



دانشکده مهندسی - گروه مهندسی مواد و متالورژی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد «گرایش شناسایی و انتخاب مواد مهندسی»

بررسی رفتار حرارتی و ترمومکانیکی آلیاژ آمورف



نگارش:

سیده اکرم هاشمی نژاد

استاد راهنما:

دکتر محسن حداد سنزوار

شهریور ماه ۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم بہ آنہا کہ بی دریغ بر من تابیدند تا گرفتار تاریکیِ جہل و وہم نشوم؛

عزیزترین عزیزانِ دنیا

پدر و مادر م

سپاسگزاری

خداوند را شکر و سپاس می‌گویم که توفیق نیکارش این پایان نامه را به بنده ارزانی داشت.

در اینجا بر خود لازم می‌دانم از راهبانی و حمایت‌های بی‌دریغ استاد گرامی جناب آقای دکتر محسن حداد سبزواری که اینجانب را در انجام تحقیق،

پژوهش و نیکارش این پایان نامه یاری نموده اند نهایت شکر و سپاسگزاری را داشته باشم.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر رضایی بزاز و جناب آقای دکتر سلووه فر که قبول زحمت فرموده و این پایان نامه را مورد مطالعه قرار

داده اند، شکر می‌نمایم.

از جناب آقای مهندس بختیاری کارشناس آزمایشگاه تحقیقات گروه مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد که همکاری‌های ارزشمندی را در

انجام آزمایش‌ها مبذول داشتند و دوست عزیزم خانم مهندس صاحبیان که مراد طول انجام پروژه یاری رسانند صمیمانه شکر می‌نمایم.

در نهایت از خانواده‌ی خود به ویژه پدر و مادر مهربانم که با تشویق و حمایت‌های خود، همواره مرا یاری رسانده اند، قدر دانی می‌نمایم.

چکیده

در این پژوهش بلورینگی غیرهمدمای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ که با روش Planar Flow (PFMS) در این پژوهش بلورینگی غیرهمدمای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ که با روش Melt Spinning تهیه شده است، با روش کالریتری روبشی تفاضلی (DSC) در نرخ‌های گرمایش ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و 80°Cmin^{-1} مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که بلورینگی این آلیاژ حین گرمایش شامل دو مرحله است. با افزایش نرخ گرمایش، پیک‌های بلورینگی به سمت دماهای بالاتر منتقل می‌شوند. انرژی فعال‌سازی ظاهری مربوط به اولین مرحله بلورینگی با دو روش Kissinger و Ozawa به ترتیب مقادیر $443/44 \text{ kJmol}^{-1}$ و $434/47 \text{ kJmol}^{-1}$ تعیین شدند. فاکتور فرکانس (A) با روش Kissinger مقدار $10^{26} \times 1/084 \text{ s}^{-1}$ تخمین زده شد. پارامترهای سینتیک مثل توان بلورینگی (n) و بعدپذیری رشد (N_{dim}) نیز از دو روش JMAK و Ozawa محاسبه شدند. مقدار n از روش JMAK، $1/1$ و با استفاده از مدل Ozawa، $1/75$ تعیین شد. انرژی فعال‌سازی موضعی $E_c(x)$ با روش OFW محاسبه شد و مقدار متوسط آن 371 kJmol^{-1} بدست آمد. همچنین انرژی‌های فعال‌سازی جوانه‌زنی (E_n) و رشد (E_g) به طور جداگانه به ترتیب مقادیر 479 kJmol^{-1} و 309 kJmol^{-1} محاسبه شدند.

همچنین رفتار ترمومکانیکی آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات افزایش طول نمونه‌های آمورف و آنیل شده (در دمای 500°C به مدت زمان ۳۰ دقیقه) با استفاده از دستگاه تحلیل ترمومکانیکی (TMA) در شرایط بارگذاری کششی - محوری انجام گرفت. آزمایشات در شرایط غیرهمدمای گرمایش ۲۰، ۴۰ و 80°Cmin^{-1} تحت نیروهای ۱ و ۵ نیوتن و از دمای محیط تا نقطه شکست انجام گرفت. سیلان ویسکوز این آلیاژ مورد بررسی قرار گرفت و دماهای شروع سیلان ویسکوز، سیلان ویسکوز حالت پایدار و اتمام سیلان ویسکوز از داده‌های TMA بدست آمد. نتایج حاکی از افزایش دماهای شروع سیلان ویسکوز، سیلان ویسکوز حالت پایدار و اتمام سیلان ویسکوز با افزایش نرخ گرمایش و تنش اعمالی بودند و بیان‌گر تغییر شکل‌پذیری بالای آلیاژ آمورف حاضر با افزایش دما و تنش است.

کلمات کلیدی: نوارهای آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ ، رفتار حرارتی، سینتیک بلورینگی غیر همدمای، رفتار ترمومکانیکی، رفتار سیلان ویسکوز.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
أ.....	فهرست مطالب
د.....	فهرست جدول ها
ه.....	فهرست شکل ها
	فصل اول
ا.....	مقدمه
	فصل دوم
ب.....	مروری بر منابع
ب-۱-۲.....	بررسی رفتار حرارتی فلزات آمورف
ب-۱-۱-۲.....	کسر حجمی فاز بلورینه (X)
ب-۱-۲-۲.....	انرژی فعال سازی بلورینگی
ب-۱-۲-۱.....	روش Kissinger
ب-۱-۲-۲.....	روش Ozawa
ب-۱-۳.....	تعیین مکانیزم بلورینگی
ب-۱-۳-۱.....	روش JMAK
ب-۱-۳-۲.....	روش Ozawa
ب-۱-۴.....	محاسبه انرژی فعال سازی موضعی $E_c(x)$ به روش OFW
ب-۱-۵.....	انرژی فعال سازی جوانه زنی (E_n) و رشد (E_g)
ب-۲.....	بررسی رفتار ترمومکانیکی فلزات آمورف
ب-۲-۱.....	اثر تنش اعمالی بر رفتار ترمومکانیکی
ب-۲-۲.....	اثر نرخ گرمایش بر رفتار ترمومکانیکی
ب-۲-۳.....	مقایسه تغییر طول نمونه آمورف و بلوری

۴۲-۲-۴- ضریب انبساط حرارتی خطی (CTE) ۴۲

۴۵-۲-۵- مقایسه داده‌های TMA و DSC ۴۵

۴۷-۲-۶- رفتار سیلان ویسکوز ۴۷

فصل سوم

۵۰- مواد و روش تحقیق ۵۰

۵۱-۳-۱- مواد ۵۱

۵۲-۳-۲- آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) ۵۲

۵۴-۳-۳- آزمون تحلیل ترمومکانیکی (TMA) ۵۴

فصل چهارم

۵۸- نتایج و بحث ۵۸

۵۹-۴-۱- بررسی رفتار حرارتی آلیاژ آمورف $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$ ۵۹

۵۹-۴-۱-۱- رفتار بلورینگی غیرهمدم ۵۹

۶۲-۴-۱-۱-۱- تعیین کسر حجمی فاز بلورینه (x) ۶۲

۶۳-۴-۱-۲- انرژی فعال‌سازی بلورینگی ۶۳

۶۳-۴-۱-۲-۱- محاسبه انرژی فعال‌سازی بلورینگی به روش Kissinger ۶۳

۶۴-۴-۱-۲-۲- محاسبه انرژی فعال‌سازی بلورینگی به روش Ozawa ۶۴

۶۵-۴-۱-۳- تعیین مکانیزم بلورینگی ۶۵

۶۵-۴-۱-۳-۱- تعیین توان بلورینگی به روش JMAK ۶۵

۶۶-۴-۱-۳-۲- تعیین توان بلورینگی به روش Ozawa ۶۶

۶۸-۴-۱-۴- محاسبه انرژی فعال‌سازی موضعی $E_c(x)$ به روش OFW ۶۸

۷۰-۴-۱-۵- انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی (E_n) و رشد (E_g) ۷۰

۷۰-۴-۲- بررسی رفتار ترمومکانیکی آلیاژ آمورف $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$ ۷۰

۷۰-۴-۲-۱- اثر تنش اعمالی بر رفتار ترمومکانیکی ۷۰

۷۳-۴-۲-۲- اثر نرخ گرمایش بر رفتار ترمومکانیکی ۷۳

۷۴-۴-۲-۳- مقایسه تغییر طول نمونه آمورف و آنیل شده ۷۴

۴-۲-۴- ضریب انبساط حرارتی (CTE) ۷۶

۴-۲-۵- مقایسه داده‌های TMA و DSC ۷۹

۴-۲-۶- رفتار سیلان ویسکوز ۸۰

فصل پنجم

نتیجه‌گیری ۸۶

پیشنهادهای ادامه پروژه ۸۹

مراجع ۹۰

Abstract ۸۶

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۱۷	جدول (۲-۱): پارامترهای سینتیک آلیاژ آمورف $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ در آنیل همدمای
۲۵	جدول (۲-۲): سینتیک بلورینگی غیرهمدمای PPT بر حسب مدل Avrami
۲۶	جدول (۲-۳): سینتیک بلورینگی غیرهمدمای PPT بر حسب مدل Ozawa
۵۵	جدول (۳-۱): مشخصات دستگاه TMA
۶۱	جدول (۴-۱): دماهای مشخصه و تغییر آنتالپی بلورینگی آلیاژ آمورف $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف
۶۶	جدول (۴-۲): اثر نرخ گرمایش بر روی پارامترهای سینتیک بلورینگی (روش Avrami)
۶۸	جدول (۴-۳): اثر دما و نرخ گرمایش بر روی پارامترهای سینتیک بلورینگی (روش Ozawa)
۷۳	جدول (۴-۴): تغییر طول نمونه‌های آمورف و آنیل شده در تنش‌ها و نرخ‌های گرمایش مختلف
۷۷	جدول (۴-۵): رفتار سیلان ویسکوز نوارهای آمورف بدست آمده توسط TMA تحت تنش و نرخ‌های گرمایش مختلف
۸۲	جدول (۴-۶): دماهای T_{onset} ، T_{vs} و T_{finish} در تنش‌ها و نرخ‌های گرمایش مختلف

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل (۲-۱): یک نوع منحنی DSC گرمایش پیوسته شامل تحولات آزادسازی، شیشه‌ای شدن و بلورینگی.....	۸
شکل (۲-۲): منحنی DSC آلیاژ شیشه‌ای $Sb_{0.12}As_{0.36}Se_{0.52}$ در نرخ گرمایش 4 Kmin^{-1} ، قسمت هاشور خورده مساحت بین T_i و T را نشان می‌دهد.....	۱۰
شکل (۲-۳): نمودارهای کسر حجمی فاز بلورینه بر حسب دما برای فلز آمورف $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف.....	۱۱
شکل (۲-۴): $\ln(\beta/T_p^2)$ و $\ln\beta$ بر حسب $1000/T$ برای بلورینگی فلز آمورف $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$	۱۵
شکل (۲-۵): نمودار JMAK بلورینگی آلیاژ آمورف $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ در دماهای آئیل مختلف.....	۱۷
شکل (۲-۶): منحنی تابع $Z_x = (dx/dt)T_x^2$ بر حسب x برای بلورینگی پودر آمورف $Co_{74.4}B_{25.6}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف.....	۱۹
شکل (۲-۷): منحنی تابع $Z_x = (dx/dt)T_x^2$ بر حسب x برای بلورینگی آلیاژ آمورف $Co-Fe-Ta-B$ در نرخ‌های گرمایش مختلف.....	۲۰
شکل (۲-۸): نمودار $\ln[-\ln(1-x)]$ بر حسب $\ln\alpha$ (نرخ گرمایش) برای فلز آمورف $Fe_{78}Si_9B_{13}$: (a) پیک اول در 783K ، (b) پیک دوم در 833K خطوط پر مربوط به انطباق خطی با داده‌های تجربی است.....	۲۲
شکل (۲-۹): پارمترهای سینتیک بدست آمده با معادله Ozawa در نرخ‌های گرمایش کم ($2/5$ ، 5 و 7 Kmin^{-1}) و زیاد (10 ، 15 و 20 Kmin^{-1}).....	۲۳
شکل (۲-۱۰): نمودار $\ln[-\ln(1-x)]$ بر حسب $\ln\alpha$ (نرخ گرمایش) در دمای 629 K	۲۴
شکل (۲-۱۱): نمودار $\ln[-\ln(1-x)]$ بر حسب $\ln\Phi$ (نرخ گرمایش) در دماهای مختلف.....	۲۵
شکل (۲-۱۲): انرژی فعال‌سازی موضعی (E_a) بر حسب کسر حجمی فاز بلورینه (α).....	۲۸
شکل (۲-۱۳): تغییرات انرژی فعال‌سازی موضعی حین فرایند بلورینگی آلیاژ آمورف توده‌ای $Al_{84}Ni_{12}Zr_1Pr_3$	۳۰
شکل (۲-۱۴): منحنی‌های سیلان نوارهای آلیاژ آمورف $Fe_{78}Si_9B_{13}$ تحت بارهای مختلف در نرخ گرمایش 5 Cmin^{-1}	۳۲

- شکل (۲-۱۵): تغییرات طول ($\Delta L/L_0$) و تغییر α_L (ضریب انبساط حرارتی) فلز شیشه‌ای $Fe_{85-x}Co_xB_{15}$ با دما. ۳۳
- شکل (۲-۱۶): اثر تنش اعمالی روی تغییر ($\Delta L/L_0$) آلیاژ $Fe_{62}Co_{23}B_{15}$ (نرخ گرمایش 20 Kmin^{-1}). ۳۳
- شکل (۲-۱۷): وابستگی دمایی تغییر طول نسبی نمونه آمورف بر حسب تنش اعمالی. ۳۴
- شکل (۲-۱۸): وابستگی دمایی تغییر طول نسبی نمونه آمورف بر حسب تنش اعمالی. ۳۵
- شکل (۲-۱۹): کرنش کششی در تنش ۲ MPa و نرخ‌های گرمایش مختلف. ۳۶
- شکل (۲-۲۰): کرنش کششی در تنش ۱۱۱ MPa و نرخ‌های گرمایش مختلف. ۳۶
- شکل (۲-۲۱): منحنی‌های انبساط حرارتی نوارهای آمورف $Fe_{78}Si_9B_{13}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف. ۳۷
- شکل (۲-۲۲): منحنی‌های سیلان نوارهای آمورف $Fe_{78}Si_9B_{13}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف تحت بار ثابت ۹/۸ N. ۳۸
- شکل (۲-۲۳): منحنی‌های سیلان نوارهای آمورف و بلوری $Fe_{78}Si_9B_{13}$ تحت بار اعمالی ۹/۸ N و نرخ گرمایش 5 °Cmin^{-1} . ۳۹
- شکل (۲-۲۴): تغییر طول نسبی نمونه آمورف و نمونه‌های آنیل شده به مدت ۵ دقیقه در دماهای ۷۲۳ K و ۷۳۳ K و تحت تنش ۱۰ MPa. ۴۰
- شکل (۲-۲۵): منحنی‌های سیلان نوارهای آمورف، آنیل شده و بلوری آلیاژ $Fe_{78}Si_9B_{13}$ تحت بار اعمالی ۹/۸ N و نرخ گرمایش 20 °Cmin^{-1} . ۴۱
- شکل (۲-۲۶): تغییر طول نسبی نمونه آمورف، آنیل شده و کاملاً بلوری فلز آمورف توده‌ای $Cu_{50}Hf_{41.5}Al_{8.5}$ در نرخ گرمایش 10 Kmin^{-1} و بار 0.05 N بر حسب دما. ۴۲
- شکل (۲-۲۷): ضریب انبساط حرارتی خطی (α_L) نمونه‌های آمورف و آنیل شده در نرخ گرمایش 10 Kmin^{-1} ، (a) ارتباط دمایی α_L بر حسب تنش اعمالی و (b) ارتباط دمایی α_L بر حسب دمای آنیل. ۴۳
- شکل (۲-۲۸): ضریب انبساط حرارتی خطی نمونه‌های آمورف در تنش‌های اعمالی مختلف و نرخ گرمایش 10 °Cmin^{-1} . ۴۴
- شکل (۲-۲۹): α_L نمونه‌های آمورف، آنیل شده و بلورین آلیاژ توده‌ای $Cu_{50}Hf_{41.5}Al_{8.5}$. ۴۴
- شکل (۲-۳۰): نمونه $Fe_{0.3}Dy_{0.7}$ ؛ (a) مغناطیس‌پذیری، (b) منحنی DSC و (c) منحنی TMA بر حسب دما. ۴۵
- شکل (۲-۳۱): تغییر طول نسبی نمونه آمورف، آنیل شده و کاملاً بلوری شده فلز آمورف توده‌ای $Cu_{50}Hf_{41.5}Al_{8.5}$ در نرخ گرمایش 10 Kmin^{-1} و بار 0.05 N بر حسب دما. ۴۶
- شکل (۲-۳۲): منحنی DSC گرمایش پیوسته فلز آمورف توده‌ای $Cu_{50}Hf_{41.5}Al_{8.5}$ در نرخ گرمایش 60 Kmin^{-1} . ۴۶
- شکل (۲-۳۳): منحنی‌های TMA و DTMA در تنش ۷/۱ kPa برای آلیاژ آمورف توده‌ای $Mg_{58}Cu_{31}Y_{11}$. ۴۷

- شکل (۳۴-۲): ارتباط دمایی ویسکوزیته در تنش‌های اعمالی مختلف در نرخ گرمایش 1 Kmin^{-1} ۴۸
- شکل (۳۵-۲): ارتباط دمایی ویسکوزیته برشی در نرخ‌های گرمایش مختلف ۴۹
- شکل (۳-۱): تصویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های الف) کاملاً آمورف، ب) آنیل شده در دمای 800°C به مدت ۱ ساعت و ج) آنیل شده در دمای 800°C به مدت ۲ ساعت، $1000\times$ ۵۲
- شکل (۳-۲): منحنی DSC نمونه آمورف در نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} ۵۳
- شکل (۳-۳): نحوه به دست آوردن دماهای شروع، پیک و اتمام بلورینگی ۵۴
- شکل (۳-۴): نمودار TMA نمونه آمورف تحت بار اعمالی ۵ N و نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} ۵۶
- شکل (۳-۵): الف) نمایی از دستگاه TMA، ب) نحوه قرار گرفتن نمونه‌ها در داخل فک‌ها ۵۷
- شکل (۴-۱): منحنی‌های DSC غیرهمدمای در نرخ‌های گرمایش مختلف بر حسب الف) دما و ب) زمان ۶۰
- شکل (۴-۲): قسمت سمت چپ منحنی‌های DSC نوارهای آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف ۶۲
- شکل (۴-۳): منحنی‌های کسر حجمی فاز بلورین (x) بر حسب تابعی از الف) دما و ب) زمان در نرخ‌های گرمایش مختلف ۶۳
- شکل (۴-۴): منحنی‌های Kissinger و Ozawa برای تخمین انرژی فعال‌سازی بلورینگی غیرهمدمای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ ۶۴
- شکل (۴-۵): منحنی $\ln[-\ln(1-x)]$ بر حسب $\ln(t-\tau)$ با استفاده از روش JMAK برای بلورینگی غیرهمدمای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف ۶۵
- شکل (۴-۶): ترسیم $\ln[-\ln(1-x)]$ بر حسب $\ln\beta$ با استفاده از روش Ozawa برای بلورینگی غیرهمدمای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف ۶۷
- شکل (۴-۷): منحنی $\ln\beta$ بر حسب $1000/T_x$ رسم شده برای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ در کسرهای حجمی فاز بلورینه از ۰/۰۲۸ تا ۱۰۰ ۶۹
- شکل (۴-۸): انرژی فعال‌سازی موضعی بر حسب کسر حجمی فاز بلورینه (x) محاسبه شده با روش OFW ۶۹
- شکل (۴-۹): تغییرات $(\Delta L/L_0)$ با دما برای همه نمونه‌ها در نرخ‌های گرمایش 20°C ، 40°C و 80°C با اعمالی ۱ و ۵ N ۷۱
- شکل (۴-۱۰): اثر تنش اعمالی بر تغییرات طول (ΔL) بر حسب دما در نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} ۷۲
- شکل (۴-۱۱): اثر تنش اعمالی بر تغییرات طول نسبی $(\Delta L/L_0)$ بر حسب دما در نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} ۷۵
- شکل (۴-۱۲): تغییرات افزایش طول نسبی $(\Delta L/L_0)$ بر حسب دما در نرخ‌های گرمایش 20°C ، 40°C و 80°Cmin^{-1} تحت بار اعمالی ۵ N ۷۶

- شکل (۴-۱۳): تغییر طول نسبی نمونه‌های آمورف و آنیل شده (در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه) با دما در نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ تحت تنش ۱۵ MPa ۷۷
- شکل (۴-۱۴): تغییرات افزایش طول (ΔL) و ضریب انبساط حرارتی با دما در تنش اعمالی ۱۵ MPa و نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ۷۸
- شکل (۴-۱۵): اثر تنش اعمالی بر تغییرات ضریب انبساط حرارتی (α) در نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ۷۹
- شکل (۴-۱۶): تغییرات α نمونه آمورف و آنیل شده (در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه) با دما در نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ تحت تنش ۱۵ MPa ۸۰
- شکل‌های (۴-۱۷ و ۴-۱۸): منحنی DSC و افزایش طول نسبی ($\Delta L/L_0$) با دما در نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ در دو تنش ۱۵ و ۳۱۲ MPa ۸۱
- شکل‌های (۴-۱۹ و ۴-۲۰): منحنی‌های TMA و DTMA اندازه‌گیری شده در تنش اعمالی ۱۵ MPa و ۳۱۲ MPa و نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ۸۳
- شکل (۴-۲۱): تغییرات نرخ جابجایی با دما در نرخ گرمایش ۲۰، ۴۰ و $80^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ و بار اعمالی ۱ و ۵ N ۸۳
- شکل (۴-۲۲): تغییرات نرخ جابجایی (DTMA) نمونه‌های آمورف و آنیل شده (در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه) با دما در نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ تحت تنش ۱۵ MPa ۸۳
- شکل (۴-۲۳): تغییرات ویسکوزیته با دما در نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ و تنش ۱۵ MPa ۸۵
- شکل (۴-۲۴): تغییرات ویسکوزیته آلیاژ آمورف و آنیل شده (در دمای 500°C به مدت زمان ۳۰ دقیقه) با دما در نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ و تنش ۱۵ MPa ۸۵

فصل اول

مقدمه

در سال ۱۹۵۹، Duwez موفق به تولید آلیاژ تک‌فاز Ag-Cu با بکارگیری تکنیک پرتابی شد. وی قطره‌ای از فلز مذاب را بر روی صفحه‌ای سرد پرتاب کرد، در نتیجه قطرات مذاب با سرعت سرد کردن بسیار بالا منجمد شده و ساختاری تک‌فاز در نمونه ایجاد شد. وی با استفاده از این روش (تکنیک انجماد سریع^۱) در سال ۱۹۶۰، ماده آمورفی با ترکیب $Au_{75}Si_{25}$ را با سرعت سرد کردن $10^5-10^6 \text{ Ks}^{-1}$ تولید نمود [۱]. بدین ترتیب با افزایش سرعت سرمایش می‌توان از فرآیند جوانه‌زنی و رشد بلورها جلوگیری نمود. بنابراین فلزات آمورف فاقد نظم طولانی‌برد و ساختار بلورین فلزات متداولند و نابجایی‌ها و عیوب فلزات بلورین در آنها دیده نمی‌شود که منجر به بهبود خواص مکانیکی، فیزیکی، حرارتی، خوردگی و سایشی نمونه‌های آمورف در مقایسه با مواد بلورین شده است [۲].

برای ایجاد سرعت‌های سرد کردن بالا و تولید نوارهای آمورف می‌توان به روش‌های (MS) melt spinning، (PFMS) planar flow melt spinning، (MOFP) melt over flow process و ... اشاره کرد. تمام مواد آمورف در فرآیند سرمایش سریع به سرعت سرمایش بیش‌تر از 10^5 Ks^{-1} احتیاج دارند و ضخامت نوارهای تولیدی به این روش حداکثر $50 \mu\text{m}$ می‌باشد. بنابراین این روش احتیاج به تجهیزات زیادی داشته و ضخامت کمی را ایجاد می‌نماید.

از طرفی برخی از مواد قابلیت تبدیل به حالت آمورف را نداشته و حتی در سرعت‌های سرد کردن بسیار زیاد دارای ساختار بلورین می‌باشند که در این ارتباط می‌توان به آلیاژهای مس-منگنز اشاره نمود [۳]. در انجماد سریع، به علت اعمال سرعت‌های سرد کردن بسیار بالا، نمونه از حالت مذاب به جامد بی‌شکل تبدیل می‌شود. به علت حضور حجم آزاد زیاد در نمونه‌های تولیدی به روش انجماد سریع، انرژی سیستم افزایش یافته و حالت ناپایداری در سیستم ایجاد می‌شود. در صورتی که این مواد در معرض حرارت قرار

گیرند، حجم آزاد اضافی خنثی شده و امکان برگشت ماده آمورف به حالت بلورین پایدار بوجود می‌آید که این پایداری حرارتی نامناسب یکی از موانع بزرگ کاربرد این مواد می‌باشد.

این مشکلات سبب انجام تحقیقات زیادی در زمینه افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژها و کاهش سرعت سرد کردن شد، که نتیجه آن تولید اولین نمونه آمورف توده‌ای^۱ در سال ۱۹۷۴ توسط Chen بود. وی توانست میله‌های آمورفی با قطر چند میلی‌متر با ترکیب Pd-Cu-Si را توسط تکنیک ریخته‌گری در خلأ و سرعت سرد کردن کم‌تر از 10^3 Ks^{-1} تولید نماید [۴]. در این روش با تغییر و پیچیده کردن ترکیب شیمیایی در سرعت‌های سرمایش پایین، اتم‌ها توانایی قرارگرفتن در مکان تعریف شده شبکه را ندارند و در نهایت ساختار آمورف بدست خواهد آمد. مواد آمورف با ابعاد بیش‌تر از میلی‌متر را به اختصار مواد آمورف توده‌ای می‌نامند.

بر اساس تحقیقات انجام شده توسط Inoue قواعد کلی برای افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن و تولید مواد آمورف توده‌ای به شرح زیر می‌باشد [۵]:

۱. وجود حداقل سه عنصر آلیاژی در ترکیب
 ۲. حداقل ۱۲ درصد تفاوت شعاع اتمی در عناصر اصلی
 ۳. گرمازا بودن حل شدن عناصر در یکدیگر.
- لازم به ذکر است که این سه پارامتر عوامل مهمی در بحث کاهش سرعت سرد کردن و افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن هستند.

فلزات آمورف پایه کبالت به دلیل تنوع کاربرد توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این مواد دارای خواص مغناطیسی نرم عالی بوده که منجر به کاربرد وسیع آن‌ها در دستگاه‌های الکترونیکی، کلاهک‌های

ثبت داده‌های مغناطیسی، ضبط‌ها، سنسورهای مغناطیسی و... شده است [۶۱]. مشخص شده است که آلیاژسازی فلزات آمورف پایه کبالت با درصد کمی از فلزات انتقالی مثل Fe, Mn, V و Cr به طور مؤثری می‌تواند مغناطوتنگشی^۱ ماده را به صفر کاهش داده و باعث شود خواص مغناطیسی حساسیت کمتری به شرایط کاری داشته باشند [۷].

از آنجایی که آلیاژهای آمورف از لحاظ سینتیکی موادی نیمه‌پایدار و از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدارند، وقتی به مدت کافی گرما داده شوند یا در دماهای بالا قرار گیرند، بلورین می‌شوند. بلورینگی باعث تغییراتی در خواص فیزیکی نظیر پایداری ابعادی، ظرفیت گرمایی، مقاومت الکتریکی و خواص مغناطیسی این مواد می‌شود [۸]. به محض عبور از ناحیه پایداری شیشه، شروع بلورینگی گرمازا منجر به تشکیل ترکیبات بین‌فلزی با پایداری زیاد، اما ترد می‌شود که استفاده مفید از این آلیاژها را کاهش می‌دهد. علاوه بر این بلورینگی در آلیاژهایی با خواص مغناطیسی نرم عالی (آلیاژهای آمورف پایه کبالت و آهن)، موجب بدتر شدن این خواص می‌شود [۹]. معمولاً دیده شده است که خواص مغناطیسی نرم آلیاژهای آمورف تولید شده به روش melt spinning با بلورین شدن به دلیل آنیل کردن، کاهش می‌یابد. اگرچه در دهه اخیر، افزایش قابل توجهی در خصوصیات مغناطیسی نرم در تعدادی از آلیاژهای آمورف پایه آهن نانوبلور چندفازی گزارش شده است. برای مثال نشان داده شده است که ساختار بلورین با ابعاد نانومتری که در آلیاژهای Fe-Cu-Nb-Si-B و Fe-B-Zr-Cu بعد از آنیل در دمای ۸۱۳ K مشاهده شده است، عامل بهبود خواص مغناطیسی نرم آنهاست [۶].

بلورینگی آلیاژهای آمورف توسط یک‌سری واکنش‌های پیچیده انجام می‌شود. محدودیت شدید کاربرد آلیاژهای آمورف در دماهای بالا به دلیل پایداری حرارتی محدود این آلیاژهاست. کاربردهای تخصصی

آلیاژهای آمورف نیازمند پایداری حرارتی این مواد در هنگام کاربرد می‌باشد، بنابراین مطالعه رفتار حرارتی، سینتیک بلورینگی و رفتار ترمومکانیکی آلیاژهای آمورف از دیدگاه کاربردی دارای اهمیت است.

فصل دوم

مروری بر منابع

تکنیک گرماسنجی روبشی تفاضلی^۱ (DSC) روشی مفید برای مطالعه رفتار بلورینگی است که به آسانی قابل دسترس می‌باشد و فرایندهای آزادسازی ساختاری^۲ (که همان کاهش حجم آزاد است)، تحول شیشه‌ای شدن^۳ (تحول از حالت آمورف جامد به حالت مایع فوق تبرید^۴) و بلورینگی در آمورف اولیه حین عملیات حرارتی همدم^۵ و غیرهمدم^۶ را بررسی می‌کند [۱۰].

گرمایش فلز آمورف تا دماهایی زیر دمای بلورینگی، منجر به تحول از ساختار آمورف به سمت حالت آزاد شده (نزدیک به تعادل) می‌شود. این پدیده اصطلاحاً آزادسازی ساختاری نامیده می‌شود. طی این فرایند حجم آزاد کاهش می‌یابد. در حقیقت رسیدن به پایداری ترمودینامیکی با آزادسازی ساختاری و بلورینگی امکان‌پذیر می‌شود. پدیده آزادسازی ساختاری همراه با تغییر در نظم کوتاه‌برد شیمیایی و ساختاری است و به صورت پیکی گرمازا (کاهش آنتالپی) در منحنی DSC دیده می‌شود. تغییر در نظم کوتاه‌برد ساختاری شامل توزیع دوباره حجم آزاد در آمورف و تغییر در نظم کوتاه‌برد شیمیایی یعنی آرایش مجدد انواع اتم‌ها می‌شود. این دگرگونی‌ها موجب تغییراتی در خصوصیات فیزیکی و مکانیکی آلیاژهای آمورف حین فرایند آزادسازی ساختاری می‌شود.

با ادامه گرمایش، آلیاژ آمورف آزاد شده^۷ به حالت مایع فوق تبرید تغییر می‌کند که اصطلاحاً تحول شیشه‌ای شدن (T_g) نامیده می‌شود. دمای شیشه‌ای شدن اغلب به دمایی اشاره دارد که سیگنال DSC یک نقطه عطف نشان می‌دهد (شکل (۱-۲)). در ناحیه مایع فوق تبرید (محدوده دمایی بین T_g و T_x ($T_x =$ دمای بلورینگی)) تعادل نیمه‌پایدار غالب است. به محض گرمایش بیشتر بلورینگی شروع می‌شود.

1 Differential Scanning Calorimetry

2 Structural Relaxation

3 Glass Transition

4 Undercooled Liquid

5 Isothermal

6 Non-Isothermal

7 Relaxed