

# خواص ساختاری و حرارتی سیستم آمورف Ti-Cu-Ni-Al تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی

مسعود قدیری<sup>۱\*</sup>، علی سعیدی<sup>۲</sup>، رضا ابراهیمی کهریزسنگی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

\*masoud\_ghadiry@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۰/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۲/۱۶)

## چکیده

آلیاژسازی مکانیکی (MA) بوسیله آسیاب گلوله‌ای به یکی از کارآمدترین روش‌ها در فرآیند آلیاژسازی مواد برای تولید ترکیبات غیر تعادلی نظیر فازهای نانو ساختار و آمورف تبدیل شده است. در پژوهش حاضر، اثر زمان آسیاب کاری بر میزان آمورف شدن و پایداری حرارتی سیستم آلیاژی چهارتایی  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{15-x}Al_x$  ( $x=5, 10 at\%$ ) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ارزیابی آمورف شدن در طول آسیاب کاری از روش‌های آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و گرماسنجی افتراقی (DSC) استفاده شد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که آلیاژهای  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{10}Al_5$  و  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری آمورف شدند، اما با توجه به الگوهای پراش، آلیاژ حاوی ۱۰ درصد Al پس از ۵ ساعت آسیاب کاری به فاز آمورف رسید. آنالیز گرماسنجی افتراقی نشان داد که آلیاژ حاوی ۱۰ درصد Al با داشتن دمای انتقال شیشه و دمای تبلور مجزا و ناحیه مذاب فوق تبریدی برابر با ۶۹ k از پایداری حرارتی بالایی برخوردار بوده و قابلیت بالایی برای تشکیل فاز آمورف از خود نشان می‌دهد.

## واژه‌های کلیدی:

آلیاژسازی مکانیکی؛ پایداری حرارتی؛ میزان آمورف شدن؛ آلیاژهای پایه تیتانیم

## ۱- مقدمه

با وجود محدودیت‌های موجود در آلیاژهای آمورف، علاقه‌مندی‌ها روز به روز برای تولید آلیاژهای شیشه فلز حجمی جدید بیشتر می‌شود که از آن جمله می‌توان به تولید آلیاژهای پایه Ni، Zr، Fe، Cu، Al و Ti اشاره کرد [۱]. از بین آنها آلیاژهای آمورف پایه تیتانیم خواص مکانیکی خوبی نظیر استحکام کششی بالا متجاوز از ۱۵۰۰ مگاپاسکال دارند و در مقایسه با آلیاژهای آمورف پایه Fe و Zr نسبت استحکام به دانسیته بالایی را ارائه می‌کنند. همچنین آلیاژهای پایه تیتانیم قابلیت شیشه‌ای شدن نسبتاً بالایی را از خود نشان می‌دهند [۲-۳]. گزارش شده که مواد آمورف حاوی Ti به عنوان عنصر اصلی تشکیل‌دهنده، توسط روش‌های انجماد سریع [۲، ۴-۱۰] در سیستم‌های گوناگونی نظیر Ti-Cu-Ni، Ti-Ni-Sn، Ti(Zr)-Cu-Ni، Ti-Cu-Ni-Co و Ti-Cu-Ni-Al-Sn تولید شده‌اند. تولید شیشه‌های فلزی پایه تیتانیم به شکل حجمی از مذاب تحت تبرید، کمی مشکل است. بزرگترین ضخامت به دست آمده تاکنون برای آلیاژهای آمورف پایه تیتانیم چند

با وجود محدودیت‌های موجود در آلیاژهای آمورف، علاقه‌مندی‌ها روز به روز برای تولید آلیاژهای شیشه فلز حجمی جدید بیشتر می‌شود که از آن جمله می‌توان به تولید آلیاژهای پایه Ni، Zr، Fe، Cu، Al و Ti اشاره کرد [۱]. از بین آنها آلیاژهای آمورف پایه تیتانیم خواص مکانیکی خوبی نظیر استحکام کششی بالا متجاوز از ۱۵۰۰ مگاپاسکال دارند و در مقایسه با آلیاژهای آمورف پایه Fe و Zr نسبت استحکام به دانسیته بالایی را ارائه می‌کنند. همچنین آلیاژهای پایه تیتانیم

اکسیداسیون ذرات پودر، محفظه‌ها از هوا خالی و با گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ درصد پر شدند. در طول آسیاب کاری نسبت وزنی گلوله به پودر<sup>۳</sup> (BPR) ۲۰ به ۱ در نظر گرفته شد. مخلوط پودر به طور کلی ۴۰ ساعت مورد آسیاب کاری قرار گرفت و به منظور جلوگیری از افزایش دما به ازای هر ۳۰ دقیقه آسیاب کاری ۲۰ دقیقه فرآیند قطع می‌شد. برای سهولت در امر آسیاب کاری یک درصد وزنی اسید استتاریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند به پودر اضافه شد. به منظور بررسی فازی و دنبال کردن واکنش آمورف شدن در حین آلیاژسازی مکانیکی، آنالیز فازی با استفاده از پراش پرتو ایکس و به وسیله دستگاه Philips مدل PW1800 و به کارگیری پرتو Cuka با طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم صورت گرفت. اندازه ذرات با استفاده از الگوی پراش پرتوی ایکس و رابطه ویلیامسون- هال بررسی شد. خواص گرمایی با استفاده از دستگاه گرماسنج افتراقی مدل LINSEIS L81/1750 با نرخ گرمایش ۲۰ k/min تحت جریان مداومی از گاز Ar مورد ارزیابی قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج XRD

با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌شود که پس از پنج ساعت آسیاب کاری از شدت پیک‌های موجود در الگوی پراش کاسته شده است و برخی از آنها مانند Ti و Al که در الگوی پراش پودر آسیاب کاری نشده از شدت کمی برخوردار هستند پس از این مدت ناپدید می‌شوند. بنابراین با توجه به اینکه پیک جدیدی مربوط به فازی جدید تشکیل نشده است، کم شدن شدت یا ناپدید شدن برخی از پیک‌ها از وارد شدن عناصری مانند Al، Ni و یا Ti به طور جزئی به درون شبکه Cu و ایجاد محلول جامد Cu(Ni, Al, Ti) خبر می‌دهد. پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری تفاوت چندانی از نظر شکل ظاهری و تعداد پیک‌ها در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود و به نسبت مرحله قبل تنها از شدت پیک‌ها کمی کاسته شده است. در عین حال پیک‌های مس مانند پیک Cu(111) به میزان ناچیزی به زوایای کمتر حرکت

جزئی با استفاده از روش ریخته‌گری معمولی از چند میلیمتر تجاوز نمی‌کند. امروزه فرآیندهای حالت جامد به دلیل داشتن قابلیت‌های زیاد در تولید فازهای آمورف توجه بسیاری را به سوی خود جلب کرده و به روشی کارآمد در تولید فازهای آمورف و نانو کریستال تبدیل شده است. روش‌های آمورف‌سازی حالت جامد عبارتند از: آمورف‌سازی توسط هیدروژن القاء شده [۱۱]، آنیل نفوذی [۱۲-۱۳]، آلیاژسازی مکانیکی [۱۴] و پرتو افکنی [۱۵-۱۶]. بین همه این روش‌ها آلیاژسازی مکانیکی به دلیل سادگی و قابلیت بالای تولید مواد در محدوده وسیعی از سیستم‌های آلیاژی، روشی عمومی در تولید فازهای آمورف و نانو ساختار به شمار می‌آید. بنابراین روش تولید پودر همراه با فشرده‌سازی گرم بعدی در نزدیکی دمای انتقال شیشه نگرشی جذاب برای تهیه مواد آمورف حجمی به شمار می‌آید [۱۰]. تعداد کمی از محققان آلیاژسازی مکانیکی را در سیستم آلیاژی Ti-Cu-Ni-Al گزارش داده‌اند [۱۷]. در این تحقیق تولید آلیاژ آمورف در سیستم Ti-Cu-Ni-Al با حضور ۵۰ درصد اتمی Ti، ۳۵ درصد اتمی Cu و ۱۰ و ۵ درصد اتمی Al مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۲- مواد و روش تحقیق

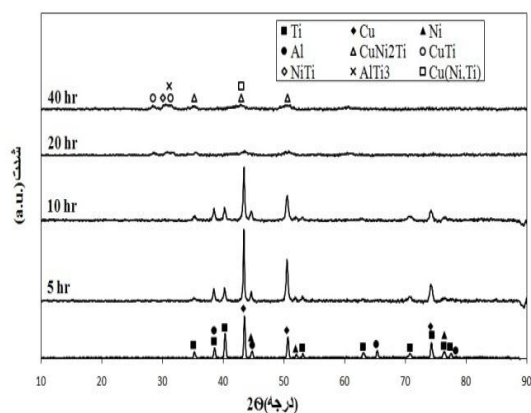
پودر عنصر Ti با خلوص بالاتر از ۹۸ درصد و اندازه ذره کمتر از ۱۰۰ میکرون و پودر Ni با خلوص بالاتر از ۹۹٪ و اندازه ذره کمتر از ۱۰ میکرون و Cu با خلوص بالاتر از ۹۹٪ و اندازه ذره کمتر از ۱۵۰ میکرون و پودر Al با اندازه ذرات کمتر از ۲۰ میکرون ساخت شرکت مرک در نسبت‌هایی مطابق با ترکیب  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{15-x}Al_x$  (x=۱۰،۵،at/%) با یکدیگر مخلوط شدند. آلیاژسازی مکانیکی<sup>۱</sup> (MA) با استفاده از آسیاب گلوله‌ای- سیاره‌ای پر انرژی، مدل FP2 ساخت شرکت فرآپرو هس با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه<sup>۲</sup> (rpm) در شرایط عادی در محفظه‌هایی از جنس فولاد سخت پرکرم با تعداد پنج گلوله از جنس زیرکونیا با قطر ۲۰ میلی‌متر برای مدت زمان‌های ۵ تا ۴۰ ساعت بر روی مخلوط پودر عناصر انجام شد. برای جلوگیری از

نشان داده شده است. دیده می‌شود که با افزایش درصد Al و کاهش Ni تغییرات قابل توجهی در الگوی پراش اتفاق افتاده، بطوریکه در مقایسه با سیستم حاوی پنج درصد Al (شکل ۱)، پس از پنج ساعت آسیاب کاری از شدت پیک‌ها به طور قابل توجهی کاسته شده و پهنای آنها به میزان زیادی افزایش یافته است. عوامل متعددی بر قابلیت آمورف شدن سیستم‌های آلیاژی با تغییر ترکیب تأثیر می‌گذارند که از مهمترین آنها می‌توان موارد زیر را نام برد:

آنتالپی مخلوط بیشتر بین اجزاء، افزایش تعداد عناصر آلیاژی، تفاوت در اندازه اتمی عناصر موجود در ترکیب [۱۸].

بنابراین با توجه مطالب گفته شده افزایش درصد Al باعث افزایش تغییرات در گرمای ترکیب منفی و اندازه اتمی شده و فاز آمورف راحت‌تر تشکیل می‌شود. تقریباً تمامی پیک‌های Al و Ni حذف شده و شدت پیک‌های Cu و مخصوصاً Ti به شدت کاهش یافته است. حرکت پیک Cu(111) به سمت زوایای کمتر نشان دهنده وارد شدن تدریجی عناصر Ni و Al و Ti به شبکه Cu و افزایش پارامتر شبکه و ایجاد محلول جامد Cu(Ni,Ti,Al) است. در این مرحله با مقایسه الگوهای پراش ترکیب‌های حاوی ۵ و ۱۰ درصد آلومینیم، در آلیاژ حاوی ۱۰ درصد Al ظاهراً بخش زیادی از فازهای کریستالی در مخلوط پودر به فاز آمورف تبدیل شده است، که تغییرات آن در مقایسه با نمونه دارای پنج درصد آلومینیم پس از پنج ساعت آسیاب کاری قابل توجه است. پس از ۱۰ ساعت برخی از پیک‌های Cu و Ti در زوایای بالا کاملاً ناپدید شده و شدت بقیه آنها باز هم کاهش بیشتری پیدا می‌کند، که این کاهش نزدیک‌تر شدن به ساختار کریستالی ریزتر و متعاقباً درصد بالاتری از فاز آمورف را نوید می‌دهد. همانطور که از الگوی پراش مشاهده می‌شود با ادامه آسیاب کاری تا ۲۰ و ۳۰ ساعت به نظر می‌رسد که ساختار باز هم به سمت تبدیل بیشتر به فاز آمورف پیش رفته است، بطوریکه به جز چند پیک ضعیف با شدت بسیار کم و پهنای زیاد، الگوی پراش در این مرحله تقریباً خطی راست است.

کرده‌اند که علت آن بالاتر بودن شعاع اتمی برخی از عناصر نظیر تیتانیوم ( $1.47 \text{ \AA}$ ) و آلومینیم ( $1.43 \text{ \AA}$ ) نسبت به مس ( $1.28 \text{ \AA}$ ) و نزدیک بودن شعاع اتمی نیکل ( $1.25 \text{ \AA}$ ) به آن و وارد شدن اتم‌های این عناصر به شبکه مس و افزایش پارامتر شبکه این عنصر است (شکل ۳). پس از ۲۰ ساعت از شدت پیک‌ها به طور ناگهانی کاسته شده و تمامی پیک‌های عناصر اولیه Ni، Ti و Al به طور کامل محو شده و پیک مربوط به عنصر مس (محلول جامد Cu(Ni,Ti,Al)) در شدت کم و پهنای زیاد باقی می‌ماند که نشان می‌دهد Ni، Al و Ti بطور کامل در Cu حل شده‌اند، بطوریکه در مقایسه با زمان‌های آسیاب کاری ۵ و ۱۰ ساعت، الگوی پراش پرتو ایکس تقریباً خطی راست دیده می‌شود. با توجه به کاهش قابل توجه شدت و تیزی و افزایش پهنای پیک‌ها ساختار پودر به فاز آمورف تبدیل شده است. تفاوت چندانی در شدت و پهنای پیک‌ها پس از ۴۰ ساعت دیده نمی‌شود. در نهایت با مقایسه کلیه الگوها در این ترکیب آلیاژی مشاهده می‌شود که آلیاژ پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری آمورف شده است (پیک‌ها پهنای بسیار زیاد و شدت بسیار کمی دارند).



شکل (۱): الگوهای پراش پرتو ایکس آلیاژ  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{10}Al_5$  در زمان‌های مختلف آسیاب کاری پس از حذف زمینه.

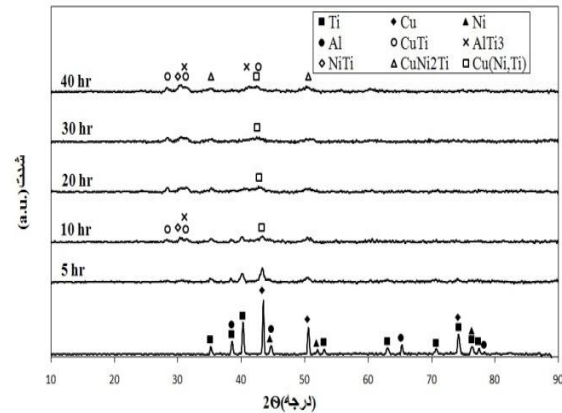
در شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس ترکیب آلیاژی  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  در زمان‌های آسیاب کاری ۵ تا ۴۰ ساعت

### ۳-۲- تعیین درصد آمورف شدن

درصد فاز آمورف در هر کدام از ترکیب‌ها توسط روشی به نام اهلبرگ - استریکلر<sup>۴</sup> (معادله (۱)) با استفاده از اطلاعات الگوی XRD مورد محاسبه قرار گرفت [۱۹]. با استفاده از این روش می‌توان تغییرات در نظم ساختاری را مورد بررسی قرار داد.

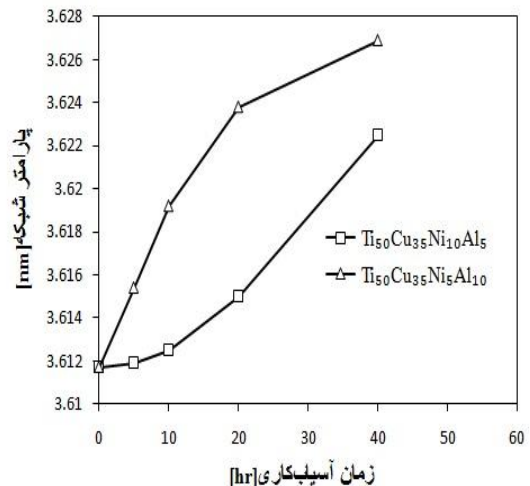
$$A=100-X=100-(U_0/I_0 \times I_x/U_x \times 100) \quad (1)$$

در این رابطه  $U_0$  و  $U_x$  به ترتیب ارتفاع خط زمینه در نمونه آسیاب نشده و آسیاب شده، و  $I_0$  و  $I_x$  مجموع شدت‌ها در نمونه آسیاب نشده و آسیاب شده هستند و  $A$  و  $X$  نیز درجه آمورف شدن و درجه بلورینگی به شمار می‌آیند. در شکل ۴ درصد فاز آمورف برای ترکیبات آلیاژی  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{10}Al_5$  و  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  پس از زمان‌های مختلف آسیاب کاری نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴(الف) ترکیب  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{10}Al_5$  پس از پنج ساعت، ۲۹ درصد فاز آمورف را شامل شد. با افزایش زمان آسیاب کاری به تدریج بر درصد فاز آمورف افزوده شده، بطوریکه در ۲۰ ساعت تغییری شدید در نمودار مشاهده می‌شود و درصد فاز بی شکل به ۹۵ درصد می‌رسد. با توجه به شکل ۴(ب) مشاهده می‌شود که در ترکیب آلیاژی  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  در همان مرحله اول آسیاب کاری (پنج ساعت) درصد بالایی از ساختار پودر به فاز آمورف تبدیل شد که مقدار آن به ۸۹ درصد می‌رسد. با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۲۰ ساعت همچنان این درصد رو به افزایش بوده و مقدار آن به ۹۶ درصد رسیده است، در عین حال پس از ۴۰ ساعت تا حدودی کاهش می‌یابد. اصولاً بازیابی و کریستاله شدن مجدد فاز آمورف می‌تواند به علت افزایش دمای آسیاب کاری و آلودگی ناشی از محیط آسیاب کاری (ظروف، گلوله‌ها، اتمسفر آسیاب کاری و ناخالصی‌های موجود در پودر عناصر اولیه و روند طبیعی آسیاب کاری) باشد، اما ماهیت دقیق این حالت چندان شناخته شده نیست. در شکل ۴(ج) تغییرات درصد فاز آمورف برحسب افزایش درصد عنصر Al برای



شکل (۲): الگوهای پراش پرتو ایکس آلیاژ پودری  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  در زمان‌های مختلف آسیاب کاری پس از حذف زمینه.

پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری تا اندازه‌ای شدت برخی از پیک‌ها افزایش یافته که این نشان‌دهنده بازیابی و افزایش درصد فاز کریستالی در ساختار است. با مقایسه الگوهای پراش در این ترکیب آلیاژی این نتیجه حاصل می‌شود که ساختار پودر پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری آمورف شده و ادامه آسیاب کاری تا ۳۰ ساعت تغییر چندانی در شدت و پهنای پیک‌ها ایجاد نمی‌کند. علاوه بر آن با مقایسه الگوهای پراش این آلیاژ با آلیاژ قبلی (پنج درصد Al) دیده می‌شود که این ترکیب پس از پنج ساعت قابلیت بالاتری برای ایجاد فاز آمورف در زمان‌های پایین آسیاب کاری از خود نشان می‌دهد.



شکل (۳): تغییرات پارامتر شبکه بر حسب زمان آسیاب کاری برای ترکیبات آلیاژی  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  و  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{10}Al_5$

### ۳-۳- تحلیل مشخصات کریستالی

با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال [۲۰] و با توجه به پیک‌های به دست آمده از پراش، مقادیر اندازه کریستالیت محاسبه شد. با توجه به اینکه پهن شدگی پیک‌های پراش پرتو ایکس ناشی از ریز شدن اندازه کریستالیت‌ها متناسب با عکس  $\cos\theta$  و کرنش شبکه متناسب با  $\tan\theta$  است، معادله زیر مطرح می‌شود:

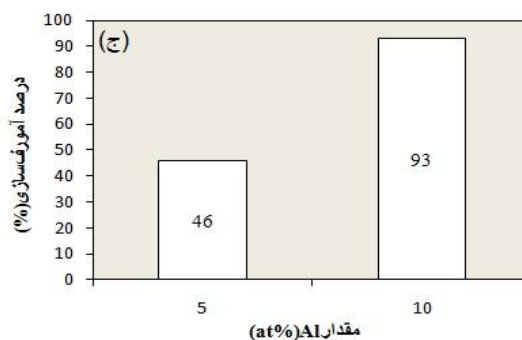
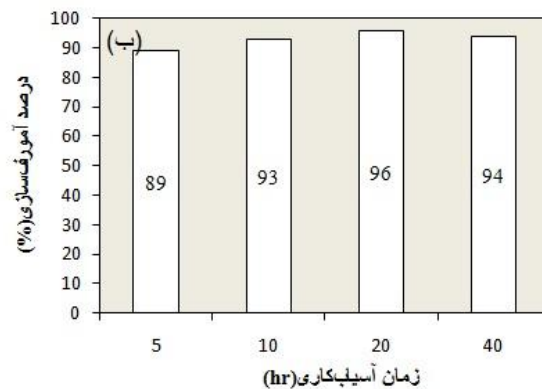
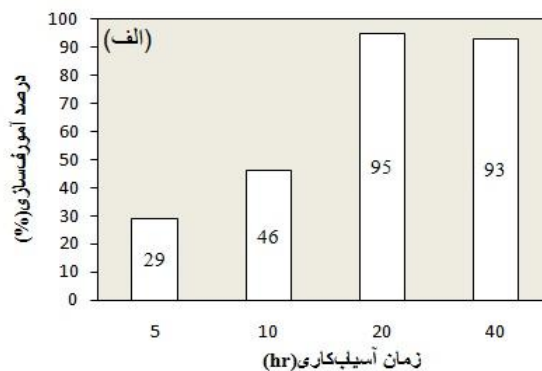
$$B = (0.9\lambda/t) \cos\theta + \eta \tan\theta \quad (2)$$

که در این رابطه  $B$  پهنای پیک در نیمه ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس بر حسب نانومتر،  $t$  اندازه دانه بر حسب نانومتر،  $\eta$  کرنش شبکه و  $\theta$  زاویه براگ پیک مربوطه می‌باشد. با مرتب سازی معادله (۳) می‌توان معادله زیر را به دست آورد:

$$B \cos\theta = (0.9\lambda/t) + \eta \sin\theta \quad (3)$$

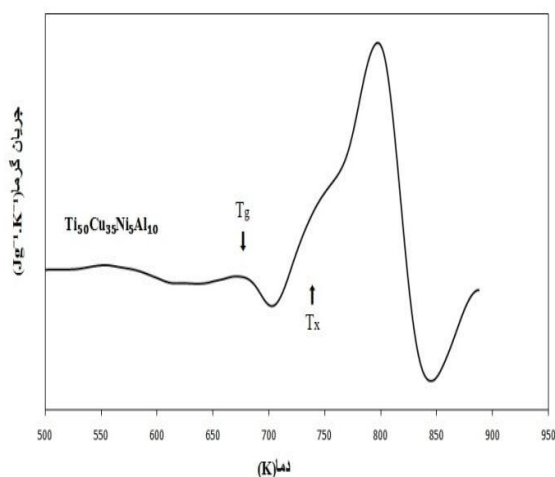
با رسم  $B \cos\theta$  بر حسب  $\sin\theta$  خط راستی با شیب  $\eta$  و عرض از مبدأ  $0.9\lambda/t$  به دست می‌آید. با به دست آوردن این مقادیر می‌توان اندازه دانه ( $t$ ) و کرنش شبکه ( $\eta$ ) را به دست آورد. در شکل ۵ مقادیر اندازه کریستالیت برای ترکیبات آلیاژی  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{10}Al_5$  و  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  پس از زمان‌های مختلف آسیاب کاری نشان داده شده است. با توجه به شکل در ترکیب  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{10}Al_5$  در مرحله اول آسیاب کاری (پنج ساعت) طبق روند طبیعی آسیاب کاری اندازه کریستالیت به شدت در ساعت‌های اولیه آسیاب کاری کاهش یافته و به میزان ۳۴ نانومتر رسیده است. پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری تغییری قابل توجه در شکل پیک‌ها (شکل ۱) ایجاد شد. با اندازه‌گیری مقادیر اندازه کریستالیت واضح است که تغییر شکل پلاستیکی بالایی به پودر وارد شده است که منجر به رسیدن اندازه کریستالیت به حدود شش نانومتر می‌شود. با توجه به الگوی پراش و نمودار درصد فاز آمورف این ترکیب (شکل ۲ و ۴(الف)) مشخص می‌شود که ریز شدن زیاد کریستالیت‌ها از نزدیک شدن به درصد‌های بالای فاز آمورف حکایت دارد. در ترکیب

ترکیبات حاوی ۵ و ۱۰ درصد Al پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری نشان داده شده است. ترکیب دارای ۱۰ درصد Al به نسبت آلیاژ حاوی پنج درصد مقدار بیشتری از فاز آمورف را در زمان‌های پایین آسیاب کاری شامل می‌شود که علل آن می‌تواند به گرمای ترکیب منفی بالای Ti-Al و Ni-Al و تفاوت در اندازه شعاع‌های اتمی آلومینیم با نیکل و مس مربوط باشد. بنابراین افزایش Al بر قابلیت آمورف شونده است.



شکل (۴): تغییرات درصد فاز آمورف در زمان‌های مختلف آسیاب کاری در ترکیب‌های (الف):  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{10}Al_5$ ، (ب):  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$ ، (ج): مقایسه درصد فاز آمورف با توجه به افزایش درصد Al پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری.

تبرید نشان می‌دهد که آلیاژ مورد نظر از قابلیت آمورف شدن<sup>۵</sup> (GFA) بالاتری برخوردار است. با توجه به وسیع بودن ناحیه مذاب فوق تبرید، این آلیاژ از پایداری حرارتی قابل توجه و قابلیت بالایی برای تشکیل فاز آمورف برخوردار است.



شکل (۶): منحنی DSC مربوط به ترکیب آلیاژی  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  (پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری) با نرخ گرمایش  $20 \text{ k/min}$  تا دمای  $943$  کلوین.

جدول (۱): خواص حرارتی آلیاژ آمورف  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  تولید شده توسط فرآیند آلیاژسازی مکانیکی پس از ۴۰ ساعت آسیاب کاری.

Composition	Tg (k)	Tx (k)	$\Delta T_x = T_x - T_g$
$Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$	672	741	69

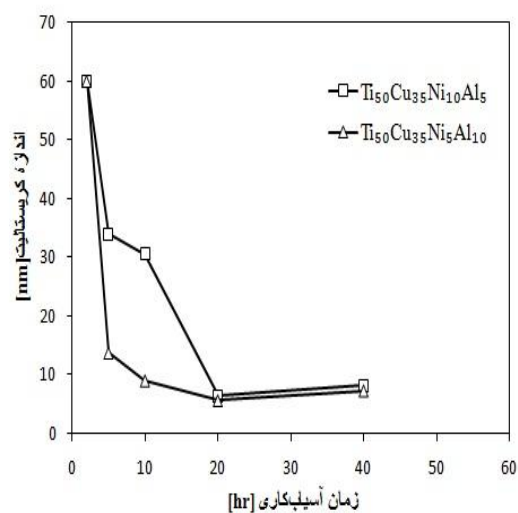
#### ۴- نتیجه گیری

۱- فرآیند آلیاژسازی مکانیکی می‌تواند به صورت موفقیت آمیزی برای تولید آلیاژهای آمورف در سیستم‌های آلیاژی چهارجزئی  $TiCuNiAl$  مورد استفاده قرار گیرد.

۲- در ترکیب‌های حاوی ۵ و ۱۰ درصد اتمی Al با توجه به الگوهای پراش، بالاترین مقدار فاز آمورف به ترتیب پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری ایجاد می‌شود. افزایش درصد Al از ۵ به ۱۰ درصد، قابلیت تشکیل فاز آمورف را بهبود می‌بخشد.

۳- محاسبات درصد آمورف شدن توسط روش استریکلر-اهلبرگ، نشان داد حداکثر درصد آمورف شونده در

$Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  از همان ابتدای آسیاب کاری یک افت شدید در اندازه کریستالیت دیده می‌شود، بطوریکه پس از پنج ساعت اندازه کریستالیت به ۱۳ نانومتر رسیده است. افزایش درصد Al از ۵ به ۱۰ درصد، باعث ایجاد فازهای تردی نظیر  $Ti_3Al$  شده و نهایتاً تردی این ترکیب در مقایسه با ترکیب قبلی بیشتر شده که می‌تواند یکی از عوامل ریزتر شدن ساختار و نزدیک تر شدن به فاز آمورف باشد. پس از ۲۰ ساعت باز هم از اندازه کریستالیت کاسته شده و مقدار آن به پنج نانومتر رسیده است.



شکل (۵): اندازه کریستالیت بر حسب زمان آسیاب کاری برای ترکیب‌های آلیاژی  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  و  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{10}Al_5$ .

#### ۳-۴- پایداری حرارتی

شکل ۶ منحنی DSC آلیاژ  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  را نشان می‌دهد که از دمای محیط تا  $943$  کلوین با نرخ گرمایش  $0.33$  کلوین بر ثانیه ( $20$  کلوین بر دقیقه) حرارت داده شد. منحنی یک رویداد حرارتی واضح مربوط به انتقال شیشه ( $T_g$ ) را از خود نشان می‌دهد که به دنبال آن یک ناحیه مذاب فوق تبرید پهن و واکنش گرمای ناشی از تبلور آمده است. دمای شیشه‌ای شدن ( $T_g$ )، دمای شروع تبلور ( $T_x$ ) و ناحیه فوق تبرید ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) در جدول ۱ فهرست شده است. همانطور که از شکل ۶ مشخص است، آلیاژ  $Ti_{50}Cu_{35}Ni_5Al_{10}$  ناحیه مذاب فوق تبرید بسیار وسیعی برابر با  $69$  کلوین دارد. وسیع تر بودن ناحیه فوق

- [7] B.C. Lu, J. Xu, "Glass Formation of Ti-Ni-Sn Ternary Alloys Correlated with TiNi-Ti<sub>3</sub>Sn Pseudo Binary Eutectics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, pp. 5425-5431, 2008.
- [8] Y.L. Wang, J. Xu, "Ti (Zr)-Cu-Ni Bulk Metallic Glasses with Optimal Glass-Forming Ability and Their Compressive Properties", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 39A, pp. 1-8, 2008.
- [9] A. Inoue, N. Nishiyama, K. Amiya, T. Zhang & T. Masumoto, "Ti-Based Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region", *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 2851-2854, 2007.
- [10] L.C. Zhang, Z.Q. Shen & J. Xu, "Mechanically Milling-Induced Amorphization in Sn-Containing Ti-Based Multicomponent Alloy Systems", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 394, pp. 204-209, 2005.
- [11] T. Aihara, K. Aoki & T. Masumoto, "Formation and Crystallization of hydrogen-induced amorphous RNi<sub>2</sub>Gd<sub>x</sub> (R=Sm, Gd, Dy, Ho, Er) Alloys", *Materials Transactions, JIM*, Vol. 33, No. 1, pp. 15-22, 1992.
- [12] B. Blanpain, L. H. Allen, J. M. Legrosy & J. W. Mayer, "Solid-state amorphization in Al-Pt multilayers by low-temperature annealing", *Physical Review B*, Vol. 39, No. 18, pp. 13067-13071, 1989.
- [13] W. S. L. Boyer, M. Atzmon, "The effect of non-linear diffusion on solid state amorphization in Ni-Hf: experiment and simulation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 194, pp. 213-220, 1993.
- [14] J. Eckert, L. Schultz & K. Urban, "Amorphization Reaction During Mechanical Alloying: Influence of The Milling Conditions", *Journal Of Materials Science*, Vol. 26, pp. 441-446, 1991.
- [15] X. Liao, J. Zhu, W. Zhong & H. Y. Chen, "Synthesis of amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by microwave irradiation", *Materials Letters*, Vol. 50, pp. 341-346, 2001.
- [16] J. Koike, P. R. Okamoto, L. E. Rehn & M. Meshii, "The dose, temperature, and projectile-mass dependence for irradiation-induced

زمان‌های کوتاه آسیاب‌کاری (۱۰ ساعت) مربوط به ترکیب حاوی ۱۰ درصد Al می‌باشد که معادل ۹۳ درصد است.

۴- آلیاژ آمورف حاوی ۱۰ درصد اتمی Al با داشتن ناحیه مذاب فوق تبریدی برابر با ۶۹ کلوین پایداری حرارتی بالایی داشته و از قابلیت بسیار بالایی برای آمورف شدن برخوردار است.

بنابراین با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس، محاسبات درصد آمورف شدن و منحنی DSC، آلیاژ حاوی ۱۰ درصد Al از قابلیت بالایی برای تشکیل فاز آمورف در زمان‌های پایین برخوردار است.

## ۵- مراجع

- [1] D. Xu, G. Duan, W. L. Johnson & C. Garland, "Formation and properties of new Ni-based amorphous alloys with critical casting thickness up to 5 mm", *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 3493-3497, 2004.
- [2] T. Zhang, A. Inoue, "Thermal and Mechanical Properties of Ti-Ni-Cu-Sn Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region Before Crystallization", *Materials Transactions*, Vol. 39, No. 10, pp. 1001-1006, 1998.
- [3] D.V. Louzguine, A. Inoue, "Crystallization Behavior of Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> Amorphous Alloy", *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 4159-4164, 2000.
- [4] C. Satto, A. Ledda, P. Potapov, J.F. Janssens & D. Schryvers, "Phase Transformations and Precipitation in Amorphous Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> Ribbons", *Intermetallics*, Vol. 9, pp. 394-401, 2001.
- [5] L. Tao, J. Jiang, B.X. Fang & D. Ying, "Effect of Ni on Glass-Forming Ability of Cu-Ti-Based Amorphous Alloys", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 16, pp. 604-606, 2006.
- [6] I.P. Franco, L.F. Bonavina, C. Bolfarini, W.J. Botta Filho & C.S. Kiminami, "Development of Ti-Ni-Cu System Alloys with High Glass Forming Ability", 17<sup>o</sup> CBECIMat, *Materials engineering Congress. Brazil*, pp. 7206-7218, 2006.

amorphization of CuTi", J. Mater. Res., Vol. 4, No. 5, pp. 1143-1150, 1989.

[17] B. Srinivasa Rao, J. Bhatt & B. S. Murty, "Identification of compositions with highest glass forming ability in multicomponent systems by thermodynamic and topological approaches", Materials Science and Engineering, A. Vol. 449-451, pp. 211-214, 2007.

[18] N. Das, G.K. Dey, B.S. Murty & S.K. Pabi, "On amorphization and nanocomposite formation in Al-Ni-Ti system by mechanical alloying", Pramana -Journal of Physics, Vol. 65, pp. 831-840, 2005.

[19] M. Sahebary, S. Raygan, S.A. Seyed Ebrahimi & H. Abedizadeh, "Inception of Transformation of Hematite to Magnetite During Mechanical Activation: A Thermodynamical Approach", Iranian Journal of Science & Technology. Transaction B. Engineering, Vol. 33, No. B5, pp. 415-424, 2009.

[20] G.K. Williamson, W.H. Hall, "X-Ray Line Broadening From filed Aluminium and Wolfram", Acta Metallurgica, Vol. 1, pp. 22-31, 1953.

## ۶- پی نوشت

- [1] Mechanical Alloying
- [2] Revolve per minute
- [3] Ball-Powder Ratio
- [4] Ohlberg-Strickler
- [5] Glass-Forming Ability