



تشکیل فاز آمورف بوسیله آسیاکاری پر انرژی سیستم Al-20%Fe-20%Cu

سید ایمان وهاب زاده^۱، جلیل وحدتی خاکی^۲، محسن حداد سبزواری^۳

چکیده

در این مقاله شکل گیری فاز آمورف در سیستمی با عناصر Al، Fe و Cu با زمینه Al مورد بررسی قرار گرفت. برای رسیدن به فاز آمورف، از دستگاه آسیای پر انرژی ماهواره ای استفاده شد که به همراه کاهش اندازه دانه، میزان آمورف شدن را ۱۱۰ ساعت آسیاکاری برای سیستم Al-Fe-Cu تحت شرایط ویژه نسبت گلوله به پودر و سرعت چرخش، ارائه نمود. پس از گذشت این زمان، ادامه روند آسیاکاری منجر به افزایش دوباره فاز کریستالین شد که به روش استریکلر-اهلبرگ نشان داده شد. تعیین پایداری حرارتی در اثر افزایش دما به روش DSC نیز صورت گرفت.

واژه های کلیدی: آمورف شدن، فلزات آمورف، آسیاکاری، اندازه دانه .

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ استاد، عضو هیئت علمی گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد

^۳ دانشیار، عضو هیئت علمی گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

امروزه عبارت فلزات شیشه‌ای و یا فلزات آمورف¹ به دسته‌ای از مواد فلزی غیر کریستالی اطلاق می‌شود که از طریق سرد کردن بسیار سریع مذاب آن‌ها در سرعت‌های سرد کردن $10^4 - 10^8 \text{ K/s}$ بدست می‌آیند. اولین فلز شیشه‌ای در سال 1960 توسط کلمنت² و همکارانش بوسیله کوئنچ مذاب ترکیب نزدیک به یوکتیک آلیاژ Au-25at%Si ساخته شد [1].

شیشه فلزها به خاطر ساختار نانو کریستالی آنها و عدم وجود مرز دانه، ترکیب جالبی از خواص را به دست می‌دهند مانند استحکام نسبتاً بالا، داکتیلیتی خمشی خوب، چقرمگی شکست بالا، مقاومت به خوردگی بسیار خوب و خواص مغناطیسی نرم مطلوب. به همین جهت است که شیشه فلزها کاربردهای متعددی در صنایع یافته اند [2]. ترکیبات بین فلزی ذوب بسیار بالایی داشته و بنابراین می‌توانند در کاربردهای ساختاری بسیار بالا هم سودمند باشند اما در دمای اتاق ترد و شکننده‌اند. به هر حال، نشان داده شده است که مواد با ابعاد نانو نسبت به مواد بزرگتر نرمی بیشتری دارند. همچنین ساختار آمورف می‌تواند به عنوان وسیله‌ای برای سنتز و فرآوری مواد نانو و میکرو و کنترل آنها مطلوب باشد [3].

در میان آلیاژها، آلیاژهای پایه زیرکون به خاطر قابلیت بالای آمورف شدن آنها معروفند. برخی بررسی‌ها روی سیستم Al-Fe-Zr از قدیم صورت گرفته است. فوگنولو³ و همکارانش آلیاژ $\text{Al}_{89}\text{Fe}_{10}\text{Zr}_1$ که به وسیله آلیاژسازی مکانیکی شکل یافته را بررسی کردند و به یک محلول جامد فوق اشباع نانو کریستال از $\alpha - \text{Al}$ که اندازه نانو کریستال‌های آن در حدود 15nm تعیین شده بود، دست یافتند. خواص ابررسانایی این مواد نیز مورد توجه قرار گرفته است اما دمای انتقال به حالت ابررسانایی آنها پایین است (تقریباً 9K) [4].

جدول 1 - سیستم‌های شیشه ساز دوتایی فلزی [5]

گروه	ترکیب نمونه برای شیشه
T-M	$Pd_{80}Si_{20}$ $Ni_{80}P_{20}$ $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ Met-glass 2826
TE-TL	$Nb_{60}Ni_{40}$ $W_{45}Fe_{55}$ $Zr_{76}Fe_{24}$
TL-RE	$Co_{33}Gd_{67}$ $Ni_{30}Gd_{70}$
AE-AE	$Ca_{67}Mg_{33}$
AE-S	$Mg_{70}Zn_{30}$
AE-T	$Ca_{65}Pd_{35}$
S-RE	$Al_{30}La_{70}$
AC-T	$U_{70}Cr_{30}$

1. amorphous metal

2. klement

3. Fogagnolo

تشكيل شیشه در سيستم های فلزی عمدتاً در چهار سيستم دوتایی اصلی مورد مطالعه قرار گرفته است.

الف: سيستم فلزات انتقالی به شبه فلزات (که با علامت اختصاری T-M مشخص می شود)

ب: سيستم فلزات انتقالی (با علامت اختصاری TL,TE)

ج: سيستم فلزات قليایی خاکی (AE) با عناصر کمياب خاکی (RE) و فلزات ساده (S)

د: سيستم فلزات انتقالی - آکتينيدها (T-AC).

جدول 1 خلاصه ای از سيستم های فوق را به نمایش می گذارد.

در میان سيستم های فوق، سيستم نخست که معمولاً حدود 70-80% آن از فلز انتقالی و بقیه آن از یک شبه فلز تشكيل می گردد بیشتر از بقیه مورد مطالعه قرار گرفته است.

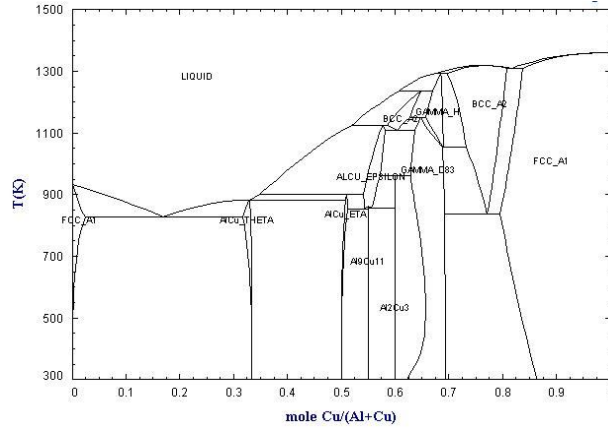
تکنیک های تبخیری و پاششی برای تولید فیلم های نازک آمورف و روش melt-Spining برای تولید نوارهای عريض مورد استفاده قرار می گیرند. در هر دو روش نرخ سرمایشی بالا و سریعی برای پیشگیری از جوانه زنی فاز کریستالین لازم است. آلیاژسازی مکانیکی میسر کرده است که این امر توسط واکنش های حالت جامد رخ دهد یعنی در طول آمورف سازی و تشكيل آلیاژ آمورف ماده در دمای واکنشی کم تر از دمای کریستالیزاسیون مورد عملیات قرار می گیرد. پس این روش هیچ فرآیند کونچگی که ممکن است روی محدوده انتقال شیشه ای موثر باشد را شامل نمی شود. بنابراین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، پروسه ای مناسب برای تولید مواد پودری آمورف است [6].

در روش های انجماد سریع مانند پروسه رسوب تبخیری و پروسه لیزر و دیگر روش های مذکور، یک فاز جامد از حالت دیگری مانند فاز مذاب و یا بخار، و تحت تأثیر یک نرخ سرمایش بسیار بالا و ایجاد یک فوق سرمایش مناسب باعث تشكيل فاز آمورف می شود. یعنی در این روش به اختصار می توان گفت که آمورف سازی همراه با یک تغییر حالت تحت یک فوق سرمایش بحرانی است.

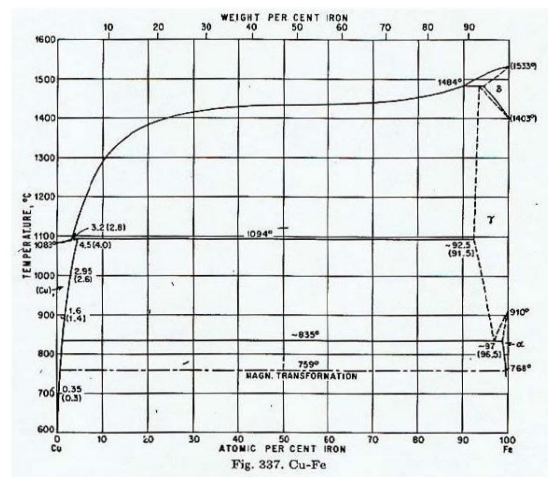
روش دیگری که آمورف سازی را بدون عبور از حالت مذاب در هیچ یک از مراحل شکل گیری، ممکن می سازد به واکنش های حالت جامد (SSA^1) معروفند که شامل بمباران پرتویی، آمورف شدن تحت تجمع هیدروژن، درون نفوذی فلزات عنصری، شیشه سازی تحت فشار و تغییر شکل مکانیکی است [7].

از آلیاژهای پایه Al-Fe در زیبایی سازی بسته بندی ها، صفحات معماری و صفحات لیتوگرافی استفاده می شود [8]. شکل های 1 و 2 نیز به ترتیب دیاگرام های فازی آلومینیوم - مس و آهن - مس را نشان می دهد. در این دیاگرام ها نیز مشهود است که انحلال این عناصر در هم در حالت جامد یا صفر یا بسیار اندک است. آلیاژ مورد بحث یعنی Al-Fe-Cu دارای مقاومت به خوردگی و سایش بالا و همچنین استحکام قابل توجهی است. به دلیل همین خواص است که از آنها در قطعات و ابزار مهندسی مانند قالب ها، بوته ها، تسمه های انتقال و غیره استفاده می شود. تلاش های فراوانی نیز در دهه اخیر برای بهبود این خواص و علی الخصوص خواص خوردگی و سایش آن به کار گرفته شده است. یکی از این روش ها می تواند تولید فاز آمورفی در این ماده آلیاژی باشد که با افزایش مقاومت به سایش و خوردگی در این مهم تأثیر گذار باشد. علاوه بر این و با توجه به خصوصیات ذکر شده برای سيستم Al-Fe می توان با افزایش عنصر Cu به این سيستم موجبات بهبود خواص مغناطیسی و الکتریکی این آلیاژ را فراهم ساخت.

¹ . Solid state amorphization



شکل 1- دیاگرام فازی آلومینیوم- مس



شکل 2- دیاگرام فازی مس- آهن

فرآیندهای تجربی

پودر آلومینیوم (با خلوص 99.9% و اندازه 100 میکرون)، پودر آهن (با خلوص 99.9% و اندازه 100 میکرون) و پودر مس (با خلوص 99.9% و اندازه 100 میکرون) برای آسیاکاری در دستگاه آسیای ماهواره‌ای مورد استفاده قرار گرفت. آسیای ماهواره‌ای با انرژی متوسط و قابلیت چرخش تا 350 دور بر دقیقه ساخت ایران و ظروف آسیاکاری با ظرفیت 250 سی‌سی استفاده شد. هم‌چنین از گلوله‌هایی از جنس فولاد زنگ‌نزن و با قطرهای 8، 12 و 16 میلی‌متر استفاده شد. در مسیر انجام آسیاکاری پدیده ذوب محصولات در محیط ظرف آزمایش مجابمان کرد تا از عامل کنترل فرآیند اتانول برای انجام آزمایش بهره گرفته شود.

آنالیزهای XRD، پسماند مغناطیسی و DSC بر روی نمونه‌های آزمایش شده صورت گرفت و نتایج با هم مقایسه شد.

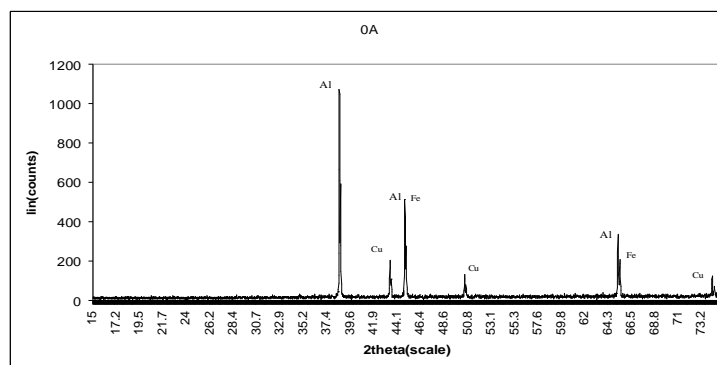
نتايج

1- نتايج XRD

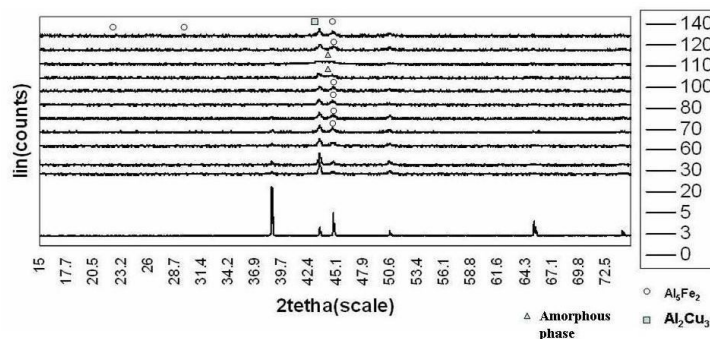
پس از آسیاکاری مخلوط پودری به منظور شناسایی ترکیبات و فازهای تشکیل شده در حین آسیاکاری و همچنین تشخیص مدت زمان آسیاکاری لازم برای رسیدن به بیشترین درصد فاز آمورف از آزمایشات XRD استفاده شد. تولید نمونه ها و مورد آزمایش قرار دادن آنها تا رسیدن به فاز آمورف و کریستالیزاسیون مجدد آنها صورت گرفت. پودرهای حاصل از 3، 5، 20، 30، 60، 70، 80، 100، 110، 120 و 140 ساعت آسیاکاری برای آزمایشات XRD استفاده شد. الگوی پراش مربوط به این سیستم برای نمونه قبل از آسیاکاری در شکل 3 آورده شده است. در این الگو پیک‌های مربوط به دو عنصر Al، Fe و Cu نشان داده شده است.

نتایج حاصل از آنالیز در شکل 4 نشان داده شده است. این نمودارها نشان می‌دهد که با افزودن زمان آسیاکاری نمودارها عریض تر و کوتاه تر شده و تا رسیدن به فاز آمورف به سمت چپ انتقال می‌یابد. این تغییرات تا زمان 110 ساعت که به نظر می‌رسد زمان لازم برای رسیدن به فاز آمورف در این سیستم باشد، ادامه می‌یابد و پس از آن تغییرات در جهت عکس ادامه می‌یابد.

با توجه به این نمودار افزایش زمان آسیاکاری پس از رسیدن به فاز آمورف منجر به کریستالیزاسیون می‌گردد و در این سیستم به نظر می‌رسد که این عملیات برای رسیدن به فاز آمورف منجر به ایجاد فاز Al_5Fe_2 و Al_2Cu_3 می‌شود.



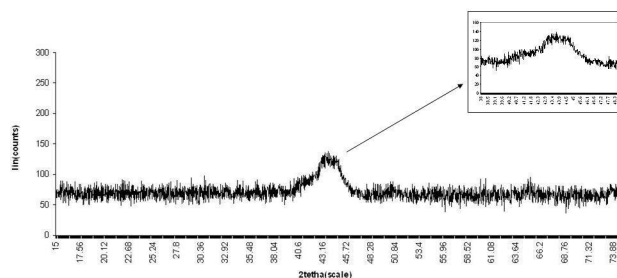
شکل 3- نمودار XRD نمونه مخلوط شده قبل از آسیاکاری



شکل 4- نمودارهای XRD مربوط به نمونه‌های Al-Fe-Cu

شکل 5 الگوی پراش اشعه ایکس را برای سیستم پس از 110 ساعت آسیاکاری نشان می‌دهد. این نمودار یک الگوی شبه هالو را برای این نمونه ارائه می‌کند که بیانگر آمورف شدن این سیستم پس از این مدت آسیاکاری است. تفاوت

اندک با الگوی هالو¹ نشان دهنده مقداری فاز بلورین باقیمانده است که در بخش های بعدی در خصوص درصد آن بحث می شود.



شکل 5- الگوی پراش نمونه پس از 110 ساعت آسیاکاری

با توجه به این شکل می توان این گونه نتیجه گرفت که آلیاژسازی مکانیکی در این سیستم و با توجه به انرژی مورد استفاده در این مسیر پس از 110 ساعت آسیاکاری می تواند منجر به دستیابی به بالاترین درصد آمورف شود.

2- تغییرات اندازه دانه

اندازه گیری اندازه دانه و کرنش شبکه پودر آسیاکاری شده به علل گوناگون مورد توجه قرار دارد. چرا که ترکیب فازی، رفتار استحاله ای و ... پودر تولید شده به شدت به اندازه دانه و کرنش ذرات وابسته می باشد. میزان پهن شدگی پیک های اشعه ایکس به وسیله رابطه زیر به اندازه کریستالیت ها مربوط می شود. معمولاً این اندازه گیری از روی محاسبه پهن شدگی در نصف حداکثر شدت پیک و استفاده از قانون شرر² انجام می شود [9].

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن d اندازه کریستالیت، λ طول موج اشعه ایکس استفاده شده، B میزان پهن شدگی در نصف حداکثر شدت پیک و θ زاویه پراگ پیک است. این روش تمامی پهن شدگی را به کاهش اندازه دانه ها مربوط می داند، اما در حقیقت تصور اینکه کار سرد باعث ریز شدن دانه ها بشود و در عین حال ماده دچار تغییر شکل غیریکنواخت نشود مشکل است. این در حالی است که یکی از خصوصیات بارز روش آسیاکاری تحمیل کارسرد شدید به مخلوط است. روش تکمیلی به نام معادله ویلیامسون³-هال⁴ می تواند در مشخص کردن نقش هر کدام از عوامل بالا در پهن شدگی موثر باشد. با توجه به اینکه پهن شدگی پیک های پراش اشعه ایکس ناشی از ریز شدن کریستال ها متناسب با $\cos \theta$ است و در مقابل کرنش شبکه متناسب با $\tan \theta$ است، معادله زیر به این منظور پیشنهاد می شود [10، 11 و 12]

$$B = \frac{0.9\lambda}{d \cos \theta} + \eta \tan \theta, \quad (2)$$

¹ . halo

² . schrerr

³ . Williamson

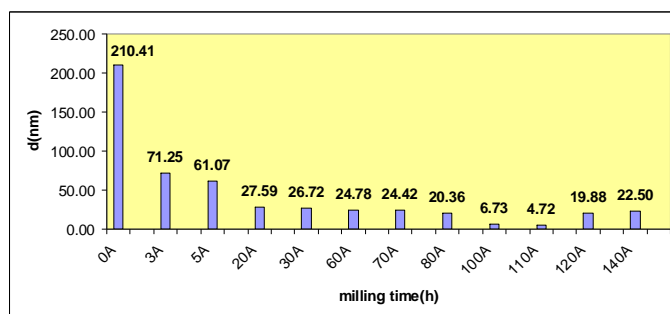
⁴ . Hall

که به شکل زیر قابل بازنویسی است :

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \eta \sin \theta \quad (3)$$

در این صورت اگر $B \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ رسم شود یک خط با شیب η و عرض از مبدا $\frac{0.9\lambda}{d}$ به دست خواهد آمد با استخراج این داده‌ها از روی خطوط رسم شده، می‌توان اندازه کریستال‌ها و کرنش شبکه را تعیین کرد و تاثیر هر کدام را به‌طور جداگانه ملاحظه کرد.

در شکل 6 نشان داده شده است که افزایش زمان آسیاکاری باعث کاهش اندازه‌دانه شده است. این شکل نشان می‌دهد که پس از رسیدن به فاز آمورف، با ادامه روند آسیاکاری ایجاد فازهای کریستالین منجر به افزایش مجدد دانه گردیده است. این امر می‌تواند توسط افزایش واکنش‌ها و جوش خوردن مجدد دانه‌ها برای ایجاد فاز بلورین توجیه شود.



شکل 6- تغییرات اندازه‌دانه در نمونه‌ها تحت زمان‌های مختلف آسیاکاری

3- تعیین درصد آمورف شدن

تغییرات در نظم ساختاری می‌تواند توسط روش استریکلر¹ - اهلبرگ² بررسی شود. در این روش که با استفاده از نتایج XRD حاصل می‌شود، رابطه زیر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$K = \frac{B_0 I_0}{B_x I_x} \times 100 \quad (4)$$

که در آن K درصد فاز بلورین است، B_0 و B_x به ترتیب مربوط به پیک‌های زمینه و I_0 و I_x مربوط به شدت پیک حاصله در الگوی پراش است. اندیس‌های 0 و X به ترتیب به ترتیب مربوط به نمونه قبل از آسیاکاری و نمونه مورد نظر پس از زمان معین آسیاکاری است.

برای رسیدن به درصد فاز آمورف (ω_A) حاصله کفایت میزان به دست آمده برای فاز بلورین را از 100 کم کنیم [13].

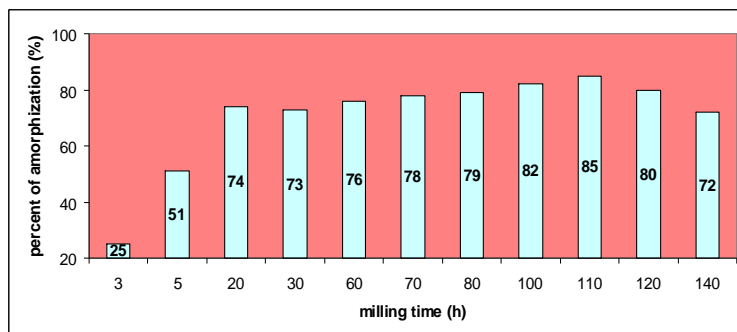
$$\omega_A = 100 - K \quad (5)$$

بررسی نتایج XRD در سیستم Al-Fe-Cu منجر به شکل گیری نمودار 7 شد. این شکل نشان می‌دهد این نتیجه که بیشترین درصد آمورف که به نظر می‌رسد پس از 110 ساعت آسیاکاری حاصل شده باشد، با استفاده از روش

¹. Strickler

². Ohlberg

استریکلر-اهلبرگ نیز حاصل شده است. این نمودار تصدیق می کند که رسیدن به اندازه دانه های پایین امکان تولید فاز آمورف بالایی را برای سیستم فراهم می سازد.



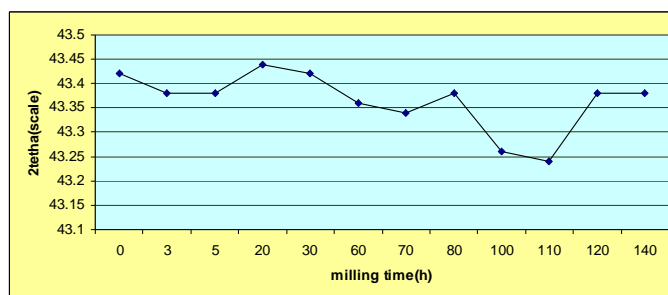
شکل 7- تغییرات درصد آمورف شدن در زمان های مختلف آسیاکاری در سیستم Al-Fe-Cu

4- جابه جایی پیک ها

یکی از مواردی که می توان با استفاده از الگوهای پراش حاصل کرد، به دست آوردن جابه جایی پیک های مربوط به عناصر اولیه در این نمودارهاست. این جابه جایی ها عموماً بیانگر جهت گیری سیستم برای تولید ترکیبی در طول آلیاژسازی مکانیکی است.

جابه جایی پیک Cu در نمونه های Al-Fe-Cu

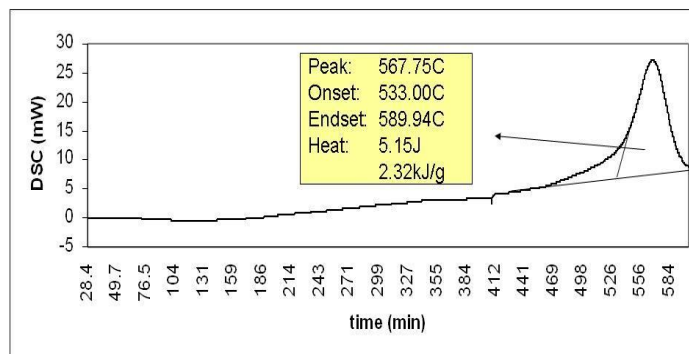
در این سیستم قبل از شروع آسیاکاری پیک Al(111) از لحاظ شدت نشانگر اصلی عنصر Al محسوب می شود. با افزایش زمان آسیاکاری این پیک به سمت از بین رفتن میل کرده و به جای آن پیک Al(200) و Fe(110) به سمت پیک معرف Cu(111) حرکت کرده و ایجاد فازهای Al_2Cu_3 و Al_5Fe_2 می کند. این امر با مقایسه شکل 3 و 4 قابل درک است.



شکل 8- جابه جایی پیک Cu(111) در طول آسیاکاری

5- نتایج آزمایش DSC نمونه آمورف

شکل 9 منحنی DSC پودر پس از 110 ساعت آسیاکاری را نشان می دهد. پیک گرمای اصلی در این شکل مربوط به تبلور فاز آمورف است، که نشان می دهد دمای تبلور در حدود $533^{\circ}C$ است. این آنالیز نشان می دهد که شواهد موجود مبنی بر تشکیل مقادیر قابل توجهی از فاز آمورف صحیح بوده است.



شکل 9- منحنی DSC برای نمونه 110 ساعت آسیاکاری شده

بحث

با توجه به نمودارهای XRD و نتایج حاصل از آن که شامل تغییرات اندازه دانه و تعیین درصد آمورف شدگی با روش مربوطه، نشان داده شد که سیستم پایه Al حاوی 20 درصد اتمی Fe و Cu می تواند به روش آلیاژسازی مکانیکی و استفاده از آسیای مکانیکی به درصد بالایی از فاز آمورف دست یابد. فازهای حاصله در مسیر انجام آسیاکاری توسط آنالیز XRD تعیین شد که فازهای Al_3Fe و Al_2Cu_3 است.

آزمایش DSC نیز نشان داد که با حرارت دادن نمونه 70 ساعت آسیاکاری شده فاز کریستالین تبلور می یابد. این امر در دمای 533 درجه سانتی گراد اتفاق افتاده است.

مراجع

- 1.J.Eckert,materials science forum vols.312-314(1999) pp. 3-12.
- 2.G.P.Dinda,march 2006.
- 3.F.H. Froes, C. Suryanarayana, and D. Eliezer: J. Mater.Sci., 1992, vol.27, p.5113.
- 4.Yifang Ouyang, Hongmei Chen, Xiaping Zhong and Yong Du, Physica B 391 (2007) 380–384.
5. " شیشه، ساختار، خواص و کاربرد"، تالیف واهاک مارقوسیان، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، مرکز انتشارات، 1381.
- 6.Ji Yalin, Wang Guiqin, Zhao Jiwan and Zhang Shuyi, Journal of Materials Science Letters 18 (1999) 1021 – 1023.
7. C. Suryanarayana, Progress in Materials Science 46 (2001) 1±184.
- 8.Allen CM, Kumar S, Carrol L, O'Reilly KAQ, Cama H. Mater Sci Eng A 2001;304–306:604–7.
9. Benjamin, J.S., 1970, Metall. Trans. 1, 2954.
- 10.Benjamin, J.S., 1976, Sci. Am. 234, 40.
- 11.Schaffer, G.B., and RG. McCormick, 1992a, Mater.Forum 16, 91.
- 12.Koch, C.C., O.B. Calvin, C.G. McKamey and C.G. Scarbrough, 1983, Appl. Phys Lett. 43, 10t7.
13. S. M. Ohlberg and D. W. Strickler, J. Am. Ceram. Soe., 45 (1962) 170.