

بررسی سینتیک تبلور آلیاژ شیشه ای Co-Fe-Ta-Hf-B تولید شده با روش مذاب ریسی با

پایداری حرارتی بالا در حالت گرمایش پیوسته

امیرحسین تقوایی^۱،* نازنین قاسمعلی نژاد شیرازی فرد^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۰۷، ش.ص ۱۶۹-۱۸۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۱/۲۹)

چکیده

آلیاژهای شیشه‌ای پایه کبالت به دلیل خصوصیات مغناطیسی نرم عالی و مقاومت به خوردگی بالا همواره مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، نوارهای آلیاژ شیشه‌ای Co-Fe-Ta-Hf-B با پایداری حرارتی بالا توسط روش مذاب ریسی ساخته شد و در ادامه سینتیک تبلور آن به طور سیستماتیک در حالت عملیات حرارت‌دهی پیوسته در نرخ‌های متفاوت گرمایش مطالعه گردید. مقادیر انرژی فعال سازی ظاهری و جزیی تبلور، مقدار استحاله انجام شده بر حسب دما و نیز سایر پارامترهای سینتیکی توسط مدل‌های سینتیکی مرسوم نظیر اوزاوا محاسبه شدند. همچنین، سینتیک تبلور آلیاژ تولیدی توسط دو مدل سینتیکی مشهور جانسون-مهل-آورامی و سستاک-برگرن بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که انرژی فعال‌سازی جزیی تبلور با افزایش درصد فاز بلوری افزایش می‌یابد. همچنین مقدار متوسط انرژی فعال سازی مطابق مدل کسینجر 664 kJ/mol محاسبه گردید که این عدد در مقایسه با بسیاری از آلیاژهای شیشه‌ای بزرگ‌تر و خود موید پایداری حرارتی بالای این آلیاژ می‌باشد. تحلیل نتایج به دست آمده نشان داد که الگوی جانسون-مهل-آورامی مدل مناسبی برای مطالعه سینتیک تبلور این آلیاژ نبوده و مدل سستاک-برگرن به دلیل رفتار خودکاتالیزوری و پیچیدگی پروسه تبلور مدل سینتیکی مناسبتری جهت بررسی سینتیک تبلور این آلیاژ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ شیشه‌ای، مذاب ریسی، سینتیک تبلور، رفتار خود کاتالیزوری.

^۱ - استادیار و عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

^۲ - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: amirtaghvaei@gmail.com

پیشگفتار

آلیاژهای آمورف مواد نسبتاً جدیدی هستند که دارای مجموعه‌ای مناسب از ویژگی‌های مهم و پرکاربرد در صنعت می‌باشند و بدین سبب توجه ویژه محققین را در دو دهه اخیر به خود جلب کرده‌اند[۱]. نخستین آلیاژ شیشه‌ای توسط پل دویز^۱ در سال ۱۹۶۰ میلادی و در ترکیب آلیاژی $Au_{75}Si_{25}$ توسط روش انجماد سریع تولید شد[۲] و پس از مشخص شدن خواص منحصر به فرد آن تحقیقات در این زمینه به سرعت ادامه یافت و آلیاژهای فلزی با سیستم‌های چند جزئی در ترکیبات مختلف و تحت سرمایش‌های سریع ساخته شدند[۱]. در میان دسته‌بندی‌های مختلف آلیاژهای شیشه‌ای، ترکیبات پایه کبالت، فلزات شیشه‌ای^۲ مغناطیسی معروفی هستند که دارای خواص مغناطیسی نرم عالی بوده و به‌عنوان گزینه‌ای مناسب در کاربردهایی همچون سنسورهای مغناطیسی، هسته ترانسفورماتورها و محافظ‌های مغناطیسی شناخته شده‌اند[۳]. همچنین در برخی موارد، آلیاژهای پایه کبالت سختی و استحکام بسیار زیادی از خود نشان می‌دهند که منجر به تنوع بیش‌تر در کاربرد آن‌ها می‌گردد. به طور مثال، آلیاژ شیشه‌ای توده با ترکیب $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ ، با قطر بیشینه ۲ میلی‌متر استحکام شکست بسیار بالا (۵ گیگا پاسکال)، میدان پسماند زدای مغناطیسی بسیار پایین $0.26 A/m$ و نیز با پایداری حرارتی متوسط با محدوده فوق سرد $54K$ در سال ۲۰۰۵ تولید گردید[۴]. در سال ۲۰۱۳، تقوایی و همکارانش موفق به تولید آلیاژ شیشه‌ای توده $Co_{40}Fe_{20}Ta_8B_{30}$ با قطر بیشینه ۱۰ میلی‌متر، میدان پسماند زدای مغناطیسی پایین و پایداری حرارتی بالا با وسعت ناحیه فوق سرد $74 K$ شدند[۵]. شایان ذکر است که مواد آمورف از نظر ساختاری و ترمودینامیکی حالتی نیمه پایدار دارند که موجب تمایل زیاد آن‌ها به تبلور شده است. از این رو، امکان تبلور جزئی و یا کامل مواد آمورف، در حین استفاده و یا در حین عملیات حرارتی بسیار زیاد است. لازم به ذکر است که در صورت تبلور آلیاژهای شیشه‌ای، برخی از خصوصیات مکانیکی و یا

مغناطیسی با تشکیل فاز نانو بلوری در زمینه فاز آمورف بهبود می‌یابد. به همین دلیل، مطالعه فرایند تبلور به منظور شناخت و کنترل ریز ساختار جهت ارتقاء کیفیت محصول تولیدی ضروری می‌باشد. اخیراً، آلیاژ شیشه‌ای جدید $Co_{40}Fe_{22}Ta_{5.5}Hf_{2.5}B_{30}$ با پایداری حرارتی بالا و وسعت ناحیه فوق سرد $95 K$ توسط تقوایی و همکارانش با روش مذاب ریسی تولید گردید و رفتار حرارتی و نیز مقدار انرژی فعال سازی ظاهری تبلور این آلیاژ توسط مدل کسینجر^۳ و باسول^۴ بررسی شد[۶].

در تحقیق حاضر، برای نخستین بار، سینتیک تبلور آلیاژ شیشه‌ای $Co_{40}Fe_{22}Ta_{5.5}Hf_{2.5}B_{30}$ در حالت عملیات حرارت‌دهی پیوسته (که از مرسوم‌ترین روش‌های مطالعه سینتیک استحاله فازی می‌باشد) بررسی شده و مقادیر انرژی فعال‌سازی جزئی و دیگر پارامترهای سینتیکی محاسبه می‌گردد.

مواد و روش‌ها

به‌منظور تولید آلیاژ $Co_{40}Fe_{22}Ta_{5.5}Hf_{2.5}B_{30}$ از کوره قوس الکتریکی حاوی فلز تیتانیوم به عنوان جاذب اکسیژن (برای کاهش مقدار اکسیژن در کوره) استفاده شد. به منظور آلیاژسازی، فلزات بور، تانتالوم و هافنیوم در قسمت کف و فلزات آهن و کبالت در بخش بالایی محفظه ذوب قرار داده شدند. خلوص تمام فلزات به کار برده شده بالاتر از ۹۹/۵ بود. قوس الکتریکی ابتدا منجر به ذوب شدن آهن و کبالت به دلیل نقطه ذوب پایین‌تر گردیده و در ادامه با افزایش زمان اعمال قوس، فلزات تانتالوم، هافنیوم و بور در مذاب تولیدی حل شده و سیالیت این مذاب به دلیل کاهش نقطه ذوب ناشی از آلیاژ سازی به مرور افزایش یافت. پس از انجماد، آلیاژ تولیدی به شکل معکوس در محفظه ذوب قرار گرفت به طوری که قسمت پایینی آن این بار به سمت بالا (نزدیک به قوس) قرار گرفته و فرآیند ذوب و انجماد مجدداً تکرار شد. به منظور افزایش یکنواختی در ترکیب شیمیایی،

³-Kissinger

⁴ Boswell

¹Duwez

²Metallic glass

نشان داده شده است. مطابق شکل (۱) الف، پس از واکنش گرماگیر، یک ناحیه فوق سرد با محدوده ΔT_x واکنش تبلور می‌باشد، دیده می‌شود. به منظور تسهیل در بررسی اثر اعمال نرخ‌های حرارت‌دهی متفاوت بر آلیاژ شیشه‌ای $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ ، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، دمای آستانه واکنش اول تبلور (T_{x1})، دمای پیک تبلور اول (T_{p1}) و وسعت ناحیه فوق سرد ΔT_x در سرعت‌های گرمایشی $20-5 \text{ K/min}$ در جدول (۱) گردآوری شده است.

پس از تعیین شدن دماهای بحرانی، انرژی فعال سازی توسط معادلات کسینجر [۷]، اوزاوا [۸] و باسول [۹] به ترتیب، مطابق روابط ۱-۳ محاسبه می‌شود:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{-E}{RT_p} + \ln\left(\frac{RK_0}{E}\right) \quad (1)$$

$$\ln(\beta) = -1.0516 \frac{E}{RT_p} + c \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = \frac{-E}{RT_p} + c \quad (3)$$

در روابط فوق، α مقدار تبلور یافته، $K(T)$ ثابت سرعت، K_0 فاکتور فرکانس (s^{-1})، β سرعت گرمایش (K/min) و E انرژی فعال سازی تبلور (kJ/mol) می‌باشد. فرضیه اصلی جهت کاربرد این اساس است که بیشترین نرخ استحاله در

فرآیند توصیف شده ۵ مرتبه تکرار گردید و هیچ گونه تغییر وزنی پس از ذوب و ریخته‌گری مشاهده نشد.

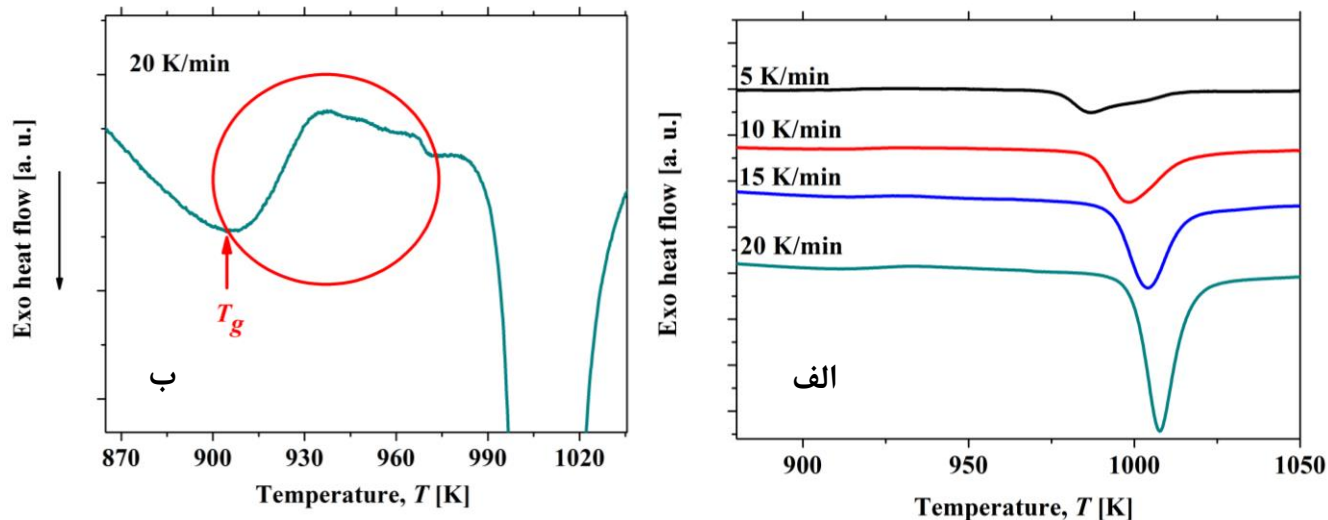
نوارهای شیشه‌ای $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ با عرض ۳ mm و ضخامت $29 \mu\text{m}$ توسط دستگاه مذاب ریزی از طریق تزریق مذاب آلیاژ با فشار ثابت 250 mbar و با سرعت چرخش مماسی 41 m/sec تولید شدند. دمای ریخته‌گری در فرآیند مذاب ریزی حدود 200 K بالاتر از دمای لیکوئیدوس آلیاژ به منظور ایجاد یک مذاب همگن انتخاب شد. شایان ذکر است که ساختار کاملاً شیشه‌ای نوارهای تولید شده مطابق آنالیز پراش پرتو ایکس مبین ذوب شدن کامل تمام اجزا و تشکیل آلیاژ مورد نظر می‌باشد [۶]. در ادامه برای مطالعه فرآیند تبلور نوارهای تولید شده، از آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی^۵ (DSC) مدل (DSC, NETZSCH 404) استفاده شد. بدین منظور، عملیات حرارتی پیوسته تا دماهای بالاتر از دمای تبلور و در سرعت‌های گرمایشی مختلف 5 K/min ، 10 K/min ، 15 K/min و 20 K/min تحت دمش گاز آرگون با خلوص بالا انجام شد و پس از آن مقادیر انرژی فعال‌سازی به همراه دیگر پارامترهای سینتیکی توسط الگوهای سینتیکی ارائه شه نظیر کسینجر، اوزاوا و باسول محاسبه شد.

نتایج و بحث

شکل (۱) الف، نتایج مربوط به منحنی DSC آلیاژ شیشه‌ای $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ تحت عملیات حرارتی پیوسته^۶ و در محدوده دمایی 880 K تا 1050 K در سرعت‌های گرمایشی مختلف 5 K/min تا 20 K/min را نشان می‌دهد. مطابق شکل، تمامی نمودارها دارای یک استحاله گرماگیر هستند که مربوط به استحاله درجه دوم ماده بوده و نقطه شروع آن مشخصه دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) می‌باشد. به منظور مشاهده بهتر این استحاله و نقطه آستانه دمای شیشه‌ای، ناحیه مورد نظر برای نرخ گرمایش 20 K/min با بزرگنمایی بیشتری در شکل (۱) ب

⁵-Differential scanning calorimetry

⁶- Isochronal annealing



شکل ۱- منحنی DSC آلیاژ شیشه‌ای $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ (الف) در سرعت‌های گرمایشی 5 K/min ، 10 K/min ، 15 K/min و 20 K/min (ب) قسمتی از منحنی در ناحیه دمای انتقال شیشه ای برای نرخ گرمایش 20 K/min

جدول ۱- پارامترهای حرارتی آلیاژ شیشه‌ای $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ در سرعت‌های مختلف گرمایشی $5-20 \text{ K/min}$

T_{pl} (K)	T_{x1} (K)	T_g (K)	ΔT_x (K)	نرخ گرمایش (K/min)
۹۸۷	۹۶۹	۸۹۶	۷۳	۵
۹۹۴	۹۷۸	۸۹۹	۷۹	۱۰
۱۰۰۴	۹۸۷	۹۰۱	۸۶	۱۵
۱۰۰۷	۱۰۰۰	۹۰۴	۹۶	۲۰

است. با توجه به جدول ملاحظه می‌شود که مقادیر انرژی فعال‌سازی در مدل‌های کسینجر، باسول و اوزاوا نزدیک به یکدیگر بوده که نشانگر درجه واکنش نزدیک به یک^{۱۰} می‌باشد [۱۲]. شایان ذکر است که مقدار انرژی فعال‌سازی تبلور آلیاژ تولیدی در مقایسه با بسیاری از آلیاژها شیشه‌ای پایه کبالت و آهن نظیر آلیاژ $\text{Co}_{46.45}\text{Fe}_{25.55}\text{Ta}_8\text{B}_{20}$ با انرژی فعال‌سازی ظاهری 445 kJ/mol بیش‌تر است

دمای متناظر با پیک بلورینگی (T_p) رخ می‌دهد. با توجه به بررسی نمودارهای کسینجر و باسول آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ در پژوهش قبلی [۶]، فقط نمودار مربوط به مدل اوزاوا در شکل (۲) ترسیم شده و مقدار شیب آن که معادل با انرژی فعال‌سازی ظاهری^۹ آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ است، در جدول (۲) به همراه مقادیر محاسبه شده توسط دو مدل قبل نشان داده شده

¹⁰- First- order transformation

⁹- Apparent activation energy

سانوس^{۱۱} (KAS) و اوزاوا-فلین-وال^{۱۲} (OFW) مطابق روابط زیر محاسبه می‌شود [۱۲]:

$$\text{KAS} \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \frac{-E_c(\alpha)}{RT_\alpha} + \ln\left(\frac{RK_0}{E_c(\alpha)}\right)$$

$$\text{OFW} \quad (6)$$

$$\ln \beta = -1.0516 \frac{-E_c(\alpha)}{RT_\alpha} + c$$

که در روابط فوق $E_c(\alpha)$ و T_α به ترتیب نشان‌دهنده انرژی فعال‌سازی موضعی و دمای متناظر با مقدار α هستند [۱۲].

در شکل (۴)، مقادیر $E_c(\alpha)$ بر حسب مقدار α محاسبه شده توسط دو روش فوق آورده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، مقادیر به‌دست‌آمده از روابط کسینجر و اوزاوا بسیار نزدیک به هم هستند. همچنین مقدار E_c ثابت نبوده و افزایش تدریجی در محدوده $(\alpha < 0.65)$ کسینجر و اوزاوا بسیار نزدیک به هم هستند. همچنین مقدار E_c ثابت نبوده و افزایش تدریجی در محدوده $(\alpha < 0.2)$ دارد. افزایش انرژی فعال‌سازی جزئی در مراحل نهایی تبلور می‌تواند به دلیل انرژی مورد نیاز جهت جوانه زنی و رشد فاز $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$ در کنار فاز $(\text{Co,Fe})_{21}(\text{Ta,Hf})_2\text{B}_6$ در این مرحله از تبلور باشد [۶]. شایان ذکر است که تشکیل این دوفاز در حین تبلور می‌تواند ترکیب فاز آمورف باقیمانده را تغییر داده و منجر به تغییرات انرژی فعال‌سازی جزئی مطابق با شکل ۴ گردد.

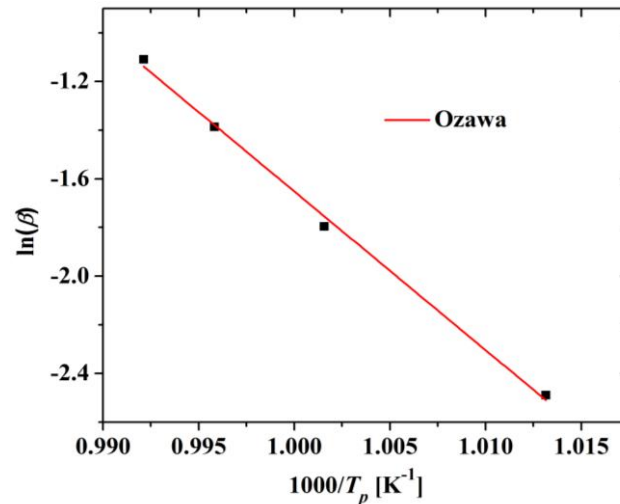
(جدول ۲) که حاکی از پایداری حرارتی مناسب آن می‌باشد [۱۳، ۱۱]. افزایش پایداری حرارتی و انرژی فعال‌سازی تبلور در آلیاژ این تحقیق می‌تواند به شرایط دشوار نفوذ اتمی بلند برد برای جوانه زنی و رشد فاز $(\text{Co,Fe})_{21}(\text{Ta,Hf})_2\text{B}_6$ در حین تبلور مرتبط باشد. این پدیده می‌تواند به دلیل حضور اتم هافنیوم با شعاع اتمی بزرگ‌تر در مقایسه با دیگر عناصر این آلیاژ و پیوندهای قوی آن با سایر عناصر این ترکیب به ویژه بور (بیش‌ترین آنتالپی مخلوط شدن با بور در مقایسه با سه عنصر دیگر) پیچیدگی توپولوژیکی بیش‌تر و نیز مقدار بیش‌تر عنصر بور که موجب افزایش درجه فشردگی ساختار می‌گردد، باشد [۱۳]. در ادامه، به منظور بررسی دقیق‌تر مکانیزم تبلور، نیاز به محاسبه پارامترهای سینتیکی در حین فرآیند تبلور است. از این رو، در ابتدا مقدار ماده تبلور یافته با استفاده از داده‌های DSC و نیز انتگرال‌گیری از معادله‌ی (۴) با استفاده از نرم افزار Origin به صورت زیر تعیین می‌گردد [۱۲]:

$$\alpha = \frac{\int_{T_i}^T (dH)}{dT} \frac{dT}{\int_{T_i}^{T_f} (dH)} \frac{dT}{dT}$$

که در این رابطه کمیت‌های T_i و T_f به ترتیب دماهای آستانه و پایان استحاله در نظر گرفته می‌شوند. لازم به ذکر است که قبل از انتگرال‌گیری، سهم حرارت مربوط به تغییرات ظرفیت گرمایی در حین تبلور توسط نرم افزار MATLAB مطابق با روش توصیف شده در مرجع [۱۴] محاسبه شد و از کل حرارت آزاد شده در حین تبلور کسر گردید. شکل (۳) تغییرات α بر حسب دما را در نرخ‌های گرمایشی مختلف نشان می‌دهد. مطابق شکل، حالت سیگموییدی نمودارها نشانگر سرعت کند استحاله فازی در مراحل اولیه و نهایی تبلور ($\alpha < 0.8$ و $\alpha > 0.2$) می‌باشد. در آستانه شروع واکنش تنها فرآیند جوانه زنی در نقاط مختلف ماده رخ داده و در ادامه با پیشرفت بیش‌تر استحاله تبلور، هسته‌های تشکیل شده شروع به رشد و تسریع فرآیند تبلور می‌کنند. در نهایت به علت برخورد هسته‌های رشد کرده با یکدیگر نرخ تبلور مجدداً کاهش می‌یابد. پس از تعیین شدن α ، مقادیر انرژی فعال‌سازی جزئی در حین پروسه‌ی تبلور از روابط کسینجر-آکاهیرا-

11- Kissinger – Akahira – Sunose

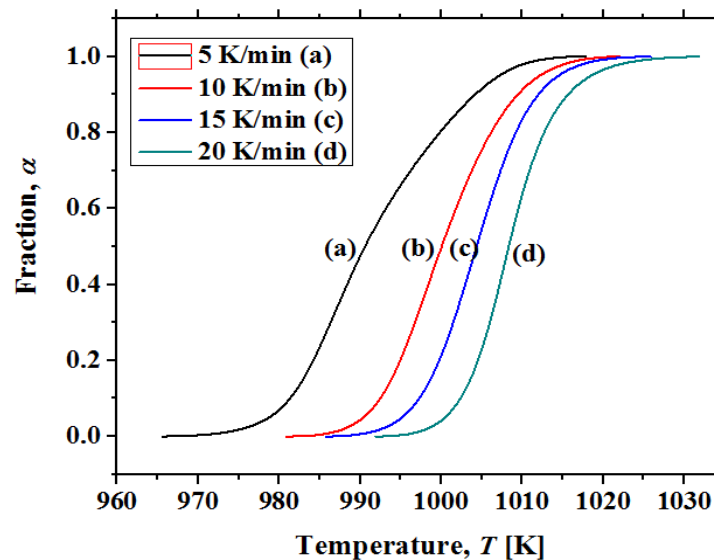
12-Ozawa – Flynn – Wall



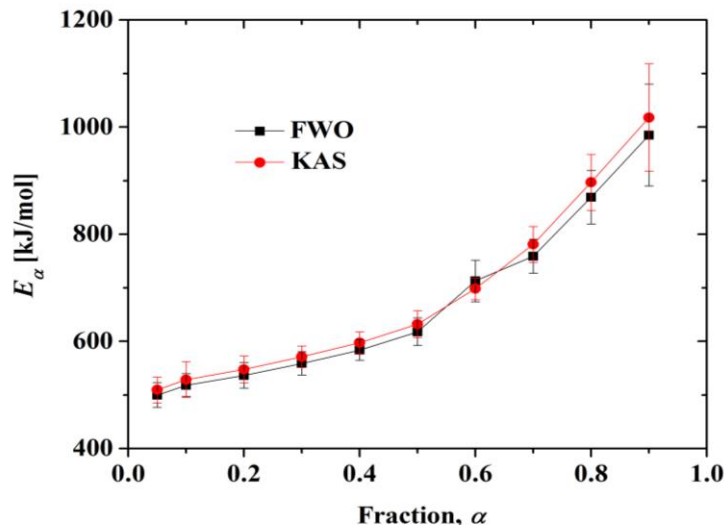
شکل ۲- منحنی اوزاوا برای محاسبه انرژی فعال سازی تبلور آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$.

جدول ۲- انرژی فعال سازی تبلور آلیاژهای $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ و $\text{Co}_{46.45}\text{Fe}_{25.55}\text{Ta}_8\text{B}_{20}$

آلیاژ	کسینجر E (kJ/mol)	باسول E (kJ/mol)	اوزاوا E (kJ/mol)
$\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$	20 ± 530 [۶]	534 ± 21 [۶]	$516 \pm 20/86$
$\text{Co}_{46.45}\text{Fe}_{25.55}\text{Ta}_8\text{B}_{20}$	445 ± 11 [۱۳]	-	438 ± 10 [۱۳]



شکل ۳- تغییرات درصد فاز متبلور شده بر حسب دما در سرعت های گرمایش متفاوت آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$



شکل ۴- تغییرات انرژی تبلور موضعی آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ بر حسب مقدار تبلور یافته

نشان می‌دهد [۱۴]:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = Km(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m} \quad (7)$$

که در این رابطه، α درصد تبلور (رابطه ۴) و m توان آواری بوده که توسط رابطه ۸ محاسبه می‌شود [۱۵]:

$$m = \frac{d \ln(-\ln(1-\alpha))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \cong \frac{-mE}{R} \quad (8)$$

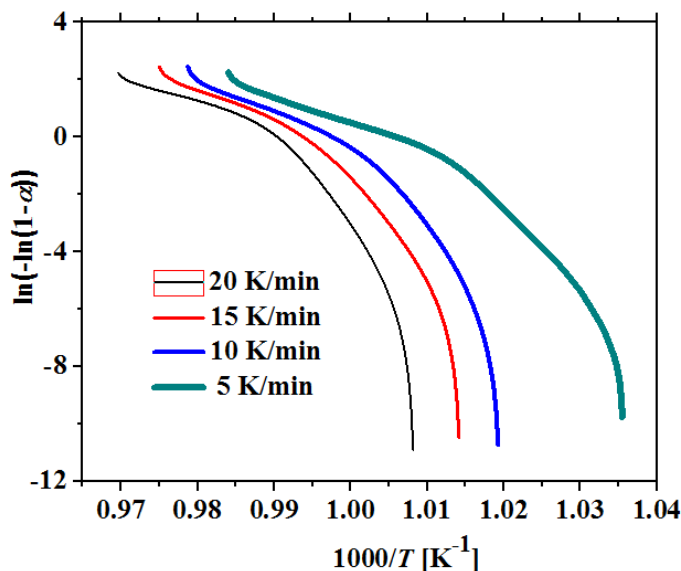
با توجه به مدل JMA، توان m نوع استحاله (کنترل شونده توسط نفوذ و یا فصل مشترک) و نیز ثابت بودن، کاهش و یا افزایش سرعت جوانه زنی حین تبلور را نشان می‌دهد [۱۵]. لازم به ذکر است که نرخ استحاله و نیز توان آواری نباید تابعی از سرعت گرمایش باشد [۱۵].

شکل (۵) تغییرات $\left(\ln(-\ln(1-\alpha))\right)$ بر حسب $1000/T$ مطابق رابطه ۸ در نرخ‌های حرارتی 5 K/min را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، الگوی ترسیم شده در همه نرخ‌های حرارتی غیرخطی بوده و مقدار شیب نمودار با نرخ گرمایش تغییر می‌کند. در نتیجه، با توجه به بحث فوق، مدل JMA برای محاسبه سینتیک تبلور در حالت حرارت‌دهی پیوسته برای آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ مناسب نمی‌باشد [۱۵].

مطابق این شکل، مقدار انرژی فعال سازی متوسط برای این آلیاژ به ترتیب 664 kJ/mol و 678 kJ/mol مطابق با روش KAS و OFW محاسبه گردید. این مقادیر از انرژی فعال سازی متوسط بسیاری از آلیاژهای شیشه‌ای دیگر مانند آلیاژ $\text{Co}_{46.45}\text{Fe}_{25.55}\text{Ta}_8\text{B}_{20}$ بالاتر بوده که نشان دهنده پایداری حرارتی بالا و محدوده وسیع مایع فوق سرد (۹۵ K) در این آلیاژ می‌باشد [۱۳].

پس از تعیین شدن سد انرژی لازم برای تبلور، جهت تعیین مکانیزم تبلور، غالباً از الگوی سینتیکی جانسون-مهل-آواری^{۱۳} (JMA) استفاده می‌شود. این مدل، روشی بسیار پرکاربرد برای تحلیل پارامترهای سینتیکی در چارچوب تئوری جوانه‌زنی و رشد بوده و مقدار تبلور را بر اساس زمان توصیف می‌کند. این مدل دارای فرضیات پایه مبنی بر شرایط تبلور هم‌دما، جوانه زنی همگن و یا غیر همگن با توزیع تصادفی و وابستگی نرخ رشد فاز جدید به دما می‌باشد [۱۵]. در مواقعی که جوانه زنی فاز بلوری صرفاً در مراحل اولیه تبلور انجام شده و نرخ تبلور فقط تابعی از دما بوده و به تاریخچه حرارتی نمونه وابسته نباشد، می‌توان از مدل JMA در شرایط تبلور غیر هم‌دما نیز استفاده نمود [۱۵]. رابطه‌ی (۷) نرخ تبلور را بر اساس معادله‌ی JMA را

¹⁰- Johnson-Mehl-Avrami



شکل ۵- تغییرات $(\ln(-\ln(1-\alpha)))$ بر حسب $1000/T$ در نرخ‌های حرارت‌دهی $5 - 20$ K/min در آلیاژ

شکل (۶) نشان دهنده توابع نرمالیزه شده $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$ برحسب مقدار فاز متبلور شده می‌باشد. مطابق شکل (۶) مشاهده می‌شود که توابع $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$ به نرخ حرارت‌دهی وابسته است. همچنین مقادیر α_y^* و α_z^* در سرعت‌های گرمایشی $5 - 20$ K/min در محدوده $0.397 < \alpha_y^* < 0.464$ و $0.337 < \alpha_z^* < 0.464$ قرار دارد که نشانگر عدم قابلیت مدل JMA برای محاسبات سینتیکی آلیاژ تولیدی می‌باشد. عدم امکان کاربرد این مدل برای آلیاژ تولیدی می‌تواند به پیچیده بودن پروسه تبلور و تشکیل جوانه‌های فاز $(Co,Fe)_2B$ در مراحل متوسط و نهایی تبلور باشد [۶]. همان‌گونه که در فرضیات مدل JMA گفته شد، تشکیل جوانه در مراحل ابتدایی تبلور و سپس رشد آن‌ها در مراحل بعدی شرط قابلیت استفاده از این مدل جهت پیش‌بینی سینتیک تبلور می‌باشد. همچنین، جوانه‌زنی سطحی و تغییر توزیع دمایی در نوارهای آلیاژ فوق حین تبلور به دلیل آزاد شدن گرمای حاصل از تبلور از عوامل دیگر پیچیدگی تبلور و عدم قابلیت کاربرد مدل JMA در آلیاژ فوق می‌توانند محسوب شوند [۱۵].

در ادامه برای اطمینان بیشتر از قابلیت استفاده از مدل مذکور، از توابع سینتیکی $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$ استفاده می‌شود. برای حالت آنیل پیوسته، این توابع توسط روابط (۹) و (۱۰) محاسبه می‌شوند [۱۵]:

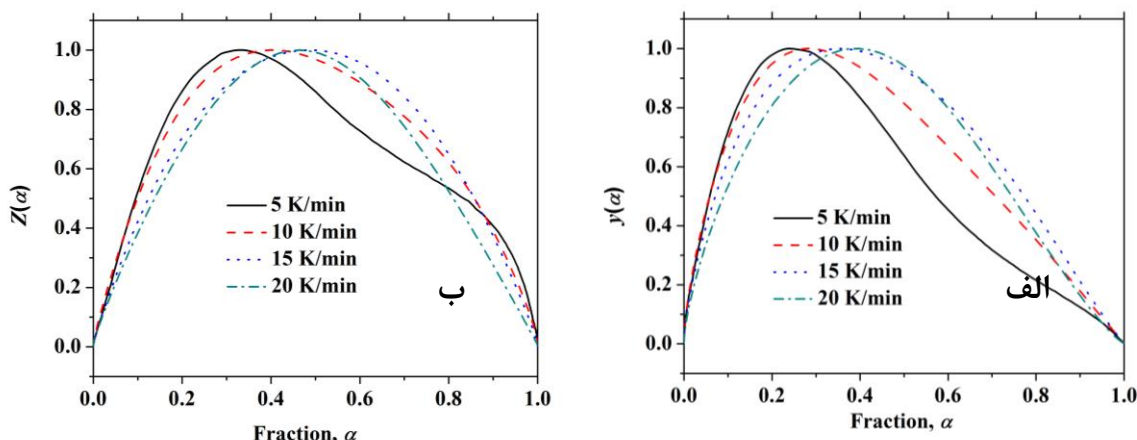
$$y(\alpha) = \phi \exp\left(\frac{-E_c}{RT_\alpha}\right) \quad (9)$$

$$z(\alpha) = \phi T_\alpha^2 \quad (10)$$

نقاط بیشینه در توابع $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$ به ترتیب α_y^* و α_z^* نامیده می‌شوند. طبق قرارداد، مقدار $0.61 < \alpha_z^* < 0.65$ مشخصه قابلیت مدل JMA برای تعیین سینتیک تبلور در محاسبه گرمایش پیوسته بوده و مقدار α_y^* وابسته به مقدار m توسط روابط زیر تعیین می‌شود [۱۵]:

$$\alpha_y = 0 \quad \text{برای} \quad m \leq 1 \quad (11)$$

$$\alpha_y^* = 1 - \exp(m^{-1} - 1) \quad \text{برای} \quad m \geq 1 \quad (12)$$



شکل ۶ - تغییرات نرمالیزه شده الف ($y(\alpha)$)، ب ($z(\alpha)$) بر حسب مقدار تبلور آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$

به دلیل پیچیدگی استحاله تبلور در آلیاژ فوق، از مدل ارائه شده توسط سستاک - برگرن^{۱۴} که در رابطه‌ی (۱۳) نشان داده شده است، استفاده می‌شود [۱۵، ۱۶]:

$$f(\alpha) = \alpha^M (1-\alpha)^N \quad (13)$$

در این رابطه تابع $f(\alpha)$ مربوط به مکانیزم استحاله بوده و مقادیر M و N ثوابت مربوط به قسمت افزایشنده و کاهشنده سرعت واکنش در حین تبلور می‌باشند. در این حالت فرض شده که تبلور حالت خود کاتالیزوری داشته و فاز متبلور شده در ابتدا به عنوان مکان جوانه‌زنی برای ادامه واکنش تبلور عمل کرده و در نتیجه سرعت تبلور با مقدار استحاله در ابتدا افزایش پیدا می‌کند [۱۵، ۱۶]. شایان ذکر است که مدل JMA خود حالت خاصی از مدل کلی‌تر خود کاتالیزوری ارایه شده توسط سستاک- برگرن می‌باشد [۱۵].

گفته می‌شود که مطابق این مدل، مقادیر $M < 1$ از نظر فیزیکی اهمیت پیدا می‌کنند. لازم به ذکر است که مقادیر αy^* و αz^* وابسته به مقادیر M و N بوده و مقدار αy^* با رابطه (۱۴) تعریف می‌شود [۱۴، ۱۵]:

$$\alpha y^* = \frac{M}{N + M} \quad (14)$$

که مقدار N توسط شیب رابطه‌ی (۱۵) تعیین شده و در ادامه با جایگذاری در رابطه (۱۴) مقدار M نیز محاسبه شده و به کمک آن نرخ تبلور محاسبه می‌شود [۱۲]:

$$\ln \left[\left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] = \ln A + N \ln (\alpha^p (1-\alpha)) \quad (15)$$

$$P = \frac{M}{N} \quad (16)$$

در جدول (۳)، مقادیر M و N بر حسب سرعت گرمایشی و درصد تبلور مربوطه آن آورده شده است. مطابق این جدول مشاهده می‌شود که پارامتر سینتیکی وابستگی کمی به سرعت گرمایشی داشته، درحالی‌که با تغییر درصد تبلور، تغییرات قابل توجهی در پارامترهای M و N مشاهده می‌شود که حاکی از حساسیت بالای این پارامترها به درصد تبلور است. مقادیر بزرگ M نشانگر تأثیر چشمگیر مقدار

سینتیکی می‌باشد. لازم به ذکر است که مدل سینتیکی مذکور پیچیدگی واکنش تبلور در آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ را تایید کرده که خود این پیچیدگی، موید مقاومت بالای مایع فوق سرد در برابر تبلور و پایداری حرارتی بالای آن می‌باشد.

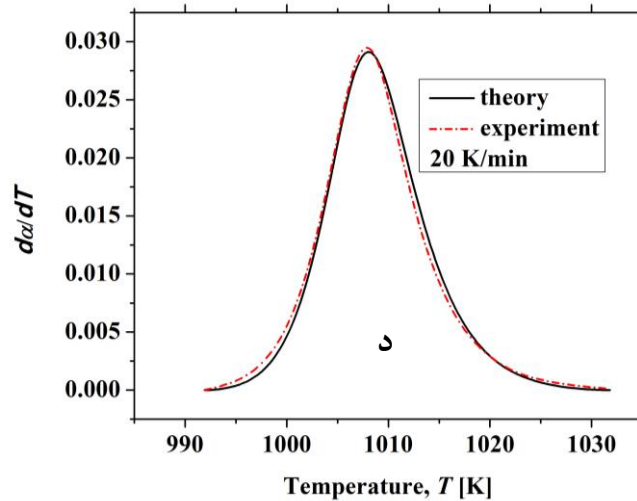
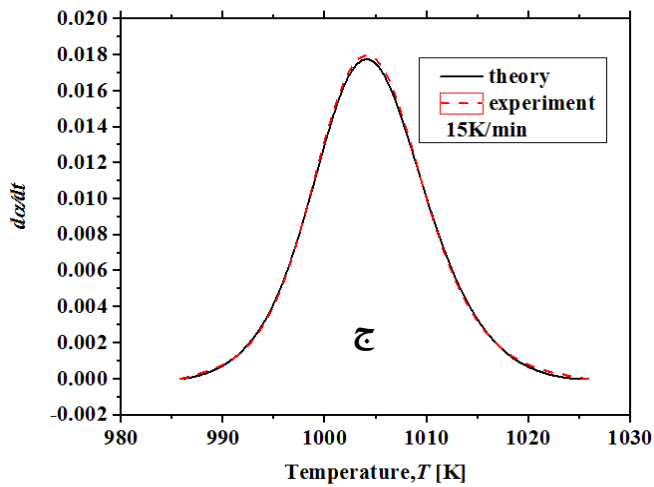
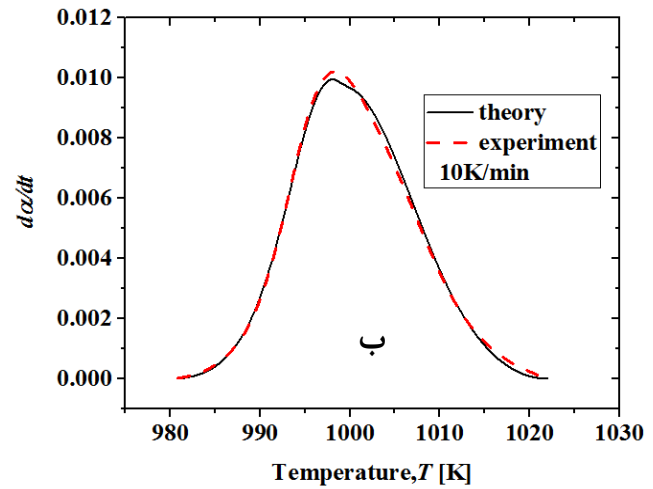
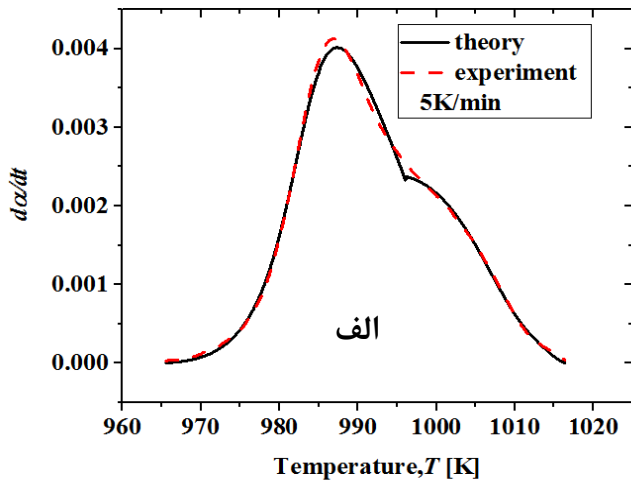
سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از دانشگاه صنعتی شیراز به خاطر حمایت از این پژوهش قدردانی می‌نمایند.

تبلور یافته بر سینتیک کلی واکنش بوده و مقادیر بزرگ N نیز بیانگر افزایش پیچیدگی پروسه تبلور می‌باشد [۱۵]. پس از محاسبه مقادیر M و N و جایگذاری آن در رابطه (۱۵) مقدار $\frac{d\alpha}{dT}$ به صورت تئوری محاسبه شد. در شکل (۷) مقادیر تئوری $\frac{d\alpha}{dT}$ (محاسبه شده از مدل سستاک-برگرن (رابطه ۱۵)) و آزمایشگاهی $\frac{d\alpha}{dT}$ (محاسبه شده توسط مشتق گیری از رابطه (۴)) در سرعت‌های گرمایشی مختلف ترسیم شده‌اند. تطابق مناسب داده‌های تئوری و تجربی، نشان‌دهنده صحت مدل سینتیکی خودکاتالیزوری استفاده شده در این پژوهش جهت تعیین پارامترهای

جدول ۳ - مقادیر پارامترهای سینتیکی به دست آمده در حالت گرمایش پیوسته آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$

میانگین M	M	میانگین N	N	$\ln A$	نرخ حرارتی (K/min)	
۰/۵۹۷	۰/۷۰۲	۱/۰۸۶	۱/۲۷۷	۶۰/۲	$\alpha < ۰/۳۸۹$	۵
	۰/۴۹۲		۰/۸۹۵	۵۳/۷۷۳	$\alpha > ۰/۳۸۹$	
۰/۵۷۴	۰/۷۲۴	۱/۱۷۲	۱/۲۷۸	۶۰/۲۳۱	$\alpha < ۰/۲۷۸$	۱۰
	۰/۴۲۴		۱/۰۶۶	۵۹/۵۳۶	$\alpha > ۰/۲۹$	
۰/۵۹۷	۰/۷۰۲	۱/۰۸۶	۱/۲۷۷	۶۰/۲	$\alpha < ۰/۳۸۹$	۱۵
	۰/۴۹۲		۰/۸۹۵	۵۳/۷۷۳	$\alpha > ۰/۳۸۹$	
۰/۶۸۲	۰/۸۶۷	۱/۰۳۷	۱/۳۱۸	۶۰/۵۳۱	$\alpha < ۰/۳۹۷$	۲۰
	۰/۴۹۸		۰/۷۵۷	۴۵/۸۳	$\alpha > ۰/۴۱$	



شکل ۷- الف- د) مقادیر آزمایشگاهی و تئوری (محاسبه شده از مدل سستاک-برگرن) سینتیک تبلور آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ در سرعت‌های گرمایشی ۵-۲۰ K/min

نتیجه‌گیری

۲- وابستگی مقدار توان آورامی و توابع $Y(\alpha)$ و $Z(\alpha)$ به نرخ حرارت‌دهی و مقدار $0.464 < \alpha Z^* < 0.337$. نشان دهنده برقرار نبودن شرایط مدل جانسون-مهل-آورامی در تعیین سینتیک تبلور آلیاژ تولیدی بود.

۱- مقدار انرژی فعال‌سازی تبلور آلیاژ $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Ta}_{5.5}\text{Hf}_{2.5}\text{B}_{30}$ با استفاده از مدل سینتیکی کسینجر، باسول و ازواوا به ترتیب ۵۳۰، ۵۳۴ kJ/mol و ۵۱۶ kJ/mol محاسبه شد.

۳- پروسه تبلور آلیاژ تولیدی پیچیده و دارای رفتار خود کاتالیزوریست که از مدل سینتیکی سستاک-برگرن

پیروی می کند.

References:

- 1- C. Suryanarayana and A. Inoue, "Bulk metallic glasses", Materials Science and Engineering: A, Vol. 375, pp. 785-788, 2004.
- 2- W. H. Wang, C. Dong and C. Shek, "Bulk metallic glasses", Materials Science and Engineering: R: Reports, Vol. 44, pp. 45-89, 2004.
- 3- H. K. Lachowicz, T. Kulik, R. Zuberek, L. Malkinski, M. Kuzminski, A. Slawska and J. S. Munoz "Tailoring soft and hard magnets by annealing Co-based metallic glass", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.190, pp. 267-276, 1998.
- 4- A. Inoue, B. L. Shen, H. Koshiba, H. Kato and A. R. Yavari, "Ultra-high strength above 5000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys", Acta Materialia, Vol. 52, pp. 1631-1637, 2004.
- 5- A.H Taghvaei, M. Stoica, M. Samadi, I. Kaban and K. Janghorban "DSC, XRD and TEM characterization of glassy Co₄₀Fe₂₂Ta₈B₃₀ alloy with very high thermal stability", Materials Letters, Vol. 93, pp. 322-325, 2013.
- ۶- ن. قاسمعلی نژاد شیرازی فرد و ا.ح. تقوایی، " بررسی رفتار حرارتی آلیاژ شیشه‌ای Co₄₀Fe₂₂Ta_{5.5}Hf_{2.5}B₃₀ تولید شده با روش مذاب ریسی، " ششمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی، آبان ۱۳۹۶.
- 7- H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis," Analytical chemistry, Vol. 29, , pp. 1702-1706, 1957.
- 8- T. Ozawa, "A new method of analyzing thermogravimetric data," Bulletin of the chemical society of Japan, Vol. 38, pp. 1881-1886, 1965.
- 9- YQ. Gao and W. Wang, "On the activation energy of crystallization in metallic glasses," Journal of Non-Crystalline solids, Vol. 81, pp. 129-134, 1986.
- 10- K. Song, X. Bian, J. Guo, X. Li, M. Xie, and C. Dong, "Study of non-isothermal primary crystallization kinetics of Al₈₄Ni₁₂Zr₁Pr₃ amorphous alloy," Journal of Alloys and Compounds, Vol. 465, , pp. L7-L13, 2008.
- 11- M. Shapaan, J. Gubicza, J. Lendvai, and L. K. Varga, "Crystallization behavior of (Fe_{100-x}Co_x)₆₂Nb₈B₃₀ bulk amorphous alloy," Materials Science and Engineering: A, Vol. 375, pp. 785-788, 2004.
- 12- Z. Jamili-Shirvan, M. Haddad-Sabzevar, J. Vahdati Khakiand and K. Yao, " Thermal behavior and non-isothermal crystallization kinetics of (Ti₄₁Zr₂₅Be₂₈Fe₆)₉₃Cu₇ bulk metallic glass", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 447, pp. 156-166, 2016.
- 13- A. H. Taghvaei and J. Eckert, " A comparative study on the isochronal and

isothermal crystallization kinetics of Co_{46.45}Fe_{25.55}Ta₈B₂₀ soft magnetic metallic glass with high thermal stability”, Vol. 675, pp. 223-320, 2015.

14- N. Clavaguera, M. Clavaguera-Mora, and M. Fontana, "Accuracy in the experimental calorimetric study of the crystallization kinetics and predictive transformation diagrams: Application to a Ga-Te amorphous alloy", Journal of Materials research, Vol. 13, pp. 744-753, 1998.

15- J. Málek, "Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials", Thermochemica Acta, Vol. 355,

pp. 239-253, 2000.

16- J. Wang, H. C. Kou, J. S. Li, X.F.Gu, L. Q. Xing and LZhou, "Determination of kinetic parameters during isochronal crystallization of Ti 40 Zr₂₅Ni₈Cu 9 Be₁₈ metallic glass", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 479, pp. 835-839, 2009.

