

بررسی رفتار ترمومکانیکی آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$

سیده اکرم هاشمی نژاد^۱، محسن حداد سبزواری^۲

چکیده:

در این بررسی رفتار ترمومکانیکی نوارهای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ مورد مطالعه قرار گرفت. محاسبات افزایش طول نمونه‌های آمورف و آنیل شده با استفاده از دستگاه تحلیل ترمومکانیکی (TMA) در شرایط بارگذاری کششی - محوری و در محدوده‌ی دمای محیط تا بالاتر از دمای بلورینگی انجام گرفت. آزمایشات در شرایط غیرهمدمای در نرخ‌های گرمایش ۲۰، ۴۰ و 80°Cmin^{-1} تحت نیروهای ۱ و ۵ نیوتن و از دمای محیط تا نقطه شکست انجام گرفت. نتایج انبساط حرارتی ظاهری نمونه آمورف در نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} و تنش ۱۵ MPa و ۳۱۲ MPa ترسیم و سپس مقادیر مقایسه شدند. سیلان ویسکوز این آلیاژ مورد بررسی قرار گرفت و دماهای شروع سیلان ویسکوز، سیلان ویسکوز حالت پایدار و اتمام سیلان ویسکوز از داده‌های TMA بدست آمد. نتایج حاکی از افزایش دماهای شروع سیلان ویسکوز، سیلان ویسکوز حالت پایدار و اتمام سیلان ویسکوز با افزایش نرخ گرمایش و تنش اعمالی بودند و بیانگر تغییر فرم‌پذیری بالای آلیاژ آمورف حاضر با افزایش دما و تنش است.

کلمات کلیدی: آلیاژ آمورف پایه کبالت، رفتار ترمومکانیکی، رفتار سیلان ویسکوز.

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

akram.hasheminejad@gmail.com

^۲ دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد

۱- مقدمه

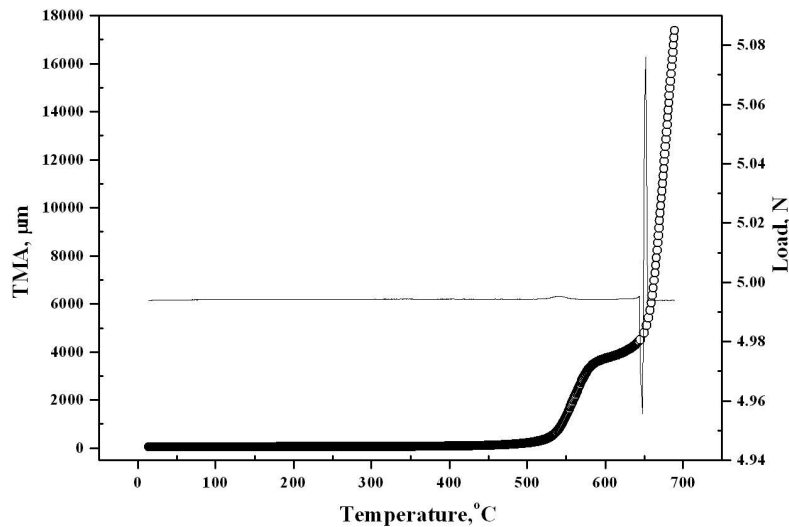
آرایش اتمی غیر بلورین و تصادفی در فلزات آمورف، مجموعه بی نظیری از خواص فیزیکی، مکانیکی، مغناطیسی، خوردگی و ... را در این مواد فراهم نموده است که اغلب آنها را در مقایسه با همتای بلورینشان برتر می سازد. فلزات آمورف پایه کبالت دارای خواص مغناطیسی نرم عالی بوده که منجر به کاربرد وسیع آن ها در دستگاه های الکترونیکی، کلاهک های ثبت داده های مغناطیسی، ضبط ها، سنسورهای مغناطیسی و... شده است [۲۱]. بسیاری از فلزات آمورف در هسته سنسورهای مغناطیسی استفاده می شوند. در بعضی از این دستگاه ها، نوارها در معرض انواع بارهای مختلف قرار می گیرند [۳].

با توجه به کاربرد وسیع این دسته از مواد در دماهای بالا و تحت تنش، مطالعه رفتار ترمومکانیکی آن ها دارای اهمیت می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از نوارهای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ با عرض ۲ سانتی متر و ضخامت $1 \pm 29 \mu\text{m}$ میکرومتر که با روش Planar Flow Melt Spinning (PFMS) تهیه شده بودند، استفاده شد [۴]. محاسبات افزایش طول نمونه های آمورف و آنیل شده (در دمای 500°C به مدت زمان ۳۰ دقیقه) با استفاده از دستگاه تحلیل ترمومکانیکی (TMA60)^۱ مدل Shimadzu انجام گرفت. تحلیل گر ترمومکانیکی (TMA) وسیله ای برای اندازه گیری تغییرات مکانیکی مانند انبساط و انقباض نمونه ها تحت بار اعمالی حین گرمایش است. با استفاده از داده های TMA می توان تغییرات ابعادی نمونه های کوچک یا نمونه هایی که تغییراتی در حد میکرون دارند و نمی توان تست کشش آنها را با دستگاه های بزرگ انجام داد را بر حسب دما یا زمان رسم کرد. حداکثر بار اعمالی در این دستگاه ۵ نیوتن می باشد. از این رو آزمایشات در شرایط غیرهمدمای در نرخ های گرمایش ۲۰، ۴۰ و 80°Cmin^{-1} و تحت نیروهای ۱ و ۵ نیوتن و از دمای محیط تا نقطه شکست انجام گرفت. نمونه ها دارای ضخامت $1 \pm 29 \mu\text{m}$ ، طول ۵ mm و عرض تقریباً ۰/۵ mm بودند. شکل ۱ منحنی TMA (افزایش طول) بر حسب دما تحت بار اعمالی ۵ N و نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} را نشان می دهد.

^۱ Thermo-Mechanical Analyzer



شکل ۱: نمودار TMA نمونه آمورف تحت بار اعمالی ۵ N و نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

منحنی‌های ضریب انبساط حرارتی (α) که مشتق تغییر طول بر حسب دماست و DTMA که مشتق تغییر طول بر حسب زمان است، برای نمونه‌های آمورف در نرخ گرمایش و تنش‌های مختلف و نمونه آنیل شده ترسیم و سپس مقادیر مقایسه شدند.

$$\text{ضریب انبساط حرارتی از رابطه } \alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \text{ محاسبه شده.}$$

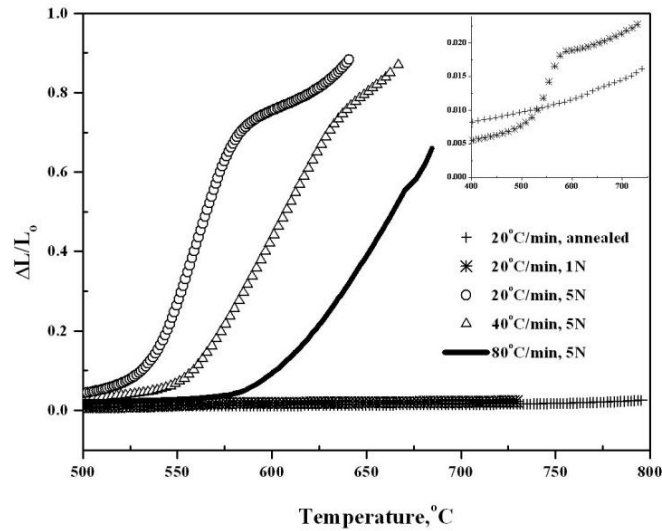
۳- نتایج و بحث

منحنی‌های سیلان کششی نمونه‌های آمورف و آنیل شده (در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه) آلیاژ $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ اندازه‌گیری شده با TMA در تنش‌ها و نرخ‌های گرمایش مختلف در شکل ۲ دیده می‌شود. در ادامه اثر پارامترهای مختلف مؤثر بر روی شکل منحنی‌ها بررسی می‌شود.

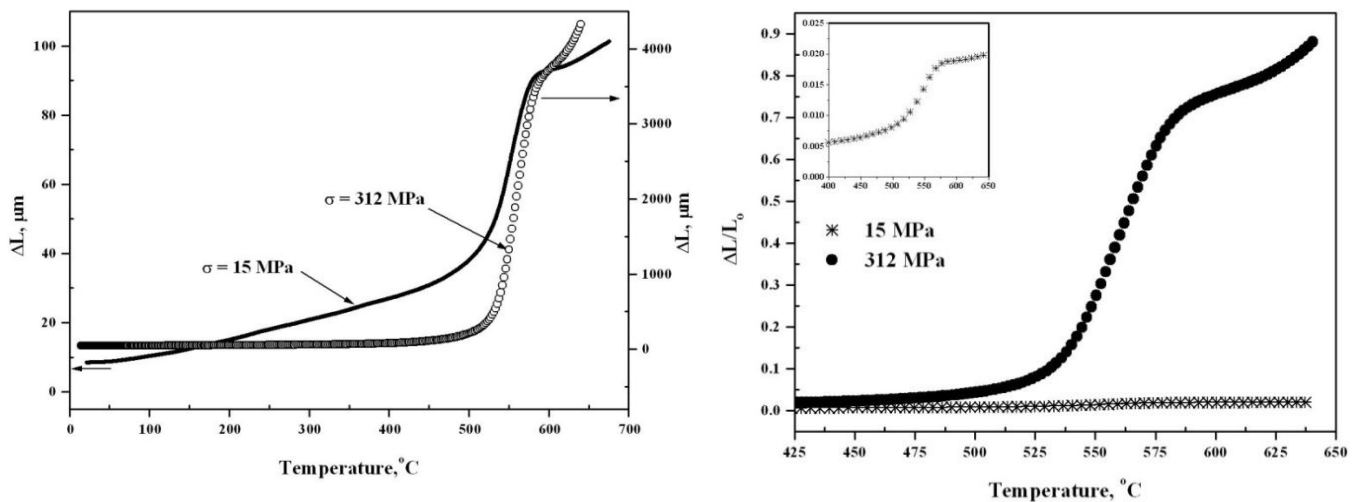
۳-۱- اثر تنش اعمالی بر رفتار ترمومکانیکی

وابستگی دمایی تغییر طول و تغییر طول نسبی آلیاژ آمورف در حالت کششی در دو سطح تنش ۱۵ MPa و ۳۱۲ MPa در نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. تا دمای حدود 500°C ، مقدار افزایش طول نسبی تغییرات اندکی نشان می‌دهد. اما در بالاتر از دمای 500°C تغییر طول نسبی هر دو منحنی به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده تغییر شکل آسان آلیاژ آمورف تا دمای بلورینگی است. در واقع نمونه‌ها تا دمای مشخصی که ساختار آمورف حالت بی‌نظمش را حفظ می‌کند به تدریج کشیده می‌شوند، پس از آن سرعت افزایش منحنی آمورف با کریستاله شدن کند می‌شود چون بلورینگی فرایندی با انقباض حجم است. با ادامه گرمایش، بعد از بلورینگی کامل، منحنی‌ها دوباره بالا می‌روند

چون نمونه‌ها در دماهای بالا نرم شده و تحت تنش کششی تغییر شکل پلاستیک می‌دهند [۵]. هر دو منحنی روند مشابهی را نشان می‌دهند بجز اینکه مقدار تغییر طول با ازدیاد تنش اعمالی افزایش می‌یابد. بیشترین تغییرات طولی که در این ناحیه اتفاق می‌افتند (ΔL_{\max})، به ترتیب ۹۱ و $350.4 \mu\text{m}$ در تنش‌های ۱۵ و ۳۱۲ MPa در نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} می‌باشند. این تغییرات طول منطبق بر کرنش‌های مهندسی $\Delta L_{\max}/L_0$ طول اولیه نمونه‌ها) با مقادیر ۰.۱/۸ و ۰.۷/۱ می‌باشند (جدول ۱).



شکل ۲: تغییرات ($\Delta L/L_0$) با دما برای همه نمونه‌ها در نرخ‌های گرمایش $20, 40, 20$ و 80°Cmin^{-1} و بار اعمالی ۱ و ۵ N.



شکل‌های ۳ و ۴: اثر تنش اعمالی بر تغییرات افزایش طول (ΔL) و افزایش طول نسبی ($\Delta L/L_0$) بر حسب دما در نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} .

جدول ۱: تغيير طول نمونه‌های آمورف و آنیل شده در تنش‌ها و نرخ‌های گرمایش مختلف

نمونه	تنش (MPa)	نرخ گرمایش β ($^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$)	ΔL_{max} (μm)	$\Delta L_{\text{max}}/L$ (%)
as-quenched	۱۵	۲۰	۹۱	۱/۸
annealed at 500°C , 30 min	۱۵	۲۰	۶۵	۱/۳
as-quenched	۳۱۲	۲۰	۳۵۰۴	۷۱
as-quenched	۲۴۹	۴۰	۳۷۵۲	۷۶
as-quenched	۲۴۹	۸۰	۲۷۲۹	۵۵

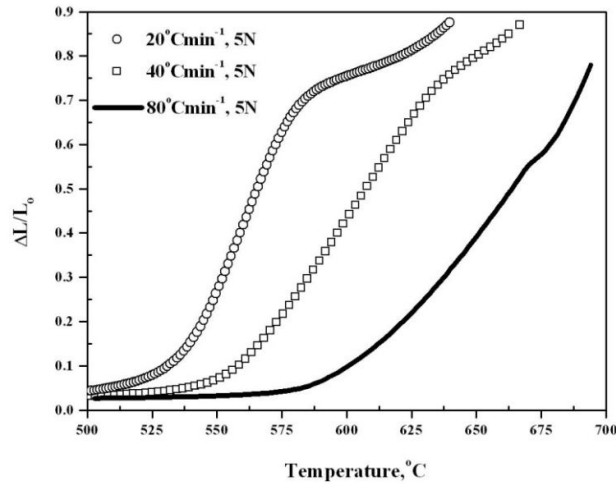
۳-۲- اثر نرخ گرمایش بر رفتار ترمومکانیکی

تغيير طول نسبی نمونه‌های آمورف در نرخ‌های گرمایش ۲۰، ۴۰ و $80^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ بر حسب دما در شکل ۵ رسم شده است. با افزایش نرخ گرمایش، افزایش طول نمونه‌ها بیشتر می‌شود، مخصوصاً این افزایش طول بالاتر از دمای 500°C به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد. وقتی نرخ گرمایش بالا می‌رود، اتم‌ها افزایش دما را سریعتر تجربه می‌کنند. بنابراین زمان کافی برای رسیدن به تحرک کافی برای شرکت در تحول را ندارند و این تحرک کمتر منجر به کاهش کمتر حجم آزاد و کمتر شدن مرحله آزادسازی و بالطبع افزایش طول بیشتر می‌شود [۶]. دلیل کمتر بودن (ΔL) نمونه‌ای که با نرخ گرمایش $80^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ تحت کشش قرار گرفته بود نسبت به نرخ گرمایش $40^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ، بلورینه شدن سریعتر نمونه $80^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ از لحاظ زمانی است که از افزایش طول بیشتر نمونه جلوگیری می‌کند (شکل ۵).

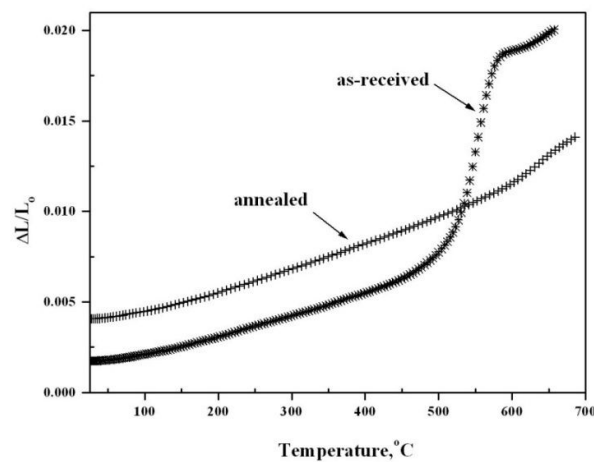
همچنین با افزایش نرخ گرمایش، انقباض طول ناشی از بلورینگی به سمت دماهای بالاتر منتقل می‌شود. هرچه نرخ گرمایش کمتر باشد، بعد از افزایش طول ناگهانی، انقباض ناشی از بلورینگی واضح‌تر مشاهده می‌شود [۷].

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

شکل ۶ تغییر طول نسبی نمونه آمورف و نمونه آنیل شده (در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه) در نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ و تحت تنش ۱۵ MPa را بر حسب دما نشان می‌دهد. تا دمای حدود 400°C ، هر دو نمونه روند افزایش طول مشابهی دارند. اما از دمای تقریباً 450°C ، تغییر طول نمونه آمورف شروع به انحراف از نمونه آنیل شده می‌کند و تا حدود 500°C با همان روند به افزایش ادامه می‌دهد. بنابراین در محدوده دمایی 450°C تا 500°C ، نمونه‌های آمورف و آنیل شده رفتار ترمومکانیکی متفاوتی را در شرایط بارگذاری و نرخ گرمایش یکسان نشان می‌دهند که نمونه آمورف افزایش بیشتری در تغییر طول نسبی از نمونه آنیل شده دارد.



شکل ۵: تغییرات افزایش طول نسبی ($\Delta L/L_0$) برحسب دما در نرخ‌های گرمایش ۲۰، ۴۰ و 80°Cmin^{-1} تحت بار اعمالی ۵ N.



شکل ۶: تغییرات جابجایی نسبی نمونه‌های آمورف و آنیل شده (در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه) با دما در نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} تحت تنش ۱۵ MPa.

از آنجایی که به علت آنیل کردن، دمای بلورینگی کاهش می‌یابد لذا نمونه آنیل شده از دید طول ΔL کمتری دارد.

۳-۵- ضریب انبساط حرارتی

ضریب انبساط حرارتی خطی (α) با مشتق گرفتن از منحنی‌های افزایش طول (ΔL) نسبت به دما بدست می‌آید [۸].

شکل ۷ تغییرات افزایش طول و α برحسب دما در نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} تحت تنش ۱۵ MPa را به تصویر می‌کشد. با توجه به داده‌های TMA بخوبی دیده می‌شود که α زیر دمای 450°C ، با دما رابطه خطی دارد. در

منحنی افزایش طول نیز، انبساط حرارتی باعث افزایش طول به صورت خطی می شود. وقتی دما به حدود 500°C رسید، مقدار ضریب انبساط حرارتی به طور ناگهانی افزایش می یابد که نشان دهنده شروع تحول شیشه ای شدن است. در آن واحد منحنی افزایش طول نیز نقطه عطفی را نشان می دهد که از آن می توان به T_g تعبیر کرد [۹]. افزایش طول ناگهانی در این ناحیه به دلیل شروع سیلان ویسکوز است. بین دمای 25°C تا 932°C ضریب انبساط حرارتی (α) مقدار $10^{-6} \text{K}^{-1} \times 841/19$ محاسبه شد.

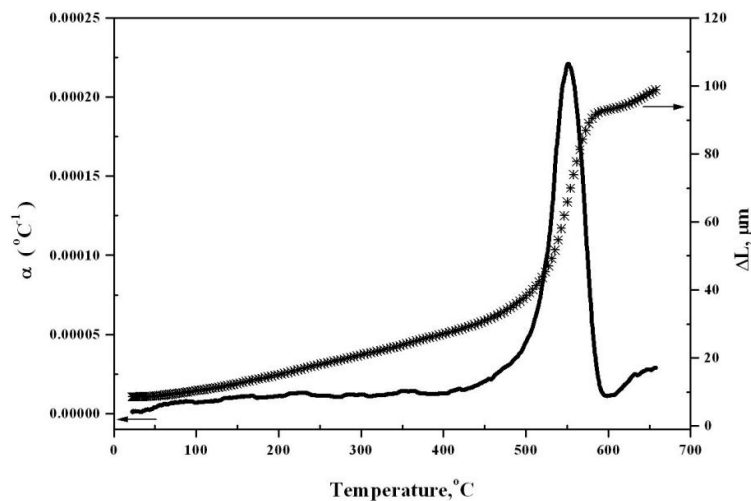
α رسم شده در این منحنی ها در واقع یک ضریب انبساط ظاهری است زیرا ضریب انبساط حرارتی واقعی یعنی افزایش طول با دما. انبساط حرارتی واقعی اثری برگشت پذیر دارد اما آزادسازی ساختاری و تغییرات طول به علت نیروی اعمالی (اثرات ویسکوز) غیر قابل برگشتند، بنابراین در اینجا نمی توان ضریب انبساط حرارتی واقعی را نشان داد [۱۰].

در آزمایشات کشش دیده می شود که با افزایش تنش اعمالی، ضریب انبساط حرارتی (α) زیاد می شود (شکل ۸).

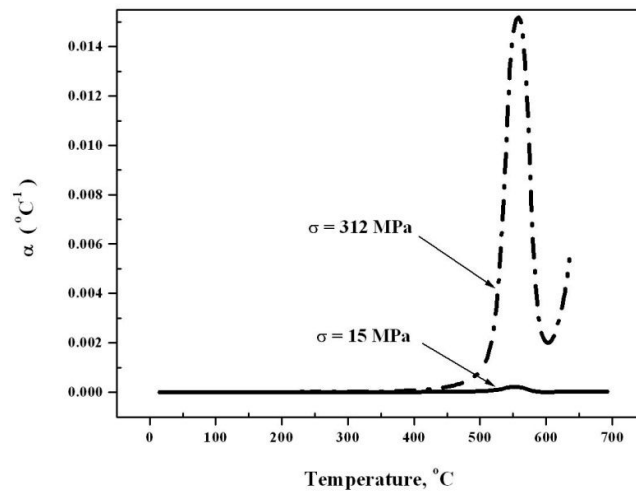
۳-۶- رفتار سیلان ویسکوز

منحنی DTMA (نرخ جابجایی) از مشتق جابجایی نسبت به زمان بدست می آید [۱۱].

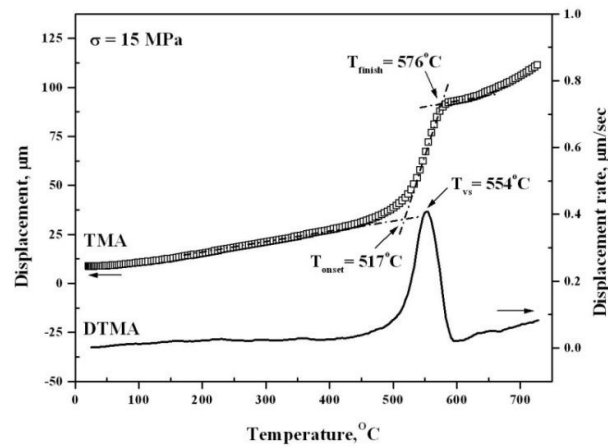
شکل ۹ منحنی های TMA و DTMA اندازه گیری شده در تنش 15 MPa و نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ را نشان می دهد. در این شکل دمای شروع سیلان ویسکوز (T_{onset}) دمای سیلان ویسکوز حالت پایدار (T_{vs}) و دمای پایان سیلان ویسکوز (T_{finish}) روی منحنی TMA و DTMA علامت گذاری شده اند. T_{vs} یا دمای کمترین ویسکوزیته، دمای پیک منحنی DTMA تعریف شده است.



شکل ۷: تغییرات افزایش طول (ΔL) و ضریب انبساط حرارتی با دما در تنش اعمالی 15 MPa و نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.



شکل ۸: اثر تنش اعمالی بر تغییرات ضریب انبساط حرارتی (α) در نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} .



شکل ۹: منحنی‌های TMA و DTMA اندازه‌گیری شده در تنش اعمالی 15 MPa و نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} .

مقادیر T_{finish} و T_{vs} ، T_{onset} در نرخ گرمایش 20°Cmin^{-1} و تنش 15 MPa به ترتیب 576°C و 554°C هستند. این دماها در جدول ۲ گزارش شده‌اند.

جدول ۲: دماهای T_{onset} ، T_{vs} و T_{finish} در تنش ها و نرخ های گرمایش مختلف

نمونه	تنش (MPa)	نرخ گرمایش β ($^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$)	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{vs} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{finish} ($^{\circ}\text{C}$)
as-quenched	۱۵	۲۰	۵۱۷	۵۵۴	۵۷۶
annealed at 500 $^{\circ}\text{C}$, 30 min	۱۵	۲۰	۶۰۵	۶۳۹	۶۵۲
as-quenched	۳۱۲	۲۰	۵۳۱	۵۵۹	۵۸۲
as-quenched	۲۴۹	۴۰	۵۵۴	۶۰۵	۶۳۴
as-quenched	۲۴۹	۸۰	۶۰۵	-	۶۷۰

۴- نتیجه گیری

- نتایج به دست آمده از این پژوهش به طور خلاصه شامل موارد زیر می باشند:
- با افزایش تنش اعمالی و دما، مقدار افزایش طول نمونه ها به طور محسوسی افزایش می یابد.
 - افزایش طول نمونه های آمورف با شروع تحول بلورینگی کاهش چشمگیری می یابد.
 - با افزایش نرخ گرمایش، ΔL نمونه ها افزایش می یابد.
 - مشخص شد که ضریب انبساط حرارتی با افزایش دما تا دمای سیلان و یسکوز حالت پایدار (T_{vs}) افزایش می یابد.
 - سیلان و یسکوز آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ تحت تنش ۱۵MPa و نرخ گرمایش $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ از دمای حدود 517°C شروع شده و تحت تنش ۳۱۲MPa از حدود 531°C آشکار می شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان کمال تشکر را از آقای مهندس بختیاری مسئول آزمایشگاه تحقیقات گروه مهندسی شیمی جهت همکاری در انجام آزمایشات دارا می باشند.

۵- مراجع

- 1- Z.Z. Yuan, X.D. Chen, H. Xu, X.L. Qu, B.X. Wang, "Crystallization kinetics of ultrafine $\text{Co}_{74.4}\text{B}_{25.6}$ amorphous powder prepared by chemical reduction", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 422, 2006, P. 109-115.
- 2- Z.Z. Yuan, X.D. Chen, B.X. Wang, Z.J. Chen, "Crystallization kinetics of melt-spun $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ amorphous alloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 399, 2005, P. 166-172.
- 3- L. Elbaile, J.A. Riba, R. Quintana, J.A. García, " Nanocrystallization and fracture characteristics in Co-based ribbons", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354, 2008, P. 5113-5116.
- 4- M. Haddad-Sabzevar, "Ribbon formation and solidification behavior in planar flow melt spinning process", Ph. D. Thesis, Stockholm, 1994.

- 5- Y.C. Niu, X.F. Bian, W.M. Wang, S.F. Jin, X.J. Liu, J.Y. Zhang, G.L. Qin, "The use of flow behavior and thermal expansion to monitor structural change of amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ribbon", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 351, 2005, P. 3854–3860.
- 6- V.A. Khonik, M. Ohta, K. Kitagawa, "Heating rate dependence of the shear viscosity of a finemet glassy alloy", Scripta Materialia, Vol. 45, 2001, P. 1393-1400.
- 7- Y.C. Niu, X.F. Bian, W.M. Wang, G.H. Li, S.F. Jin, Q. Jia, "On the distinct tensile flow of amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy at 430°C during continuous annealing", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 462, 2008, P. 362–366.
- 8- W.N. Myung, S.P. Ryu, I.S. Hwang, H.G. Kim, T. Zhang, A. Inoue, A.L. Greer, "Viscous flow behavior of bulk amorphous $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ alloys", Materials Science and Engineering, A 304–306, 2001, P. 691–695.
- 9- Y. He, "Thermomechanical and viscoelastic behavior of a no-flow underfill Material for flip-chip applications", Thermochemica Acta 439 (2005) 127–134.
- 10- A. Mubarak, R.J. Heber, "Thermomechanical behavior of $\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{41.5}\text{Al}_{8.5}$ bulk metallic glass after sustained elastic deformation", Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2009.
- 11- Y.C. Chang, T.H. Hung, H.M. Chen, J.C. Huang, T.G. Nieh, C.J. Lee, "Viscous flow behavior and thermal properties of bulk amorphous $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Y}_{11}$ alloy", Intermetallics, Vol. 15, 2007, P. 1303-1308.

Thermomechanical properties of $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ amorphous alloy

S.A. Hasheminezhad^{*}, M. Haddad-Sabzevar

** Materials and metallurgical Engineering Department, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, Box 91775-1111, Mashhad, Iran.
akram.hasheminejad@gmail.com*

Abstract

Thermomechanical behaviour of $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ amorphous alloy was investigated. The length change measurements of amorphous and annealed (at 500°C for 30 min.) samples was carried using thermomechanical analysis (TMA) from room temperature to fracture temperature. The temperature range was scanned at 20, 40 and 80 °Cmin⁻¹ heating rates under 1 and 5 N loads. Apparent thermal expansion of amorphous and annealed samples measured under 15 MPa and 312 MPa stresses between room temperature and fracture temperature. The viscosity was measured under continuous heating as a function of applied stress and heating rate. The onset, steady state and finish temperatures for viscous flow determined by TMA data. These temperatures increased with increasing applied stress and heating rate.

Key words: Co-based amorphous alloy, thermomechanical behavior, viscous flow behavior.