

افزایش پایداری حرارتی شیشه‌ی فلزی حجمی $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ با افزودن عناصر نقره و مس

مسعود محمدی رهورد*^۱، مرتضی تمیزی فر^۲، سید محمد علی بوترابی^۳

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، قطب علمی فناوری آلیاژهای با استحکام بالا، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات: m_rahvard@metaleng.iust.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۰۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۰۴)

چکیده: پایداری حرارتی شیشه‌های فلزی حجمی ($Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ (BMGs)، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ به وسیله گرماسنجی تفاضلی روبشی (DSC) در چهار نرخ گرمایش متغیر ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ K/min ارزیابی شد. تغییر پارامترهای انرژی فعال‌سازی موثر، انرژی فعال‌سازی موضعی، حساسیت دماهای مشخصه به نرخ گرمایش با افزودن عناصر نقره و مس به آلیاژ پایه به همراه آنالیز فازی و ساختاری آنها بررسی شد. تحولات ساختاری و فازی نمونه‌ها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مطالعه شد. انرژی فعال‌سازی دماهای مشخصه با مدل کیسینجر و اوزاوا و همچنین وابستگی دماهای مشخصه به تغییرات نرخ گرمایش به کمک قانون تجربی لاسوکا اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان داد که انرژی فعال‌سازی دماهای انتقال شیشه، جوانه‌زنی مرحله اول و دوم تبلور در آلیاژ حاوی نقره به ترتیب با ۴۰۲، ۳۳۶ و ۳۹۵ نسبت به آلیاژهای دیگر بیشتر و وابستگی دماهای مشخصه به نرخ گرمایش کمتر است. افزایش پایداری حرارتی آلیاژ آمورف حاوی نقره به دلیل شکل‌گیری ساختار با چینش فشرده است که حاصل خوشه‌های مستحکم با نظم کوتاه برد بیست-وجهی (ISRO) در داخل ساختار است.

واژه‌های کلیدی:

شیشه‌ی فلزی حجمی، شیشه‌ی فلزی پایه‌زیرکونیم، پایداری حرارتی، انرژی فعال‌سازی.

۱- مقدمه

طریق حرارت دادن یا تغییر شکل مکانیکی انجام شود. در صورتی که این مواد حرارت داده شوند، امکان برگشت‌پذیری آنها به حالت پایدار وجود دارد. این ناپایداری خواص با حرارت، یکی از محدودیت‌های مهم کاربردی مواد شیشه‌ای

انرژی آزاد پایین تر فاز بلوری نسبت به فاز شیشه‌ای یا غیربلوری، منجر به ناپایداری ترمودینامیکی فاز شیشه می‌شود. به همین دلیل، فاز شیشه‌ای همواره تمایل دارد که به حالت بلوری پایدار توسط یک فرایند تبلور تبدیل شود [۱]. تبلور ممکن است از

در پژوهش حاضر، پایداری حرارتی آلیاژهای آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ به وسیله گرماسنجی تفاضلی روبشی در چهار نرخ گرمایش متغیر $10, 20, 30$ و 40 K/min ارزیابی شد. تغییرات پارامترهایی از جمله حساسیت دماهای مشخصه به نرخ گرمایش، انرژی فعال سازی موثر، انرژی فعال سازی موضعی با افزودن عناصر نقره و مس به آلیاژ پایه به همراه آنالیز فازی و ساختاری آنها بررسی شدند.

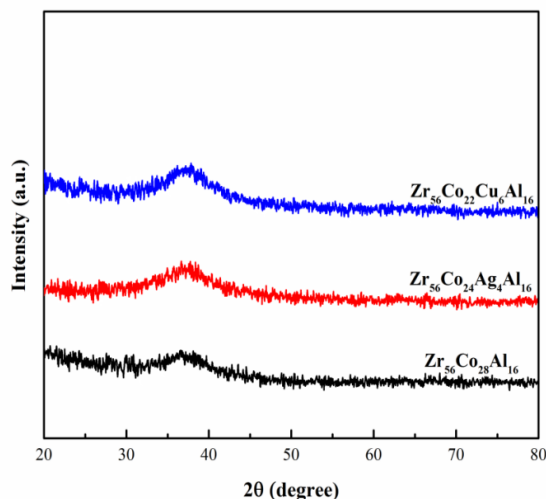
۲- مواد و روش انجام تحقیق

به منظور تولید شمش و نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ از عناصر با خلوص بالای زیرکونیم 99.99% ، کبالت 99.99% ، آلومینیم 99.999% ، نقره 99.9% ، مس 99.999% استفاده شد. شمش آلیاژها از طریق ذوب قوس الکتریکی تحت اتمسفر آرگون بسیار خالص 99.999% و در مجاورت اکسیژن زدای تیتانیم در قالب مسی آبگرد تهیه شدند. جهت اطمینان از همگونی عناصر آلیاژی عمل ذوب 4 مرتبه تکرار شد. سپس میله‌هایی با قطر 2 mm مختلف از طریق ریخته‌گری مکشی در قالب مسی تولید شدند. از آزمایش پراش پرتو ایکس توسط دستگاه (XRD, PANalytical X'Pert PRO Diffraction) و میکروسکوپ الکترونی عبوری با نام تجاری (FEI Tecnai G2 F20 200 kV Cryo-STEM) به منظور تشخیص ساختارهای آمورف و بلوری استفاده شدند. به منظور بررسی دقیق ساختار آلیاژهای آمورف، تغییرات ریز سختی و چگالی نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات آرامش ساختار، اندازه‌گیری شد. به منظور انجام عملیات آرامش ساختار، نمونه‌ها پس از شستشو، داخل شیشه کوارتز تحت خلأ قرار گرفتند و سپس در داخل کوره مقاوم‌تی تا دمای $400^\circ C$ (زیر دمای T_g) با سرعت 20 K/min و مدت زمان 2 ساعت قرار داده شدند. برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها از دستگاه ریز سختی سنج ویکرز مدل LEITZ با بار 100 گرم در مدت زمان 10 ثانیه استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها برای هر نقطه 5 مرتبه انجام گرفت و میانگین آنها

محسوب می‌شود. علاوه بر این، به منظور تولید محصولات از آلیاژهای آمورف علاوه بر روش‌های ریخته‌گری، روش‌های شکل‌دهی در دمای بالا نیز به‌طور گسترده به‌کاربرده می‌شود. لازم به توضیح است که روش‌های شکل‌دهی در دمای پایین به دلیل کرنش پلاستیک پایین مواد مذکور در دمای اتاق دارای محدودیت است و به همین دلیل ضرورت انجام روش‌های شکل‌دهی در دمای بالا را ایجاب می‌کند. الزام تولید محصول کاملاً آمورف با کنترل پارامترهای فرایند تولید، این تمایل را به وجود می‌آورد که دماهای اعمال‌شده در فرایند به‌طور دقیق تعیین شوند [۲-۳].

گاهی اوقات نیاز است که ساختار آمورف نانوبلور غیر یکپارچه به منظور استفاده در کاربردهای خاص شکل بگیرد. مطالعه بر مواد آمورف نانوبلوری به دو جهت حائز اهمیت است. یکی از نظر مطالعات بنیادی در علم مواد به‌نحوی که شیشه‌های فلزی نانوبلور، بررسی تئوری‌های تبلور را ساده‌تر کرده‌اند و ابزار مناسبی برای مطالعه تئوری‌های تبلور شده‌اند و دیگری از نظر افزایش خواص و گسترش حوزه‌ی کاربردی این مواد است. تبلور کنترل‌شده با فرایند آیل در این شرایط می‌تواند به شکل‌گیری ساختار کامپوزیتی آمورف نانوبلور کمک کند [۴-۵].

با توجه به توضیحات فوق برای تولید آلیاژهای آمورف، افزایش پایداری حرارتی به منظور جلوگیری از تبلور یا تبلور کنترل‌شده آنها حائز اهمیت است. برای مطالعه پایداری حرارتی آلیاژهای آمورف از روش‌های آنالیز حرارتی به‌ویژه آنالیز گرماسنجی تفاضلی روبشی استفاده می‌شود. از چند دهه گذشته علاقه زیادی در به‌کارگیری روش‌های تحلیل تجربی همدم‌ها و غیرهمدم‌ها به منظور بررسی تحولات فازی مشاهده شده است. در حالی که روش‌های همدم‌ها در بیشتر موارد صریح و قطعی هستند، روش‌های تحلیل تجربی غیرهمدم‌ها چندین مزیت دارند. در آزمایش‌های غیرهمدم‌ها می‌توان محدوده دمایی محاسبات را نسبت به آزمایش‌های همدم‌ها افزایش داد. همچنین آزمایش‌های غیرهمدم‌ها سریع‌تر انجام می‌شوند و امکان تخمین بهتر فرایند صنعتی را فراهم می‌نمایند [۶-۷].



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ با قطر ۲mm

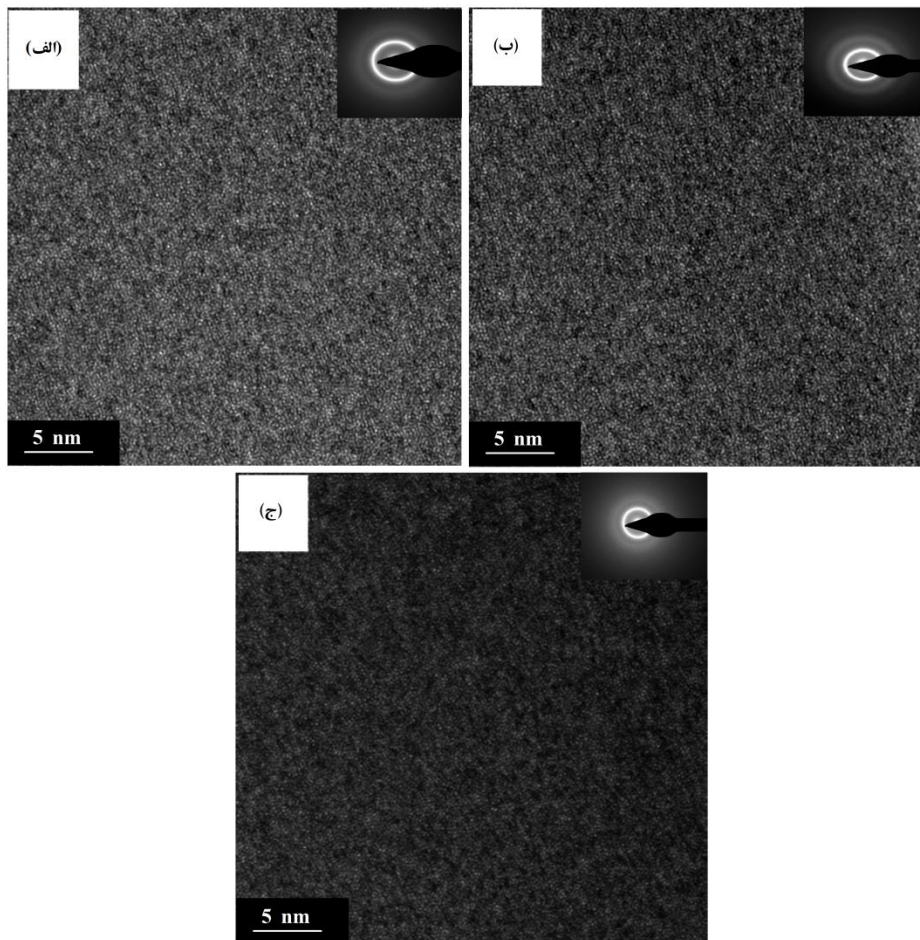
شکل (۲) تصویر HRTEM و پراش الکترونی ناحیه گزینشی SAED مربوط به نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ نشان می‌دهند. تصاویر یکنواخت و بدون کنتراست به همراه الگوی رینگ‌های SAED، ساختار آمورف را برای نمونه‌ها تأیید می‌کند. تحولات ساختاری آلیاژهای آمورف از دیدگاه اتمی در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. به همین منظور پارامترهای توپولوژیکی عدم تطابق شعاع اتمی و ترمودینامیکی آنتالپی اختلاط شیمیایی که به ترتیب تحت تاثیر اندازه شعاع اتمی و انرژی پیوند بین اجزای آلیاژ آمورف است، بررسی شدند. شکل (۳) پیوندهای بین اتمی و اندازه شعاع اتمی اجزای آلیاژهای آمورف $ZrCo(Cu,Ag)Al$ را نشان می‌دهد [۸].

به عنوان عدد سختی گزارش گردید. برای تعیین چگالی حقیقی قطعات از روش ارشمیدسی مطابق با استاندارد ASTM B311-93 استفاده شد. پیش از انجام آزمایش نمونه‌ها به‌طور کامل شستشو شدند و تحت عملیات پولیش کاری قرار گرفتند. اندازه‌گیری‌ها برای هر نمونه ۳ مرتبه انجام گرفت و میانگین آنها به عنوان عدد چگالی گزارش گردید. به منظور بررسی پایداری حرارتی آلیاژهای آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ از آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی (TG-DSC, Setaram, France)، در چهار نرخ گرمایش متغیر ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ تحت جریان گاز هلیوم استفاده شد. تغییرات پارامترهای پایداری حرارتی از جمله حساسیت دماهای مشخصه به نرخ گرمایش، انرژی فعال‌سازی موثر، انرژی فعال - سازی موضعی با افزودن عناصر نقره و مس به آلیاژ پایه بررسی شدند. به منظور بررسی دقیق پایداری حرارتی، تحولات فازی با فرایند حرارت دهی آلیاژهای آمورف، مورد بررسی قرار گرفت. به منظور انجام عملیات تبلور، نمونه‌ها پس از شستشو، داخل شیشه کوارتز تحت خلأ قرار گرفتند و سپس در داخل کوره مقاوم‌تی تا دمای پایان مرحله اول و دوم تبلور آلیاژهای آمورف با سرعت ۲۰ K/min حرارت داده شدند و پس از رسیدن نمونه‌ها به دمای مورد نظر سریع سرد شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز فازی و ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ با قطر ۲mm در شکل (۱) نشان داده شده است. الگوی پراش شامل پیک پهن بدون هیچ‌گونه پیک مشخصه‌ای مربوط به فازهای بلوری در محدوده زاویه $(35^\circ-40^\circ) = 2\theta$ است که نشان‌دهنده‌ی حضور فاز آمورف در ساختار است.



شکل (۲): تصویر HRTEM نمونه‌های آلیاژ آمورف (a) $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، (b) $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و (c) $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$

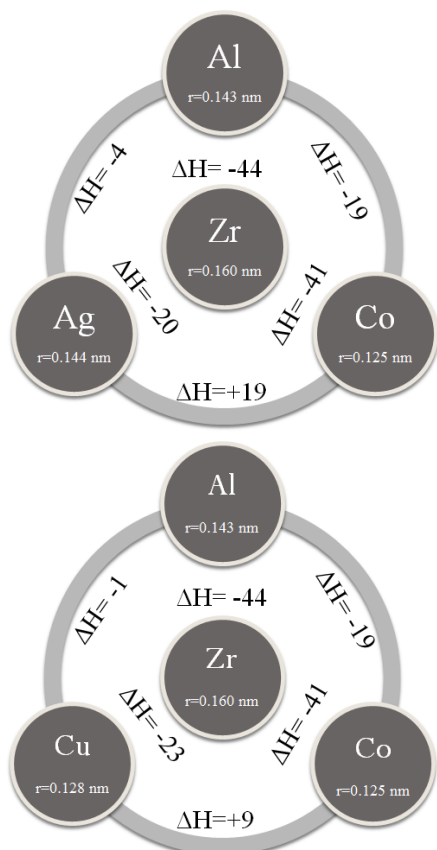
در اینجا r_i شعاع اتمی هر یک از اجزای آلیاژ و \bar{r} شعاع اتمی متوسط اجزای آلیاژ آمورف است. مقدار پارامتر δ محاسبه شده برای آلیاژهای آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ به ترتیب برابر با ۱۰/۲، ۹/۷، ۱۰/۱ است. مقدار پارامتر δ برای هر سه آلیاژ نسبتاً یکسان و حتی با افزودن نقره و مس تا حدودی کاهش یافته است. بنابراین، به نظر می‌رسد با افزودن نقره و مس به سیستم آلیاژی Zr-Co-Al، فشردگی اتمی آلیاژ آمورف تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشته باشد و حتی ممکن است، کاهش یافته باشد.

علاوه بر این، افزودن نقره با توجه به پیوندهای بین اتمی ضعیف-تر ΔH_{Ag-Al}^{mix} و ΔH_{Ag-Zr}^{mix} در مقایسه با ΔH_{Co-Al}^{mix} و ΔH_{Co-Zr}^{mix} و همچنین انرژی پیوند مثبت ΔH_{Ag-Co}^{mix} ، منجر به کاهش آنتالپی

با توجه به اینکه، شعاع اتمی نقره برابر با شعاع اتمی آلومینیم و شعاع اتمی مس برابر با شعاع اتمی کبالت است، با افزودن نقره و مس بدین صورت، $Zr \gg Al \gg Co = Cu$ و $Zr \gg Ag = Al \gg Co$ ترتیب شعاع اتمی اجزا تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند. بنابراین، به نظر می‌رسد با افزودن نقره و مس به سیستم آلیاژی Zr-Co-Al، تغییر زیادی در عدم تطابق بین اجزای اتمی اتفاق نیفتد. به منظور بررسی دقیق‌تر تغییرات عدم تطابق شعاع اتمی اجزای آلیاژهای آمورف مقدار پارامتر δ محاسبه شد [۹].

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \times 100 \quad (1)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^N c_i r_i \quad (2)$$



شکل (۳): پیوندهای بین اتمی بر حسب kJ/mol و اندازه شعاع اتمی اجزای آلیاژهای آمورف ZrCo(Cu,Ag)Al

این خوشه‌های اتمی با عدد همسایگی ۱۲، در اثر پیوندهای قوی بین عنصر حلال و حل شونده و با نسبت شعاع اتمی ۰/۹ و با مرکزیت عنصر حل شونده شکل می‌گیرند. این خوشه‌ها بیشترین فشردگی اتمی و کمترین فضای آزاد را در بین اتم‌ها در مقایسه با دیگر خوشه‌های چندوجهی دارند.

در آلیاژ آمورف حاوی نقره، با توجه به انرژی پیوند منفی ضعیف $\Delta H_{Ag-Al}^{mix} = -4 \text{ kJ/mol}$ و انرژی پیوند مثبت $\Delta H_{Ag-Zr}^{mix} = +19 \text{ kJ/mol}$ ، به نظر می‌رسد که این پیوندهای بین اتمی سهم کمتری از پیوندهای بین اتمی کل در ساختار داشته باشند. بنابراین اتم نقره با توجه به انرژی پیوند منفی قوی با زیرکونیم $\Delta H_{Ag-Zr}^{mix} = -20 \text{ kJ/mol}$ تمایل دارد با اتم زیرکونیم پیوند برقرار کند. علاوه بر این، نسبت شعاع اتمی $Ag/Zr=0/9$ است.

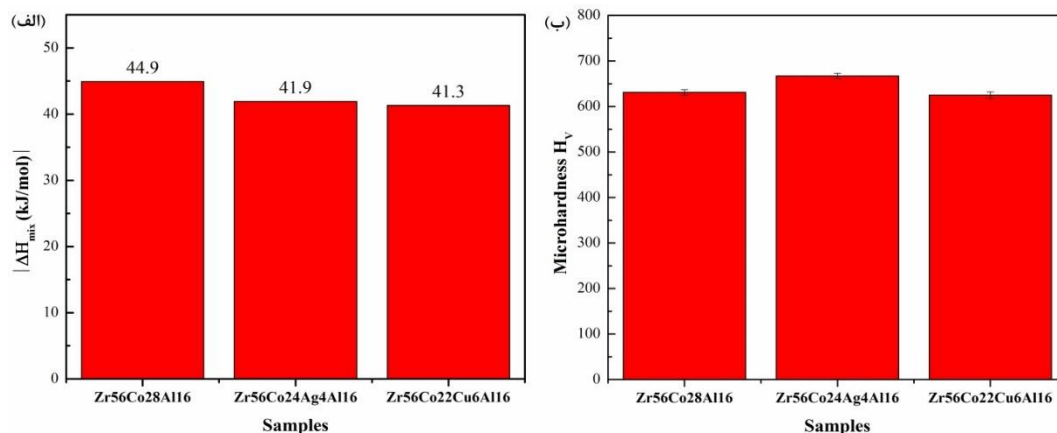
اختلاط آلیاژ آمورف حاوی نقره نسبت به آلیاژ پایه می‌شود. همچنین، با توجه به پیوندهای بین اتمی ضعیف‌تر ΔH_{Cu-Zr}^{mix} و ΔH_{Co-Al}^{mix} در مقایسه با ΔH_{Co-Zr}^{mix} و انرژی پیوند مثبت ΔH_{Cu-Co}^{mix} ، آنتالپی اختلاط آلیاژ آمورف حاوی مس نیز نسبت به آلیاژ پایه کاهش می‌یابد. آنتالپی اختلاط آلیاژهای آمورف بر اساس مدل میدما^۱ قابل محاسبه است [۱۰].

$$\Delta H^{mix} = \sum_{i \neq j} 4\Delta H_{ij}^{mix} x_i x_j \quad (3)$$

آنتالپی اختلاط نمونه‌های آلیاژ آمورف در شکل (۴-الف) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن نقره و مس، آنتالپی اختلاط آلیاژهای آمورف حاوی نقره و مس نسبت به آلیاژ پایه کاهش می‌یابد. بنابراین، به نظر می‌رسد با کاهش آنتالپی اختلاط، ساختار نسبتاً باز با فشردگی کمتر برای نمونه‌های یکپارچه آلیاژ حاوی نقره و مس شکل بگیرد.

از طرف دیگر، نتایج ریز سختی رفتاری متفاوت را با افزودن نقره و مس در شکل (۴-ب) نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزودن نقره سختی آلیاژ پایه افزایش و با افزودن مس سختی آلیاژ پایه کاهش یافته است. این اختلاف سختی می‌تواند ناشی از تغییرات ساختاری آلیاژهای آمورف حاوی نقره و مس باشد.

افزایش سختی نمونه‌ی آلیاژ حاوی نقره می‌تواند نشان‌دهنده‌ی شکل‌گیری ساختار فشرده برای این آلیاژ باشد. افزایش سختی و فشردگی ساختار علی‌رغم کاهش آنتالپی اختلاط و عدم تغییر در عدم تطابق شعاع اتمی اجزای آلیاژ آمورف، می‌تواند تأییدی بر وجود تغییر آرایش اتمی قابل ملاحظه از جمله وجود نظم در داخل ساختار باشد. نظم کوتاه برد در داخل ساختار می‌تواند ناشی از شکل‌گیری خوشه‌های اتمی بیست‌وجهی در مذاب ابرسرمایش یافته باشد [۱۱].



شکل (۴): (الف): آنتالپی اختلاط شیمیایی و (ب): ریز سختی نمونه‌های آلیاژ آمورف Zr₅₆Co₂₈Al₁₆، Zr₅₆Co₂₄Ag₄Al₁₆ و Zr₅₆Co₂₂Cu₆Al₁₆

است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ی آلیاژ حاوی نقره کمترین میزان تغییرات سختی و نمونه‌ی آلیاژ حاوی مس بیشترین میزان تغییرات سختی را دارند. مقدار کمتر تغییرات سختی بعد از عملیات مذکور در نمونه‌ی آلیاژ حاوی نقره می‌تواند نشان‌دهنده وجود فضای آزاد کمتر، فشردگی بیشتر ساختار یا وجود پیوند-های بین اتمی موثر در داخل ساختار باشد و مقدار بیشتر تغییرات سختی در نمونه‌ی آلیاژ حاوی مس می‌تواند نشان‌دهنده وجود فضای آزاد و فشردگی کمتر ساختار باشد.

با توجه به چگالی متفاوت عناصر نقره، مس و کبالت، نمی‌توان چگالی آلیاژها را بعد ریخته‌گری به منظور ارزیابی ساختار مقایسه نمود. محاسبه تغییرات چگالی نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات آرامش ساختار یکی از روش‌های محاسبه تغییرات حجم آزاد در داخل ساختار است [۱۴]. نتایج مربوط به چگالی نیز تأییدی بر نتایج حاصل از تغییرات ریز سختی است؛ به نحوی که تغییرات چگالی بیشتر به معنای از بین رفتن بیشتر فضاهای آزاد حین فرایند آرامش ساختار است.

بنابراین، احتمال شکل‌گیری خوشه‌های اتمی با مرکزیت اتم نقره و همسایه غنی از اتم زیرکونیم در این آلیاژ زیاد است. نظم کوتاه‌برد ناشی از خوشه‌های اتمی بیست‌وجهی با افزودن عناصر گران‌بها از جمله (نقره، پلاتین و پالادیم) و عناصر دیرگداز همانند نیوبیم با انرژی پیوند صفر و مثبت با اجزای اصلی آلیاژهای آمورف پایه زیرکونیم در تحقیقات دیگران نیز مشاهده شده است [۵، ۱۲-۱۳].

کاهش سختی نمونه‌ی آلیاژ حاوی مس می‌تواند نشان‌دهنده‌ی شکل‌گیری ساختار باز با فشردگی کمتر برای این آلیاژ باشد. کاهش سختی و فشردگی ساختار به‌علاوه کاهش آنتالپی اختلاط و عدم تغییر در عدم تطابق شعاع اتمی اجزای آلیاژ آمورف، می‌تواند تأییدی بر عدم وجود تغییر آرایش اتمی قابل ملاحظه در داخل ساختار باشد. به عبارت دیگر احتمال شکل‌گیری ساختار با خوشه‌های اتمی فشرده و نظم کوتاه‌برد کم است.

به منظور بررسی دقیق‌تر ساختار، تغییرات ریز سختی و چگالی نمونه‌ها در دو حالت بعد از ریخته‌گری و عملیات آرامش ساختار اندازه‌گیری شدند و مقادیر آن در جدول (۱) ارائه شده

جدول (۱): چگالی و ریز سختی نمونه‌های آلیاژ آمورف بعد از ریخته‌گری و عملیات حرارتی آرامش ساختار به همراه درصد تغییرات آنها

حالت نمونه	As-cast	Relaxed	$\Delta\rho/\rho$	As-cast	Relaxed	$\Delta H_v/H_v$
	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	%	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	%
Zr ₅₆ Co ₂₈ Al ₁₆	۰/۶±۰/۵۶۳/۶۸۳۷	۰/۶±۰/۲۳۱/۷۶۴۸	۱/۲	۶۳۱±۶	۶۹۹±۵	۱۰~
Zr ₅₆ Co ₂₄ Ag ₄ Al ₁₆	۰/۶±۰/۶۴۲/۸۵۱۲	۰/۶±۰/۱۱۲/۹۱۳۴	۰/۹	۶۶۷±۶	۷۰۲±۵	۵~
Zr ₅₆ Co ₂₂ Cu ₆ Al ₁₆	۰/۶±۰/۵۲۱/۷۴۸۰	۰/۶±۰/۲۶۲/۸۴۳۸	۱/۴	۶۲۵±۷	۷۰۲±۵	۱۲~

۳-۲- آنالیز گرماسنجی تفاضلی روبشی پیوسته

تبلور دو مرحله‌ای است. دماهای مشخصه شامل دمای انتقال شیشه (T_g)، دمای شروع پیک مرحله اول تبلور (T_{x1})، دمای پیک مرحله اول تبلور (T_{p1})، دمای شروع پیک مرحله دوم تبلور (T_{x2})، دمای پیک مرحله دوم تبلور (T_{p2}) داخل منحنی توسط پیکان مشخص شده است و مقادیر آن در جدول (۲) آورده شده است.

شکل (۵)، منحنی آنالیز گرماسنجی تفاضلی روبشی را برای نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف نشان می‌دهد. منحنی‌ها شامل واکنشی گرماگیر که مشخصه انتقال از حالت شیشه به مذاب ابرسرمایش یافته به همراه واکنشی گرمازا که مشخصه تبلور مذاب ابرسرمایش یافته است. در تمام نمونه‌ها دو پیک متوالی گرمازای تبلور مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی

جدول (۲): دماهای مشخصه نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف

$Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$					$Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$					$Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$					نرخ گرمایش (K/min)
$T_{p2}(K)$	$T_{x2}(K)$	$T_{p1}(K)$	$T_{x1}(K)$	$T_g(K)$	$T_{p2}(K)$	$T_{x2}(K)$	$T_{p1}(K)$	$T_{x1}(K)$	$T_g(K)$	$T_{p2}(K)$	$T_{x2}(K)$	$T_{p1}(K)$	$T_{x1}(K)$	$T_g(K)$	
۸۵۷	۸۴۴	۷۹۷	۷۸۰	۷۳۶	۸۷۹	۸۶۴	۸۰۵	۷۸۲	۷۵۵	۸۶۵	۸۴۸	۸۰۶	۷۹۰	۷۴۵	۱۰
۸۶۷	۸۵۳	۸۰۸	۷۸۹	۷۴۵	۸۹۰	۸۷۲	۸۱۵	۷۹۲	۷۶۳	۸۷۸	۸۵۹	۸۱۸	۸۰۲	۷۵۳	۲۰
۸۷۴	۸۶۰	۸۱۶	۷۹۶	۷۵۱	۸۹۵	۸۷۷	۸۲۱	۷۹۸	۷۶۸	۸۸۵	۸۶۵	۸۲۴	۸۰۸	۷۵۸	۳۰
۸۸۰	۸۶۴	۸۲۰	۸۰۲	۷۵۵	۹۰۴	۸۸۵	۸۲۸	۸۰۳	۷۷۱	۸۹۲	۸۷۲	۸۳۱	۸۱۲	۷۶۳	۴۰

تبلور به تغییرات نرخ گرمایش است. همچنین، مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ گرمایش فاصله دمایی بین دماهای مشخصه افزایش می‌یابد. شکل (۶) تغییرات دماهای انتقال شیشه، دمای شروع مرحله اول تبلور و همچنین اختلاف این دو دما را برای هر سه نمونه نشان می‌دهد. این شرایط برای دیگر دماهای مشخصه نیز حاکم است. شکل (۷) تغییرات دماهای مشخصه را در دو نرخ گرمایش متفاوت در منحنی فرضی T-T-T برای یک آلیاژ شیشه‌ای نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که با افزایش نرخ گرمایش، دماهای مشخصه به سمت دماهای بالاتر سوق پیدا می‌کنند و همچنین فاصله‌ی دمایی بین دمای انتقال شیشه و دمای تبلور افزایش می‌یابد.

با توجه به نتایج فوق و از منحنی T-T-T می‌توان دریافت که میزان وابستگی دمای انتقال شیشه به دما نسبت به دمای شروع

مقایسه منحنی‌های آنالیز حرارتی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزودن عنصر نقره، دمای انتقال شیشه افزایش، دمای شروع و پیک مرحله اول تبلور کاهش و دمای شروع و پیک مرحله دوم تبلور به نسبت آلیاژ پایه افزایش یافته است. همچنین با افزودن عنصر مس، تمام دماهای مشخصه نسبت به آلیاژ پایه کاهش یافته است. علاوه بر این، فاصله دمایی بین پیک مرحله اول و دوم تبلور در نمونه‌های حاوی نقره و مس نسبت به آلیاژ پایه افزایش داشته است.

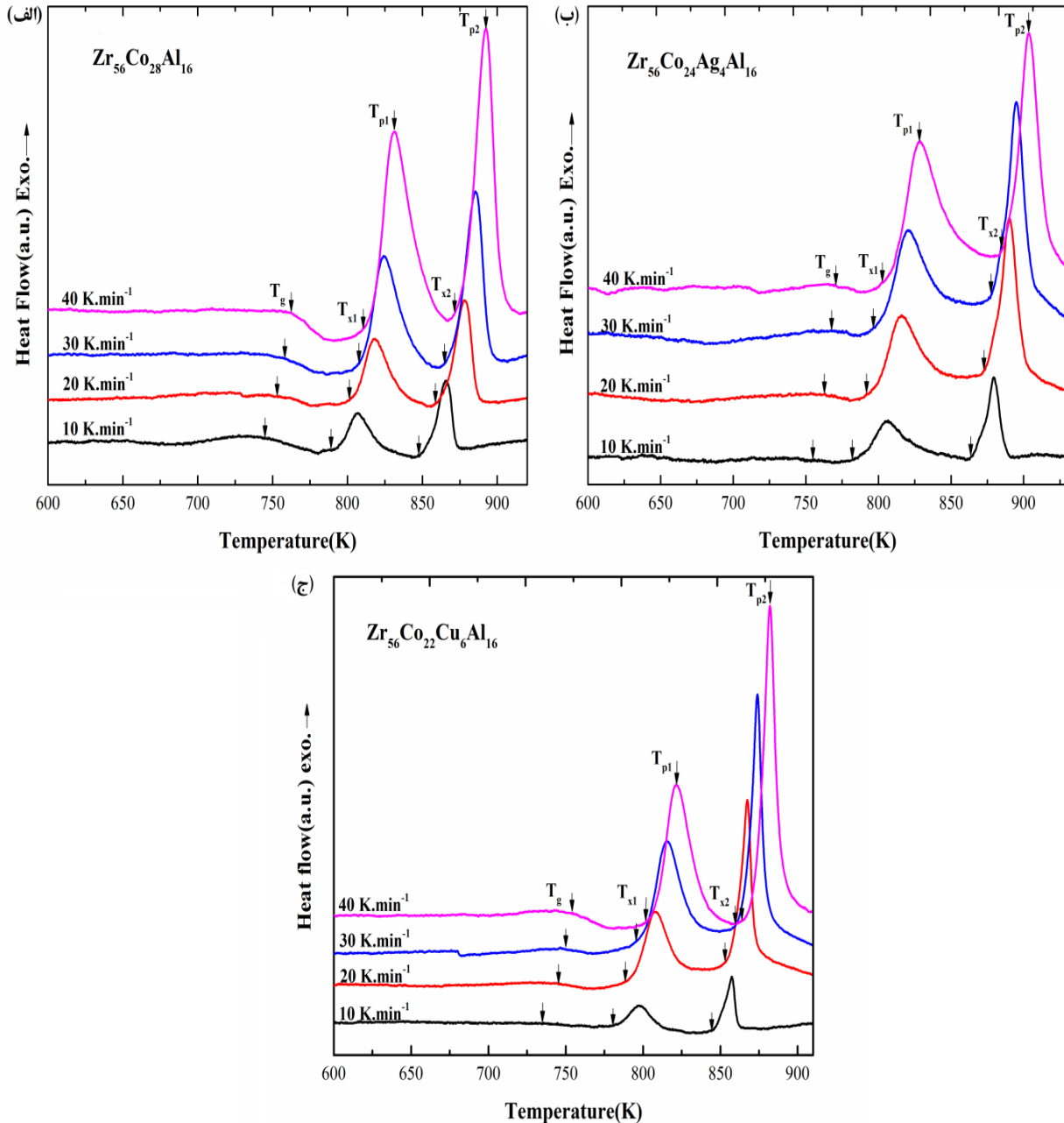
۳-۳- حساسیت دماهای مشخصه به نرخ گرمایش

با مقایسه منحنی‌های آنالیز حرارتی در نرخ‌های گرمایش متفاوت، افزایش دماهای مشخصه با افزایش نرخ گرمایش مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی وابستگی دماهای انتقال شیشه و

در اینجا β نرخ گرمایش، A و B عرض از مبدأ و شیب نمودار تغییرات دما با $\ln\beta$ است. مقدار بیشتر B به معنای افزایش بیشتر وابستگی دما به تغییرات نرخ گرمایش است.

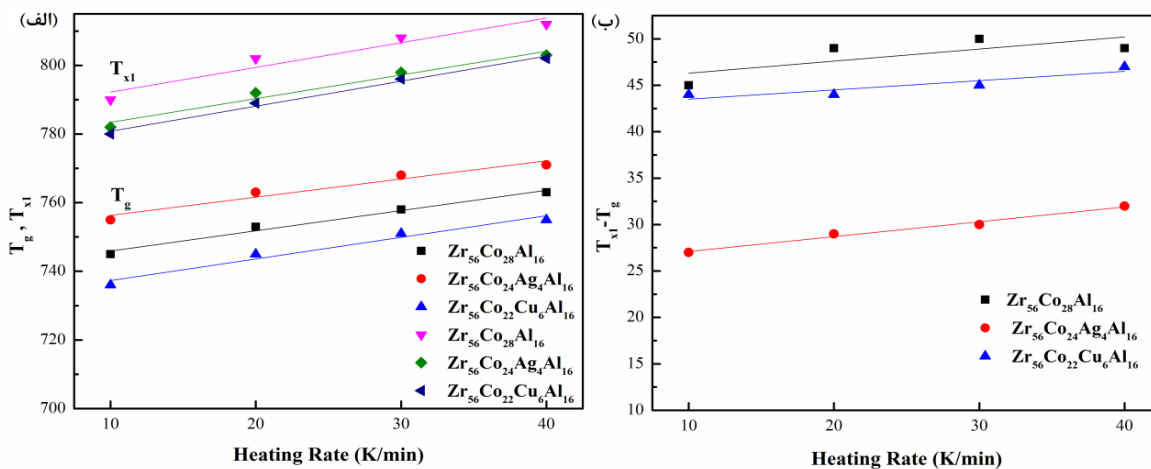
تبلور کمتر است. به منظور بررسی وابستگی دماهای مشخصه به تغییرات نرخ گرمایش، قانون تجربی لاسوکا بررسی شد [۱۵].

$$T = A + B \ln \beta \quad (۴)$$

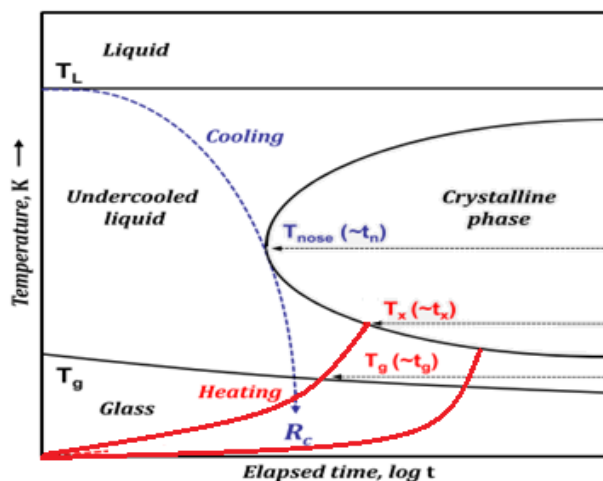


شکل (۵): منحنی DSC نمونه‌های آلیاژ آمورف: (الف): Zr₅₆Co₂₈Al₁₆, (ب): Zr₅₆Co₂₄Ag₄Al₁₆ و (ج): Zr₅₆Co₂₂Cu₆Al₁₆ در نرخ‌های گرمایش

مختلف



شکل (۶): (الف): دماهای انتقال شیشه و دمای شروع مرحله اول تبلور و (ب): اختلاف دماهای انتقال شیشه و دمای شروع مرحله اول تبلور برای نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$

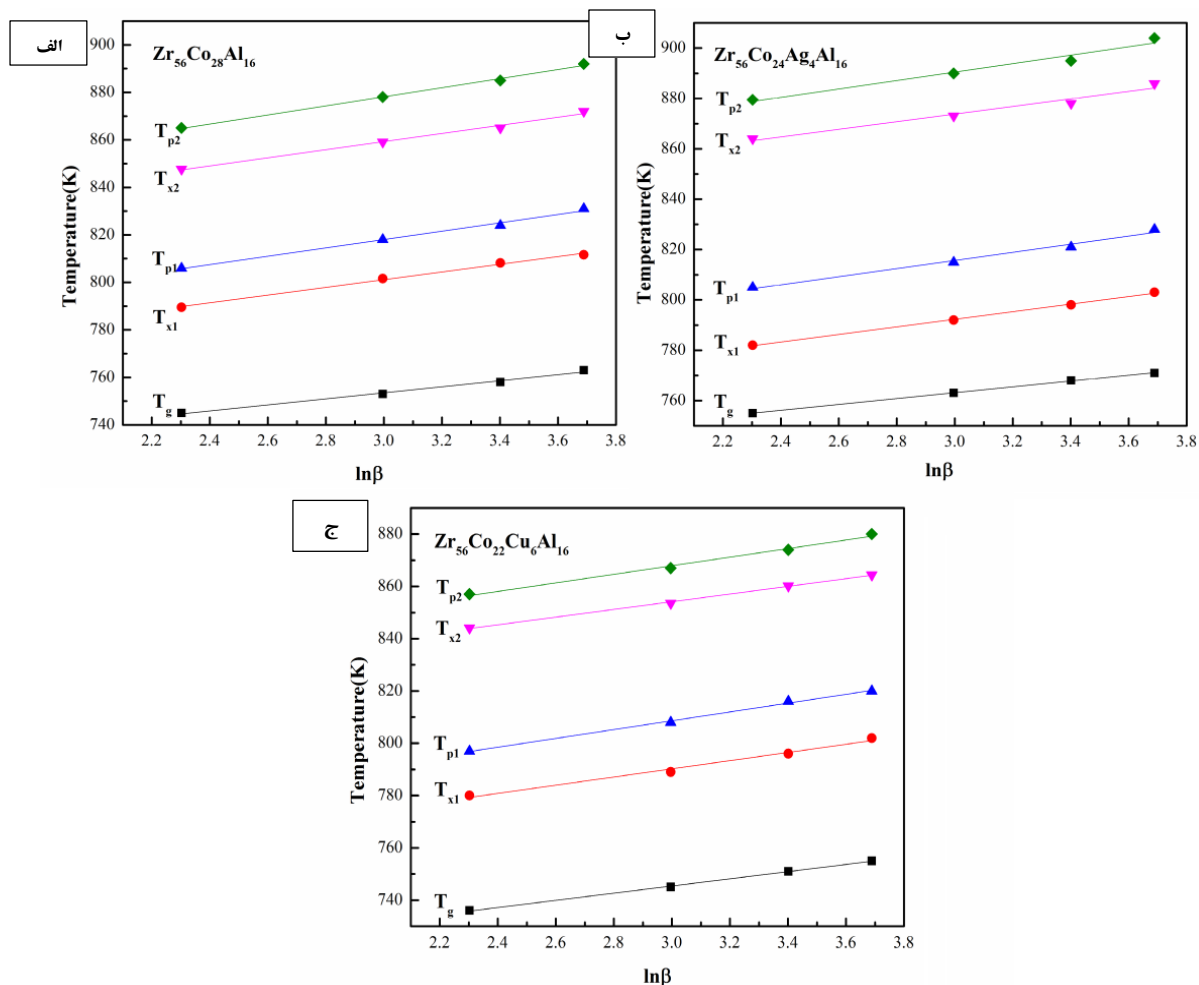


شکل (۷): دیاگرام زمان-دما-دگرگونی TTT فاز مایع و شیشه به همراه منحنی‌های گرم شدن با نرخ‌های گرمایش مختلف [۱]

شکل (۸) منحنی تغییرات دما با $\ln\beta$ را برای آلیاژهای آمورف نشان می‌دهد. مقادیر A و B در جدول (۳) آورده شده است.

جدول (۳) مقدار A و B در دماهای مشخصه برای نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$

$Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$					$Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$					$Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$					
T_{p2} (K)	T_{x2} (K)	T_{p1} (K)	T_{x1} (K)	T_g (K)	T_{p2} (K)	T_{x2} (K)	T_{p1} (K)	T_{x1} (K)	T_g (K)	T_{p2} (K)	T_{x2} (K)	T_{p1} (K)	T_{x1} (K)	T_g (K)	
۸۱۸	۸۱۰	۷۵۸	۷۴۳	۷۰۴	۸۴۰	۸۲۸	۷۶۷	۷۴۷	۷۲۸	۸۲۰	۸۰۸	۷۶۵	۷۵۲	۷۱۵	A
۱۶/۳۸	۱۴/۷	۱۶/۸۵	۱۵/۶۵	۱۳/۷۳	۱۶/۷۳	۱۵/۰۹	۱۶/۱۰	۱۵/۰۱	۱۱/۶۳	۱۹/۱۳	۱۷/۰۷	۱۷/۵۷	۱۶/۲۰	۱۲/۷۲	B



شکل (۸): منحنی تغییرات دماهای مشخصه با تغییر $\ln\beta$ برای نمونه‌های آلیاژ آمورف: (الف): $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$; (ب): $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و (ج):

$Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$

۳-۴- انرژی فعال‌سازی

انرژی فعال‌سازی موثر برای حالت گرمایش پیوسته توسط معادله کیسینجر^۳ قابل محاسبه است [۱۷].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT} + C \quad (۵)$$

علاوه بر معادله کیسینجر که روش مرسوم برای محاسبه انرژی فعال‌سازی است از روش اوزاوا^۴ طبق رابطه زیر برای محاسبه انرژی فعال‌سازی استفاده می‌شود [۱۸].

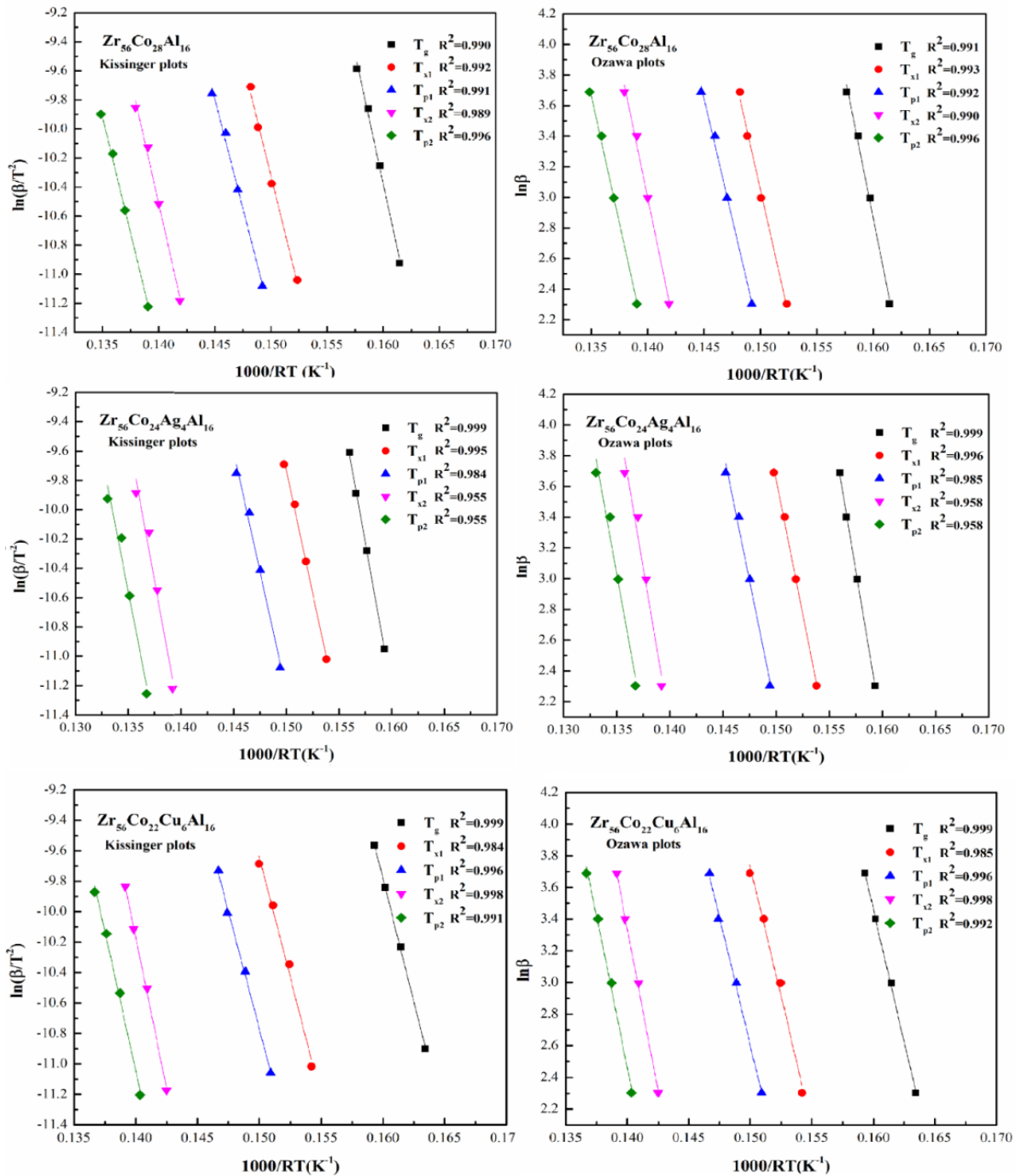
$$\ln(\beta) = -\frac{E}{RT} + C \quad (۶)$$

همان گونه که مشاهده می‌شود میزان وابستگی دمای انتقال شیشه به تغییرات نرخ گرمایش کمترین مقدار را دارد. این مسئله می‌تواند به این واقعیت مرتبط باشد که جوانه‌زنی و رشد بلور، یک فرایند فعال‌شده با دما^۲ است، درحالی‌که سینتیک انتقال شیشه وابسته به فرایند آرامش ساختار و زمان است [۱۶]. مقایسه آلیاژها نشان می‌دهد که با افزودن عنصر نقره مقدار B برای تمام دماهای مشخصه به نسبت آلیاژ پایه کاهش یافته است. همچنین با افزودن عنصر مس مقدار B برای تمام دماهای مشخصه به‌استثنای دمای انتقال شیشه به نسبت آلیاژ پایه کاهش یافته است. به‌طور کلی، وابستگی دماهای مشخصه به تغییرات نرخ گرمایش برای آلیاژ حاوی نقره کمترین مقدار است.

(۹) نشان داده شده است.

نمودار کیسینجر، $\ln(\beta/T^2)$ بر حسب $10^3/RT$ و نمودار اوزاوا،

$\ln(\beta)$ بر حسب $10^3/RT$ برای تمام دماهای مشخصه در شکل



شکل (۹): نمودار کیسینجر، $\ln(\beta/T^2)$ بر حسب $10^3/RT$ و نمودار اوزاوا، $\ln(\beta)$ بر حسب $10^3/RT$ برای نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ در دماهای مشخصه

جدول (۴) برای هر سه آلیاژ آورده شده است. انرژی فعال‌سازی حاصل از دو معادله نزدیک به یکدیگر و تأییدی بر جواب

انرژی فعال‌سازی از شیب منحنی خطی عبور داده شده از داده‌ها قابل محاسبه است. نتایج حاصل از دو مدل کیسینجر و اوزاوا در

دیگری هستند و فقط مقدار آن در مدل اوزاوا افزایش جزئی داشته است.

جدول (۴) انرژی فعال سازی موثر دماهای مشخصه برای نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ توسط معادله

کیسینجر و اوزاوا

انرژی فعال سازی	نمونه	E_g (kJ/mol)	E_{x1} (kJ/mol)	E_{p1} (kJ/mol)	E_{x2} (kJ/mol)	E_{p2} (kJ/mol)
Kissinger	$Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$	356 ± 20	313 ± 15	301 ± 15	342 ± 19	319 ± 11
	$Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$	402 ± 6	336 ± 12	327 ± 23	395 ± 49	369 ± 45
	$Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$	323 ± 11	315 ± 22	307 ± 10	397 ± 49	365 ± 19
Ozawa	$Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$	368 ± 20	327 ± 15	314 ± 15	357 ± 19	334 ± 11
	$Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$	415 ± 6	349 ± 12	340 ± 23	409 ± 49	383 ± 45
	$Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$	335 ± 11	328 ± 22	321 ± 10	411 ± 49	380 ± 19

فشرده و مستحکم است.

علاوه بر این، مشاهده می‌شود که انرژی فعال سازی جوانه زنی و رشد نیز در آلیاژ حاوی نقره در مرحله اول تبلور نسبت به آلیاژ پایه بیشتر است. به منظور بررسی دقیق پایداری حرارتی، تحولات فازی حین فرایند آنیل برای آلیاژهای آمورف، مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱۰) الگوی پراش پرتو ایکس را برای هر سه آلیاژ آمورف با حرارت دادن نمونه‌ها تا دمای پایان مرحله اول و دوم تبلور نشان می‌دهد.

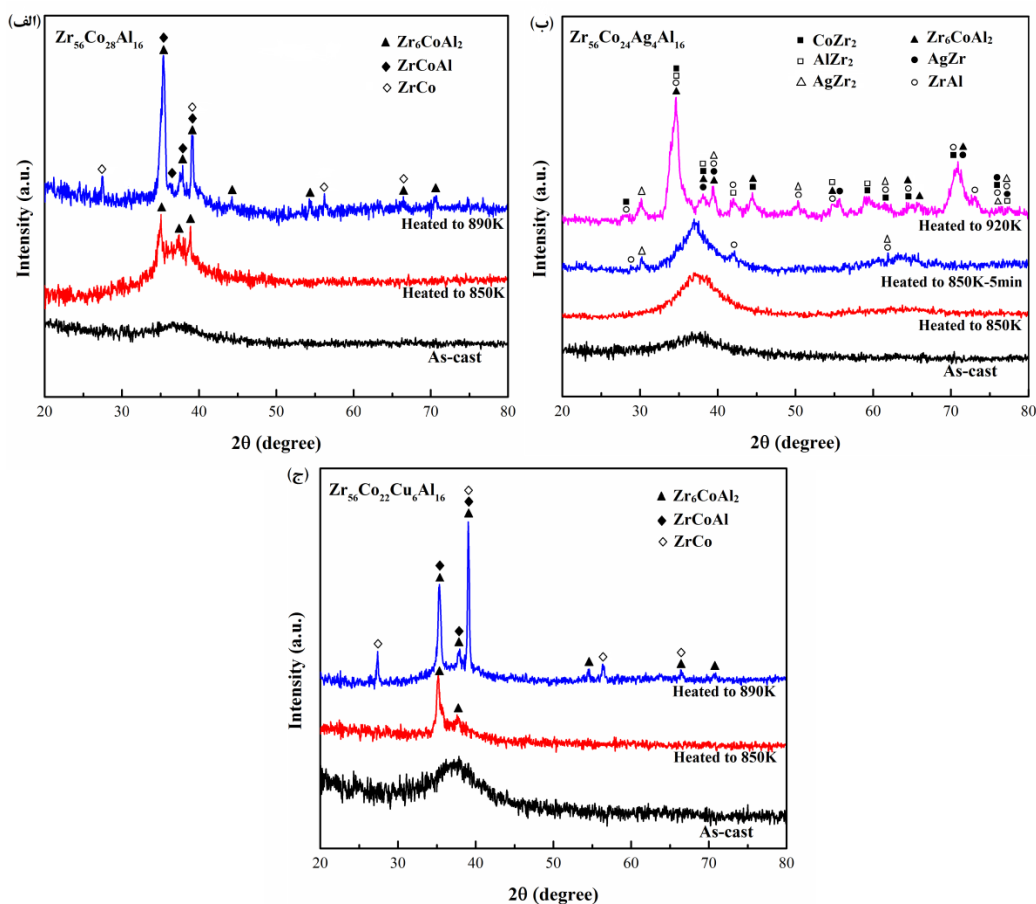
در شکل (۱۰-الف) و (۱۰-ب) مشاهده می‌شود که با حرارت دادن نمونه‌ی آلیاژ آمورف پایه تا دمای ۸۵۰ K، پیک‌های مربوط به فاز Zr_6CoAl_2 شکل می‌گیرند، در حالی که در نمونه‌ی آلیاژ حاوی نقره هیچ گونه پیک مربوط به فازهای بلوری در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود. بنابراین، با توجه عملیات حرارتی دهی در دما و زمان ثابت، می‌توان گفت که پایداری حرارتی آلیاژ آمورف حاوی نقره نسبت به آلیاژ پایه بیشتر است.

به منظور بررسی دقیق تر تحولات فازی و با توجه به قدرت تفکیک پایین پراش پرتو ایکس، تصویر TEM از نمونه‌ی آلیاژ آمورف حاوی نقره بعد از عملیات تبلور جزئی تهیه شد. شکل (۱۱)، تصویر HRTEM نمونه‌ی آلیاژ آمورف حاوی نقره بعد از

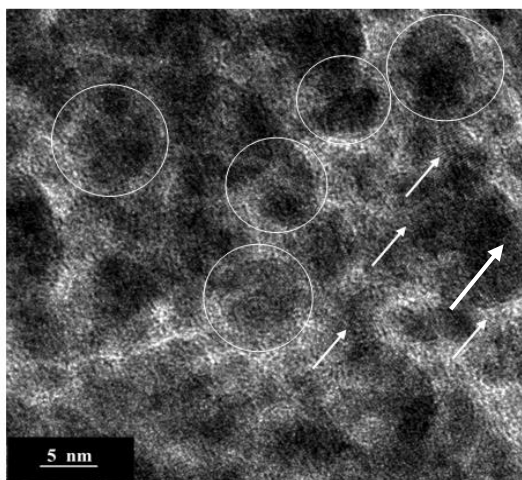
انرژی فعال سازی انتقال شیشه با E_g ، انرژی فعال سازی جوانه زنی با E_x ، انرژی فعال سازی رشد با E_p مشخص می‌شوند که متناظر با دماهای T_p و T_x هستند [۱۹]. نتایج نشان می‌دهد که میزان انرژی فعال سازی انتقال شیشه نسبت به انرژی فعال سازی جوانه زنی و رشد بیشتر است که نشان دهنده شرایط دشوار تغییر آرایش اتمی^۵ نسبت به جوانه زنی و رشد است. این یافته مورد تأیید تحقیقات دیگران نیز بوده است [۲۰]. از مقادیر انرژی فعال سازی انتقال شیشه که در آلیاژهای آمورف پایه زیر کونیم دیگر گزارش شده است، می‌توان به آلیاژ $Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8}$ با مقدار ۲۷۵ kJ/mol، $Zr_{45}Cu_{35}Ag_{15}Al_5$ با مقدار ۴۸۳ kJ/mol، $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{25}Ni_{10}Be_{22.5}$ با مقدار ۵۳۵ kJ/mol، اشاره کرد [۲۱].

با افزودن نقره میزان انرژی فعال سازی انتقال شیشه نسبت به آلیاژ پایه افزایش یافته است که نشان دهنده‌ی افزایش سد انرژی برای تغییر آرایش اتمی در دمای انتقال شیشه است. افزایش دمای انتقال شیشه برای آلیاژ حاوی نقره می‌تواند تأییدی بر افزایش انرژی فعال سازی باشد. این پدیده به علت شکل گیری ساختار با چینش فشرده که ناشی از وجود خوشه‌های با نظم کوتاه‌برد

عملیات تبلور جزئی را نشان می‌دهد. این رسوبات نانومتری در واقع خوشه‌های اتمی بیست‌وجهی کروی شکل با ابعاد ۵ تا ۱۰ نانومتر هستند که به صورت نسبتاً یکنواخت در زمینه آمورف توزیع شده‌اند.



شکل (۱۰): الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های آلیاژ آمورف: (الف): $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، (ب): $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و (ج): $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ در عملیات‌های حرارتی مختلف



شکل (۱۱): تصویر HRTEM نمونه‌ی آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ بعد از عملیات حرارتی تبلور جزئی در دمای ۸۵۰K

قبل می‌تواند به افزایش تعداد فازهای بلوری مرتبط باشد. در شکل (۱۰-الف) و (۱۰-ب) مشاهده می‌شود که با حرارت دادن نمونه‌ی آلیاژ آمورف پایه تا دمای 890 K و نمونه‌ی آلیاژ آمورف حاوی نقره تا دمای 920 K ، پیک‌های مربوط به فاز بلوری برای هر دو آلیاژ متفاوت هستند و با افزودن نقره به تعداد فازهای بلوری افزوده می‌شود. تعدد فازهای بلوری به خصوص در سیستم‌های چند جزئی باعث رقابت بین فازها برای جوانه‌زنی و رشد آنها می‌شود. به عبارت دیگر تبلور نیازمند تغییرات زیاد در ترکیب شیمیایی و آرایش اتم‌ها برای شکل‌گیری فاز جدید است. بنابراین به لحاظ سینتیکی باعث افزایش پایداری حرارتی و کند کردن فرایند تبلور در منطقه ابرسرمایش یافته می‌شود.

با افزودن مس میزان انرژی فعال‌سازی انتقال شیشه نسبت به آلیاژ پایه کاهش ناچیزی یافته است که نشان‌دهنده‌ی کاهش سد انرژی برای تغییر آرایش اتمی در دمای انتقال شیشه است. کاهش دمای انتقال شیشه برای آلیاژ حاوی مس می‌تواند تأییدی بر کاهش انرژی فعال‌سازی باشد. این پدیده به علت شکل‌گیری ساختار با چینش کمتر فشرده که ناشی از وجود حجم آزاد یا خوشه‌های چندوجهی با پیوند و استحکام ضعیف است. علاوه بر این، انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی و رشد در آلیاژ حاوی مس نزدیک به آلیاژ پایه است. در شکل (۱۰-الف) و (۱۰-ج) مشاهده می‌شود که با حرارت دادن هر دو نمونه‌ی آلیاژ آمورف حاوی مس و آلیاژ پایه تا دمای 850 K ، پیک‌های مربوط به فاز Zr_6CoAl_2 شکل می‌گیرند، درحالی‌که در نمونه‌ی آلیاژ حاوی مس از شدت پیک‌ها به مقدار کمی کاسته می‌شود. بنابراین، با توجه به عملیات حرارت دهی در دما و زمان ثابت، می‌توان گفت که پایداری حرارتی آلیاژ آمورف حاوی مس نسبت به آلیاژ پایه در مرحله اول تبلور کم و بیش یکسان است. افزایش انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی و رشد آلیاژ حاوی مس علی‌رغم ساختار با چینش کمتر فشرده می‌تواند بر اساس تئوری آگامی قابل توجیه باشد [۲۴]. بر اساس این تئوری، وجود انرژی پیوند مثبت بین اجزای سازنده با شعاع اتمی کوچک باعث افزایش اندرکنش بین اجزای سازنده می‌شود. انرژی پیوند مثبت بین

این فازهای شبه بلوری^۶ کروی شکل با ابعاد ۵ تا ۲۰۰ نانومتر در دیگر آلیاژهای آمورف به خصوص آلیاژهای پایه زیرکونیم مشاهده شده است [۵، ۱۱]. علاوه بر این، در تصویر HRTEM، فازهای نانوبلور مشاهده می‌شوند که همانند اثرانگشت در داخل زمینه آمورف هستند. به منظور شناسایی فازهای شکل گرفته در تبلور جزئی، عملیات همدما به مدت ۵ دقیقه در دمای 850 K برای آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ انجام شد. با توجه به افزایش اندازه و کسر حجمی فازهای نانوبلور، پیک‌های مربوط به فازهای بلوری $ZrAl$ و $AgZr_2$ در الگوی پراش پرتو ایکس در شکل (۱۰-ب) شناسایی شدند.

افزایش انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی و رشد نیز در آلیاژ حاوی نقره در مرحله اول تبلور مرتبط با ساختار با چینش فشرده که ناشی از وجود خوشه‌های با نظم کوتاه‌برد فشرده و مستحکم بیست‌وجهی است. شکل‌گیری چنین ساختاری موجب کاهش نفوذ اتمی و در نهایت افزایش انرژی فعال‌سازی می‌شود. همچنین، نتایج تحقیقات دیگران نشان داده است که ترکیب شیمیایی خوشه‌های اتمی با نظم کوتاه‌برد با فاز نانوبلوری که از خوشه اتمی ناشی می‌شود متفاوت است [۲۲-۲۳]. بنابراین، برای شکل‌گیری فاز بلوری باید پیوندهای بین اتمی در خوشه‌های اتمی از هم گسسته شوند و تشکیل پیوندهای جدید و قوی‌تر حین گرمایش یا حین سرد شدن مذاب بدهند. بدین ترتیب، رقابت بین خوشه‌های با نظم کوتاه‌برد و فازهای بلوری با نظم - دوربرد موجب افزایش پایداری حرارتی و کاهش سینتیک فرایند تبلور در منطقه ابرسرمایش یافته می‌شود. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که اختلاف انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی و رشد در آلیاژ حاوی نقره و آلیاژ پایه در مرحله دوم تبلور نسبت به مرحله اول تبلور به مراتب بیشتر است که نشان‌دهنده‌ی پایداری حرارتی بیشتر آلیاژ حاوی نقره در مرحله دوم تبلور است.

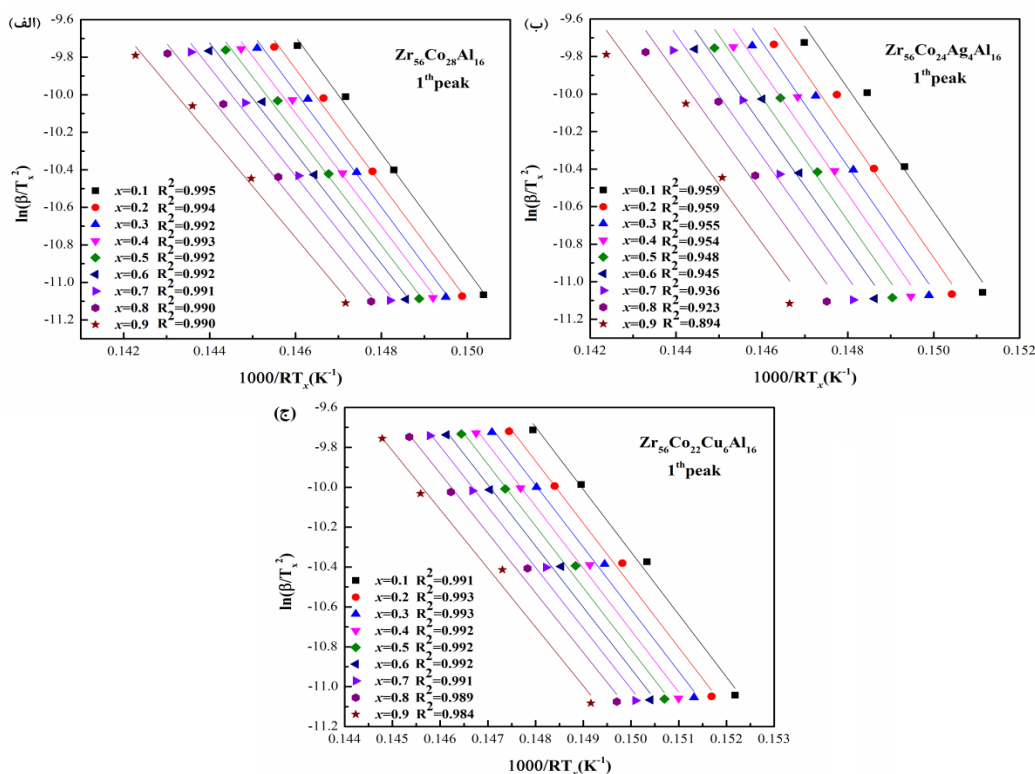
افزایش فاصله بین پیک اول و دوم تبلور می‌تواند تأییدی بر افزایش پایداری حرارتی آلیاژ حاوی نقره باشد. افزایش انرژی فعال‌سازی در مرحله دوم تبلور علی‌رغم ارتباط با توضیحات

امکان شکل‌گیری فازهای جدید همچون $CuZr_2$ در زمان‌ها و دماهای بیشتر وجود دارد. بنابراین، ممکن است همانند آلیاژ حاوی نقره، تعدد فازهای بلوری موجب افزایش پایداری حرارتی و کند کردن فرایند تبلور در منطقه ابرسرمایش یافته برای آلیاژ آمورف حاوی مس شود.

به منظور مقایسه دقیق‌تر انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی و رشد نمونه‌های آلیاژ آمورف، انرژی فعال‌سازی موضعی در کسرهای حجمی مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین ترتیب، انرژی فعال‌سازی موضعی برای مرحله اول $E_{(x)1}$ و دوم تبلور $E_{(x)2}$ نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ توسط معادله کیسینجر در کسرهای حجمی مختلف محاسبه شد. نمودار مربوط به محاسبه انرژی فعال‌سازی موضعی برای مرحله اول تبلور $E_{(x)1}$ در شکل (۱۲) نشان داده شده است و نمودار مربوط به مرحله دوم تبلور آورده نشده است.

کبالت و مس با شعاع اتمی کوچک باعث می‌شود که اتم کبالت، بیشتر توسط اتم‌های زیرکونیم و آلومینیم با شعاع اتمی بزرگ‌تر، جذب شود. بنابراین، حرکت اتم کبالت محدود و به تبع آن پایداری حرارتی آلیاژ افزایش می‌یابد.

علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که اختلاف انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی و رشد در آلیاژ حاوی مس و آلیاژ پایه در مرحله دوم تبلور نسبت به مرحله اول تبلور به مراتب بیشتر است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر آلیاژ حاوی مس در مرحله دوم تبلور است. در شکل (۱۰-الف) و (۱۰-ج) مشاهده می‌شود که با حرارت دادن هر دو نمونه‌ی آلیاژ آمورف حاوی مس و آلیاژ پایه تا دمای 890K ، پیک‌های مربوط به فازهای Zr_6CoAl_2 ، $ZrCo$ و $ZrCoAl$ شکل می‌گیرند. همچنین، مشاهده می‌شود که با توجه به عملیات حرارت دهی در دما و زمان ثابت، شدت پیک‌های مرحله دوم تبلور در نمونه‌ی آلیاژ حاوی مس نسبت به آلیاژ پایه کمتر است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر آلیاژ آمورف حاوی مس نسبت به آلیاژ پایه است. علاوه بر این،



شکل (۱۲): انرژی فعال‌سازی موضعی برای مرحله اول تبلور $E_{(x)1}$ نمونه‌های آلیاژ آمورف: (الف): $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$; (ب): $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$; (ج):

$Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ توسط معادله کیسینجر در کسرهای حجمی مختلف

برای رشد در مراحل پایانی تبلور بیشتر است. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که در مرحله اول تبلور، تمایل به کاهش مقدار انرژی فعال‌سازی موضعی نمونه‌های آلیاژهای حاوی نقره و مس نسبت به آلیاژ پایه کمتر است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که انرژی لازم برای رشد فاز بلوری برای آنها با توجه به توضیحات قبلی نسبت به آلیاژ پایه بیشتر است.

همچنین مقادیر آن به همراه مقدار متوسط در جدول (۵) آورده شده است. با توجه به اینکه با پیشروی فرایند تبلور، انرژی لازم برای فرایند جوانه‌زنی کاهش می‌یابد، در نتیجه مجموع انرژی فعال‌سازی لازم برای فرایند تبلور در مراحل پایانی تبلور نیز کاهش می‌یابد. نتیجه‌ی دیگری که دریافت می‌شود این است که انرژی لازم برای جوانه‌زنی در مراحل اولیه تبلور از انرژی لازم

جدول (۵): انرژی فعال‌سازی موضعی و متوسط برای مرحله اول و دوم تبلور نمونه‌های آلیاژ آمورف $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ ، $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ و $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ توسط معادله کیسینجر در کسرهای حجمی مختلف.

$Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$		$Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$		$Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$		x
$E_{(x)2}$ (kJ/mol)	$E_{(x)1}$ (kJ/mol)	$E_{(x)2}$ (kJ/mol)	$E_{(x)1}$ (kJ/mol)	$E_{(x)2}$ (kJ/mol)	$E_{(x)1}$ (kJ/mol)	
۳۸۰±۹	۳۱۳±۱۶	۳۸۰±۴۷	۳۲۸±۳۸	۳۳۷±۱۶	۳۱۱±۱۲	۰/۱
۳۷۵±۸	۳۱۱±۱۳	۳۷۶±۴۵	۳۲۹±۳۸	۳۳۳±۱۵	۳۰۸±۱۳	۰/۲
۳۷۲±۸	۳۱۱±۱۴	۳۷۶±۴۴	۳۳۰±۴۰	۳۲۷±۱۵	۳۰۷±۱۴	۰/۳
۳۷۳±۸	۳۱۰±۱۵	۳۷۳±۴۳	۳۲۹±۴۱	۳۲۴±۱۴	۳۰۱±۱۴	۰/۴
۳۷۳±۸	۳۰۹±۱۵	۳۶۹±۴۳	۳۲۸±۴۳	۳۲۱±۱۳	۲۹۸±۱۴	۰/۵
۳۷۲±۸	۳۰۷±۱۵	۳۶۴±۴۳	۳۲۴±۴۴	۳۱۷±۱۳	۲۹۳±۱۴	۰/۶
۳۶۸±۱۰	۳۰۳±۱۶	۳۶۰±۴۳	۳۲۳±۴۸	۳۱۴±۱۲	۲۸۹±۱۵	۰/۷
۳۶۱±۱۱	۲۹۹±۱۸	۳۵۳±۴۳	۳۲۰±۵۲	۳۱۰±۱۲	۲۸۲±۱۵	۰/۸
۳۴۵±۱۴	۲۹۴±۲۱	۳۴۶±۴۲	۳۱۲±۶۰	۳۰۰±۱۳	۲۷۳±۱۵	۰/۹
۳۶۹±۹	۳۰۶±۱۶	۳۶۶±۴۴	۳۲۹±۴۵	۳۲۰±۱۴	۲۹۶±۱۴	مقدار متوسط

۳- انرژی فعال‌سازی انتقال شیشه $E_g=۳۲۳$ kJ/mol آلیاژ حاوی مس نسبت به آلیاژ پایه $E_g=۳۵۶$ kJ/mol کاهش ناچیزی یافته است. علاوه بر این، انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی مرحله اول تبلور $E_{p1}=۳۰۷$ kJ/mol و $E_{x1}=۳۱۵$ kJ/mol و رشد در آلیاژ حاوی مس نزدیک به آلیاژ پایه $E_{x1}=۳۱۳$ kJ/mol و $E_{p1}=۳۰۱$ kJ/mol است.

۴- اختلاف انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی و رشد مرحله دوم تبلور نسبت به مرحله اول تبلور در آلیاژ حاوی نقره و مس نسبت به آلیاژ پایه به مراتب بیشتر است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بیشتر آنها در مرحله دوم تبلور است. افزایش پایداری حرارتی مرحله دوم تبلور برای آلیاژهای حاوی نقره و مس نسبت به آلیاژ پایه به افزایش فاصله بین پیک اول و دوم تبلور و همچنین

۴- نتیجه‌گیری

۱- بررسی ساختاری آلیاژهای آمورف نشان داد که آلیاژ آمورف حاوی نقره به دلیل شکل‌گیری خوشه‌های اتمی بیست-وجهی، دارای فشردگی اتمی بیشتر نسبت به آلیاژ حاوی مس و آلیاژ پایه است. همچنین، فشردگی اتمی آلیاژ حاوی مس نسبت به آلیاژ پایه به دلیل عدم شکل‌گیری نظم کوتاه‌برد در ساختار و کاهش سختی، کمتر است.

۲- انرژی فعال‌سازی دماهای مشخصه مرحله اول تبلور در دمای انتقال شیشه $E_g=۴۰۲$ kJ/mol و دمای جوانه‌زنی و رشد $E_{p1}=۳۲۷$ kJ/mol و $E_{x1}=۳۳۶$ kJ/mol در آلیاژ حاوی نقره نسبت به آلیاژهای آمورف پایه و حاوی مس بیشتر و وابستگی دماهای مشخصه به تغییرات نرخ گرمایش کمتر است.

Trans., Vol. 55, No. 1, pp. 165–170, 2014.

افزایش تعداد فازهای بلوری مرتبط است.

- [10] F. R. Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema & A. K. Niessen, "Cohesion in metals: transition metal alloys", North Holland Physics Publishing, a Division of Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 1988.
- [11] J. Basu & S. Ranganathan, "Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials", *Sadhana*, Vol. 28, No. 3–4, pp. 783–798, 2003.
- [12] N. Hua & W. Chen, "Enhancement of glass-forming ability and mechanical property of Zr-based Zr-Al-Ni bulk metallic glasses with addition of Pd", *J. Alloys Compd.*, Vol. 693, pp. 816–824, 2017.
- [13] Z. W. Zhu, L. Gu, G. Q. Xie, W. Zhang, A. Inoue, H. F. Zhang & Z. Q. Hu, "Relation between icosahedral short-range ordering and plastic deformation in Zr-Nb-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses", *Acta Mater.*, Vol. 59, No. 7, pp. 2814–2822, 2011.
- [14] E. V. Goncharova, R. A. Konchakov, A. S. Makarov, N. P. Kobelev & V. A. Khonik, "On the nature of density changes upon structural relaxation and crystallization of metallic glasses", *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 471, No. March, pp. 396–399, 2017.
- [15] M. Lasocka, "The effect of scanning rate on glass transition temperature of splatcooled $Te_{85}Ge_{15}$ ", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 23, pp. 173–177, 1975.
- [16] Y. Z. Yue, "Characteristic temperatures of enthalpy relaxation in glass", *J. non Cryst. solid*, Vol. 354, pp. 1112–1118, 2008.
- [17] H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis", *Anal. Chem.*, Vol. 29, pp. 1702–1704, 1957.
- [18] T. Ozawa, "Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis", *J. Therm. Anal.*, Vol. 2, pp. 301–305, 1970.
- [19] X. Hu, J. Qiao, J. M. Pelletier & Y. Yao, "Evaluation of thermal stability and isochronal crystallization kinetics in the $Ti_{40}Zr_{25}Ni_{8}Cu_{9}Be_{18}$ bulk metallic glass", *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 432, pp. 254–264, 2015.
- [20] L. Bing, L. Yanhong, Y. Ke, L. Jinshan & F.
- ۵- مراجع**
- [۱] م. صالحی، "بررسی خواص و ساختار آلیاژ پایه Al-Ni با ایجاد رسوبات نانومتری در فرآیند انجماد سریع و مطالعه روش متراکم سازی گرم"، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۹۲.
- [2] Y. D. Sun, P. Shen, Z. Q. Li, J. S. Liu, M. Q. Cong & M. Jiang, "Kinetics of crystallization process of Mg-Cu-Gd based bulk metallic glasses", *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 358, No. 8, pp. 1120–1127, 2012.
- [3] L. Hu & F. Ye, "Crystallization kinetics of $Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$ bulk metallic glass", *J. Alloys Compd.*, Vol. 557, pp. 160–165, 2013.
- [4] M. Salehi, S. G. Shabestari & S. M. A. Boutorabi, "Nano-crystal development and thermal stability of amorphous Al-Ni-Y-Ce alloy", *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 375, pp. 7–12, 2013.
- [5] W. Zhou, J. Hou, Z. Zhong & J. Li, "Effect of Ag content on thermal stability and crystallization behavior of Zr-Cu-Ni-Al-Ag bulk metallic glass", *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 411, pp. 132–136, 2015.
- [6] J. Wu, Y. Pan, J. Huang & J. Pi, "Non-isothermal crystallization kinetics and glass-forming ability of Cu-Zr-Ti-In bulk metallic glasses", *Thermochim. Acta*, Vol. 552, pp. 15–22, 2013.
- [7] Z. F. Yao, J. C. Qiao, C. Zhang, J. M. Pelletier & Y. Yao, "Non-isothermal crystallization transformation kinetics analysis and isothermal crystallization kinetics in super-cooled liquid region (SLR) of $(Ce_{0.72}Cu_{0.28})_{90} - XAl_{10}Fex$ ($x = 0, 5$ or 10) bulk metallic glasses", *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 415, pp. 42–50, 2015.
- [8] A. Takeuchi & A. Inoue, "Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying Element", *Mater. Trans.*, Vol. 46, No. 12, pp. 2817–2829, 2005.
- [9] A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W. Zhang & A. Makino, "Alloy designs of high-entropy crystalline and bulk glassy alloys by evaluating mixing enthalpy and delta parameter for quinary to decimal equi-atomic alloys", *Mater.*

Xinhui, "Effect of yttrium addition on the non-isothermal crystallization kinetics and fragility of Cu-Zr-Al bulk metallic glass", *Thermochim. Acta*, Vol. 642, pp. 105–110, 2016.

[21] S. Cheng, C. Wang, M. Ma, D. Shan & B. Guo, "Non-isothermal crystallization kinetics of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ amorphous alloy", *Thermochim. Acta*, Vol. 587, pp. 11–17, 2014.

[22] W. K. Luo, H. W. Sheng, F. M. Alamgir, J. M. Bai, J. H. He & E. Ma, "Icosahedral short-range order in amorphous alloys", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 92, No. 14, pp. 145502–1, 2004.

[23] Z. P. Lu & C. T. Liu, "Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A review", *J. Mater. Sci.*, Vol. 39, No. 12, pp. 3965–3974, 2004.

[24] T. Egami, "Atomistic mechanism of bulk metallic glass formation", *J. Non. Cryst. Solids*, Vol. 317, No. 1–2, pp. 30–33, 2003.

۶- پی نوشت

- [1] Miedema
- [2] Thermally Activated Process
- [3] Kissinger
- [4] Ozawa
- [5] Atomic rearrangement
- [6] Quasicrystalline

Enhanced thermal stability of $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ bulk metallic glass with addition of Ag and Cu elements

Masoud Mohamadi Rahvard*¹, Morteza Tamizi Far², Seyed Mohamad Ali Boutorabi³

1- Ph.D. Student, Faculty of Materials Science and Metallurgy, Scientific and Technical Center of high-strength alloys, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Faculty of Materials Science and Metallurgy, Scientific and Technical Center of high-strength alloys, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

3- Professor, Faculty of Materials Science and Metallurgy, Scientific and Technical Center of high-strength alloys, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

*Corresponding Author: m_rahvard@metaleng.iust.ac.ir

Abstract

The non-isothermal crystallization kinetics of $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$, $Zr_{56}Co_{24}Ag_4Al_{16}$ and $Zr_{56}Co_{22}Cu_6Al_{16}$ BMGs were studied by differential scanning calorimetry at the continuous heating rates of 10, 20, 30 and 40 K/min. The crystallization kinetics parameters, including the effective and local activation energies corresponding to the characteristic temperatures, sensitivity of the characteristic temperatures to the heating rate were investigated. The X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) were used to investigate the glassy alloys structure. The activation energies of characteristic temperatures were obtained by Kissinger and Ozawa methods. Also, the heating rate sensitivity of characteristic temperatures was determined by Lasoca method. The Ag-bearing Zr-based BMG presented higher activation energies with values of $E_g=402$, $E_{X1}=336$ and $E_{X2}=395$ kJ/mol and lower heating rate sensitivity in regard to characteristic temperatures, indicating a higher stabilization of the supercooled liquid, which can be correlated with the existence of strong icosahedral short range order (ISRO) clusters in the structure.

Keywords: Bulk Metallic Glass, Zr-Based Metallic Glass, Thermal Stability, Activation Energy.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Masoud Mohamadi Rahvard, Morteza Tamizi Far, Seyed Mohamad Ali Boutorabi, Enhanced thermal stability of $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ bulk metallic glass with addition of Ag and Cu elements, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(2), 125-143.