





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

بررسی اثر ساختارهای مرزدانه در استحاله آلوتروپیک نانو کریستال آهن با استفاده از معادله حالت و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد

جواد علیزاده

اساتید راهنما

دکتر غلامرضا آریانپور

دکتر مسعود پنجه‌پور



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد گرایش شناسایی و انتخاب و
روش ساخت مواد آقای جواد علیزاده

تحت عنوان

بررسی اثر ساختارهای مرزدانه در استحاله آلوتروپیک نانوکریستال آهن با استفاده از
معادله حالت و شبیه سازی دینامیک مولکولی

در تاریخ ۱۳۹۱/۱/۱۴ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر مسعود پنجه پور

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر غلامرضا آریانپور

۲- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر سید جواد هاشمی فر

۳- استاد داور خارجی

دکتر مهدی احمدیان

۴- استاد داور داخلی

دکتر مسعود پنجه پور

سرپرست تحصیلات تکمیلی

تشکر و قدردانی

از اساتید محترم راهنما، جناب آقای دکتر مسعود پنجه‌پور و جناب آقای دکتر غلامرضا آریانپور، که مرا در انجام این تحقیق یاری رسانده‌اند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از اعضای گروه مواد دانه‌ای به ویژه آقایان امین سلاطی، احسان ضیایی، اسماعیل مختاری و محمدرضا ابراهیمی که مرا در انجام این تحقیق یاری رسانده‌اند، تشکر می‌نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

تقدیم به دکتور مسعود پنجه پور

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
فهرست اشکال	ده
فهرست جداول	سیزده
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	۲
فصل دوم: مروری بر منابع	۴
۱-۲ - مقدمه	۴
۲-۲ - مرزدانه	۴
۱-۲-۲ - محاسبه انرژی و ساختار مرزدانه به کمک روش‌های تجربی	۷
۲-۲-۲ - محاسبه انرژی و ساختار مرزدانه به کمک مدل‌های تئوری	۸
۳-۲-۲ - کاربرد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در محاسبه خواص مرزدانه	۱۸
۳-۲ - نواحی اتصال سه گانه	۲۳
۴-۲ - ترمودینامیک مواد نانو کریستال	۲۷
۱-۴-۲ - معادله حالت	۲۸
۲-۴-۲ - بررسی استحاله آلوتروپیک	۳۰
۵-۲ - جمع‌بندی	۳۳
فصل سوم: روش شبیه‌سازی	۳۴
۱-۳ - مقدمه	۳۴
۲-۳ - شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	۳۴
۱-۲-۳ - اصول کلی	۳۴
۲-۲-۳ - بررسی دینامیک سیستم دو ذره ای با پتانسیل لِنارد جونز	۳۵
۳-۲-۳ - مقدار دهی اولیه مکان برای سیستم پلی کریستال	۳۷
۴-۲-۳ - مقداردهی اولیه سرعت	۳۹
۵-۲-۳ - تعادل	۴۰
۶-۲-۳ - حذف خواص سطحی در شبیه‌سازی به کمک شرایط مرزی تناوبی	۴۱
۷-۲-۳ - پتانسیل بس ذره‌ای	۴۳
۸-۲-۳ - استحصال نتایج ترمودینامیکی از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	۴۴
۹-۲-۳ - جدا کردن اتم‌های نواحی مرزدانه‌ای	۴۵
۱۰-۲-۳ - شناسایی ساختار در دینامیک مولکولی	۴۹
۳-۳ - نمونه‌های ساخته شده برای بررسی خواص نواحی مرزدانه‌ای	۵۲
۱-۳-۳ - نمونه پلی کریستال با دانه‌های غیر مکعبی	۵۲
۲-۳-۳ - نمونه تک کریستال	۵۳
فصل چهارم: نتایج و بحث	۵۴
۱-۴ - مقدمه	۵۴
۲-۴ - نحوه جدا کردن اتم‌های مرزدانه، ناحیه اتصال سه گانه و چهار گانه	۵۴
۱-۲-۴ - پیکربندی فضایی نواحی برخورد مرزدانه‌ای	۵۵

۶۱	۲-۲-۴ - الحاق اتم‌های با انرژی زیاد به نواحی مرزدانه‌ای
۶۸	۳-۴ - مطالعه خواص نواحی مرزدانه‌ای توسط شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای نانوکریستال آهن
۶۸	۱-۳-۴ - بررسی نحوه تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله از نواحی مرزدانه‌ای
۷۳	۲-۳-۴ - بررسی نحوه تغییرات حجم اتمی بر حسب فاصله از نواحی مرزدانه‌ای
۷۴	۳-۳-۴ - بررسی ساختار نواحی مرزدانه‌ای
۷۶	۴-۳-۴ - بررسی حجم اضافی در نواحی مرزدانه‌ای
۷۸	۵-۳-۴ - کسر اتمی نواحی مرزدانه‌ای
۸۰	۴-۴ - بررسی استحاله آلوتروپیک به کمک روابط معادله حالت
۸۲	۵-۴ - بررسی صحت روابط معادله حالت
۸۲	۱-۵-۴ - ایجاد فشار منفی در مرزدانه
۸۳	۲-۵-۴ - عدم توانایی نشان دادن تعادل
۸۵	۳-۵-۴ - ماده‌ای با مدول بالک منفی!
۸۶	۴-۵-۴ - وجود روابط اضافی
۸۷	۵-۵-۴ - مقایسه آنتالپی در روابط معادله حالت و نتایج شبیه‌سازی
۸۷	۶-۵-۴ - پیدا کردن مبدا مشکلات
۸۹	فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۸۹	۱-۵ - نتیجه‌گیری
۹۱	۲-۵ - پیشنهادات
۹۲	منابع و مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- الف- مرزدانه کج، ب- مرزدانه پیچشی ۵
- شکل ۲-۲- الف- مرزدانه کج متقارن، ب- مرزدانه کج نامتقارن ۶
- شکل ۳-۲- نحوه تغییرات انرژی بر حسب زاویه دو دانه برای مرزدانه کج متقارن با صفحات مرزدانه ۶
- شکل ۴-۲- محل برخورد سه دانه ۷
- شکل ۵-۲- تغییرات انرژی بر حسب زاویه بین دو دانه برای مرزدانه کج با صفحه مرزدانه $\langle 100 \rangle$ ۸
- شکل ۶-۲- رویت نابجایی در مرزدانه ساخته شده توسط مدل حباب صابون ۹
- شکل ۷-۲- چندین مرزدانه که دارای ساختار منظم بوده و توسط مدل حباب صابون ساخته شده اند ۱۰
- شکل ۸-۲- مرزدانه با ساختار شبه تناوبی ساخته شده توسط مدل حباب صابون ۱۰
- شکل ۹-۲- تغییرات انرژی مرزدانه بر حسب زاویه بین دو دانه و مقایسه مقادیر تجربی و مقادیر بدست آمده ۱۱
- شکل ۱۰-۲- مرزدانه کج نامتقارن با زاویه بین دو دانه θ و زاویه انحراف از حالت تقارن Φ ، در قسمت الف ۱۲
- شکل ۱۱-۲- برهم‌نهی دو شبکه A و B و تشکیل شبکه نقاط منطبق ۱۵
- شکل ۱۲-۲- الف: مرزدانه (۳۱۰) با سیگمای ۵ ب: مرزدانه (۵۱۰) با سیگمای ۱۳ ۱۷
- شکل ۱۳-۲- ساختار مرزدانه ساخته شده با دو نوع واحد ساختاری ۱۷
- شکل ۱۴-۲- تغییرات انرژی مرزدانه بر حسب زاویه بین دو دانه و مقایسه نتایج مدل واحدهای ساختاری و ۱۸
- شکل ۱۵-۲- ساختار مرزدانه و مشاهده واحدهای ساختاری در مرزدانه الف- سیگما ۱۱ ب- مرزدانه با سیگما ۹ ۱۹
- شکل ۱۶-۲- تابع توزیع شعاعی برای مرزدانه تعادلی و غیر تعادلی و مقایسه آن با تابع توزیع شعاعی ساختار ۱۹
- شکل ۱۷-۲- ساختار مرزدانه در مرزدانه کج متقارن در گرافن در زوایای مختلف ۲۰
- شکل ۱۸-۲- انرژی مرزدانه بر حسب فاصله عنصر آلیاژی از مرزدانه ۲۱
- شکل ۱۹-۲- انرژی مرزدانه بر حسب تعداد عنصر آلیاژی ۲۱
- شکل ۲۰-۲- تابع توزیع انرژی پتانسیل در مرزدانه ۲۲
- شکل ۲۱-۲- تابع توزیع فشار الف) دانه ب) مرزدانه ۲۲
- شکل ۲۲-۲- محل اتصال سه گانه، برخورد سه دانه ۲۴
- شکل ۲۳-۲- کسر حجمی مرزدانه و نواحی اتصال سه گانه در مواد نانو کریستال ۲۴
- شکل ۲۴-۲- برخورد سه مرزدانه با شبکه نقاط منطبق و تشکیل ناحیه اتصال سه گانه ۲۵
- شکل ۲۵-۲- محل برخورد سه مرزدانه تشکیل ناحیه اتصال سه گانه در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ۲۵
- شکل ۲۶-۲- نمونه آماده شده برای محاسبه خواص نواحی اتصال سه گانه توسط شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ۲۶
- شکل ۲۷-۲- ضریب نفوذ برای نواحی مرزدانه و اتصال سه گانه ۲۶
- شکل ۲۸-۲- تغییرات σ_z در نواحی مرزدانه و اتصال سه گانه ۲۷
- شکل ۲۹-۲- فشار بر حسب حجم اضافی برای فازهای α و β ۳۱
- شکل ۳۰-۲- انرژی آزاد بدست آمده از معادله حالت برای دو فاز α و β ۳۱
- شکل ۳۱-۲- انرژی آزاد تصحیح شده بدست آمده از روابط معادله حالت برای دو فاز α و β ۳۲
- شکل ۳۲-۲- اختلاف انرژی آزاد دو فاز α و β بر حسب اندازه دانه ۳۲
- شکل ۱-۳- تابع پتانسیل لئارد جونز ۳۶
- شکل ۲-۳- مراحل انجام فروش سازی ورونوی ۳۷
- شکل ۳-۳- نمونه پلی کریستال ۲ بعدی ساخته شده توسط فروش سازی ورونوی ۳۸

- شکل ۳-۴- نمونه پلی کریستال ۳ بعدی با مفروش سازی ورونوی با اندازه دانه ۶ نانومتر و دارای ۶۴ دانه. ۳۸
- شکل ۳-۵- نمودار انرژی جنبشی بر حسب زمان ۴۱
- شکل ۳-۶- خواص سطحی در شبیه سازی دینامیک مولکولی. ۴۲
- شکل ۳-۷- جعبه شبیه سازی و اعمال شرایط مرزی تناوبی. ۴۳
- شکل ۳-۸- رسم گراف در روش آنالیز همسایه نزدیک ۴۷
- شکل ۳-۹- تصویر تعدادی از گرافها در آنالیز همسایه نزدیک ۴۷
- شکل ۳-۱۰- دانه و مرزدانه، رنگ آمیزی شده با آنالیز همسایه نزدیک ۴۸
- شکل ۳-۱۱- تصویر دانه و مرزدانه، رنگ آمیزی شده با انرژی پتانسیل اتمی ۴۹
- شکل ۳-۱۲- رسم پوسته برای محاسبه تابع توزیع شعاعی ۵۰
- شکل ۳-۱۳- تابع توزیع شعاعی در فاز جامد، مایع و گاز ۵۱
- شکل ۳-۱۴- تابع توزیع شعاعی آهن در فاز *bcc*، *fcc* و *hcp* ۵۲
- شکل ۳-۱۵- برابری زاویه دو دانه در نمونه هایی با اندازه دانه های مختلف. الف-۱) نمونه با اندازه دانه ۵۳
- شکل ۴-۱- شماره گذاری دانه ها و نواحی مرزدانه ای. الف) برشی از نمونه نانو کریستال که با روش ۵۶
- شکل ۴-۲- تصویر مرزدانه ای با ضخامت 2δ ۵۸
- شکل ۴-۳- فاصله یک اتم تا صفحه مرزدانه ۵۹
- شکل ۴-۴- ناحیه اتصال سه گانه با شعاع *R* و طول *L* ۵۹
- شکل ۴-۵- تصویر مرزدانه و پوسته های الحاقی به آن ۶۲
- شکل ۴-۶- تصویر مرزدانه و پوسته های الحاقی به آن حاصل از شبیه سازی ۶۲
- شکل ۴-۷- تصویر نواحی اتصال سه گانه و پوسته های الحاقی به آن ۶۳
- شکل ۴-۸- تصویر نواحی اتصال سه گانه و پوسته های الحاقی به آن حاصل از شبیه سازی ۶۴
- شکل ۴-۹- تصویر ناحیه اتصال چهار گانه و پوسته های الحاقی به آن ۶۵
- شکل ۴-۱۰- تصویر ناحیه اتصال چهار گانه و پوسته های الحاقی به آن حاصل از شبیه سازی که ۶۵
- شکل ۴-۱۱- نانو کریستال آهن با اندازه دانه ۶ نانومتر رنگ آمیزی شده با الف) روش آنالیز همسایه ۶۶
- شکل ۴-۱۲- سطح مقطع از نانو کریستال آهن با اندازه دانه ۶ نانومتر الف- شامل دانه و نواحی مرزدانه ای ۶۷
- شکل ۴-۱۳- تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله از مرکز مرزدانه در دماهای ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ K ۶۹
- شکل ۴-۱۴- تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله از مرکز مرزدانه در اندازه دانه های مختلف در دمای ۶۹
- شکل ۴-۱۵- تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله از مرکز ناحیه اتصال سه گانه در نانو کریستال آهن ۷۰
- شکل ۴-۱۶- تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله از مرکز ناحیه اتصال سه گانه در اندازه دانه های ۷۰
- شکل ۴-۱۷- تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله از مرکز ناحیه اتصال چهار گانه در نانو کریستال آهن در ۷۱
- شکل ۴-۱۸- تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله از مرکز ناحیه اتصال چهار گانه در نانو کریستال آهن ۷۱
- شکل ۴-۱۹- تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله از مرکز نواحی مختلف مرزدانه ای در دمای ۹۰۰ درجه ۷۲
- شکل ۴-۲۰- تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله از مرکز نواحی مختلف مرزدانه ای در دمای ۵۰۰ درجه ۷۳
- شکل ۴-۲۱- تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب فاصله از مرکز نواحی مختلف مرزدانه ای در دمای ۷۰۰ درجه ۷۳
- شکل ۴-۲۲- تغییرات حجم اتمی بر حسب فاصله از مرکز نواحی مختلف مرزدانه ای در دمای ۹۰۰ درجه ۷۴
- شکل ۴-۲۳- تابع توزیع شعاعی برای کلیه نواحی مرزدانه ای، در نمونه ای با اندازه دانه ۱۰ نانومتر در ۷۵
- شکل ۴-۲۴- حجم اضافی بر حسب اندازه دانه در دماهای ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ K نانو کریستال آهن الف) ۷۷
- شکل ۴-۲۵- حجم اضافی مرزدانه، ناحیه اتصال سه گانه و ناحیه اتصال چهار گانه بر حسب اندازه دانه در ۷۸
- شکل ۴-۲۶- کسر اتمی مرزدانه، ناحیه اتصال سه گانه و ناحیه اتصال چهار گانه بر حسب اندازه دانه در دمای ۷۹

- شکل ۴-۲۷- کسر اتمی مرزدانه، ناحیه اتصال سه گانه و ناحیه اتصال چهار گانه بر حسب اندازه دانه در ۷۹
- شکل ۴-۲۸- کسر اتمی مرزدانه، ناحیه اتصال سه گانه و ناحیه اتصال چهار گانه بر حسب اندازه دانه در ۸۰
- شکل ۴-۲۹- تغییرات انرژی آزاد برای فازهای α و γ آهن بر حسب حجم اضافی در دماهای ۸۱
- شکل ۴-۳۰- تغییرات اختلاف انرژی آزاد دو فاز α و γ بر حسب اندازه دانه در دماهای مختلف برای ۸۱
- شکل ۴-۳۱- تغییرات فشار بر حسب حجم اضافی در مرزدانه برای عنصر آهن ۸۲
- شکل ۴-۳۲- تغییرات انرژی آزاد اضافی بر حسب حجم اضافی در مرزدانه برای عنصر آهن ۸۴
- شکل ۴-۳۳- انرژی آزاد گیس اضافی بر حسب حجم اضافی مرزدانه با انتگرال گیری از حجم برای عنصر ۸۶
- شکل ۴-۳۴- آنتالپی اضافی بر حسب حجم اضافی مرزدانه برای آهن ۸۷

فهرست جداول

- جدول ۱-۲- انواع نواحی مرزدانه‌ای و تعداد درجات آزادی آنها ۲۴
- جدول ۲-۲- نواحی اتصال سه گانه مختلف و انرژی آنها ۲۶
- جدول ۳-۲- انرژی اکتیواسیون نفوذ و ضریب نفوذ عیوب مختلف ۲۷
- جدول ۱-۳- تعداد گراف در آنالیز همسایه برای دو ساختار *fcc* و *hcp* ۴۷

چکیده

در مواد نانوکریستال با کوچک شدن اندازه دانه‌ها به شدت میزان مرزدانه‌ها (در مقایسه با مواد پلی کریستال معمولی) افزایش می‌یابد، بطوری که این امر می‌تواند بطور قابل ملاحظه‌ای منجر به تغییر خواص این مواد، بویژه خواص ترمودینامیکی آن‌ها شود. از این رو بررسی خواص ترمودینامیکی این مواد با استفاده از روابط کلاسیک نمی‌تواند پاسخگوی بسیاری از رفتار مواد نانوکریستال نظیر کاهش شدید دمای استحاله‌های فازی در فلزات آلوتروپیک باشد. بدین منظور تئوری‌های مختلفی در این زمینه مورد بررسی قرار گرفت است که در نهایت منجر به روابط پیچیده‌ای همچون معادله حالت که مشتمل بر ترمودینامیک مرزدانه‌ها و پارامتر حجم اضافی است، گردید. اما از آنجا که دقت محاسبات این روابط به شدت وابسته به دقت مقادیر کسر اتمی نواحی مرزدانه و حجم اضافی در مواد نانوکریستال می‌باشد، لذا بایستی نواحی اتصال سه‌گانه و چهارگانه موجود در ساختار مرزها در محاسبه این مقادیر مد نظر قرار گیرد. از این رو هدف اصلی این تحقیق محاسبه مقادیر کسر اتمی نواحی مرزدانه‌ای و حجم اضافی (در فلزات آلوتروپیک نانوکریستال) جهت مطالعه دقیق خواص ترمودینامیکی آن‌ها می‌باشد. از طرفی با توجه به این که محاسبه این مقادیر به طریق تجربی کاری است بسیار دشوار (بدلیل عدم وجود امکانات آزمایشگاهی پیشرفته)، از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای محاسبات لازم در این خصوص استفاده گردید. نتایج حاصل از این روش در نهایت به محاسبه دقیق این مقادیر در دماها و اندازه دانه‌های مختلف گردید. سپس این نتایج به عنوان ورودی روابط معادله حالت برای بررسی استحاله آلوتروپیک مورد استفاده قرار گرفت و اندازه دانه بحرانی (اندازه دانه بحرانی، اندازه دانه‌ای است که در آن استحاله آلوتروپیک اتفاق می‌افتد) در دماهای مختلف محاسبه گردید. اندازه دانه بحرانی برای نانوکریستال آهن در دماهای ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه کلوین به ترتیب برابر ۶/۱، ۱۱ و ۱۵/۵ نانومتر بدست آمد. این نتایج نشان داد که با محاسبه دقیق کسر اتمی و حجم اضافی نواحی مرزدانه‌ای مقدار اندازه دانه بحرانی کاهش می‌یابد. همچنین در حین انجام محاسبات ترمودینامیکی وجود بعضی از ابهامات باعث گردید صحت روابط معادله حالت نیز بررسی شود. از این رو روابط معادله حالت مورد ارزیابی قرار گرفته و وجود خطاهایی در آن مورد تأیید قرار گرفت. از جمله این خطاها می‌توان به معادلات ناصحیح در رابطه با فشار در مرزدانه، انرژی آزاد بر حسب حجم اضافی، مدول بالک و آنتالپی اشاره کرد. لذا با توجه به روابط معادله حالت، صحت پیش‌بینی‌های لازم در رابطه با خواص ترمودینامیکی مواد نانوکریستال، مستلزم رفع این خطاها در این روابط می‌باشد.

کلمات کلیدی: نانوکریستال، مرزدانه، ناحیه اتصال سه‌گانه، ناحیه اتصال چهارگانه، نواحی مرزدانه‌ای، معادله حالت، استحاله آلوتروپیک

فصل اول

مقدمه

امروزه تحقیقات بر روی مواد نانو ساختار بصورت انفجاری در حال افزایش است. از جمله دلایل این امر وجود خواص منحصر به فرد در این مواد می باشد. نانو کریستال ها دسته ای از مواد نانو ساختار به حساب می آیند که در این مواد اندازه دانه کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشد. شناخت دلایل تغییر خواص مواد نانو کریستال می تواند از آن جهت که به کنترل خواص این مواد منتج شود، حائز اهمیت است. از جمله دلایل تغییر خواص مواد نانو کریستال وجود کسر بالای مرزدانه در این مواد می باشد. وجود کسر بالای مرزدانه باعث گردیده این مواد دارای خواص ترمودینامیکی نامعمول باشند و روابط ترمودینامیکی کلاسیک برای این مواد قابل استفاده نباشند. به عنوان مثال پژوهش های زیادی جهت بررسی استحاله آلوتروپیک در این مواد صورت گرفته است. بدین منظور روابط معادله حالت مورد استفاده قرار گرفته است. این روابط به سادگی روابط ترمودینامیکی کلاسیک نبوده و دارای فرمول بندی پیچیده ای می باشند. برای استفاده از این روابط نیاز است کسر اتمی و حجم اضافی مرزدانه مشخص باشد. بدین منظور روابطی تئوری برای محاسبه کسر اتمی و حجم اضافی مرزدانه بر حسب اندازه ارائه شده است. این روابط با عکس اندازه دانه در ارتباط بوده و در اندازه دانه های کوچک مقادیر بزرگی برای کسر اتمی و حجم اضافی مرزدانه بدست می آید. افزایش بیش از حد کسر اتمی و حجم اضافی در اندازه دانه های کوچک نامعقول بوده بطوری که بعضی از محققین تلاش های را برای ارائه روابط جدید در اندازه دانه های کوچک انجام دادند. علاوه بر این در پژوهش های انجام شده از وجود نواحی اتصال سه گانه و چهار گانه صرف نظر شده است. این در حالی است که در اندازه دانه های کوچک کسر قابل توجهی از ساختار را نواحی اتصال سه گانه و چهار گانه به خود اختصاص می دهند. خواص نواحی اتصال سه گانه و چهار گانه تا بحال بصورت دقیق مورد ارزیابی قرار نگرفته است. بطور کلی این نواحی از مرزدانه به راحتی قابل تفکیک نبوده و بنابراین خواص این نواحی به صورت مجزا کمتر مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین این نواحی دارای درجات آزادی زیادی بوده و رفتار پیچیده از خود نشان می دهند. اکثر محققین برای بررسی خواص

نواحی اتصال سه گانه از سیستم‌هایی استفاده نموده اند که بشدت به زوایای بین دانه‌ها وابسته بوده و نتایج حاصل قابل قیاس با دیگر نتایج نمی‌باشد. از طرفی دیگر تاثیر عوامل مهمی چون دما و اندازه دانه بر روی خواص این نواحی تا کنون مورد بررسی قرار نگرفته است. این امر ضرورت بررسی خواص این نواحی را نشان می‌دهد. بنابراین نیاز به بررسی دقیق‌تر در مورد خواص نواحی مرزدانه‌ای احساس می‌شود، از این رو هدف اصلی این تحقیق عبارت است از:

- بررسی خواص نواحی اتصال سه گانه
 - ارزیابی خواص نواحی اتصال چهار گانه
 - محاسبه چگونگی تاثیر دما بر خواص نواحی مرزدانه‌ای
 - بررسی تاثیر اندازه دانه بر خصوصیات نواحی مرزدانه‌ای
 - بررسی تاثیر عوامل فوق الذکر بر روی استحاله آلوتروپیک مواد نانو کریستال
- با عنایت به این که برای بررسی موارد فوق الذکر بطور تجربی امکانات آزمایشگاهی مناسبی وجود ندارد، در این تحقیق از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده شده است. از آنجا که روش‌های گوناگونی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای جدایش اتم‌های نواحی مرزدانه‌ای از اتم‌های جزء دانه وجود دارد و از طرفی با توجه به اینکه این روش‌ها توانایی جدایش نواحی مرزدانه‌ای را از یکدیگر ندارند، لذا باید روشی برای جدایش این نواحی از یکدیگر ارائه نمود. با ارائه چنین روشی، می‌توان مقادیر کسر اتمی و حجم اضافی نواحی مرزدانه‌ای را بطور دقیق‌تر محاسبه نمود. سپس نتایج حاصله از شبیه‌سازی در روابط معادله حالت مورد استفاده قرار گرفته و استحاله آلوتروپیک در نانو کریستال آهن مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

به این ترتیب علاوه بر فصل اول که مربوط به مقدمه پایان نامه است، فصل دوم آن به مروری بر منابع شامل بررسی پژوهش‌های انجام شده در مورد خواص نواحی مرزدانه‌ای می‌باشد. فصل سوم با عنوان تئوری شامل بررسی روابط ترمودینامیکی مواد نانو کریستال می‌باشد. فصل چهارم روش شبیه‌سازی مورد بحث قرار می‌گیرد که در آن توضیحاتی در مورد فرمول بندی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و نحوه انجام شبیه‌سازی داده شده است. فصل پنجم اختصاص به نتایج و بحث در مورد نتایج دارد. فصل ششم شامل نتیجه‌گیری و پیشنهادات می‌باشد.

فصل دوم مروری بر منابع

۲-۱- مقدمه

نانوکریستال‌ها به دسته‌ای از مواد گفته می‌شود که اندازه دانه آنها در مقیاس نانو می‌باشد. با کوچک شدن اندازه دانه در این مواد کسر قابل توجهی از ساختار را نواحی مرزدانه‌ای به خود اختصاص می‌دهند. دلیل تفاوت خواص مواد نانوکریستال با خواص مواد پلی‌کریستال معمولی را به همین کسر بالای نواحی مرزدانه‌ای نسبت می‌دهند. بنابراین شناخت خواص نواحی مرزدانه‌ای به شناخت بهتر از مواد نانوکریستال می‌انجامد. لذا در این فصل مطالبی در پیرامون مرزدانه و نواحی اتصال سه گانه که جزء نواحی مرزدانه‌ای دسته‌بندی می‌شوند، ذکر گردیده است. همچنین در پایان این فصل ترمودینامیک مواد نانوکریستال با توجه به روابط معادله حالت مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

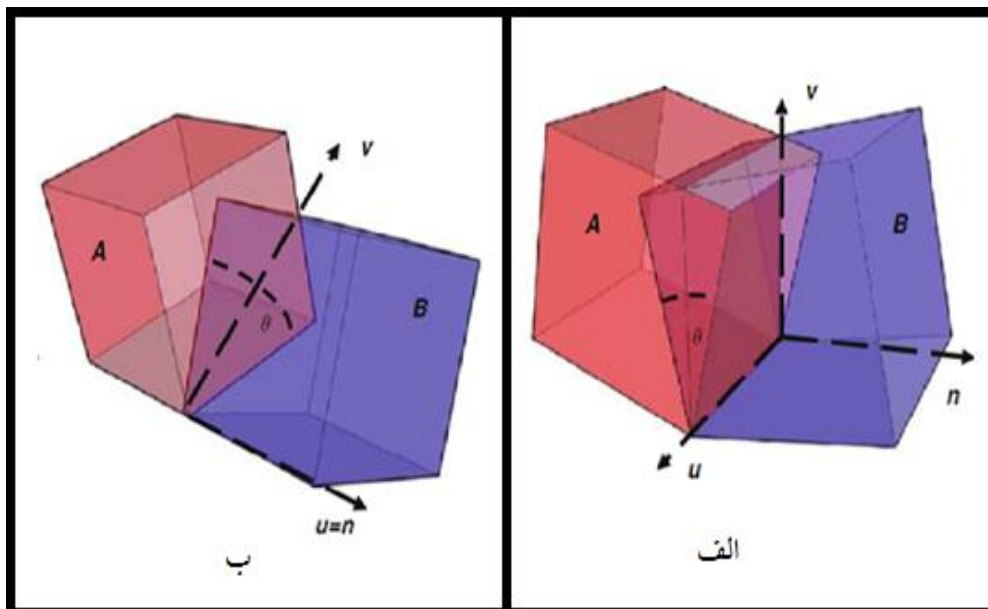
۲-۲- مرزدانه

با برخورد دو کریستال با جهت‌گیری فضایی مختلف، یک ساختار دوکریستالی^۱ همراه با مرزدانه ایجاد می‌گردد. ساختار و انرژی مرزدانه به هشت درجه آزادی وابسته است. این هشت درجه آزادی شامل ۵ درجه آزادی ماکروسکوپی و ۳ درجه آزادی میکروسکوپی می‌باشد. از ۵ درجه آزادی ماکروسکوپی، سه درجه آن مربوط به نحوه چرخش نسبی دو کریستال می‌باشد. برای مشخص کردن چرخش بین دو دانه می‌توان از بردار یکه محور دوران و زاویه‌ی دوران استفاده کرد. بنابراین جهت‌گیری بین دو کریستال را می‌توان از رابطه زیر بدست آورد [۱]:

$$w = u.\theta \quad (1-2)$$

¹ Bicrystal

که θ زاویه دوران و u بردار یکه محور دوران است. دو درجه آزادی ماکروسکوپی دیگر به مشخص نمودن بردار نرمال یکه صفحه مرزدانه مربوط می‌گردد. سه درجه آزادی میکروسکوپی نیز مربوط به بردار انتقال بین دو دانه بوده (این بردار شامل سه کمیت مستقل می‌باشد) و تابعی از پارامتر شبکه کریستال مورد نظر و شرط کمینه‌شدن انرژی در مرزدانه می‌باشد. بررسی مرزدانه با این ۸ درجه آزادی کار بسیار مشکلی است، از این رو به سراغ مرزدانه‌هایی با درجات آزادی کمتر رفته و در مورد مرزدانه‌های کج و پیچشی بحث ادامه پیدا خواهد کرد. مرزدانه کج به مرزدانه-ای گفته می‌شود که محور دوران عمود بر بردار نرمال صفحه مرزدانه باشد. مرزدانه پیچشی نیز هنگامی تشکیل می‌گردد که محور دوران موازی با بردار نرمال صفحه مرزدانه باشد. در شکل ۱-۲ تصویر ساده‌ای از مرزدانه کج و مرزدانه پیچشی ارائه گردیده است [۱].

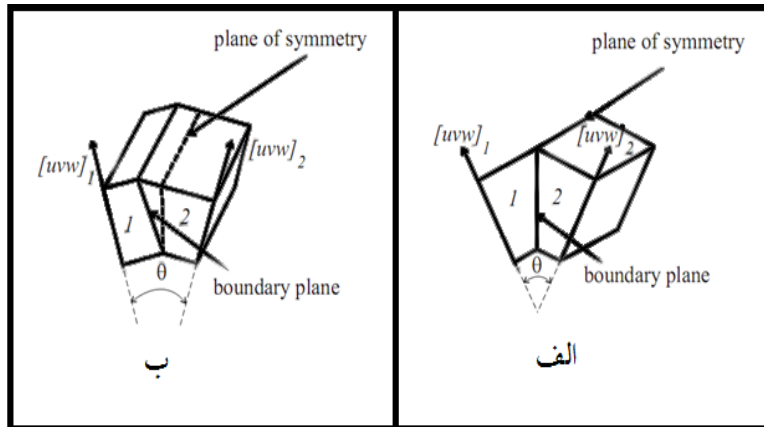


شکل ۱-۲- الف- مرزدانه کج، ب- مرزدانه پیچشی [۱].

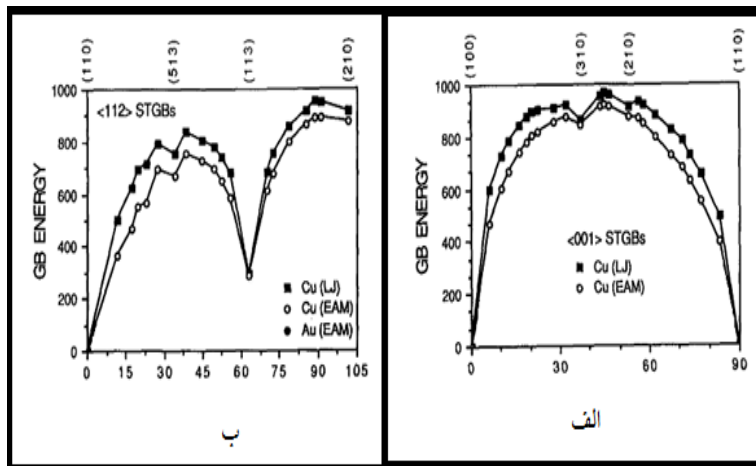
ساده‌ترین نوع مرز کج، مرزدانه‌ی کج متقارن است، که دو دانه در دو طرف صفحه مرزدانه، به اندازه یکسان چرخیده باشند، یا به عبارت دیگر دو کریستال مجاور تصویر آینه‌ای شکل، ایجاد کرده و مرزدانه، صفحه تقارن آن‌ها باشد. بقیه مرزدانه‌های کج، مرزدانه کج نامتقارن خواهند بود. در شکل ۲-۲ مرزدانه‌های کج متقارن و کج نامتقارن دیده می‌شوند [۱]. به وضوح مشاهده می‌شود که ساختار اتمی در مرزدانه‌های پیچشی و کج متفاوت می‌باشد. از طرف دیگر انرژی مرزدانه به ساختار آن وابسته است. بنابراین انتظار می‌رود که انرژی مرزدانه کج با مرزدانه پیچشی تفاوت داشته باشد. با توجه به اهمیت ساختار و انرژی مرزدانه در قسمت بعد به بررسی ساختار و انرژی مرزدانه‌ها پرداخته می‌شود.

ساختار و انرژی مرزدانه وابستگی تنگاتنگی به هم دارند. اما چگونگی این وابستگی مورد بحث است. به عنوان مثال وجود مرزدانه‌های شبه تعادلی از نکات مبهم در بررسی خواص مرزدانه‌ها به حساب می‌آید. این مرزدانه‌ها دارای

انرژی اضافی کمی می‌باشند. چان^۱ و بالوفی^۲ [۲] وجود چنین مرزدانه‌های شبه پایداری را گزارش کرده‌اند. همچنین ولف^۳ [۳ و ۴] با شبیه‌سازی استاتیک مولکولی^۴، نمودارهایی را مطابق شکل ۲-۳ برای مرزدانه‌های کج متقارن با صفحات مرزدانه $\langle 100 \rangle$ و $\langle 112 \rangle$ رسم کرد. مطابق این شکل در مرزدانه‌ای با صفحه مرزدانه $\langle 100 \rangle$ در زوایای $36/87$ و $13/53$ مرزدانه‌های شبه تعادلی مشاهده می‌شوند. همچنین برای مرزدانه $\langle 112 \rangle$ نیز یک گودی در نمودار مشاهده می‌شود که نمایان‌گر وجود مرزدانه با پیکربندی شبه تعادلی است. شکل مذکور گودی را در نمودار انرژی مرزدانه بر حسب زاویه چرخش نشان می‌دهد، اما دلیلی برای آن بیان نمی‌کند. محاسبه انرژی و بررسی ساختار مرزدانه به کمک روش‌های تجربی شاید بتواند دلایلی را برای وجود چنین مرزدانه‌های شبه تعادلی ارائه دهد. بنابراین در بخش بعد نحوه محاسبه انرژی مرزدانه به کمک روش‌های تجربی مورد بحث قرار می‌گیرد.



شکل ۲-۲-الف- مرزدانه کج متقارن، ب- مرزدانه کج نامتقارن [۱].



شکل ۲-۳- نحوه تغییرات انرژی بر حسب زاویه دو دانه برای مرزدانه کج متقارن با صفحات مرزدانه الف: $\langle 100 \rangle$ و ب: $\langle 112 \rangle$ [۳].

¹ Chan

² Baluffi

³ Wolf

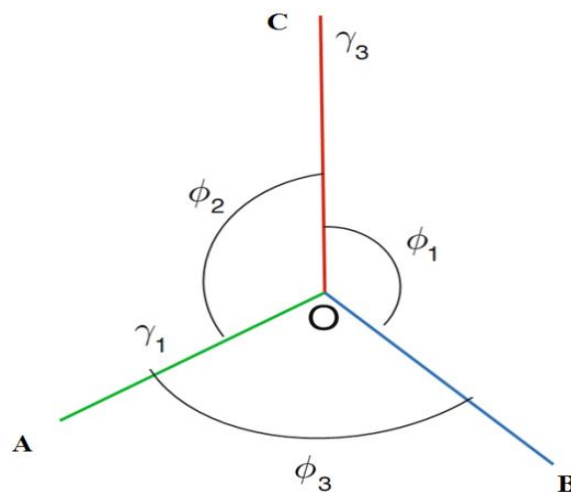
⁴ Molecular statics simulations

۲-۱- محاسبه انرژی و ساختار مرزدانه به کمک روش‌های تجربی

انرژی مرزدانه به طور تجربی توسط رابطه هرینگ^۱ قابل محاسبه است. این رابطه از روش جابجایی‌های مجازی^۲ بدست آمده است. چنانچه محل برخورد سه دانه مطابق شکل ۲-۴ در نظر گرفته شود، OA، OB و OC به ترتیب فصل مشترک بین دانه ۱ و ۲، فصل مشترک بین دانه ۱ و ۳ و فصل مشترک بین دانه ۲ و ۳ می‌باشند. همچنین γ_1 ، γ_2 و γ_3 انرژی فصل مشترک‌ها و Φ_1 ، Φ_2 و Φ_3 نیز زوایای بین فصل مشترک‌ها را بیان می‌کنند. به منظور ساده‌سازی از پیش مرزدانه‌ها صرف نظر شده است، از اینرو تعادل بین سه فصل مشترک مطابق رابطه زیر بیان می‌گردد (رابطه هرینگ) [۵]:

$$\frac{\gamma_1}{\sin \phi_1} = \frac{\gamma_2}{\sin \phi_2} = \frac{\gamma_3}{\sin \phi_3} \quad (2-2)$$

جاستین^۳ و رینز^۴ [۵] با استفاده از رابطه هرینگ، انرژی آزاد مرزدانه‌های کج و پیشی را محاسبه کردند. در تحقیق مذکور، زاویه بین دو دانه بین ۰ تا ۷۰ درجه تغییر می‌کرد. شکل ۲-۵ داده‌های بدست آمده برای مرز کج با صفحه مرزدانه $\langle 100 \rangle$ را نشان می‌دهد. همان گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، انرژی مرزدانه از زاویه صفر تا ۴۳ درجه افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. رفتاری مشابه برای مرزدانه پیشی خالص بدست آمده است. اما لازم به ذکر است که نتایج تجربی مذکور وجود زاویه‌ای که در آن مرزدانه شبه پایدار وجود داشته باشد را نشان نمی‌دهد [۵]. از طرف دیگر بررسی ساختار مرزدانه با روش‌های تجربی کار پیچیده‌ای است. برای بررسی دقیق ساختار مرزدانه نیاز است پیکربندی فضایی اتم‌های مرزدانه



شکل ۲-۴- محل برخورد سه دانه [۵].

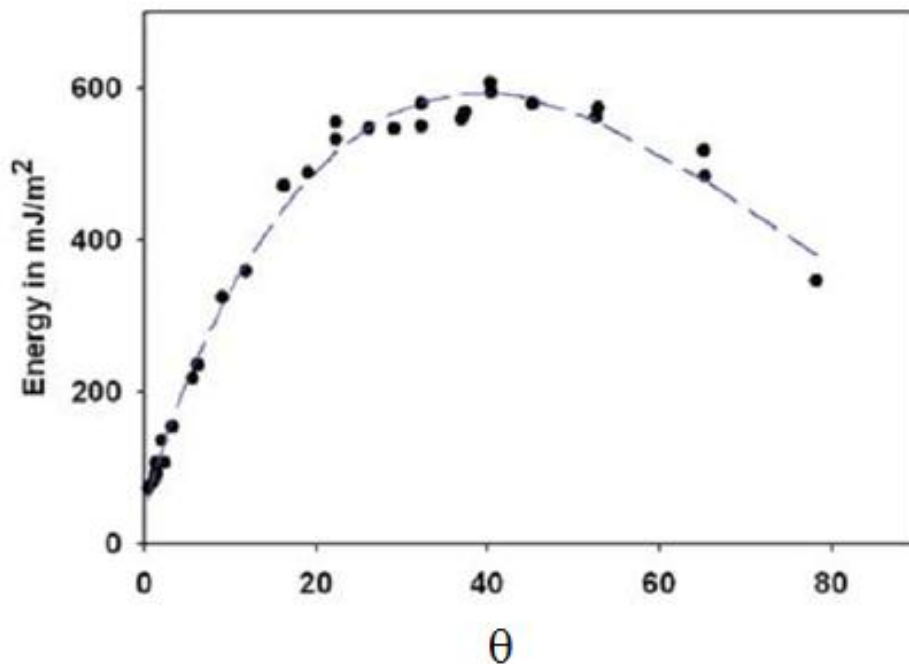
¹ Herring

² Virtual displacements

³ Gjostein

⁴ Rhines

بدست آمده و نتایج حاصل ارزیابی گردند. بنابراین استفاده از روش‌های تجربی برای ارزیابی ساختار مرزدانه، معقول به نظر نمی‌رسند. با توجه به اینکه روش‌های تجربی در محاسبه انرژی مرزدانه و در بررسی ساختار نمی‌تواند راهگشا باشند، به نظر می‌رسد استفاده از مدل‌های تئوری برای بررسی ساختار و انرژی مرزدانه مناسب باشد. لذا در قسمت بعد به بررسی مدل‌های ارائه شده برای مرزدانه پرداخته می‌شود.



شکل ۲-۵- تغییرات انرژی بر حسب زاویه بین دو دانه برای مرزدانه کج با صفحه مرزدانه $\langle 100 \rangle$ [۵].

۲-۲-۲- محاسبه انرژی و ساختار مرزدانه به کمک مدل‌های تئوری

مدل‌های زیادی برای بررسی ساختار و انرژی مرزدانه تا به حال ارائه گردیده‌اند. بعضی از این مدل‌ها می‌توانند در شناخت ساختار و بعضی دیگر در محاسبه انرژی مرزدانه مفید واقع شوند. در ادامه این مدل‌ها مورد بررسی قرار گرفته و نقاط ضعف و قوت آن‌ها بررسی می‌گردد.

الف- مدل حباب صابون^۱

حباب‌های صابون با اندازه یکسان که بر روی آب شناور بوده و با دو جهت‌گیری مختلف به هم برخورد کرده باشند، خیلی شبیه به مرزدانه در فلزات می‌باشند. در سال ۱۹۴۲ براگ^۲ برای اولین بار از این مدل استفاده کرد و بعد از آن این مدل برای دیدن نقص‌های شبکه‌ای در فلزات مورد استفاده قرار گرفت. براگ و همکارانش در سال ۱۹۴۹ با این مدل ساختار مرزدانه‌ها را مورد بررسی قرار داد و به این نتیجه رسیدند که در مرزدانه‌های با زاویه کم، مرزدانه شامل آرایه‌ای از نابجایی‌ها هستند. در شکل ۲-۶ می‌توان وجود نابجایی را در مرزدانه‌ای که توسط مدل حباب صابون

^۱ Soup bubble raft

^۲ Bragg