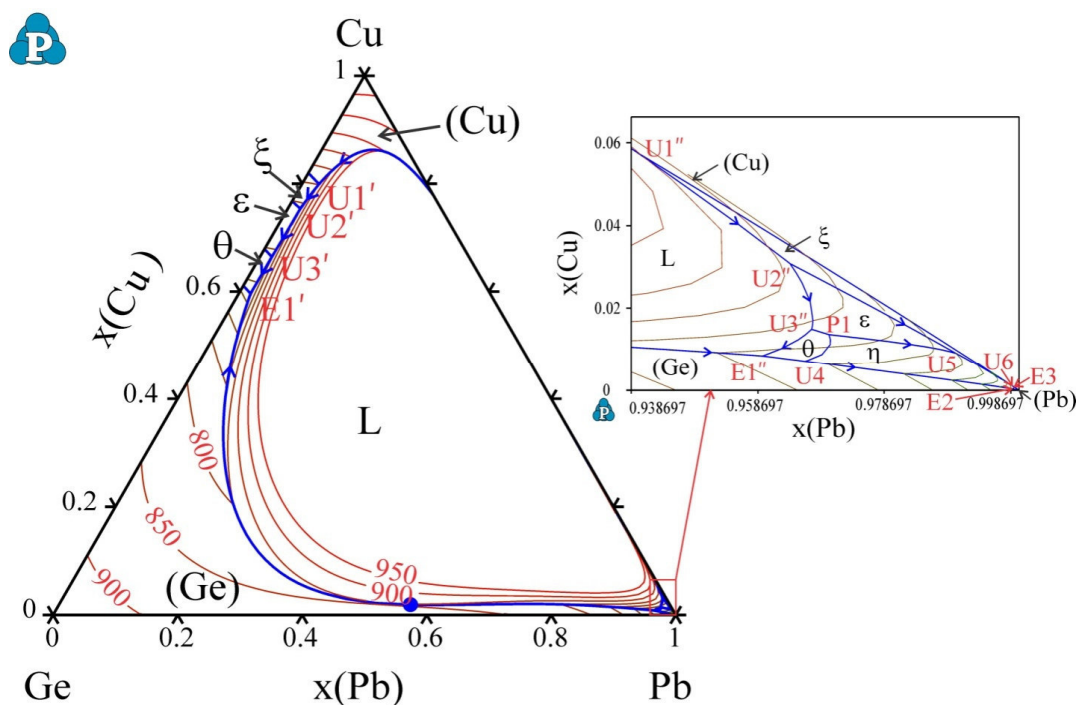
Узорци од 13 до 16 користили су се за испитивање фазне трансформације вертикалног пресека Cu-GePb. Упоредивањем резултата (слика 18а) јасно је да се прва детектована температура у узорцима 13, 14 и 15 односи на реакцију $L \rightarrow \eta + (\text{Ge}) + (\text{Pb})$. Експериментална температура се кретала у опсегу од 320,1 до 327,8 °C, док је прорачуната температура износила 326,82 °C. На истим узорцима се следећа детектована температура односи на реакцију $\theta \rightarrow L + \eta + (\text{Ge})$, која се по прорачуну одвија на температури 611,64 °C, док се експериментална кретала у опсегу од 611,2 до 618,9 °C. Трећа откривена температура на свим узорцима повезана је са истом реакцијом $L \rightarrow \theta + (\text{Ge}) + L$. Ова реакција се експериментално одвијала на температурама 640,1, 630,9 и 639,1 °C, док је прорачуната температура износила 630,40 °C. Следећа детектована температура на свим узорцима је описана као температура примарног очвршћавања. На узорку 13 детектована је још једна температура и она се односи на ликвидус. Код узорка 16 детектоване су четири температуре. Прва се односи на реакцију $L + \eta \rightarrow \xi + (\text{Pb})$ прорачунату на 326,75 °C, следећа на реакцију $L + \varepsilon \rightarrow \xi + \eta$ прорачунату на 549,31 °C, трећа на реакцију $L \rightarrow L + \varepsilon + \xi$ прорачунату на 735,72 °C, док је последња температура повезана са температуром примарног очвршћавања. Експериментално одређене температуре су 329,3, 555,3, 740,7 и 809,3 °C.

Четири узорка обележена бројем од 17 до 20 користила су се за испитивање температуре фазне трансформације вертикалног пресека Ge-CuPb. У узорку 17 детектоване су три температуре на 329,8, 557,2 и 747,9 °C. Упоредивањем детектованих температура са прорачунатим вертикалним пресеком јасно је да су детектоване температуре повезане са реакцијама : $L+\eta\rightarrow\xi+(Pb)$, $L+\varepsilon\rightarrow\xi+\eta$ и $L\rightarrow L+\varepsilon+\xi$. У узорцима 18, 19 и 20 прве три температуре на сваком узорку потврдиле су температуру три реакције: $L\rightarrow\eta+(Ge)+(Pb)$, $\theta\rightarrow L+\eta+(Ge)$ и $L\rightarrow\theta+(Ge)+L$. Упоредивањем експерименталних резултата и прорачунатих температура видљиво је разумно слагање, а разлика између температура је мања од 10 °C. На истим узорцима на високој температури детектоване су температуре примарне кристализације и ликвидуса.

Узорци од 21 до 24 су одабрани за проверу температуре фазне трансформације вертикалног пресека Pb-CuGe. У сва четири узорка прве четири детектоване температуре се односе на исту фазну трансформацију. Прве три температуре односе се на реакцију прорачунату на 326,82, 611,64 и 630,40 °C. Четврта температура на сваком узорку повезана је са температуром (Ge) примарне кристализације. На узорку 21 откривена је и пета температура и та се температура односи на ликвидус.

6.1.4. Пројекција ликвидус површине

Предвиђена пројекција ликвидус површине за тројни Cu-Ge-Pb систем је представљена на слици 19.



Слика 19. Пројекција ликвидус површине са увећаним делом на страни олова.

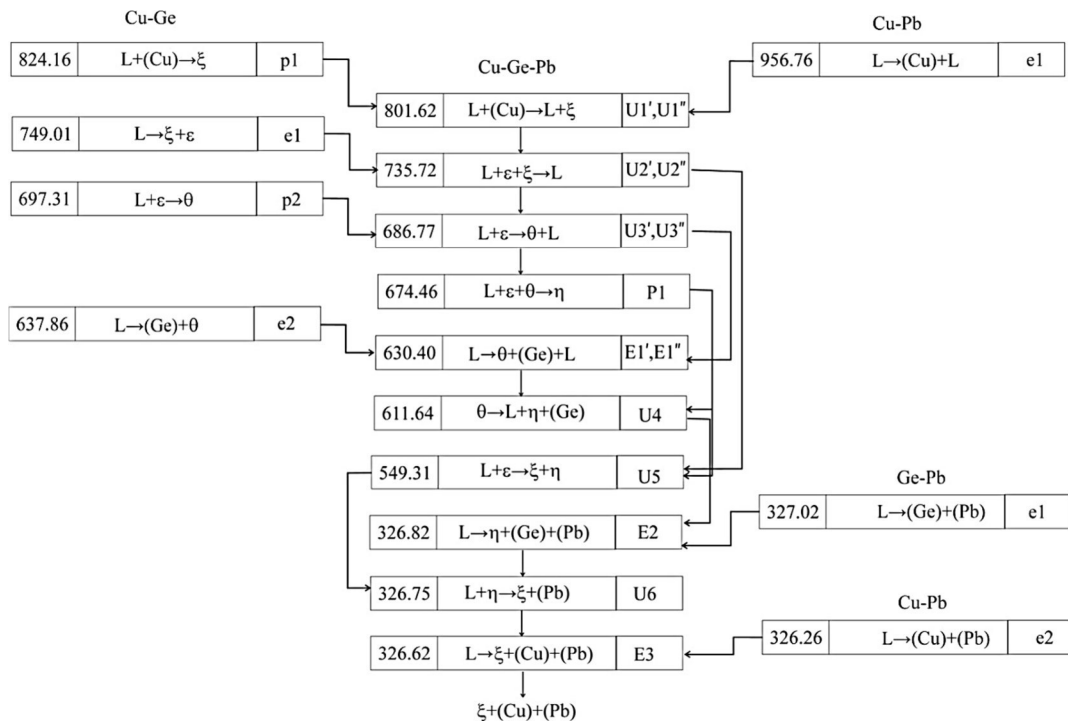
Предвиђено је седам поља примарне кристализације на ликвидус пројекцији и једна течна фаза. Процењено је десет инваријантних реакција на основу прорачунатих ликвидус пројекција. Листа са детаљима реакција приказана је у табели 6.

Табела 6. Инваријантне реакције тројног Cu-Ge-Pb система.

Температура(°C)	Реакције	Тип	Састав		
			x(Cu)	x(Ge)	x(Pb)
801.62	$L+(Cu) \rightarrow L+\xi$	U1', U1''	79.93	17.32	2.75
735.72	$L+\varepsilon+\xi \rightarrow L$	U2', U2''	75.37	22.64	1.99
686.77	$L+\varepsilon \rightarrow \theta+L$	U3', U3''	66.43	31.67	1.90
674.46	$L+\varepsilon+\theta \rightarrow \eta$	P1	1.36	1.65	96.99
630.40	$L \rightarrow \theta+(Ge)+L$	E1', E1''	59.63	38.48	1.89
611.64	$\theta \rightarrow L+\eta+(Ge)$	U4	0.71	2.67	96.62
549.31	$L+\varepsilon \rightarrow \xi+\eta$	U5	0.91	0.09	99.00
326.82	$L \rightarrow \eta+(Ge)+(Pb)$	E2	0.03	0.07	99.90
326.75	$L+\eta \rightarrow \xi+(Pb)$	U6	0.11	0	99.89
326.62	$L \rightarrow \xi+(Cu)+(Pb)$	E3	0.14	0	99.86

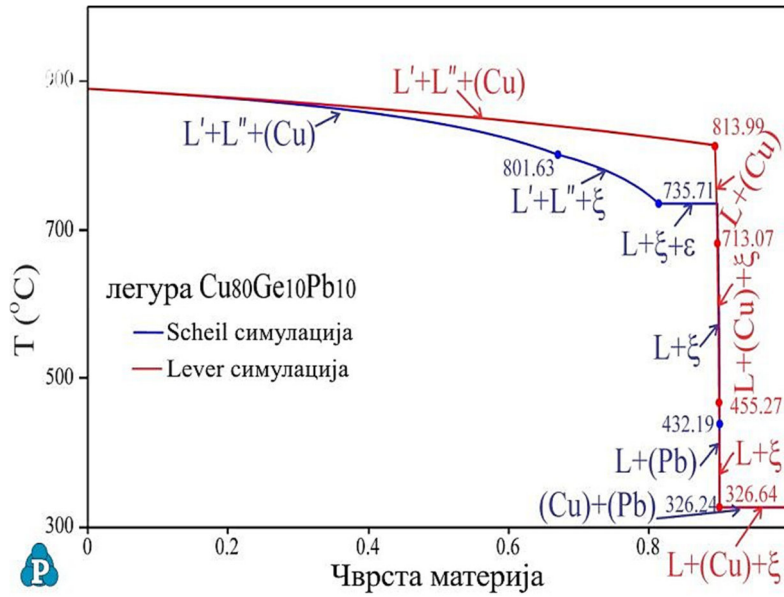
Шест реакција су униваријантне реакције U-типа, три су еутектичке реакције E-типа и једна је перитектичка реакција P-типа. Од ових десет реакција

шест је експериментално потврђено DTA методом. Прорачунате температуре тих шест инваријантних реакција блиске су експерименталној. На слици 20 приказана је шема инваријантних реакција тројног Cu-Ge-Pb система.



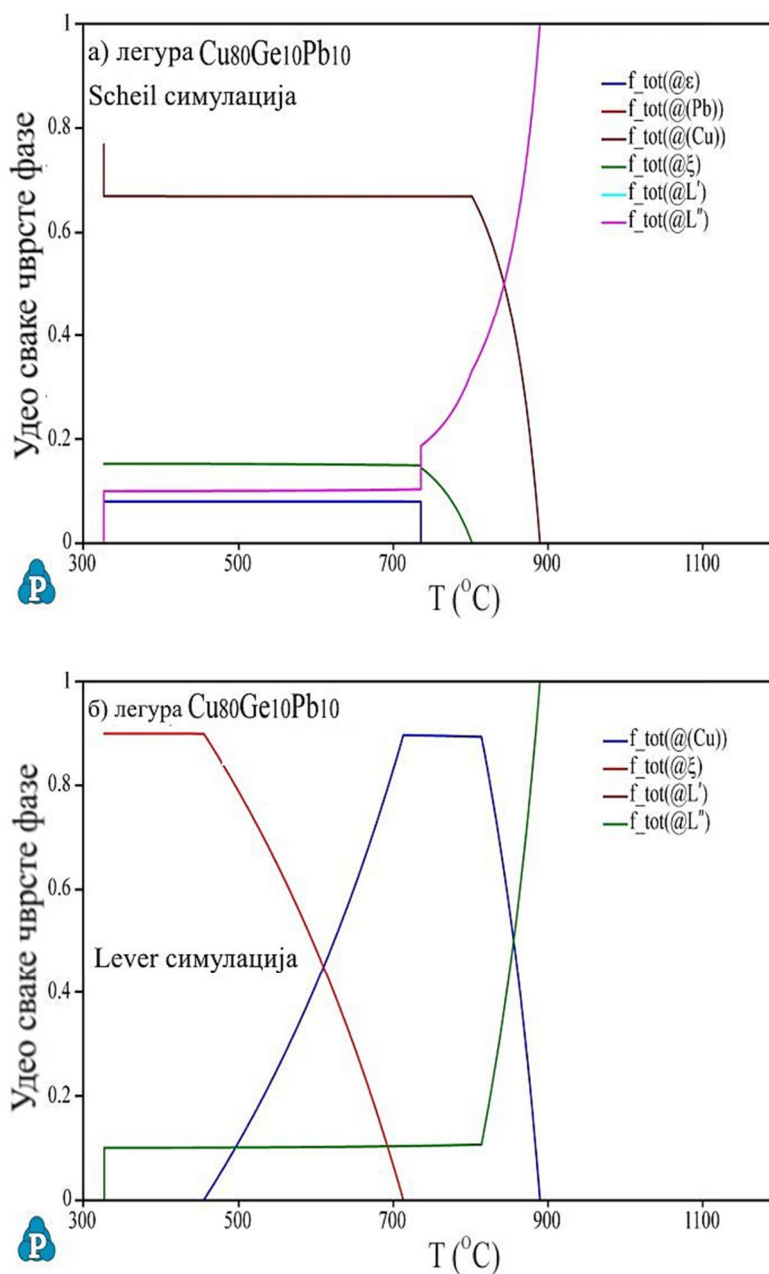
Слика 20. Шема инваријантних реакција за тројни Cu-Ge-Pb систем.

Симулације очвршћавања за легуру састава $Cu_{80}Ge_{10}Pb_{10}$ изведене су применом Scheil и Lever модела. Резултати симулација су графички приказани на слици 21.

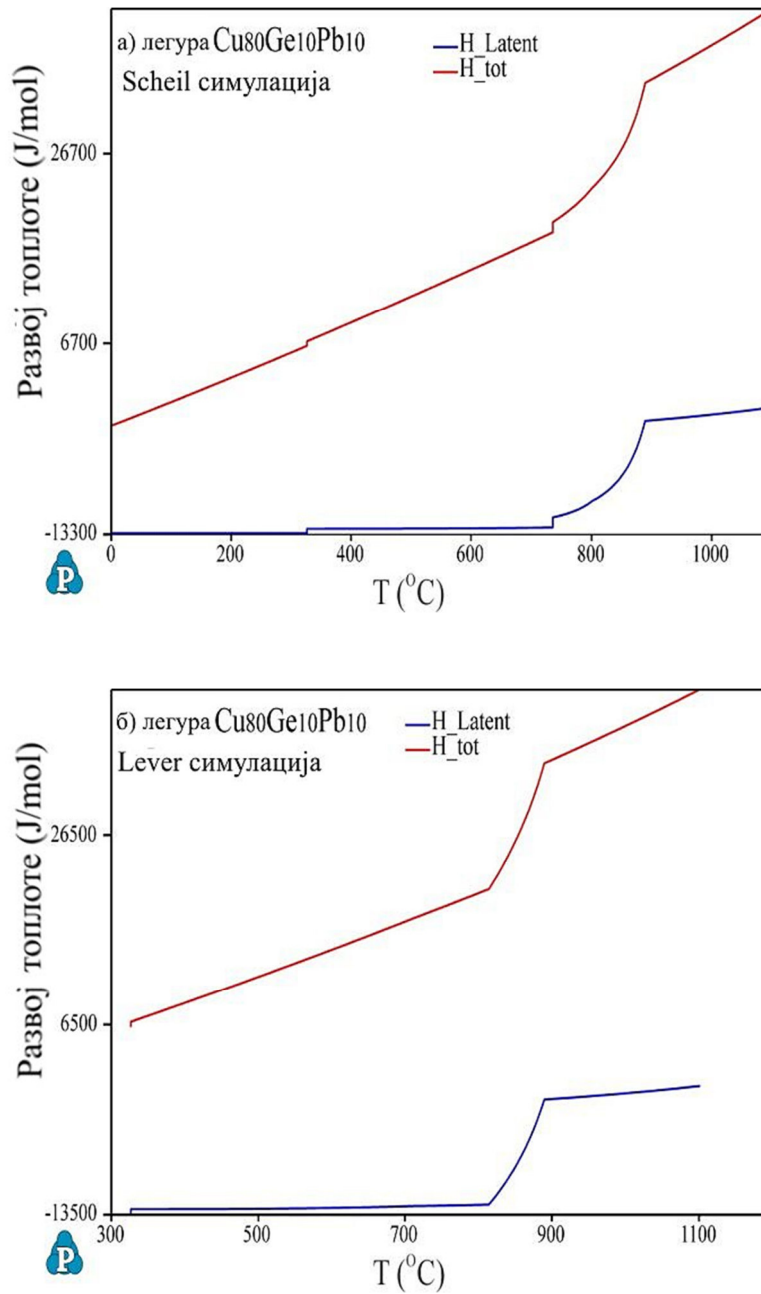


Слика 21. Резултати Scheil и Lever симулације за $\text{Cu}_{80}\text{Ge}_{10}\text{Pb}_{10}$ легуру.

Равнотежна (Lever) симулација представљена је као црвена линија, а неравнотежна (Scheil) симулација као плава линија. Као што се може видети са слике 21, током симулације неравнотеже четири фазе се учвршћују, док се током симулације равнотеже учвршћују само две фазе. Додатни дијаграми који су резултат претходно обликованих симулација очвршћавања приказани су на сликама 22 и 23. Приказане слике 22а) и 22б) приказују удео сваке чврсте фазе у функцији температуре, а слике 23а) и 23б) приказују латентну топлоту и укупну емисију топлоте у функцији од температуре.



Слика 22. Удео сваке чврсте фазе у функцији од температуре за $\text{Cu}_{80}\text{Ge}_{10}\text{Pb}_{10}$ легуру: а) Scheil симулација и б) Lever симулација



Слика 23. Развој топлоте у функцији од температуре за $\text{Cu}_{80}\text{Ge}_{10}\text{Pb}_{10}$ легуру:
а) Scheil симулација и б) Lever симулација

6.2. Тројни Bi-Cu-Ge систем

За тројни Bi-Cu-Ge систем припремане су три групе изорака. Прва група је коришћена за испитивање изотермалног пресека на 600 °C, друга на 400 °C помоћу SEM-EDS и XRD метода, док је трећа група узорака испитивана DTA методом. Добијени експериментални резултати су упоређени са прорачунатим вертикалним пресецима.

6.2.1. Изотермални пресек на 600 °C

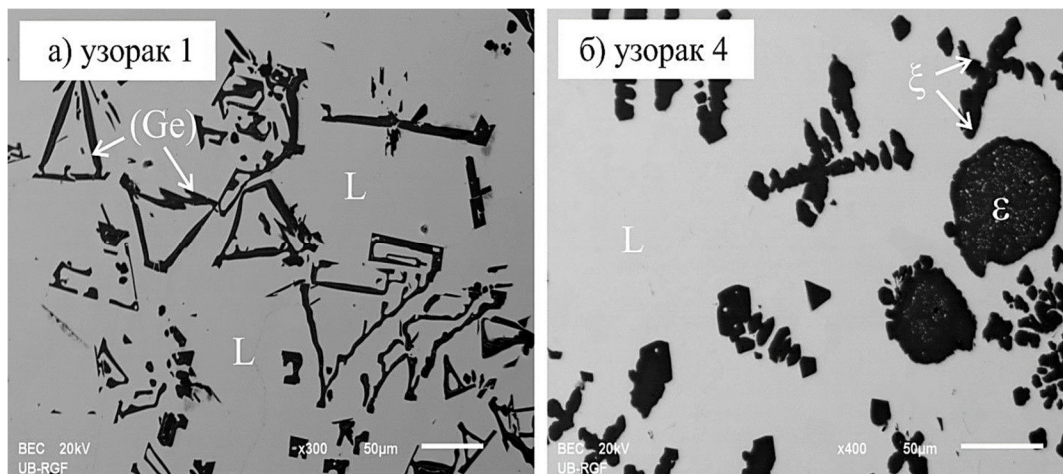
Шест испитиваних узорака жарених на 600 °C током пет недеља тестирано је са SEM-EDS и XRD техникама. Резултати испитивања представљени су у табели 7. Одређен је састав сваког узорка легуре EDS мапирањем целокупне полиране површине узорка. Састави постојећих фаза били су утврђени испитивањем површине исте фазе на различитим регионима узорка (најмање је испитивано пет различитих положаја исте фазе). С обзиром на то да су састави фаза ϵ , η и θ блиске једна другој, XRD анализа је коришћена за идентификацију сваке фазе.

Табела 7. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Bi-Cu-Ge легура жарених на 600 °C.

Бр.	Састав узорака (at.%)	Детектоване фазе		Састави фаза (at.%)			Параметри решетке (Å)
		SEM-EDS	XRD	Bi	Cu	Ge	
1	89.13 Bi 0.86 Cu 10.01 Ge	L (Ge)	- (Ge)	93.52±0.5 0.01±0.3	1.58±0.2 0.19±0.1	4.90±0.1 99.80±0.7	- $a=b=c=5.6531$
2	36.75 Bi 25.64 Cu 37.61 Ge	L (Ge) η	- (Ge) η	93.88±0.2 0.03±0.3 0.09±0.6	2.29±0.8 0.08±0.3 75.73±0.1	3.83±0.3 99.89±0.4 24.18±0.6	- $a=b=c=5.6547$ $a=5.2902, b=4.2003, c=4.5487$
3	38.22 Bi 33.54 Cu 28.24 Ge	L (Ge) η	- (Ge) η	93.18±0.5 0.05±0.5 0.07±0.5	3.28±0.2 0.77±0.5 73.82±0.4	3.54±0.2 99.18±0.1 26.11±0.5	- $a=b=c=5.6552$ $a=5.2892, b=4.2123, c=4.5531$
4	36.75 Bi 51.04 Cu 12.21 Ge	L ϵ ξ	- ϵ ξ	93.52±0.1 0.55±0.7 0.37±0.2	5.72±0.7 76.47±0.5 83.40±0.2	0.76±0.4 22.98±0.3 16.23±0.1	- $a=b=4.1673, c=7.5003$ $a=b=2.6022, c=4.2352$
5	32.15 Bi 63.93 Cu 3.92 Ge	L (Cu)	- (Cu)	91.68±0.4 0.74±0.3	8.27±0.1 93.30±0.2	0.05±0.3 5.96±0.6	- $a=b=c=3.6652$
6	10.11 Bi 86.34 Cu 3.55 Ge	L (Cu)	- (Cu)	90.95±0.7 0.56±0.2	8.63±0.5 96.33±0.4	0.42±0.2 3.11±0.1	- $a=b=c=3.6611$

Анализом шест узорка тројних легура откривена су четири различита фазна подручја. У микроструктури узорка 1 откривене су L и (Ge) фазе. Присуство исте три фазе: L, (Ge) и интерметалног једињења η потврђено је у узорцима 2 и 3. Три фазе: L, ϵ и ξ откривене су у узорку 4, док су исте две фазе: L и (Cu) откривене у узорцима 5 и 6.

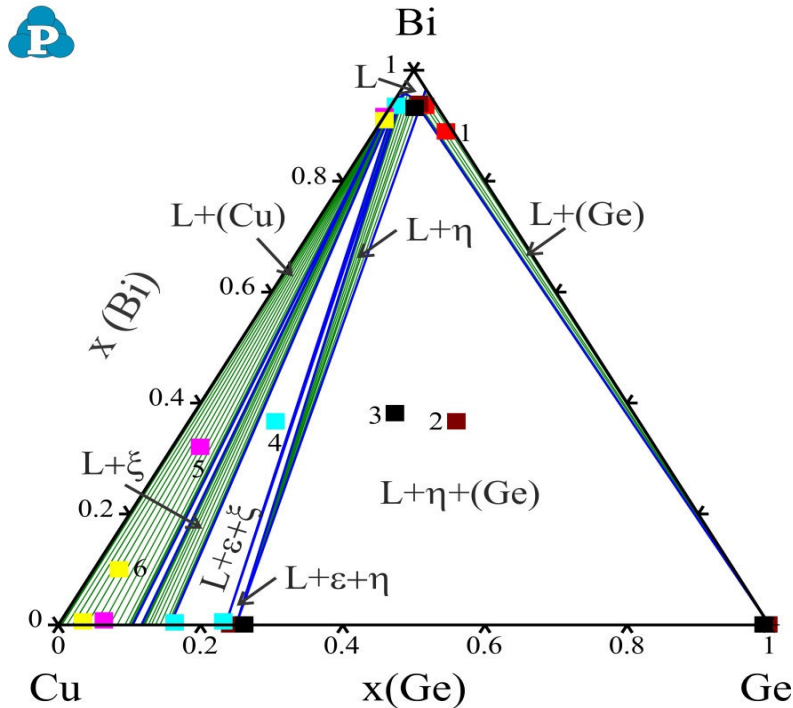
Микроструктуре два испитивана узорка легура (узорци 1 и 4) приказане су на слици 24 као илустрација.



Слика 24. SEM микроструктуре за: а) узорак 1 и б) узорак 4.

Унутар микроструктуре узорка 1 утврђено је да је посматрана сива фаза L фаза док је тамна фаза (Ge) чврсти растоп. Слика 24б) приказује микроструктуру узорка 4 у којој су видљиве три фазе: L фаза која се појављује као сива фаза, ϵ фаза као тамна фаза овалног облика и ξ фаза као тамна дендритна фаза.

У следећем кораку, експериментални резултати дати у табели 7 упоређени су са прорачунатим изотермалним пресеком на 600 °C. Прорачун фазног дијаграма изведен је помоћу Pandat софтвера и термодинамичких скупова података. Порачунати изотермални пресек са резултатима EDS-а датим у табели 7 представљен је на слици 25.



Слика 25. Прорачунати изотермални пресек тројног Bi-Cu-Ge система на 600 °C са EDS резултатима датим у табели 7.

На прорачунатом изотермалном пресеку (слика 25) видљиво је десет фазних подручја. Једна регија је L једнофазни регион оријентисан на страни богатој са Bi, пет су двофазна подручја: L+(Ge), L+η, L+ε, L+ξ и L+(Cu), а преостале четири су трофазне области: L+η+(Ge), L+ε+η, L+ε+ξ и L+ξ+(Cu). Од десет прорачунатих фазних региона експериментално је потврђено постојање четири. Потврђени фазни региони су: L+(Ge) у узорку 1, L+η+(Ge) у узорцима 2 и 3, L+ε+ξ у узорку 4 и L+(Cu) у узорцима 5 и 6. Када се упореде једни са другима, јасно је да су експериментално утврђени састави фаза врло близу прорачунатих састава фаза. Отуда се може закључити да експерименти подржавају прорачунати изотермални пресек на 600 °C сасвим добро.

6.2.2. Изотермални пресек на 400 °C

Узорци означени бројевима од 7 до 12 су пет недеља жарени на 400 °C, а затим су тестирани са SEM-EDS и XRD техникама. Резултати испитивања дати су

у табели 8. Састав узорака и састав постојећих фаза одређени су истим поступком као и код узорака жарених на 600 °C.

Табела 8. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Bi-Cu-Ge легура жарених на 400 °C.

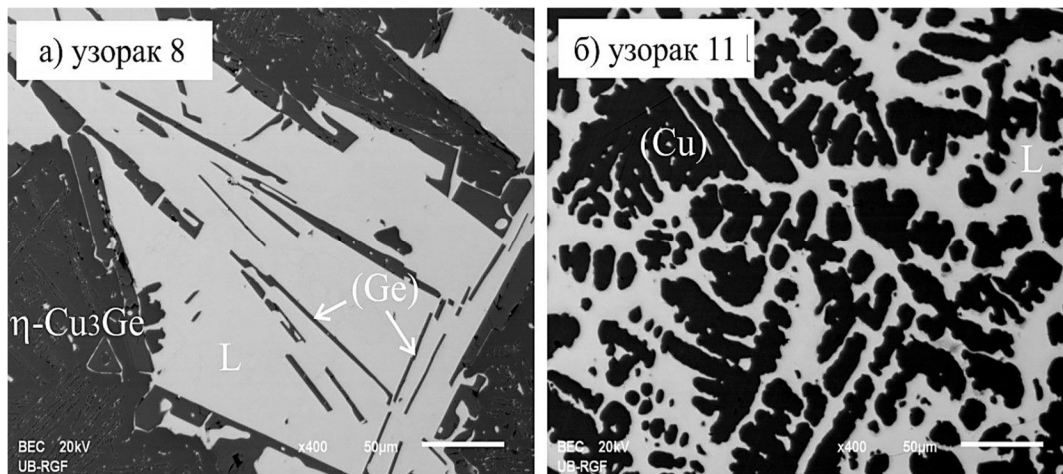
Бр.	Састав узорака (at.%)	Детектоване фазе		Састави фаза (at.%)			Параметри решетке (Å)
		SEM-EDS	XRD	Bi	Cu	Ge	
7	47.04 Bi	L	-	99.18±0.1	0.81±0.1	0.01±0.4	-
	11.38 Cu	(Ge)	(Ge)	0.20±0.5	1.62±0.4	98.18±0.5	$a=b=c=5.6579$
	41.58 Ge	η	η	0.34±0.4	73.53±0.3	26.13±0.1	$a=5.2911, b=4.2087, c=4.5541$
8	22.54 Bi	L	-	99.82±0.3	0.15±0.4	0.03±0.2	-
	32.81 Cu	(Ge)	(Ge)	0.01±0.7	1.91±0.5	98.08±0.6	$a=b=c=5.6558$
	44.65 Ge	η	η	0.03±0.4	75.79±0.7	24.18±0.7	$a=5.2972, b=4.2152, c=4.5598$
9	36.93 Bi	L	-	99.01±0.2	0.68±0.1	0.31±0.6	-
	40.21 Cu	(Ge)	(Ge)	0.12±0.5	1.05±0.3	98.83±0.4	$a=b=c=5.6560$
	22.86 Ge	η	η	0.54±0.6	72.92±0.7	26.54±0.4	$a=5.2978, b=4.2155, c=4.5613$
10	30.69 Bi	L	-	98.18±0.1	1.50±0.2	0.32±0.3	-
	55.70 Cu	η	η	0.13±0.3	75.72±0.6	24.15±0.2	$a=5.2968, b=4.2052, c=4.5573$
	13.61 Ge	ξ	ξ	0.92±0.7	85.41±0.8	13.67±0.1	$a=b=2.6125, c=4.2392$
11	32.32 Bi	L	-	98.01±0.1	1.81±0.1	0.18±0.5	-
	65.18 Cu 2.50 Ge	(Cu)	(Cu)	0.15±0.2	94.23±0.2	5.62±0.7	$a=b=c=3.6631$
12	63.31 Bi	L	-	98.81±0.5	0.67±0.5	0.52±0.2	-
	35.22 Cu 1.47 Ge	(Cu)	(Cu)	0.37±0.1	98.20±0.2	1.43±0.3	$a=b=c=3.6598$

Анализа шест узорака жарених легура потврдила је постојање три различите фазне регије. У микроструктурама узорака 7, 8 и 9 откривене су три фазе, које укључују: L течну фазу, (Ge) чврсту фазу и интерметално једињење η. У оквиру узорка 10 откривене су три фазе: L, η и ξ. Исте две фазе L и (Cu) откривене су у узорцима 11 и 12.

Резултати EDS-а (табела 8) показују да је L фаза детектована у свим узорцима богата бизмутом и да може растворити малу количину друга два елемента. (Ge) чврсти растоп откривен у узорцима 7, 8 и 9 богат је германијумом (98,08, 98,18 и 98,83 at.%), а остатак је бизмут и бакар. Интерметално једињење η је линијско једињење састава 75 at.% Cu и 25 at.% Ge. Међутим, у овом раду идентификована η фаза има нешто другачији састав. η фаза откривена у узорцима жареним на 400 °C састоји се од 72,92 до 75,79 at.% Cu, од 24,15 до 26,54 at.% Ge, док је остатак мала количина бизмута. Према литератури, ξ фаза садржи од 83,5 до 90,2 at.% Cu и остатак је германијум, са чиме се слаже састав фазе (85,41 at.% Cu) откривен у узорку 10. У узорцима 11 и 12 чврсти растоп (Cu) је

идентификован са саставом 94,23 - 98,20 ат.% Cu који се слаже са литературним саставом 88,3-100 ат.% Cu.

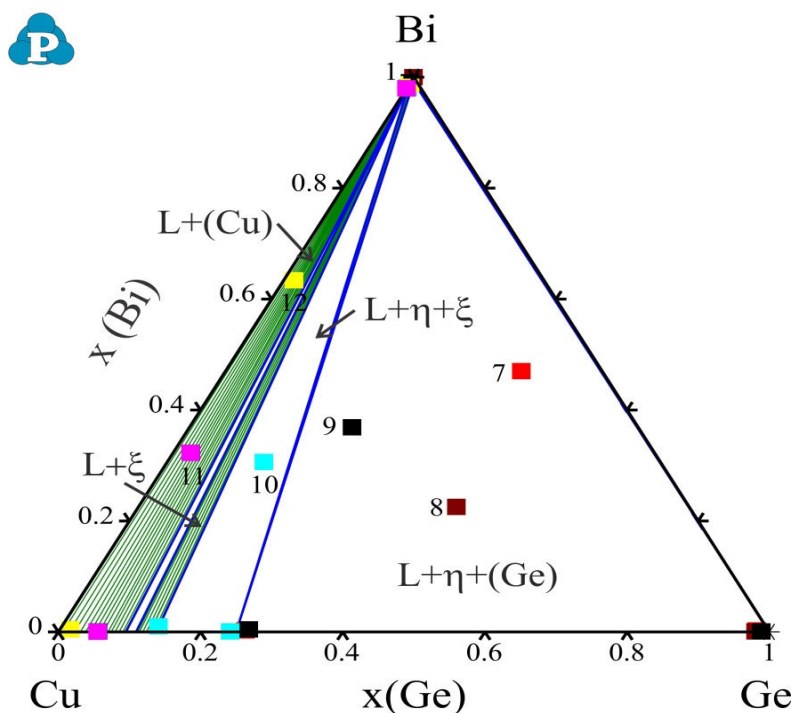
Микроструктуре два испитивана узорка легура (узорци 8 и 11) представљене су на слици 26 као илустрација.



Слика 26. SEM микроструктуре за: а) узорак 8 и б) узорак 11.

У микроструктури узорка 8, посматрана сива фаза је идентификована као L фаза. Утврђено је да је тамна фаза у облику иглица (Ge) чврст растоп, док је друга тамна фаза интерметално једињење η . Слика 26б) приказује микроструктуру узорка 11 у којој су видљиве две фазе: L фаза која се појављује као сива фаза и (Cu) чврст растоп као тамна овална фаза.

Експериментални резултати дати у табели 8 упоређени су са прорачунатим изотермалним пресеком на 400 °C и представљени заједно на слици 27.



Слика 27. Прорачунати изотермални пресек тројног Bi-Cu-Ge система на 400 °C са EDS резултатима датим у табели 8.

Код прорачунатог изотермалног пресека (слика 27) видљиво је шест фазних подручја. Три су двофазна региона: $L+\eta$, $L+\xi$ и $L+(\text{Cu})$ и три су трофазна региона: $L+\eta+(\text{Ge})$, $L+\eta+\xi$ и $L+\xi+(\text{Cu})$. Од шест прорачунатих фазних региона, три су експериментално потврђена. Постојање $L+\eta+(\text{Ge})$ фазног региона потврђено је у узорцима 7, 8 и 9, $L+\eta+\xi$ у узорку 10 и $L+(\text{Cu})$ у узорцима 11 и 12. И у овом случају је јасно да експериментално утврђени састави фаза су близу прорачунатих састава фаза. Стога се такође може закључити да експерименти подржавају прорачунати изотермални пресек на 400 °C.

6.2.3. Диференцијално термијска анализа

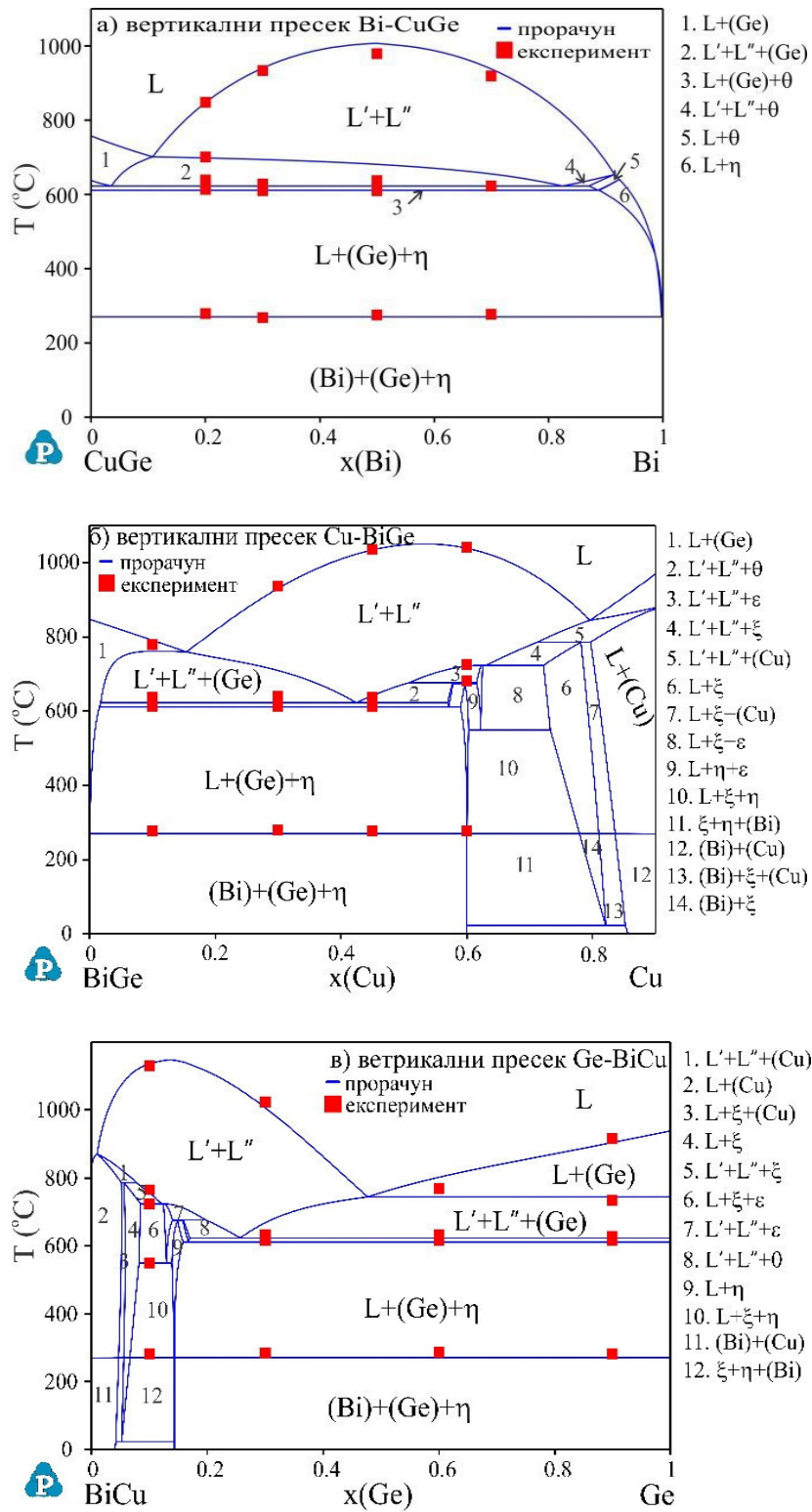
Дванаест тројних узорака испитивано је ДТА методом. Узорци су стављани у лончиће од алуминијума, а карактеристичне температуре су забележене под заштитном атмосфером Ar. Тежине анализираних узорака легура биле су између 30 и 40 mg. Одређивање температура фазног прелаза изведено је према препорукама из литературе. Ликвидус температуре и температуре

моноваријантних фазних прелаза одређене су из максимума врхова пика, док су температуре солидуса одређиване од почетка температуре одговарајућих пикова. Одређене температуре добијене ДТА методом за 12 испитиваних узорака сумиране су у табели 9.

Табела 9. Температуре фазних трансформација испитиваних легура тројног Bi-Cu-Ge система одређене помоћу ДТА методе.

Број	Састав (ат. %)		Идентификована температура фазног прелаза у °C		
	Номинални	EDS састав	Тројне еутектичке реакције	Тројне прелазне реакције	Ликвидус
Вертикални пресек Bi-CuGe					
13	Bi ₂₀ Cu ₄₀ Ge ₄₀	Bi _{20.15} Cu _{39.18} Ge _{40.67}	279	613/636/701	849
14	Bi ₃₀ Cu ₃₅ Ge ₃₅	Bi _{29.11} Cu _{35.48} Ge _{35.41}	269	610/629	933
15	Bi ₅₀ Cu ₂₅ Ge ₂₅	Bi _{49.81} Cu _{25.13} Ge _{25.06}	275	610/634	980
16	Bi ₇₀ Cu ₁₅ Ge ₁₅	Bi _{70.02} Cu _{14.81} Ge _{15.17}	278	-/622	919
Вертикални пресек Cu-BiGe					
17	Bi ₄₅ Cu ₁₀ Ge ₄₅	Bi _{45.01} Cu _{9.81} Ge _{45.18}	278	614/627	779
18	Bi ₃₅ Cu ₃₀ Ge ₃₅	Bi _{35.52} Cu _{29.61} Ge _{34.87}	279	614.87/634	938
19	Bi _{27.5} Cu ₄₅ Ge _{27.5}	Bi _{27.43} Cu _{44.87} Ge _{27.70}	277	613/629	1036
20	Bi ₂₀ Cu ₆₀ Ge ₂₀	Bi _{19.73} Cu _{61.12} Ge _{19.15}	277	681/727	1042
Вертикални пресек Ge-BiCu					
21	Bi ₄₅ Cu ₄₅ Ge ₁₀	Bi _{45.08} Cu _{44.87} Ge _{10.05}	278	549/724/766	1129
22	Bi ₃₅ Cu ₃₅ Ge ₃₀	Bi _{34.98} Cu _{35.09} Ge _{29.93}	279	615/631	1025
23	Bi ₂₀ Cu ₂₀ Ge ₆₀	Bi _{19.35} Cu _{20.87} Ge _{59.78}	280	616/632	769
24	Bi ₅ Cu ₅ Ge ₉₀	Bi _{4.35} Cu _{4.91} Ge _{90.74}	278	615/628/733	916

Из приказаних ДТА резултата у табели 9, види се да су код осам узорака забележене по четири карактеристичне температуре, код три узорака по пет и код једног три карактеристичне температуре. Може се приметити да први детектовани пик за сваки узорак има сличну температурну вредност, па се може претпоставити да су повезане са истом трансформацијом. Последње откривене температуре за све узорке су температура ликвидуса, док пикови између припадају моноваријантним фазним прелазима. Експериментално одређене температуре из табеле 9 су упоређене са прорачунатим вертикалним пресецима. Прорачунати вертикални пресеци: Bi-CuGe, Cu-BiGe и Ge-BiCu су приказани на слици 28.



Слика 28. Прорачунати вертикални пресеци тројног Bi-Cu-Ge система у поређењу са DTA експерименталним резултатима: а) Bi-CuGe, б) Cu-BiGe и в) Ge-BiCu.

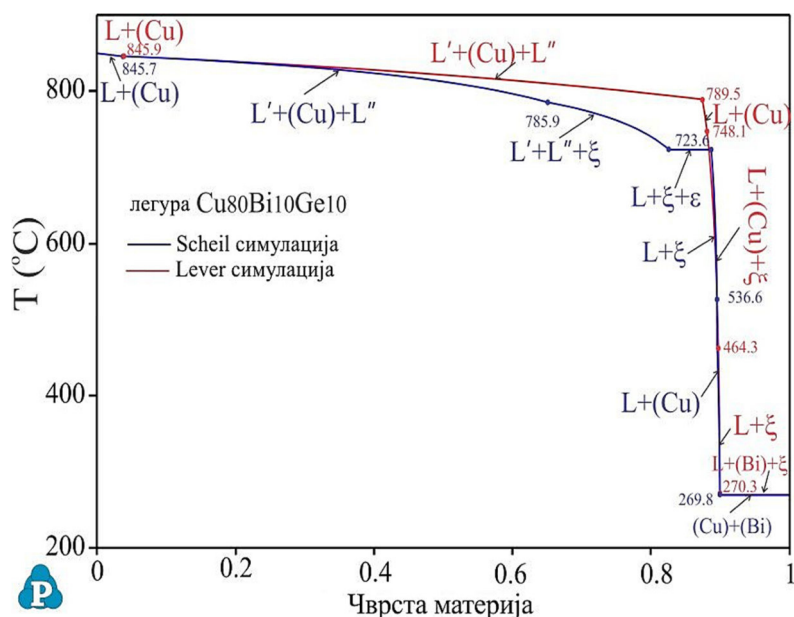
Упоредивањем резултата прорачуна и експеримента приказаних на слици 28 уочава се врло блиско слагање између њих. На слици 28а) приказан је прорачунати вертикални пресек Bi-CuGe у поређењу са експерименталним резултатима за узорке од 13 до 16. Из прорачуна је јасно да је прва откривена температура за све узорке повезана са истом трансформацијом која је приписана тројној еутектичкој реакцији $L \rightarrow (Ge) + (Bi) + \eta$. Према прорачунима реакција се одвија на 271,07 °C, док су експериментално одређене температуре у распону од 269 до 279 °C, што је прилично близу прорачунате вредности. Друга откривена температура за узорке 13, 14 и 15 односи се на $\theta \rightarrow L + (Ge) + \eta$ реакцију. Прорачуната температура за ову реакцију је 611,64 °C, док се експерименталне вредности крећу од 610 до 614 °C, што је опет прилично близу. Ова трансформација није примећена за узорак 16, иако према прорачунима треба да буде. Трећа откривена температура за све узорке повезана је са $L \rightarrow L + (Ge) + \theta$ реакцијом. Прорачуната температура је 623,05 °C, док су експериментално одређене температуре нешто више 622, 629, 634 и 636 °C. Последња температура за све узорке из овог вертикалног пресека повезана је са температуром ликвидуса и експерименталне температуре се добро слажу са прорачунатим.

Испитивани узорци вертикалног пресека Cu-BiGe означени су бројевима 17, 18, 19 и 20. Упоредивањем ДТА резултата и прорачунатог вертикалног пресека (слика 28б)), може се приметити да све четири прве откривене температуре одговарају истој фазној трансформацији. Прве температуре су повезане са тројном еутектичком реакцијом $L \rightarrow (Ge) + (Bi) + \eta$ која према прорачуну износи 271,07 °C. Експериментално откривене температуре за ову реакцију су 278, 279 и 277 °C што је прилично близу прорачуна. Друге откривене температуре (614, 615 и 613 °C) повезане су са тројном фазном трансформацијом $\theta \rightarrow L + (Ge) + \eta$. Треће температуре за узорке 17, 18 и 19 износе 627, 634 и 629 °C. Ове температуре су повезане са $L \rightarrow L + (Ge) + \theta$ фазом трансформацијом. Последње откривене температуре за испитиване узорке из вертикалног пресека Cu-BiGe су температуре ликвидуса. Узорак 20, иако је из истог вертикалног пресека, показује различиту фазну трансформацију. Прва температура повезана је са трансформацијом $L + \eta \rightarrow \xi + (Bi)$, друга са $L + \varepsilon \rightarrow L + \xi$, трећа са $L' + L'' \rightarrow L' + L'' + (Ge)$ фазном трансформацијом и последња је температура ликвидуса.

Четири узорка из вертикалног пресека Ge-BiCu који су тестирани ДТА методом означени су бројевима од 21 до 24. И код овог вертикалног пресека је такође примећено врло добро слагање између прорачунатог вертикалног пресека и експериментално добијених температура. Код узорка 21 откривено је пет различитих фазних трансформација. Прва се односи на $L+\eta\rightarrow\xi+(Bi)$ реакцију прорачунату на $270,46\text{ }^{\circ}\text{C}$, док је експериментална на $278,31\text{ }^{\circ}\text{C}$, следећа је детектована на $548,90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и одговара $L+\varepsilon\rightarrow\xi+\eta$ реакцији са прорачунатом температуром на $549,31\text{ }^{\circ}\text{C}$. Трећа температура детектована на узорку 21 је на $723,90\text{ }^{\circ}\text{C}$, док је прорачуната на $723,67\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ова температура одговара реакцији $L'\rightarrow L''+\xi+\varepsilon$. Следећа температура детектована на $765,61\text{ }^{\circ}\text{C}$ повезана је са очвршћавањем ξ фазе док се крајња температура односи на ликвидус. Код узорка 22 и 23 детектоване су температуре истих фазних трансформација. Прва се у оба узорка односи на тројну еутектичку реакцију $L\rightarrow(Ge)+(Bi)+\eta$ прорачунату на $271,07\text{ }^{\circ}\text{C}$, док су експерименталне $279,11$ и $280,10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Друга температура се односи на реакцију $\theta\rightarrow L+(Ge)+\eta$ прорачунату на $611,64\text{ }^{\circ}\text{C}$, док су експерименталне $615,19$ и $615,70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Треће детектоване температуре на узорцима су $631,20$ и $631,67\text{ }^{\circ}\text{C}$ које се односе на $L'\rightarrow L''+(Ge)+\theta$ са прорачунатом температуром на $623,05\text{ }^{\circ}\text{C}$. Последње температуре се односе на ликвидус температуре. Код узорка 24 је детектовано пет различитих температура. Прве три се односе на $L\rightarrow(Ge)+(Bi)+\eta$ реакцију прорачунату на $271,07\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\theta\rightarrow L+(Ge)+\eta$ реакцију прорачунату на $611,64\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $L'\rightarrow L''+(Ge)+\theta$ реакцију прорачунату на $623,05\text{ }^{\circ}\text{C}$, док су експериментално детектоване температуре на $277,78$, $615,30$ и $628,10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Четврта температура је на $733,10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и она је везана за трансформацију $L+(Ge)$ у $L'+L''+(Ge)$, док је последња температура ликвидус температура.

Као општи закључак након поређења експерименталних температура и прорачунатих вертикалних пресека у већини случајева постиже се добро слагање са температурама.

У следећем кораку изведене су две симулације очвршћавања помоћу два модела за легуру са $80\text{ at.}\%$ Cu, $10\text{ at.}\%$ Bi и $10\text{ at.}\%$ Ge. Резултати Scheil и Lever симулације упоређени су њиховим исцртавањем на слици 29.

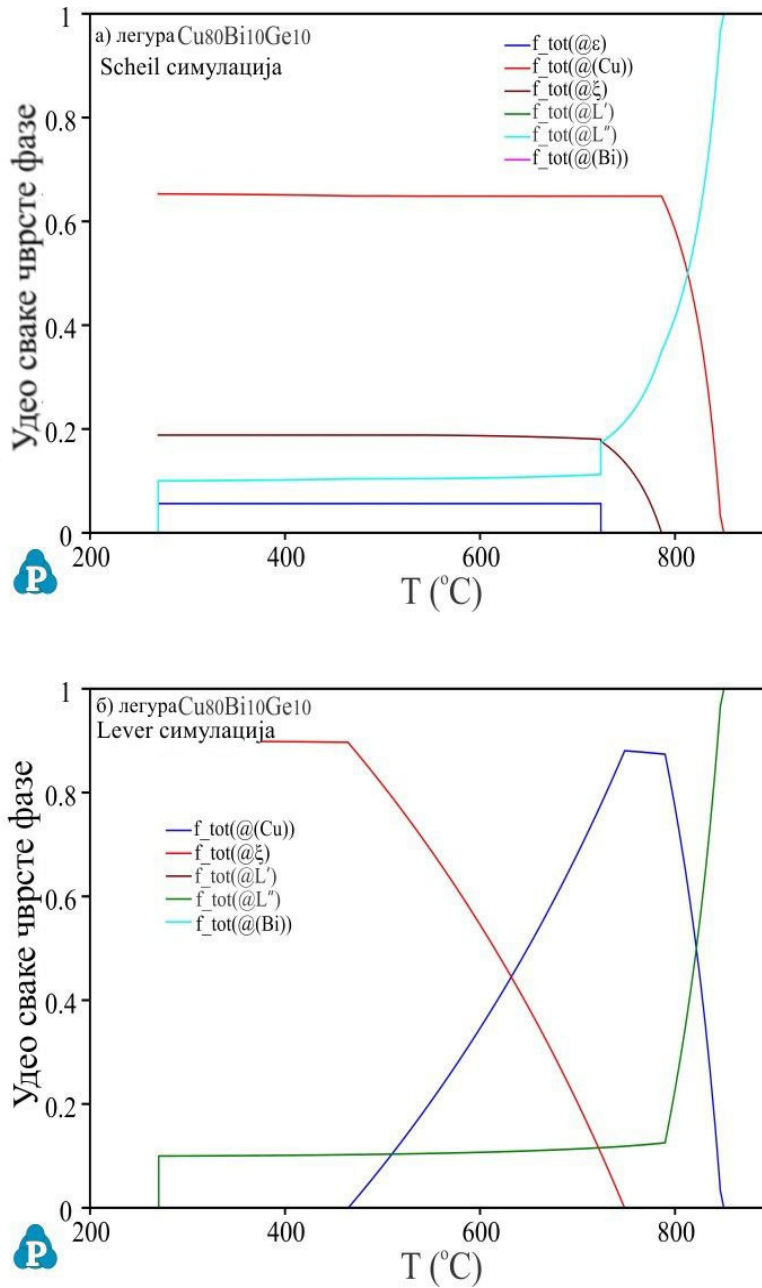


Слика 29. Резултати Scheil и Lever симулације за Cu₈₀Bi₁₀Ge₁₀ легуру.

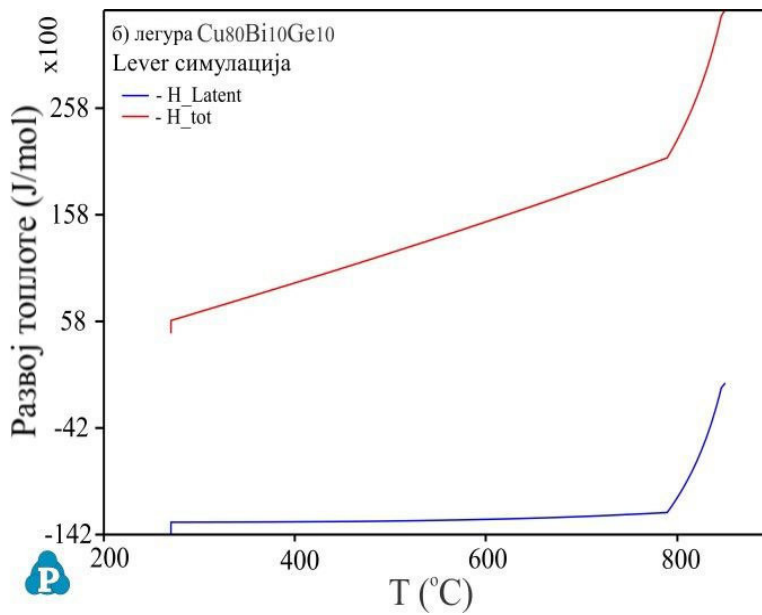
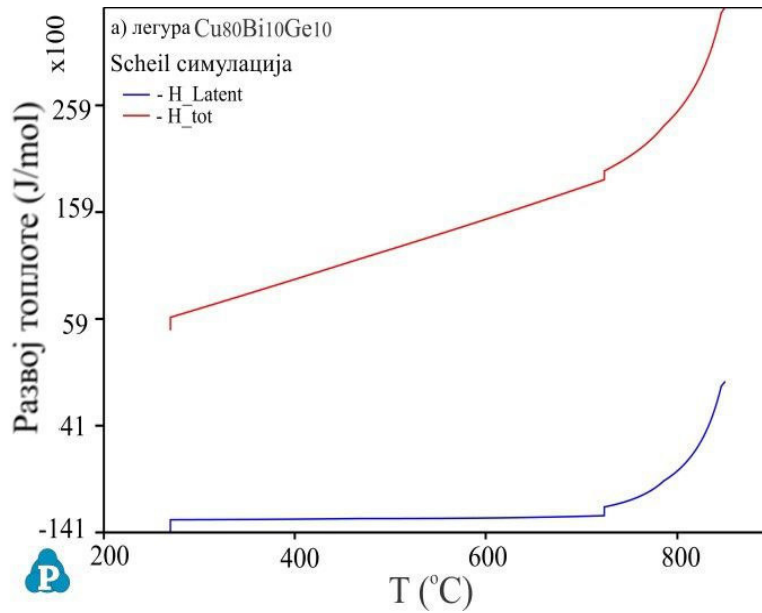
На слици 29, равнотежна (Lever) симулација приказана је као црвена линија, док је неравнотежна (Scheil) симулација приказана као плава линија. Разлике између симулација су јасно видљиве и очекиване. Симулација неравнотежне чврсте материје за легуру Cu₈₀Bi₁₀Ge₁₀ показује удео чврсте материје у функцији од температуре. Очвршћавање почиње на 845,7 °C и завршава на 269,8 °C, опсег смрзавања је 575,9 °C. Примарна очврсла фаза је (Ge) фаза, ξ фаза почиње да очвршћује на 785,9 °C, ε фаза на 723,6 °C и (Bi) фаза почиње да очвршћује на 269,8 °C. Укупно четири фазе очвршћавају током опсега хлађења на 575,9 °C. Симулација равнотежног чврстог тела означена црвеном линијом приказује почетак очвршћавања на 845,9 °C и завршава на 270,3 °C. Прво (Cu) фаза почиње да очвршћава, следећа је ξ фаза на 748,1 °C и последња је (Bi) фаза на 270,3 °C. Током опсега хлађења на 575,6 °C, три фазе очвршћавају. Након симулација очвршћавања могу се израчунати нека следећа својства приказана на сликама 30 и 31.

Детаљне информације за симулацију, попут почетне температуре очвршћавања за одређену фазу, укупног удела сваке чврсте фазе на различитим температурама, латентне топлоте и укупне топлоте која се развија могу се пронаћи у задатој табели (у Pandat-у) након симулација очвршћивања. Одређена

својства могу се изабрати из подразумеване табеле и исцртати. Сlike 30а) и 30б) приказују удео сваке чврсте фазе у функцији од температуре, а слике 31а) и 31б) приказују латентну топлоту и укупну емисију топлоте у зависности од температуре.



Слика 30. Удео сваке чврсте фазе у функцији температуре за $\text{Cu}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Ge}_{10}$ легуру:
а) Scheil симулација и б) Lever симулација.



Слика 31. Развој топлоте у функцији температуре за Cu₈₀Bi₁₀Ge₁₀ легуру: а) Scheil симулација и б) Lever симулација

6.3. Тројни Cu-Ge-In систем

Испитиване легуре за тројни Cu-Ge-In систем биле су из изотермалног пресека на 300 °C и 200 °C и три вертикална пресека. Експерименталне технике које су коришћене су DTA, SEM-EDS и XRD. Експериментални резултати за легуре из тројног Cu-Ge-In система упоређени су са прорачунатим фазним дијаграмима одговарајућих изотермалних и вертикалних пресека.

6.3.1. Изотермални пресек на 300 °C

Шест узорка жарених на 300 °C у трајању од пет недеља испитивано је са SEM-EDS и XRD анализама. Добијени резултати су приказани у табели 10.

Табела 10. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Cu-Ge-In легура жарених на 300 °C.

Бр.	Састав узорака (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решетке (Å)
		SEM-EDS	XRD	Cu	Ge	In	
1	18.01 Cu 44.13 Ge 37.86 In	L	-	2.64±0.3	1.21±0.2	96.15±0.1	- $a=12.8145, b=4.3581, c=7.3553$ $a=b=c=5.6555$
		Cu ₁₁ In ₉ (Ge)	Cu ₁₁ In ₉ (Ge)	53.92±0.2 0.27±0.5	0.17±0.4 99.13±0.1	45.91±0.5 0.60±0.3	
2	23.84 Cu 25.86 Ge 50.30 In	L	-	3.50±0.2	0.20±0.5	96.30±0.7	- $a=12.8132, b=4.3527, c=7.3548$ $a=b=c=5.6550$
		Cu ₁₁ In ₉ (Ge)	Cu ₁₁ In ₉ (Ge)	54.23±0.4 0.52±0.4	0.76±0.3 99.05±0.2	45.01±0.1 0.43±0.5	
3	32.60 Cu 42.91 Ge 24.49 In	(Ge)	-	1.56±0.1	98.31±0.1	0.13±0.2	$a=b=c=5.6543$ $a=12.8141, b=4.3571, c=7.3532$ $a=b=4.2507, c=4.9632$
		Cu ₁₁ In ₉ η'	Cu ₁₁ In ₉ η'	54.44±0.3 61.13±0.2	0.75±0.5 0.72±0.3	44.81±0.5 38.15±0.2	
4	56.21 Cu 29.66 Ge 14.13 In	η	η	74.20±0.4	25.61±0.7	0.19±0.1	$a=5.2897, b=4.2012, c=4.5502$ $a=b=4.2951, c=5.2320$ $a=b=c=5.6548$
		η'' (Ge)	η'' (Ge)	62.45±0.5 0.41±0.3	0.83±0.2 99.03±0.1	36.72±0.3 0.56±0.4	
5	40.27 Cu 50.58 Ge 9.15 In	η	η	73.97±0.2	24.78±0.6	1.25±0.5	$a=5.2898, b=4.1997, c=4.54987$ $a=b=4.2937, c=5.2315$ $a=b=c=5.6557$
		η'' (Ge)	η'' (Ge)	63.59±0.2 0.74±0.1	1.13±0.4 99.09±0.1	35.28±0.6 0.17±0.1	
6	78.74 Cu 12.11 Ge 9.15 In	ξ	ξ	87.53±0.3	12.13±0.2	0.34±0.3	$a=b=2.6118, c=4.2329$ $a=6.7318, b=9.1371, c=10.0752$ $a=5.2971, b=4.2011, c=4.5518$
		δ η	δ η	70.25±0.4 73.99±0.1	0.55±0.5 25.98±0.3	29.20±0.2 0.03±0.8	

Четири различита фазна региона откривена су код шест испитиваних узорка. У узорцима 1 и 2 откривене су исте три фазе: L, Cu₁₁In₉ и (Ge). У оба узорка L фаза је богата индијумом са 96,15 и 96,30 at.%, док се остала два елемента јављају у занемарљиво малим количинама. Cu₁₁In₉ фаза има 53,92 до 54,23 at.% Cu, 45,91 до 45,01 at.% In и занемарљиву количину германијума. EDS састав Cu₁₁In₉ фазе у оба узорка је близу саставу из литературе (55 at.% Cu и 45

at.% In). Трећа детектована фаза је чврсти растоп (Ge) који је богат германијумом са 99,13 и 99,05 at.% и остатак су друга два елемента. XRD резултати узорака упоређени су са литературом [129,130] и постигнуто је добро слагање.

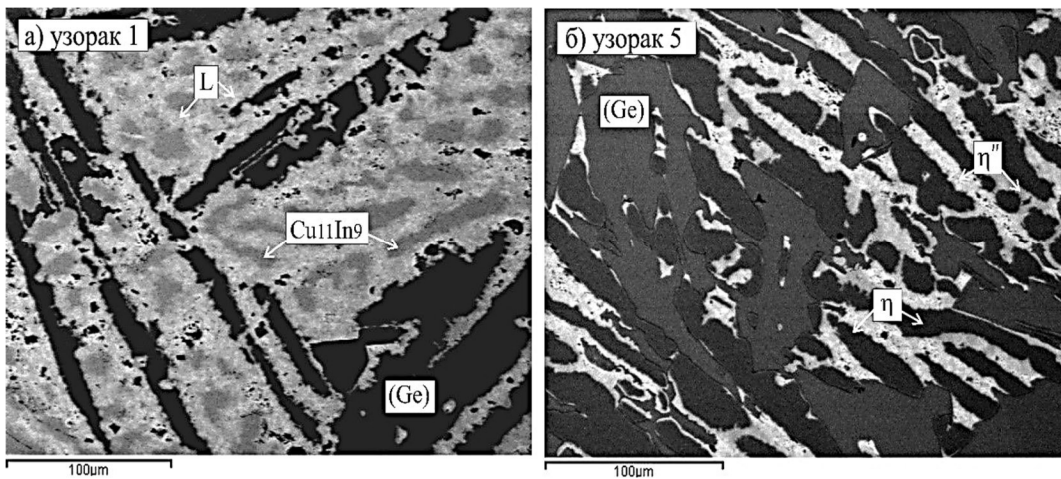
Код узорака 3 детектоване су три фазе: $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, (Ge) и η' . Као и у претходном случају (за узорке 1 и 2) састав $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ је близу саставу из литературе. (Ge) чврсти растоп је богат германијумом са 98,31 at.%, 1,56 at.% Cu и 0,13 at.% In. Трећа фаза је η' фаза са 61,13 at.% Cu, 38,15 at.% In и преостали део је германијум. Исте три фазе су детектоване и XRD анализом [129-131].

У микроструктурама узорака 4 и 5 откривене су исте три фазе: η , η'' и (Ge). Према подацима из литературе η фаза је повезана са фазом из двојног Cu-Ge система и ова фаза би требало имати 75 at.% Cu и 25 at.% Ge. Фаза η'' се односи на двојно једињење из Cu-In система и требало би да има састав од 64 at.% Cu и 36 at.% In. Поређењем литературних састава и EDS састава узорака 4 и 5 постиже се блиска сагласност. Трећа фаза у оба узорка је чврсти растоп (Ge) који има 99,09 at.% Ge. XRD резултати узорака 4 и 5 упоређени су са литературним подацима за Ge [129], η [132] и η'' [133] фазу и постигнуто је сасвим добро слагање резултата.

Последњи испитивани узорак је узорак 6 и три фазе су откривене у микроструктури овог узорка: ξ , δ и η , исте три фазе које су откривене и XRD-ом. Две фазе ξ и η су повезане са двојним Cu-Ge системом, док је δ фаза повезана са Cu-In системом. Фаза ξ има 87,53 at.% Cu, 12,13 at.% Ge и остатак је In. Фаза η има 73,99 at.% Cu, 25,98 at.% Ge и 0,03 at.% In. Трећа фаза δ има 70,25 at.% Cu, 0,55 at.% Ge и 29,20 at.% In. EDS састави све три фазе су унутар теоријског састава. XRD резултати узорка 6 су упоређени са литературним подацима за ξ [134], δ [135] и η [132] фазу.

Генерално, може се закључити да су у свим жареним узорцима на 300 °C откривена различита три фазна подручја. Састави детектованих фаза су слични теоретским саставима са одступањем мањим од 2 at.%.

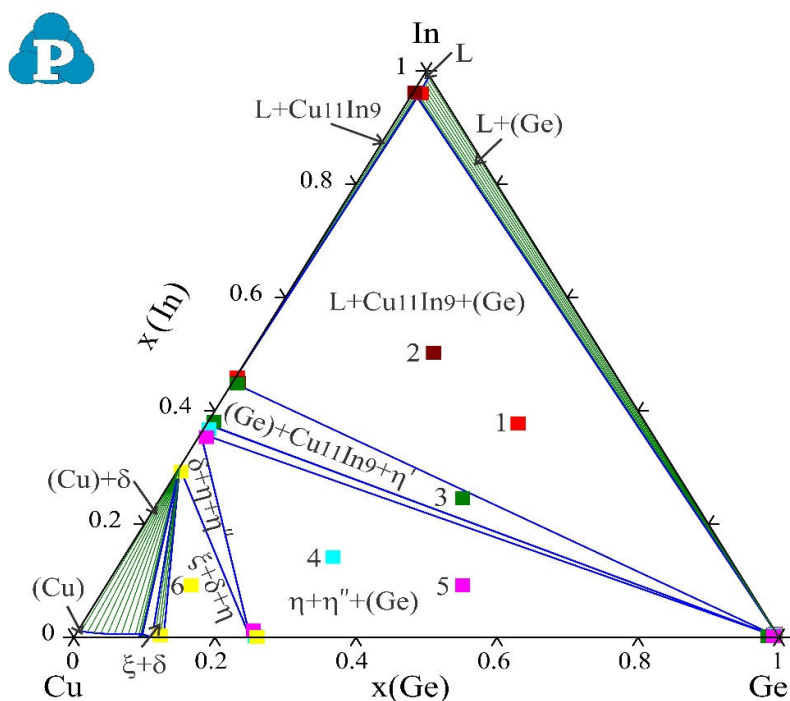
Микроструктуре узорака 1 и 5 су приказане на слици 32.



Слика 32. SEM микроструктуре узорака жарених на 300 °C у трајању од пет недеља за: а) узорак 1 и б) узорак 5.

У микроструктурама оба узорка видљиве су три фазе. Узорак 1 има у себи: L фазу као светлу фазу, $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ као сиву фазу и (Ge) чврст растоп као тамну фазу. У узорку 5 су присутне: (Ge) чврст растоп (сива фаза), η (тамна фаза) и η'' (светла фаза).

За боље разумевање фазне равнотеже на 300 °C, изотермални пресек на 300 °C је прорачунат и упоређен са EDS резултатима датим у табели 10. Слика 33 приказује упоређене резултате.



Слика 33. Прорачунати изотермални пресек тројног Cu-Ge-In система на 300 °C са EDS резултатима датим у табели 10.

Прорачунати изотермални пресек на 300 °C има сложену структуру. Тринаест различитих фазних региона је прорачунато у изотермалном пресеку на 300 °C. Од тих 13 фазних региона, два су једнофазна (L и (Cu)), четири су двофазна (L+(Ge), L+Cu₁₁In₉, ξ+δ и (Cu)+δ), а седам су трофазна региона (L+Cu₁₁In₉+(Ge), Cu₁₁In₉+(Ge)+η', (Ge)+η'+η'', η+η''+(Ge), η+η''+δ, ξ+δ+η и (Cu)+ξ+δ). Са шест испитиваних узорака уравнотежених на 300 °C откривено је четири трофазних региона. Поређењем EDS резултата шест испитиваних узорака и прорачунатим фазним дијаграмом постигнуто је разумно слагање.

6.3.2. Изотермални пресек на 200 °C

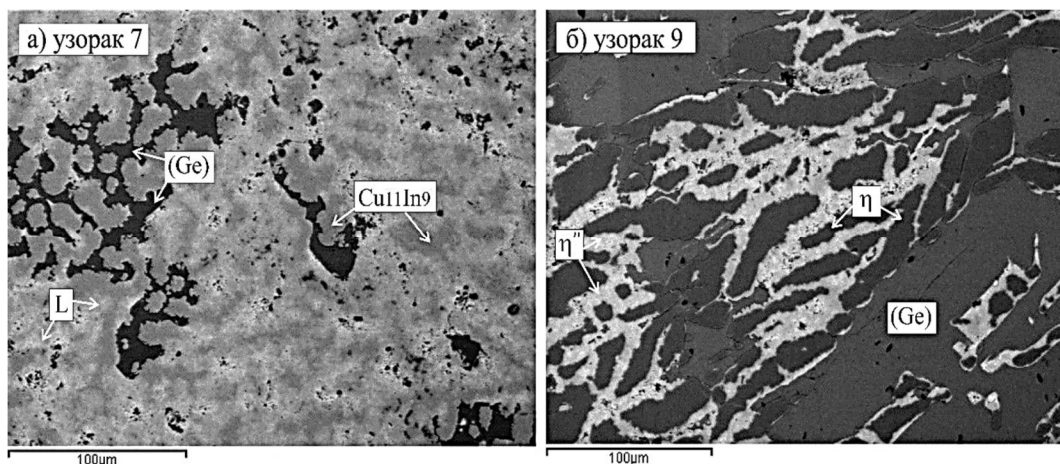
Три тројна узорка жарена на 200 °C испитивана су са SEM-EDS и XRD анализама. Експериментални резултати тих испитивања су сумирани и приказани у табели 11.

Табела 11. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Cu-Ge-In легура жарених на 200 °С.

Бр.	Састав узорка (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решетке (Å)
		SEM-EDS	XRD	Cu	Ge	In	
7	21.77 Cu	L	-	1.05±0.2	1.19±0.2	97.76±0.4	- $a=12.8142, b=4.3551, c=7.3548$ $a=b=c=5.6531$
	19.32 Ge	Cu ₁₁ In ₉	Cu ₁₁ In ₉	54.15±0.4	1.46±0.5	44.39±0.3	
	58.91 In	(Ge)	(Ge)	0.72±0.3	98.76±0.5	0.52±0.5	
8	32.48 Cu	L	-	1.71±0.1	1.16±0.7	97.13±0.6	- $a=12.8137, b=4.3579, c=7.3532$ $a=b=c=5.6538$
	27.87 Ge	Cu ₁₁ In ₉	Cu ₁₁ In ₉	54.59±0.5	0.87±0.6	44.54±0.3	
	39.65 In	(Ge)	(Ge)	0.41±0.2	98.72±0.1	0.87±0.2	
9	49.20 Cu	η	η	73.51±0.1	25.76±0.3	0.73±0.4	$a=5.2893, b=4.2007, c=4.5001$ $a=b=4.2933, c=5.2319$ $a=b=c=5.6536$
	38.77 Ge	η''	η''	63.12±0.6	1.76±0.5	35.12±0.5	
	12.03 In	(Ge)	(Ge)	0.35±0.3	98.73±0.2	0.92±0.1	

У узорцима 7 и 8 откривене су исте три фазе. Откривене фазе су: L, Cu₁₁In₉ и (Ge). L фаза у оба узорка састоји се од велике количине индијума (97,13 и 97,76 at.%), а остаци су бакар и германијум. Фаза Cu₁₁In₉ је детектована као фаза са саставом од 54,15 at.% бакра, 1,46 at.% германија и 44,39 at.% индијума у узорку 7 и сличан састав фазе у узорку 8. Састав фазе Cu₁₁In₉ у узорку 8 износи 54,59 at.% бакра, 0,87 at.% германијума и 44,54 at.% индијума. Трећа фаза у узорцима 7 и 8 је (Ge) чврст растоп. Ова фаза је богата германијумом и има 98,72 и 98,76 at.% германијума и остатак су бакар и индијум. У узорку 9 откривене су три фазе. Откривене фазе су: η (са 73,51 at.% бакра, 25,76 at.% германијума и 0,73 at.% индијума), η'' (са 63,12 at.% бакра, 1,76 at.% германијума и 35,12 at.% индијума) и (Ge) чврст растоп (са 0,35 at.% бакра, 98,73 at.% германијума и 0,92 at.% индијума).

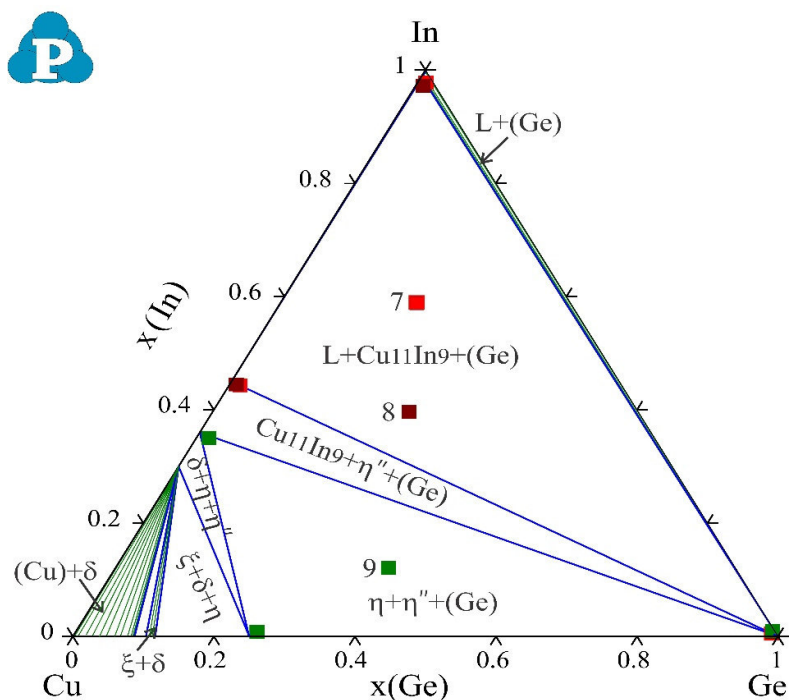
Две микроструктуре узорка жарених на 200 °С приказане су на слици 34.



Слика 34. SEM микроструктуре узорка жарених на 200 °С у трајању од пет недеља за: а) узорак 7 и б) узорак 9.

У микроструктури узорка 7, присутне су три фазе: (Ge) чврст растоп као тамна фаза, $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ као сива фаза и L фаза као светла фаза. Узорак 9 има такође три фазе у микроструктури: (Ge) (сива), η (тамна) и η'' (светла) фаза.

За боље разумевање фазне равнотеже на $200\text{ }^\circ\text{C}$, изотермални пресек на $200\text{ }^\circ\text{C}$ је прорачунат и упоређен са EDS резултатима из табеле 11. Слика 35 приказује ово поређење.



Слика 35. Прорачунати изотермални пресек тројног Cu-Ge-In система на $200\text{ }^\circ\text{C}$ са EDS резултатима датим у табели 11.

На изотермалном пресеку на $200\text{ }^\circ\text{C}$ прорачунато је девет различитих фазних региона. Од тих девет региона три су двофазна: $\text{L}+(\text{Ge})$, $\xi+\delta$ и $(\text{Cu})+\delta$, а остали су трофазни: $\text{L}+\text{Cu}_{11}\text{In}_9+(\text{Ge})$, $\text{Cu}_{11}\text{In}_9+(\text{Ge})+\eta''$, $\eta+\eta''+(\text{Ge})$, $\eta+\eta''+\delta$, $\xi+\delta+\eta$ и $(\text{Cu})+\xi+\delta$. EDS анализом су откривена два трофазна региона. Детектована фазна подручја су: $\text{L}+\text{Cu}_{11}\text{In}_9+(\text{Ge})$ и $\eta+\eta''+(\text{Ge})$ и истовремено најдоминантнија. Узорци 7 и 8 су детектовали три фазе: L, $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ и (Ge), а EDS састав тих фаза је близу прорачунатог састава. Узорак 9 је смештен у трофазном подручју $\eta+\eta''+(\text{Ge})$ и састав EDS тих фаза је близу прорачунатог.

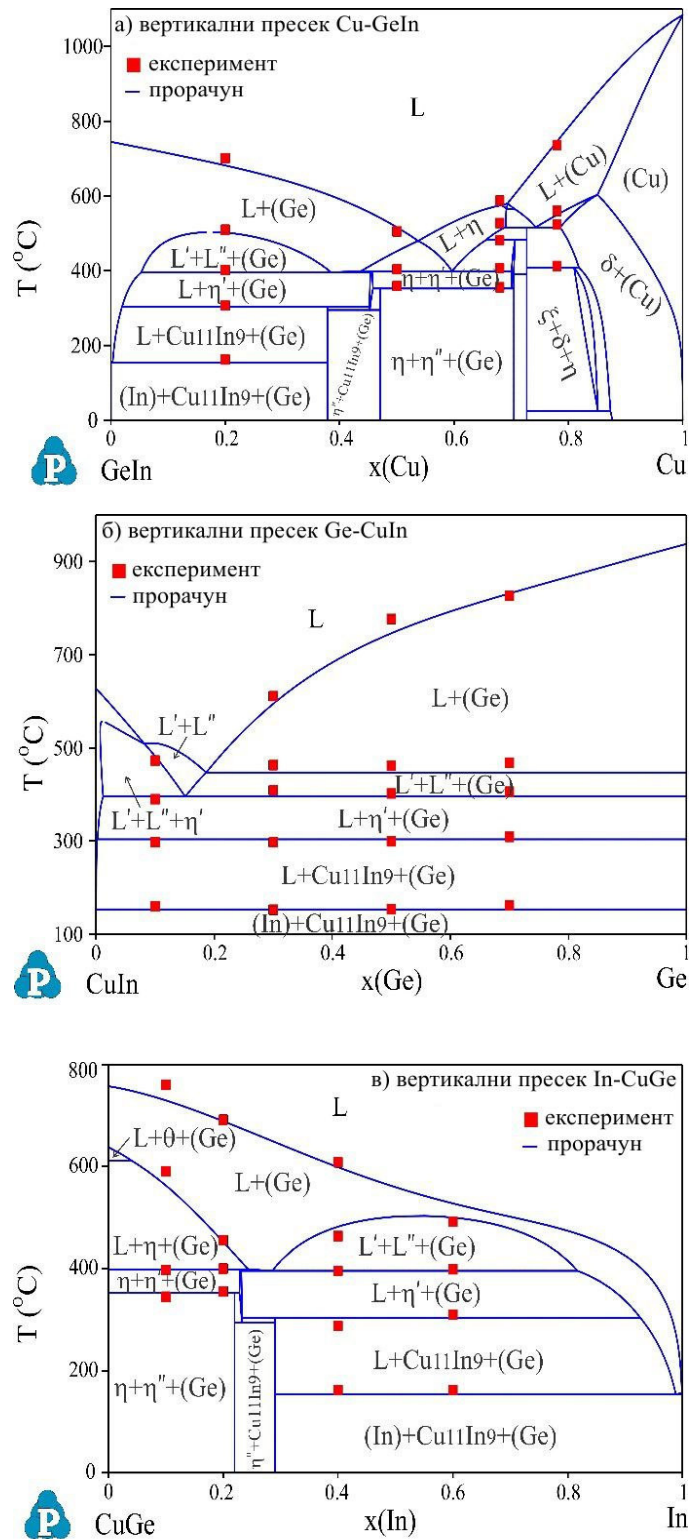
6.3.3. Диференцијално термијска анализа

Дванаест тројних узорака је коришћено за DTA анализу, а резултати ове анализе су приказани у табели 12.

Табела 12. Температуре фазних трансформација испитиваних легура тројног Cu-Ge-In система одређене помоћу DTA методе.

Број	Састав (at. %)		Идентификована температура фазног прелаза у °C		
	Номинални	EDS	Тројне еутектичке реакције	Тројне прелазне реакције	Ликвидус
Вертикални пресек Cu-GeIn					
10	Cu ₂₀ Ge ₄₀ In ₄₀	Cu _{20.59} Ge _{39.60} In _{39.81}	161.9/306.7/401.7	510.5	701.2
11	Cu ₅₀ Ge ₂₅ In ₂₅	Cu _{49.98} Ge _{24.87} In _{25.15}	359.1/404.1		505.1
12	Cu ₆₈ Ge ₁₆ In ₁₆	Cu _{68.08} Ge _{16.01} In _{15.91}	355.8/406.8/481.7/525.8		587.8
13	Cu ₇₈ Ge ₁₁ In ₁₁	Cu _{78.37} Ge _{10.82} In _{10.81}	413.1/523.7	560.1	737.1
Вертикални пресек Ge-CuIn					
14	Cu ₄₅ Ge ₁₀ In ₄₅	Cu _{45.27} Ge _{9.81} In _{44.92}	160.7/297.4/390.1	473.2	
15	Cu ₃₅ Ge ₃₀ In ₃₅	Cu _{35.55} Ge _{29.73} In _{34.72}	152.4/297.5/404.4	463.1	611.3
16	Cu ₂₅ Ge ₅₀ In ₂₅	Cu _{25.37} Ge _{49.52} In _{25.11}	154.2/299.0/402.4	461.7	777.1
17	Cu ₁₅ Ge ₇₀ In ₁₅	Cu _{15.02} Ge _{70.15} In _{14.83}	162.2/309.0/403.4	467.7	826.8
Вертикални пресек In-CuGe					
18	Cu ₄₅ Ge ₄₅ In ₁₀	Cu _{46.04} Ge _{44.15} In _{9.81}	345.1/397.2	590.7	760.3
19	Cu ₄₀ Ge ₄₀ In ₂₀	Cu _{41.04} Ge _{39.15} In _{19.81}	355.5/400.3	455.7	692.3
20	Cu ₃₀ Ge ₃₀ In ₄₀	Cu _{29.57} Ge _{30.25} In _{40.18}	162.4/287.8/395.7	463.4	608.4
21	Cu ₂₀ Ge ₂₀ In ₆₀	Cu _{20.40} Ge _{19.87} In _{59.73}	161.7/310.1/398.8	492.1	

Пре DTA анализе састав узорака је проверен EDS-ом. Због поређења и номинални и EDS састави дати су у табели 12. Група узорака означених бројевима од 10 до 13 користила се за одређивање температура фазног прелаза вертикалног пресека Cu-GeIn. Четири узорка означена бројевима од 14 до 17 су коришћена за проверу температура фазног прелаза вертикалног пресека Ge-CuIn. Температуре фазног прелаза вертикалних пресека In-CuGe провераване су на узорцима од 18 до 21.



Слика 36. Прорачунати вертикални пресеци тројног Cu-Ge-In система са DTA експерименталним резултатима: а) Cu-GeIn, б) Ge-CuIn и в) In-CuGe.

Слика 36а), приказује прорачунати вертикални пресек Cu-GeIn у поређењу са експерименталним ДТА резултатима узорка од 10 до 13. Код узорка 10, детектовано је пет различитих температура. Прве три експериментално одређене температуре су 161,9, 306,7 и 401,7 °С. Поређењем температура са прорачунатим вертикалним пресеком Cu-GeIn закључује се да су температуре повезане са тројним реакцијама: $L \rightarrow (Ge) + (In) + Cu_{11}In_9$, $L + \eta' \rightarrow (Ge) + Cu_{11}In_9$ и $L \rightarrow \eta' + (Ge) + L$. Прорачунате температуре тих реакција су: 153,57, 304,00 и 395,65 °С, што је близу експериментално одређених. Четврта температура узорка 10 повезана је с температуром ликвидусне трансформације из L у L' и L'', а последња је температура ликвидуса. Код узорка 11 забележене су три температуре. Од те три температуре две су повезане са реакцијама, а последња за ликвидус температуру. Детектоване реакције су: $\eta + \eta' \rightarrow \eta'' + (Ge)$ на 359,1 °С и $L + \eta \rightarrow (Ge) + \eta'$ на 404,1 °С, док су прорачунате температуре 352,31 и 398,47 °С. Код узорка 12, забележио је пет температурних трансформација. Прве две (355.8 и 406.8 °С) су исте као код прва два узорка, док трећа температура (481.7 °С) одговара реакцији $\delta + L \rightarrow \eta + \eta'$ која по прорачуну износи 482.40 °С. Следећа температура (525,8 °С) повезана је са реакцијом $L + (Cu) \rightarrow \eta + \delta$ прорачунатој на 516,27 °С, а последња одговара температури ликвидуса. Код узорка 13 детектовано је четири температуре. Две су повезане са реакцијама: $(Cu) + \eta \rightarrow \delta + \xi$ и $L + (Cu) \rightarrow \eta + \delta$, прорачунате на 407,45 и 516,27 °С, док су експерименталне на 413,1 и 523,7 °С. Друге две температуре повезане су са тројном фазном трансформацијом и температуром ликвидуса.

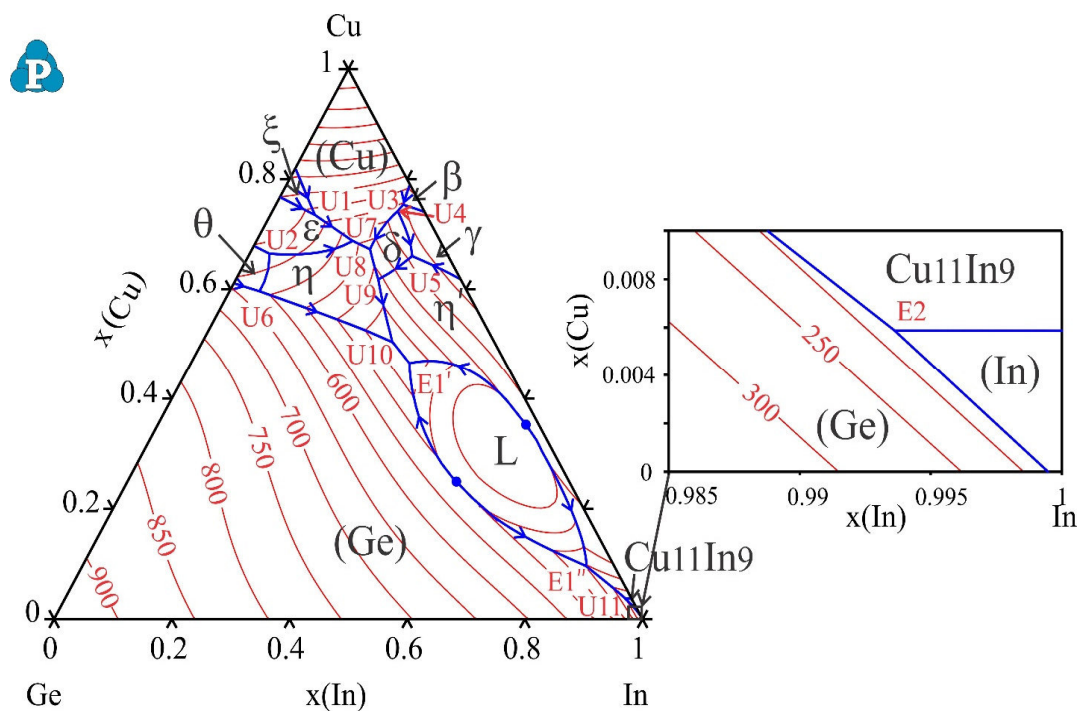
Као што се може видети са слике 36б), температуре реакција: $L \rightarrow (Ge) + (In) + Cu_{11}In_9$, $L + \eta' \rightarrow (Ge) + Cu_{11}In_9$ и $L \rightarrow \eta' + (Ge) + L$ детектоване су код сва четири узорка. Експериментално одређене температуре су близу прорачунатих вредности: 153,57, 304,00 и 395,65 °С. Четврта температура детектована на узорку 14 повезана је са примарном кристализацијом η' фазе. Четврта температура детектована са узорцима 15-17 одговара ликвидус трансформацији из L у L' и L''. У узорцима 15-17 је утврђена ликвидус крива са последњим забележеним температурама.

Слика 36в), приказује поређење прорачунатог вертикалног пресека In-CuGe и експериментално детектованих температура узорка од 18 до 21. Код узорка 18 и 19 детектоване су четири температуре. Две су повезане са

реакцијама: $\eta + \eta' \rightarrow \eta'' + (\text{Ge})$ прорачунате на 352,31 °C и $L + \eta \rightarrow (\text{Ge}) + \eta'$ прорачунате на 398,47 °C, док су експерименталне близу прорачунатих. Друге две температуре су повезане са тројном фазном трансформацијом и температуром ликвидуса код оба узорка. Код узорка 20 је детектовано пет температура, док је код узорка 21 детектовано четири температуре. Прве четири температуре у узорцима 20 и 21 су исте, док је пета температура узорка 20 повезана са ликвидус кривом. Са тим узорцима су утврђене три тројне реакције. Одређене температуре су: $L \rightarrow (\text{Ge}) + (\text{In}) + \text{Cu}_{11}\text{In}_9$, $L + \eta' \rightarrow (\text{Ge}) + \text{Cu}_{11}\text{In}_9$ и $L \rightarrow \eta' + (\text{Ge}) + L$. Четврта температура у оба узорка повезана је са тројним фазним прелазом.

6.3.4. Пројекција ликвидус површине

Пројекција ликвидус површине је предвиђена и приказана на слици 37 са увећаним делом на страни богатој индијумом.



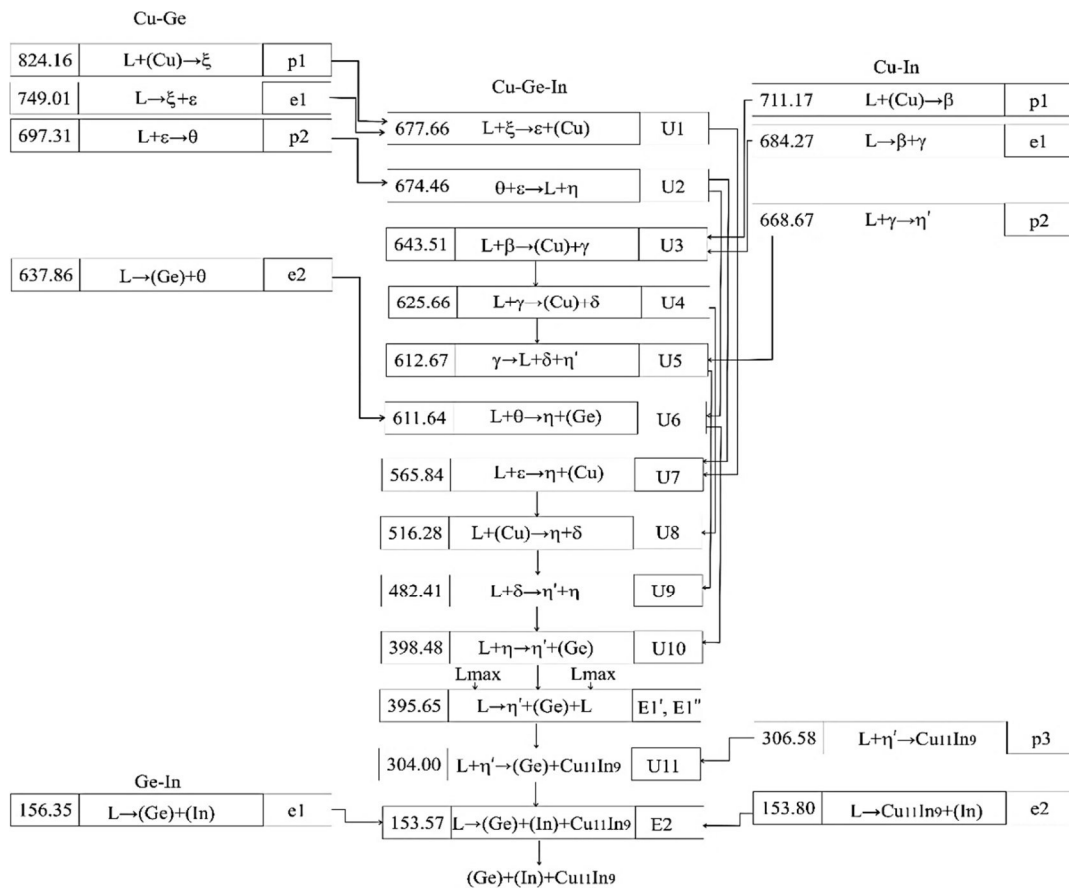
Слика 37. Пројекција ликвидус површине са увећаним делом на страни индијума.

Тринаест поља примарне кристализације предвиђено је на ликвидус пројекцији са тринаест инваријантних реакција. У табели 13 приказана је листа инваријантних реакција.

Табела 13. Инваријантне реакције тројног Cu-Ge-In система.

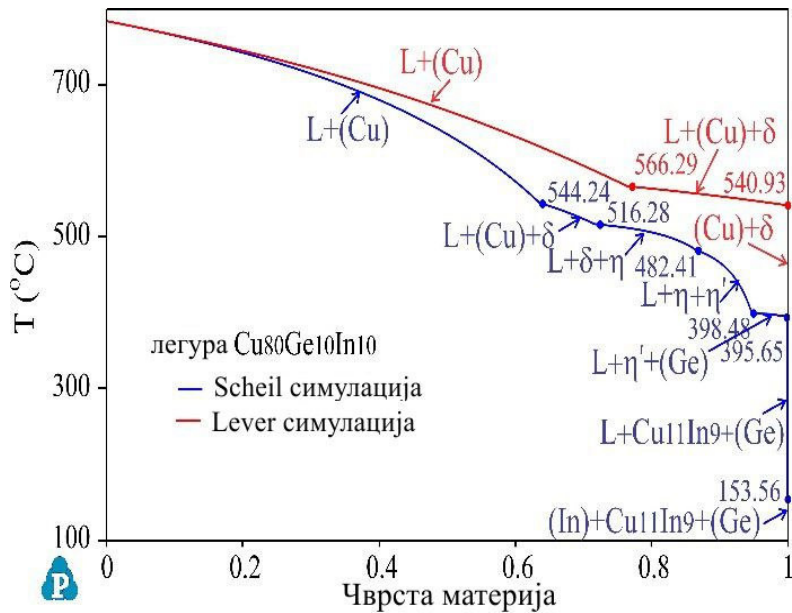
Температура (°C)	Реакције	Тип	Састав		
			x(Cu)	x(Ge)	x(In)
677.66	$L+\xi\rightarrow\varepsilon+(Cu)$	U1	73.52	18.92	7.56
674.46	$\theta+\varepsilon\rightarrow L+\eta$	U2	66.48	30.18	3.34
643.51	$L+\beta\rightarrow(Cu)+\gamma$	U3	75.39	2.96	21.65
625.66	$L+\gamma\rightarrow(Cu)+\delta$	U4	74.21	4.50	21.29
612.67	$\gamma\rightarrow L+\delta+\eta'$	U5	66.02	6.13	27.85
611.64	$L+\theta\rightarrow\eta+(Ge)$	U6	59.66	35.31	5.03
565.84	$L+\varepsilon\rightarrow\eta+(Cu)$	U7	68.81	14.86	16.33
516.28	$L+(Cu)\rightarrow\eta+\delta$	U8	67.28	12.66	20.06
482.41	$L+\delta\rightarrow\eta'+\eta$	U9	61.79	14.02	24.19
398.48	$L+\eta\rightarrow\eta'+(Ge)$	U10	50.31	17.25	32.44
395.65	$L\rightarrow\eta'+(Ge)+L$	E1', E1''	46.51	16.35	37.14
304.00	$L+\eta'\rightarrow(Ge)+Cu_{11}In_9$	U11	3.78	1.10	95.12
153.57	$L\rightarrow(Ge)+(In)+Cu_{11}In_9$	E2	0.59	0.05	99.36

Од тринаест инваријантних реакција 11 је означено као униваријантне реакције (U-тип), а две као еутектичке реакције (E-тип). Шема ових реакција приказана је на слици 38.



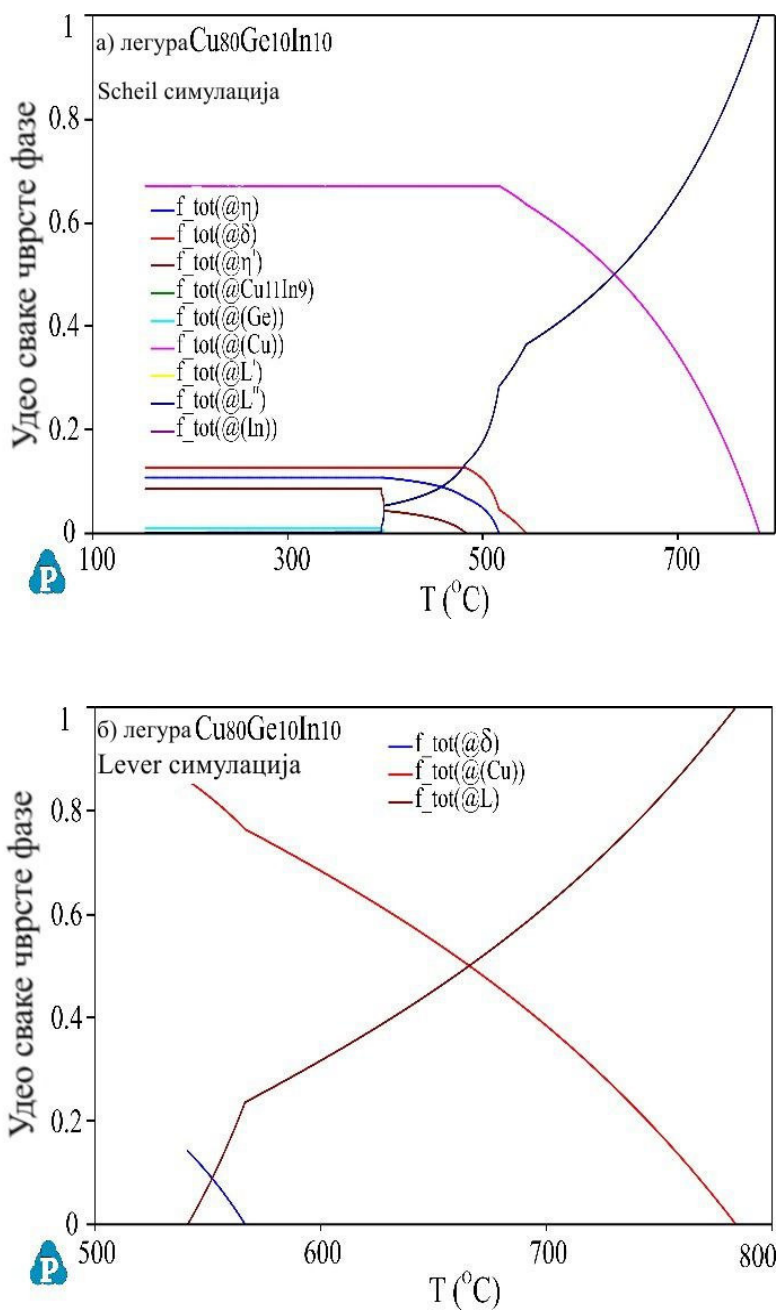
Слика 38. Шема инваријантних реакција за тројни Cu-Ge-In систем.

У следећем кораку, Scheil и Lever симулације очвршћавања су спроведене за легуру $Cu_{80}Ge_{10}In_{10}$. Резултати су приказани на слици 39.

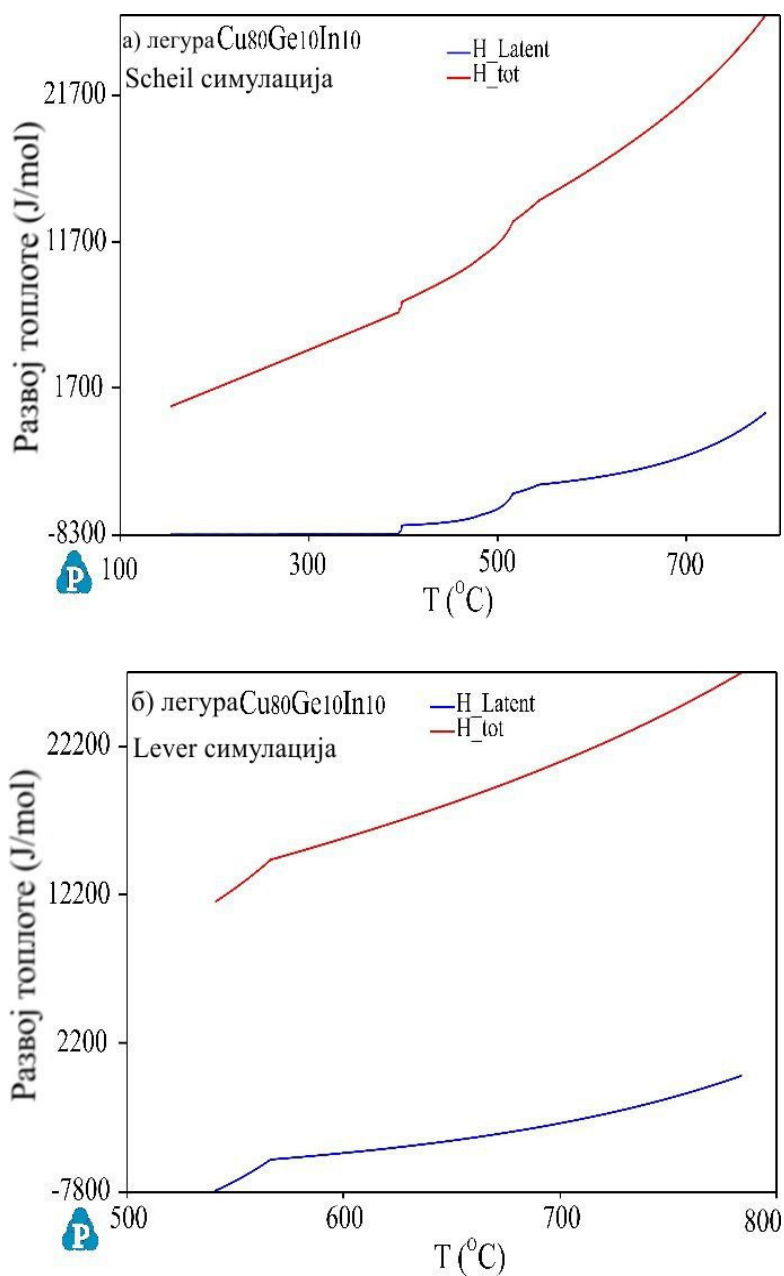


Слика 39. Резултати Scheil и Lever симулације за $\text{Cu}_{80}\text{Ge}_{10}\text{In}_{10}$ легуру.

Равнотежна (Lever) симулација представљена је као црвена линија, а неравнотежна (Scheil) симулација као плава линија. Током симулације неравнотежног чврстог стања, седам фаза се учвршћује, док се током симулације равнотежног чврстог стања две фаза учвршћују. Након симулација очвршћавања могу се израчунати нека следећа својства приказана на сликама 40 и 41. Сlike 40а) и 40б) приказују удео сваке чврсте фазе у функцији од температуре, а слике 41а) и 41б) приказују латентну топлоту и укупну емисију топлоте у зависности од температуре.



Слика 40. Удео сваке чврсте фазе у функцији од температуре за $\text{Cu}_{80}\text{Ge}_{10}\text{In}_{10}$ легуру: а) Scheil симулација и б) Lever симулација.



Слика 41. Развој топлоте у функцији од температуре за $\text{Cu}_{80}\text{Ge}_{10}\text{In}_{10}$ легуру:
а) Scheil симулација и б) Lever симулација.

7. ЗАКЉУЧАК

У овој докторској дисертацији аналитички и експериментално су испитивана три тројна система на бази Cu-Ge и то: Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In.

Научна истраживања посвећена утврђивању фазних дијаграма дају значајан допринос индустрији и науци. Међутим и након свих ових година истраживања, још увек нема доступних информација о појединим фазним дијаграмима, као што су тројни системи описани у овом раду.

Коришћене експерименталне технике укључивале су: диференцијалну термијску анализу (DTA), скенирајућу електронску микроскопију (SEM) са енергетски дисперзивном спектрометријом (EDS) и рендгенску дифрактометријску анализу (XRD). Прорачунта је пројекција ликвидус површине за сваки испитивани систем. Осим тога, Sheil и Lever модели су коришћени за симулацију очвршћавања појединих легура. Експериментални резултати су комбиновани са Calphad методом.

Сви описани тројни системи су испитивани са DTA, SEM-EDS и XRD методама.

За тројни Cu-Ge-Pb систем експериментално су истражена два изотермална пресека и три вертикална пресека тројног Cu-Ge-Pb система. Резултати експеримената су упоређени са одговарајућим екстраполираним фазним дијаграмима. Узајамно поређење показало је да постоји тесна сагласност између експерименталних резултата и резултата термодинамичких прорачуна. Експериментално одређени састави коегзистирајућих фаза показују одлично слагање са сродним прорачунатим саставима. Штавише, експериментално добијене температуре фазних прелаза показују блиску сагласност са прорачунатим. Ово доводи до закључка да термодинамички скуп података направљен од одговарајућих података за три конститутивна двојна подсистема даје задовољавајући опис тројног Cu-Ge-Pb система без увођења било каквих тројних параметара. На основу овог закључка прорачуната је и представљена ликвидус пројекција тројног Cu-Ge-Pb система. Осим тога, Sheil и Lever модели су коришћени за симулацију очвршћавања за тројну $\text{Cu}_{80}\text{Ge}_{10}\text{Pb}_{10}$ легуру.

Прорачунати су удели сваке чврсте фазе у функцији од температуре, као и латентна топлота и укупна емисија топлоте у функцији од температуре.

Код тројног Bi-Cu-Ge система изотермални пресек на 600 °C је испитиван са 6 тројних легура и откривена су четири различита фазна подручја. Изотермални пресек на 400 °C је испитиван са 6 тројних легура и откривена су три различита фазна подручја. У тим узорцима нису откривена тројна једињења нити велика растворљивост у интерметалним једињењима и чврстим растопима. Прорачуната су три вертикална пресека из сваког угла Bi, Cu и Ge. Сваки вертикални пресек испитиван је са четири узорка помоћу DTA анализе. DTA анализа показује температуре фазне трансформације које се добро слажу са прорачунатим температурама. Уопштено говорећи, може се закључити да су фазне равнотеже тројног Bi-Cu-Ge система представљене у овом раду потврђене експериментима. Експеримент се добро слаже са прорачунатим фазним дијаграмима и нема потребе за увођењем нових тројних параметара за опис тројног Bi-Cu-Ge система.

Као закључак за тројни Cu-Ge-In систем се може назначити да се: 1) у тројном Cu-Ge-In систему појављује тринаест чврстих фаза, 2) нема тројних једињења, 3) занемарљива растворљивост трећег елемента у двојном једињењу, 4) растворљивост бакра и индијума у (Ge) чврстом растопу је такође занемарљива, 5) четири трофазна региона су експериментално потврђена код изотермалног пресека на 300 °C, а два код изотермалног пресека на 200 °C, 6) осам тројних реакција, тројни фазни прелаз и ликвидус крива су одређени код 12 узорака DTA анализом. Према изведеним експериментима и представљеним резултатима, будући прорачун фазног дијаграма тројног Cu-Ge-In може се обавити без експерименталне потврде.

Сви резултати представљени у овој докторској дисертацији су први објављени резултати који се односе на експериментално испитивање фазних равнотежа тројних Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In системе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. van de Walle, The thermodynamic database database (TDBDB) (2017).
- [2] ThermoTech Al-based Alloys Database, (TTAL8) (2015).
- [3] V. P. Vassiliev, V. A. Lysenko, J. Alloys Comp., 629 (2015) 326-331.
- [4] V. P. Vassiliev, V. A. Lysenko, W. P. Gong, J. Alloys Comp., 564 (2013) 49-54.
- [5] S. Jin, L. I. Duarte, C. Leinenbach, J. Alloys Comp., 588 (2014) 7-16.
- [6] J. Wang, Y. J. Liu, C. Y. Tang, L. B. Liu, H. Y. Zhou, Z. P. Jin, Therm. Acta, 512(1-2) (2011) 240-246.
- [7] D. Milisavljević, D. Minić, M. Premović, D. Manasijević, N. Košanin, Therm. Acta, 665 (2018) 1-10.
- [8] A. Djordjevic, M. Premovic, D. Minic, V. Cosovic, D. Manasijevic, J. Chem. Therm., 142 (2020) 106000.
- [9] A. Djordjević, D. Minić, M. Premović, D. Manasijević, V. Čosović, J. Phase Equil. Diffus., 40(4) (2019) 623-637.
- [10] L. Tichy, H. Tichá, A. Pacesová, J. Petzelt, J. Non-Cryst. Solids, 128 (2) (1991) 191-196.
- [11] S. Ghasemi, S. Vaghar, M. Pourzafar, H. Dehghani, A. Heidarpour, J. Min. Metall. Sect. B-Metall. (2020) 23290.
- [12] D. Orac, M. Laubertova, J. Piroskova, D. Klein, R. Bures, J. Klimko, J. Min. Metall. Sect. B-Metall., (2020) 22882.
- [13] B. Dong, X. Cai, S. Lin, X. Li, C. Fan, C. Yang, H. Sun, Additive Manufacturing, (2020) 101447.
- [14] F. Wang, Y. L. Gong, Y. Du, M. Song, JMPP, 29, (2020) 4404-4411.
- [15] M. M. Vasić, A. S. Kalezić-Glišović, R. Milinčić, Lj. Radović, D. M. Minić, A. M. Maričić, D. M. Minić, J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 55 (1) B (2019) 85-93.
- [16] M. Azimi, G. H. Akbari, J. Alloys Compd., 555 (2013) 112-116.
- [17] Y. Kobayashi, T. Shirochi, Y. Yasuda, T. Morita, J. Min. Metall. Sect. B-Metall., 49 (1) B (2013) 65-70.
- [18] C. P. Samal, J. S. Parihar, D. Chaira, J. Alloys Compd., 569 (2013) 95-101.

- [19] Z. Zovko Brodarac, N. Dolić, F. Unkić, J. Min. Metall. Sect. B-Metall., 50 (1) B (2014) 53-60.
- [20] H. Kim, J. H. Ahn, S. Z. Han, J. Jo, H. Baik, M. Kim, H. N. Han, J. Alloys Compd. 832 (2020) 155059.
- [21] Y. Cao, S. Z. Han, E. A. Choi, J. H. Ahn, X. Mi, S. Lee, H. Shin, S. Kim, J. Lee, J. Alloys Compd. 843 (2020) 156006.
- [22] J. Li, G. Huang, X. Mi, L. Peng, H. Xie, Y. Kang, Mater. Sci. Eng., A, 766 (2019) 138390.
- [23] S. Adachi, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI, Semiconductors, Wiley, Hoboken, (2009).
- [24] A. Rockett, The Materials Science of Semiconductors, Springer, Berlin, (2008).
- [25] G. W. Burr, B. N. Kurdi, J. C. Scott, C. H. Lam, K. Gopalakrishnan, R. S. Shenoy, IBM J. Res. Dev. 52(4-5) (2008) 449-464.
- [26] W. Cao, S. L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y. A. Chang, R. Schmid-Fetzer, W. A. Oates, PANDAT software with PanEngine, Calphad, 33(2) (2009) 328-342.
- [27] N. Saunders, A. P. Miodownik, Calphad: a comprehensive guide, in: R.W. Cahn (Ed.), (1998).
- [28] L. Lukas, S. G. Fries and B. Sundman, Computational Thermodynamics: Calphad Method, (2007).
- [29] R.W. Olesinski, G. J. Abbaschian, Bull. Alloy Phase diagrams 7 (1986) 28.
- [30] R. Schwarz, G. Elstner, Z. Anorg. Chem. 217 (1934) 289.
- [31] J. Reynolds, W. Hume-Rothery, J. Inst. Met. 85 (1956) 119.
- [32] W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott, K. M. Channel-Evans, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 233 (1934) 1.
- [33] E. A. Owen, V. W. Rowlands, J. Inst. Met. 66 (1940) 361.
- [34] W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, P. W. Reynolds, H. K. Packer, J. Inst. Met. 66 (1940).
- [35] B. Predel, D. W. Stein, Z. Naturforsch. A 26 (1971) 722.
- [36] T. Takeuchi, O. Uemura, S. Ikeda, Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univers. Ser. A 25 (1974) 41.
- [37] K. Itagaki, A. Yazawa, J. Jpn. Inst. Met. 35 (1971) 383.
- [38] G. Sodeck, P. Entner, A. Neckel, High Temp. Sci. 2 (1970) 311.

- [39] R. Castanet, Z. Metallkde. 75 (1984) 41.
- [40] C. B. Alcock, R. Soidhar, R. C. Svedberg, J. Chem. Thermodyn. 2 (1970) 255.
- [41] J. P. Hagar, S. M. Howard, J. H. Jones, Metall. Trans. 4 (1973) 2383.
- [42] C. Bergman, R. Chastel, M. Gilbert, R. Castanet, High Temp. High Pressures 10 (1978) 581.
- [43] B. Predel, U. Schallner, Mater. Sci. Eng. 10 (1972) 249.
- [44] K. T. Jacob, C. B. Alcock, J. C. Chan, Acta Metall. 22 (1974) 545.
- [45] O. J. Kleppa, R. C. King, Acta Metall. 10 (1962) 1183.
- [46] M. Hansen and K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958).
- [47] D. Chakrabarti and D. Laughlin, Bull. Alloy Phase Diagrams, 5 (1984) 148.
- [48] R. Hultgren, P. Desai, D. Hawkins, M. Gleiser, and K. Kelley, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Ohio, (1973).
- [49] J. Niemela, Gr. Effenberg, K. Hack and P. Spencer, Calphad, 10 (1985) 77.
- [50] A. Hioms, 5. Soc. Chem. Ind., 25 (1906) 16.
- [51] O. Kleppa, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 6047.
- [52] A. Lomov and A. Krestovnikov, Izv. VUZ Tsvetn. Metal., 1 (1964) 84.
- [53] V. Sibanda and E. Baker, Trans. IMM, 88 (1979) C129.
- [54] S. Arac and G. Geiger, Metall. Trans., 12B (1981) 569.
- [55] A. Roine and H. Jalkanen, Metall. Trans., 16B (1985) 129.
- [56] S. Itoh and T. Azakami, J. Jpn. Inst. Metals, 48 (1984) 405.
- [57] X. Jiang, D. Lynch and W. Davenport, Trans. IMM, 97 (1988) C102.
- [58] P. Taskinen and J. Niemela, Scand. J. Metall., 10 (1981) 195.
- [59] M. Nathans and M. Leider, J. Phys. Chem., 66 (1962) 2012.
- [60] Taylor, Rev. Metall., 54 (1957) 950.
- [61] W. Oelsen, E. Schiirmann and D. Buchholz, Arch. Eisenhiittenwes., 32 (1961) 39.
- [62] M. Portevin, Rev. Metall., 4 (1907) 1077.
- [63] C. Heycock and F. Neville, J. Chem. Soc., 61 (1892) 889.
- [64] C. T. Heycock and F. H. Neville: Trans. R. Soc. (London) A, 189 (1897) 25-69.
- [65] K. Friedrich and M. Waehlert: Metall, 10 (1913) 575-586.
- [66] M. Kawakami, Sci. Rep. Tohoku Univ. 19 (1930) 521.

- [67] Briesemeister: Z. Metallkd., 23 (1931) 225-230.
- [68] O. J. Kleppa and J. A. Weil: J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 4848-4850.
- [69] E. Pelzel: Metall, 9 (1955) 692-694.
- [70] W. Seith, H. Johnen, and J. Wagner: Z. Metallkd., 46 (1955) 773-779.
- [71] Pelzel: Metall, 10 (1956) 1023-1028.
- [72] J. M. Taylor: Rev. Métall., 54 (1956) 960-970.
- [73] J. W. Gorman and G. W. Preckshot: Trans. Metall. Soc. Aime, 212 (1958) 367-373.
- [74] F. Szkoda: Zesz. Nauk. Politech. Gzestochow. Met., 7 (1962) 13-18.
- [75] C. Pin and J. B. Wagner: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963) 1275-1281.
- [76] E. Schurmann and A. Kaune: Z. Metallkd., 56 (1965) 453-461.
- [77] R. A. Khairulin and S. V. Stankus: Journal of Phase Equilibria, 20 (2) (1999) 148-152.
- [78] B. Predel, O. Madelung, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, (1994) 361-365.
- [79] D. J. Chakrabarti, and D. E. Laughlin: Phase Diagrams of Binary Copper Alloys, (1994) 301-307.
- [80] G. V. Kim and M. A. Abdeev: Zh. Neorg. Khim., 8 (1963) 1408-1411.
- [81] A. Yazawa, T. Azakami, and T. Kawashima: J. Min. Meta. Inst. Jpn., 82 (1966) 512-524.
- [82] V. I. Deev, V. I. Ribnikov, V. P. Goldobin, and V. I. Smirnov: Zh. Fiz. Khim., 45 (1971) 3053-3056.
- [83] J. Bode, J. Gerlach, and F. Pawlek: Erzmetall 24 (1971) 480.
- [84] R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, and K. K. Kelley: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, (1973) 130-135.
- [85] M. Timucin: Metall. Trans. B., 17, 503-510 (1980).
- [86] P. R. Subramanian and D.E. Laughlin: Bull. Alloy Phase Diagrams, 10(5) (1989) 54-68.
- [87] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, Binary Alloys Phase Diagrams 2nd ed., ASM International, Materials Park, (1990) 24-26.
- [88] H. Hansen and K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1958) 90- 92.
- [89] F. Weibke and E. Egers: Z. Anorg. Chem, 220 (1934) 73-92.

- [90] W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, and H. K. Packer: *J. Inst. Met.*, 66 (1940) 29-39.
- [91] J. Reynolds, W. A. Wiseman, and W. Hume-Rothery: *J. Inst. Met.*, 52 (1951) 37-40.
- [92] R. O. Jones and E. A. Owen: *J. Inst. Met.*, 82 (1953) 45-48.
- [93] H. Okamoto: *J. Phase Equilibria*, 12(6) (1991) 702.
- [94] T. Muschik and T. Hehenkamp: *Z. Metallkd.*, 78(5) (1987) 58-61.
- [95] H. Okamoto: *J. Phase Equilibria*, 15(2) (1994) 26-27.
- [96] A. Bolcavage, S. W. Chen, C. R. Kao, and Y. A. Chang: *J. Phase Equilibria*, 14(1) (1993) 14-21
- [97] T. Kang, H. V. Kehiaian, and R. Castanet: *J. Calorim. Anal. Therm.*, 7(3-7) (1976) 1-14.
- [98] C. R. Kao, A. Bolcavage, S. L. Chen, S. W. Chen, and Y. A. Chang: *J. Phase Equilibria*, 14(1) (1993) 22-30.
- [99] H. L. Lukas, E. T. Henig, and B. Zimmermann: *Calphad*, 1 (1977) 25-36.
- [100] K. Ruttewitt, G. Masing, *Z. Metallkde.* 32 (1940) 52.
- [101] H. Stöhr, W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.* 244 (1940) 205.
- [102] C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem.* 57(1953) 827.
- [103] D. G. Schweitzer, J. R. Weeks, *ASM Trans. Q.* 54 (1961) 185.
- [104] R. W. Olesinski, and G. J. Abbaschian., *The Bi-Ge System, Bull Alloy Phase Diagrams*, 7(6) (1986) 535-540.
- [105] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, *Bull. All. Ph. Dia.*, 5 (4) (1984) 374.
- [106] T. R. Briggs and W. S. Benedict, *J. Phys. Chem.*, 34 (1930) 173.
- [107] K. Ruttewit and G. Masing, *Z. Metallkd.*, 32 (1940) 52.
- [108] C. D. Thurmond and M. Kowalchik, *Bell System Tech. J.*, 39 (1960) 169.
- [109] B. Predel and D. W. Stein, *Z. Metallkd.*, 62 (5) (1971) 381.
- [110] L. A. Mechkovskij, P. P. Zhuk and A. A. Vecher, *Zh. Fiz. Khim.*, 52 (1978) 2779.
- [111] W. Klemm, L. Klemm, E. Hohmann, H. Volk, E. Orlamünder, H. A. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 256 (1948) 239 .
- [112] P. H. Keck, J. Broder, *Phys. Rev. Lett.* 90 (1953) 521.
- [113] C. D. Thurmond, M. Kowalchik, *Bell Syst. Tech. J.* 39 (1960) 169.

- [114] R. W. Olesinski, N. Kanani, G. J. Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagrams 6 (1985) 536.
- [115] B. Predel, D. W. Stein, Z. Metallkd. 61 (1970) 909.
- [116] G. I. Batalin, E. A. Beloborodova, V. A. Stukalo, Zh. Fiz. Khim. 45 (1971) 1136.
- [117] G. I. Batalin, G. A. Beloboradova, N. N. Minenko, V. A. Stukalo, V. Y. Chernenko, Zh. Fiz. Khim. 50 (1976) 360.
- [118] M. Milosavljevic, M. Premovic, D. Minic, D. Manasijevic, A. Todoc, M. Tomovic, Calphad, 72 (2021) 102216.
- [119] M. Milosavljevic, M. Premovic, D. Minic, V. Cosovic, A. Djordjevic, M. Tomovic, Materials Research, 24 (6) (2021) e20210201.
- [120] M. Milosavljevic, M. Premovic, D. Minic, D. Manasijevic, A. Djordjevic, M. Tomovic, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, (2021) e021009309.
- [121] J. Wang, S. Jin, C. Leinenbach, A. Jacot, J. Alloys Compd. 504 (2010) 159-165.
- [122] T. Jantzen, P. J. Spencer, Calphad, 22(3) (1998) 417-434.
- [123] O. Teppo, J. Niemela, P. Taskinen, Thermoch. Acta, 173 (1990) 137-150.
- [124] H. S. Liu, Y. Cui, K. Ishida, X. J. Liu, C. P. Wang, I. Ohnuma, Journal of Phase Equilibria, 23(5) (2002) 409-415.
- [125] P. Y. Chevalier, Thermochim. Acta, 132 (1988) 111–116.
- [126] P. Chevalier, Thermochemica Acta, 155 (1989) 227-240.
- [127] P. Fima, A. Gazda, J. Therm. Anal. Calorim., 112 (2013) 731–737.
- [128] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K. W. Moon, J. H. Perepezko, in DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing (NIST recommended practice guide, Special publication 960-15, NIST, 2006).
- [129] A. S. Cooper, Acta Crystallogr. 15 (1962) 578-582.
- [130] T. Rajasekharan, K. Schubert, Zeitschrift für Metallkunde., 72 (1981) 275-278.
- [131] S. R. de Debiaggi, G. F. Cabeza, C. D. Toro, A. M. Monti, S. Sommadossi, A. Fernández Guillermet, Journal of Alloys and Compounds, 509(7) (2011) 3238-3245.
- [132] K. Schubert, H. Breimer, W. Burkhardt, E. Gunzel, R. Haufler, H. L. Lukas, H. Vetter, J. Wegst, M. Wilkens, Naturwissenschaften, 44 (7) (1957) 229-230.
- [133] G. C. Che, M. Ellner, Powder Diffraction, 7(2) (1992) 107-108.
- [134] K. Schubert, G. Brandauer, Z. Met., 43 (1952) 262-268.

[135] S. Lidin, L. Stenberg, M. Elding-Pontén, Journal of Alloys and Compounds, 255(12) (1997) 221-226.

Биографија аутора

Милан (Милутин) Милосављевић, рођен је 03.03.1986. године у Крушевцу. Основну и средњу школу је завршио у Крушевцу 2005. године. Исте године уписује Технолошко-металуршки факултет у Београду на студијском програму Технолошко инжењерство. Дипломирао је 2012. године на катедри за хемијско инжењерство са просечном оценом 7.57 у току студија и стекао звање дипломирани инжењер технологије. Докторске студије је уписао на Факулету техничких наука у Косовској Митровици 2015. године на студијском програму Технолошко инжењерство, модул Општи. Са положеним свим испитима на докторским студијама имао је просечну оцену 9,87.

Још током студија је активно учествовао у научно-истраживачком раду. Данас има пет публикована рада у међународним часописима (1 рад категорије M21 и 4 рада категорије M23), седам саопштења на међународним скуповима штампаних у целисти категорије M33, три саопштења на међународним скуповима штампаних у изводу категорије M34, један рад у водећем часопису националног значаја категорије M51, једно саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу категорије M64, једно техничко решење примењено на националном нивоу категорије M82 и једну објављену пријаву патента реализовану на индустријском нивоу категорије M92.

Научна област интересовања: двојни и вишеккомпонентни метални системи, карактеризација материјала, CALPHAD метода, термодинамика материјала и кристалографија, процеси прераде нафте, обрада индустријских и отпадних вода.

Тренутно живи и ради у Београду у компанији Nalco Water где се бави техничко-технолошким решењима у области третмана индустријских вода. Говори енглески језик.

Изјава о ауторству

Потписани: Милан Милосављевић

Број индекса: 7/2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

„Експериментално одређивање и термодинамичко моделовање равнотежних дијаграма стања тројних Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In система“

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

Потпис докторанта

У Косовској Митровици, _____

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

Име и презиме аутора: Милан Милосављевић

Број индекса: 7/2015

Студијски програм: Технолошко инжењерство

Наслов рада: Експериментално одређивање и термодинамичко моделовање
равнотежних дијаграма стања тројних Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In система

Ментор: Проф. др Душко Минић

Потписани: Милан Милосављевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

Потпис докторанта

У Косовској Митровици, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Експериментално одређивање и термодинамичко моделовање равнотежних дијаграма стања тројних Cu-Ge-Pb, Bi-Cu-Ge и Cu-Ge-In система“

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанта

У Косовској Митровици, _____

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.