

Research Paper

Study on crystallization of rapid solidified ribbons of $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ alloy

Hamid Reza Asgari Bidhendi¹, *Reza Gholamipour², *Farzad Shahri³

- 1- Ph.D. student, Advanced Materials and Renewal Energies Department, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran.
- 2- Associated professor, Advanced Materials and Renewal Energies Department, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran.
- 3- Assistant professor, Advanced Materials and Renewal Energies Department, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran.

Citation: Asgari Bidhendi H R., Gholamipour R., Shahri F. Study on crystallization of rapid solidified ribbons of $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ alloy. Metallurgical Engineering 2018; 21(1): 4-9 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2018.77437.1167>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2018.77437.1167>

ABSTRACT

In the present study, crystallization behavior of amorphous $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ alloy have been investigated using X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and micro-hardness test. For this purpose, amorphous ribbons were manufactured using a melt-spinning apparatus. The average thickness of the produced ribbon was 20 micrometers. The results of the kinetic test showed that the crystallization in the amorphous alloy $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ occurs at least in three steps. DSC graphs were analyzed using Kissinger's method and the activation energy for the first, second and a third stage of crystallization was 331, 241, and 330 kJ/mole, respectively. The results of micro-hardness test showed that the amorphous phase hardness at room temperature was 413 Vickers, which was reduced to 276Hv by isothermal heat treatment at temperatures close to first transformation temperatures. It has been observed that, after heat treatment at a temperature above α -Al phase transformation temperature, the hardness increases to 453Hv. Formation of intermetallic phases at 800K, cause the hardness drop to 269Hv.

Keywords: Amorphous Aluminum Alloy, Activation Energy, Crystallization, Melt-spinning.

■ ■

* Corresponding Authors:

Reza Gholamipour, PhD & Farzad Shahri, PhD

Address: Advanced Materials and Renewal Energies Department, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran.

Tel: +98 (9125300877) and +98 (9126135386)

E-mail: rgholamipour@gmail.com & fshahri@gmail.com

بررسی استحاله تبلور در نوار انجماد سریع شده آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{99}Mm_2$

حمیدرضا عسگری بیدهندی^۱، * رضا غلامی پور^۲، فرزاد شهری^۳

- ۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران.
 ۲- دانشیار، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران.
 ۳- استادیار، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران.

چکیده

در پژوهش حاضر رفتار تبلور آلیاژ آمورف $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{99}Mm_2$ با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC) و آزمون ریزسختی مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور نوارهای آمورف با استفاده از دستگاه مذاب رسی تولید شدند. ضخامت متوسط نوارهای تولیدشده برابر با ۲۰ میکرومتر بود. نتایج آزمون گرماسنجی روبشی افتراقی نشان داد که تبلور در آلیاژ آمورف $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{99}Mm_2$ حداقل در سه مرحله مجزا رخ می‌دهد. نمودارهای آنالیز حرارتی با استفاده از روش کیسینجر تحلیل شد و انرژی فعال‌سازی برای مراحل اول، دوم و سوم فرآیند تبلور به ترتیب برابر با ۲۳۱، ۲۴۱ و ۲۳۰ کیلوژول بر مول به دست آمد. میکروسختی فاز آمورف در دمای اتاق برابر با ۴۱۳ ویکرز به دست آمد که با انجام عملیات حرارتی به صورت هم‌دما تا دماهای پیش از دمای مرحله اول فرآیند تبلور به ۲۷۶ ویکرز کاهش یافت. همچنین با افزایش دمای عملیات حرارتی تا دمایی بعد از مرحله اول تبلور و پس از تشکیل کریستالیت‌های α -Al در زمینه آمورف، سختی به ۴۵۳ ویکرز افزایش یافته است و در نهایت با تشکیل فازهای بین‌فلزی در دمای ۸۰۰ K، مقدار سختی به ۲۶۹ ویکرز کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ آلومینیوم آمورف، انرژی فعال‌سازی، تبلور، مذاب رسی.

۱. مقدمه

تشکیل فاز آمورف در آلیاژهای آلومینیوم به صورت کلی، به دلیل پایین بودن GFA نیازمند نرخ سرمایش بالایی بوده و در نتیجه اندازه آلیاژ آمورف تولیدشده حداقل در یکی از ابعاد، حداکثر به چند صد میکرومتر محدود می‌شود [۴]. بنابراین، تولید شیشه فلز حجمی از این آلیاژ تنها با فرآیندهای ترمومکانیکال امکان‌پذیر است. از سوی دیگر، ایجاد کامپوزیت آمورف - بلور به‌عنوان یکی از روش‌های افزایش استحکام و انعطاف‌پذیری فاز آلومینیوم آمورف که ذاتاً دارای انعطاف‌پذیری پایینی است، نیز مطرح می‌باشد [۵ و ۶]. اخیراً آلیاژهایی با انعطاف‌پذیری مناسب (تا ۴۰٪ افزایش طول) در سیستم‌های آلیاژی Al-Ni-Ce و Al-Ni-Y-Cu در محدوده دمایی ΔT_x که شروع استحاله آمورف به ذرات نانو فاز fcc-Al است، دیده شده است. [۷]

روش‌های مختلفی برای ایجاد فاز بلوری در زمینه آمورف استفاده می‌شود. ایجاد ذرات ثانویه بلوری در فاز اصلی آمورف با کنترل نرخ سرمایش [۵ و ۶]، اعمال فشار و کار مکانیکی بر آلیاژ آمورف [۸-۹]، و همچنین عملیات حرارتی در بسیاری از مقالات مورد توجه قرار گرفته است [۵، ۱۰، ۱۱]. بررسی سینتیکی تشکیل فازهای مختلف از جمله فاز fcc-Al، به‌منظور

اولین تلاش‌ها برای تولید آلیاژهای آمورف پایه آلومینیوم در سیستم‌های آلیاژی دو جزئی آلومینیوم-فلزات نایاب خاکی (Al-RE) و آلومینیوم-فلزات انتقالی (Al-TM) صورت گرفته است [۱]. اخیراً سیستم‌های آلیاژی پیچیده‌تر (تا ۵ جزئی) با پایداری حرارتی، قابلیت شیشه‌ای شدن، استحکام و انعطاف‌پذیری بهبودیافته مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲]. این آلیاژها در سیستم‌های آلیاژی Al-TM-RE جای دارند. استفاده از عناصر آلیاژی با قابلیت انحلال محدود و سرعت نفوذ پایین نظیر نیکل، زیرکونیوم، سربوم و لانتانیم به‌منظور توسعه آلیاژهای با قابلیت کار در دمای بالا نیز استفاده می‌شوند. در واقع با اضافه کردن عناصر نادر خاکی (موسوم به مش-متال‌ها) به ترکیب شیمیایی آلیاژ، توانایی تشکیل فاز شیشه‌ای (GFA)، استحکام دمای محیط و همچنین استحکام دماهای بالا و پایداری حرارتی افزایش می‌یابد [۱]. حداکثر مقدار وجود عناصر فوق‌اشباع در ترکیب شیمیایی این آلیاژها به دلیل افت شدید انعطاف‌پذیری با افزایش درصد عناصر محلول، به ۱۵ درصد اتمی محدود می‌شود [۳].

* نویسندگان مسئول:

دکتر رضا غلامی پور، دکتر فرزاد شهری

نشانی: تهران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو.

تلفن: (۹۱۲۶۱۳۵۳۸۶) و (۹۱۲۵۳۰۰۸۷۷) +۹۸

پست الکترونیکی: rgholampour@gmail.com & fshahri@gmail.com

پس از ذوب کامل عناصر آلیاژی، اعمال انرژی القایی به مدت ۲۰ ثانیه بر روی شمش ادامه داشت. شمش حاصله پس از پولیش و شستشو داخل نازل کوارتزی کوره القایی دستگاه مذاب ریزی قرار داده شده و به مدت ۶۰ ثانیه ذوب و اختلاط کامل مذاب انجام شده است. برای تهیه نوار از دستگاه مذاب ریزی با دیسک چرخان مسی به قطر ۲۵۰ میلی‌متر تحت اتمسفر آرگون با خلوص زیاد استفاده شد. سرعت چرخ مسی برابر با ۴۳ m/s، و قطر خروجی نازل لوله کوارتزی برابر با ۰/۷ mm بود. با اعمال پارامترهای فوق، ضخامت متوسط نوارهای تولیدشده برابر با ۲۰ میکرومتر به دست آمد.

پراش پرتو ایکس با دستگاه X³Pert Pro MPD طول‌موج تک فام ۱/۵۴ آنگستروم (Cu-Kα) و در محدوده $20-80^\circ \approx 2\theta$ انجام شد. اندازه ذرات نانو بلور با استفاده از رابطه شر بهبود یافته و روش حداقل مربعات برای کاهش مقدار خطا محاسبه شد [۱۷].

رفتار حرارتی نوارهای آمورف با استفاده از دستگاه گرماسنج روبشی افتراقی (DSC3، ساخت Mettler Toledo) مورد بررسی قرار گرفت. نرخ گرمایش ۱۰، ۲۰ و ۳۰ کلوین بر دقیقه بوده و دما تا ۸۵۰ کلوین افزایش یافت.

برای بررسی فازهای تشکیل شده در حین آنالیز حرارتی، نمونه‌ها به صورت تک دما در دماهایی پس از مراحل سه‌گانه تبلور آنیل شده و پس از آن، آزمون پراش پرتو ایکس از آن‌ها انجام شد. برای جلوگیری از اکسیداسیون نوارها در حین عملیات حرارتی از کیسول سازی تحت خلأ در لوله کوارتر به همراه ورقه تیتانیوم به‌عنوان فداشونده استفاده شد [۱۰].

۳. نتایج و بحث

نمودارهای آنالیز حرارتی (DSC) نوار انجماد سریع شده از آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ در نرخ‌های گرمایش ۱۰، ۲۰ و ۳۰ کلوین بر دقیقه در شکل ۱ آورده شده است. نتایج آزمون مذکور نشان داد که تبلور (استحاله فاز آمورف به بلوری) در نوار مذکور حداقل در سه مرحله رخ داده و با افزایش نرخ گرمایش، دماهای تبلور به سمت مقادیر بالاتر سوق می‌یابند. این پدیده نشان دهنده بروز فرآیند گرما - فعال در سیستم آلیاژی مذکور می‌باشد [۱۱]. پهن بودن قله‌های موجود در نمودارهای آنالیز حرارتی بیان‌کننده بالا بودن انرژی مورد نیاز برای استحاله و نرخ رشد پایین فاز بلوری در طی پیشرفت واکنش است. نفوذ فلزات نادر خاکی (مش متال) و عناصر آلیاژی با قطر اتمی بزرگ مانند Ni و Zr که دارای ضریب نفوذ بسیار پایینی در آلومینیوم هستند در امتداد فصل مشترک آمورف/ بلور یکی از مهم‌ترین دلایل نرخ رشد پایین فاز بلوری است [۶]. وجود مکان‌های MRO که قسمتی از سد انرژی برای جوانه‌زنی ذرات بلوری را کاهش می‌دهند، دلیل عدم تقارن شکل قله نمودار تبلور دانسته شده است [۲].

تعیین مقدار بهینه فاز بلوری در زمینه آمورف از اهمیت زیادی برخوردار است [۱۰، ۱۲]. انرژی فعال‌سازی یکی از پارامترهای اصلی سینتیک استحاله تبلور می‌باشد و نرخ انجام واکنش را کنترل می‌کند، مقدار متوسط این انرژی، مکانیسم کنترل نرخ انجام فرایند تبلور را مشخص می‌کند [۱۰ و ۱۳]. پس از مشخص نمودن مقدار انرژی فعال‌سازی می‌توان از روش‌های آنالیز عددی برای تخمین مقدار فاز ثانویه تشکیل شده در زمان مشخص طی فرآیند استفاده کرد [۱۳-۱۶].

Song و همکارانش، بیشتر بودن انرژی فعال‌سازی استحاله تبلور در آلایژهای Al-Ni-Ce را دلیلی بر بالاتر بودن پایداری حرارتی این آلیاژها دانسته‌اند [۱۲]. به دلیل برهمکنش قوی بین اتم‌های آلومینیوم و زیرکونیوم، اضافه کردن Zr به آلیاژ Al-Fe مقدار انرژی فعال‌سازی را به شدت افزایش می‌دهد [۱۰]. در پژوهش دیگری، تأثیر افزایش مقدار مش متال بر تشکیل و رشد بلورهای α-Al بررسی شده است. کمتر بودن انرژی فعال‌سازی آلیاژ $Al_{88}Ni_{10}Mm_2$ نسبت به $Al_{86}Ni_{10}Mm_4$ به دلیل عدم وجود سد انرژی در جوانه‌زنی بلورهای آلومینیوم و وجود خوشه‌های اتمی با نظم دامنه متوسط (Medium Range Order: MRO) که مکان‌های ترجیحی جوانه‌زنی ذرات بلوری هستند، دانسته شده است [۱۱]. Mansouri و همکارانش، رابطه سینتیکی نرخ تبلور آلیاژ $Al_{86}Ni_{10}Mm_4$ را با استفاده از روابط و تحلیل‌های سینتیکی محاسبه کرده‌اند. با پیشرفت واکنش استحاله، انرژی فعال‌سازی در طی واکنش افزایش یافته است [۱۴].

در پژوهش حاضر سینتیک رشد آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ بررسی شده است. برای تحلیل نمودارهای DSC و به دست آوردن انرژی فعال‌سازی واکنش‌های استحاله، روش کیسینجر به کار برده شده و با استفاده از تحلیل‌های سینتیکی، رابطه‌ای برای تخمین درصد استحاله فاز تبلور در دما و زمان مشخص استخراج شده است. به منظور تشخیص فازهای ایجاد شده در هر یک از استحاله‌های نمودار DSC، عملیات حرارتی در دمایی بیشتر از دمای انتهای پیک و آنالیز XRD انجام شده است.

۲. مواد و روش تحقیق

شمش آلیاژی در کوره القایی با بوته کوارتزی و تحت گاز آرگون بسیار خالص (۹۹/۹۹۹۹٪) تحت فشار نیم اتمسفر تهیه شده است. قبل از فرآیند ذوب و آلیاژسازی، محافظه ذوب دو بار تا میزان 10^{-5} میلی بار خلأ شده و آنگاه به وسیله گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹۹٪ شستشو شد. شارژ اولیه قطعات فلزی خالص آلومینیوم (۹۹/۹۹٪)، نیکل (۹۹/۹۹٪)، زیرکونیوم (۹۹/۶٪) و مش متال (۹۹/۹٪) بوده و ترکیب شیمیایی مش متال مورد استفاده ۲۶/۴٪ اتمی La، ۴۸/۷٪ اتمی Ce، ۵/۳٪ اتمی Pr، ۱۹/۶٪ اتمی Nd بوده است. به منظور حصول اطمینان از یکنواختی در ترکیب شیمیایی،

سینتتیک استحاله تبلور آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$

تعیین انرژی فعال‌سازی استحاله‌های فازی به روش‌های مختلفی انجام می‌شود که به دلیل سادگی روش کیسینجر، این روش یکی از پرکاربردترین این روش‌هاست [۱۰-۱۱]. با انجام گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC) در نرخ‌های گرمایش مختلف می‌توان انرژی فعال‌سازی را از معادله (۱) موسوم به معادله کیسینجر، تعیین نمود [۱۰].

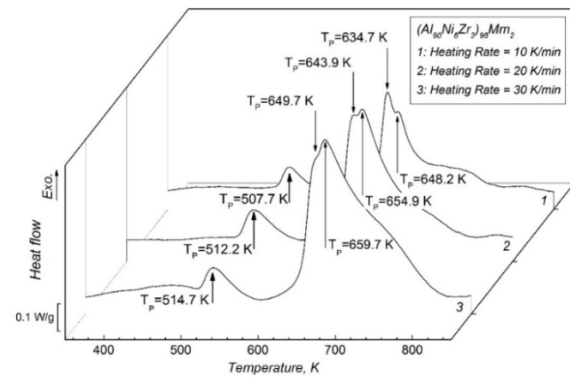
معادله ۱.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{1}{(T_p \times R)} E + \text{Constant}$$

که در این رابطه، β ، نرخ گرمایش، T_p ، دمای پیک استحاله، E ، انرژی فعال‌سازی و R ، ثابت گازها می‌باشد. بر

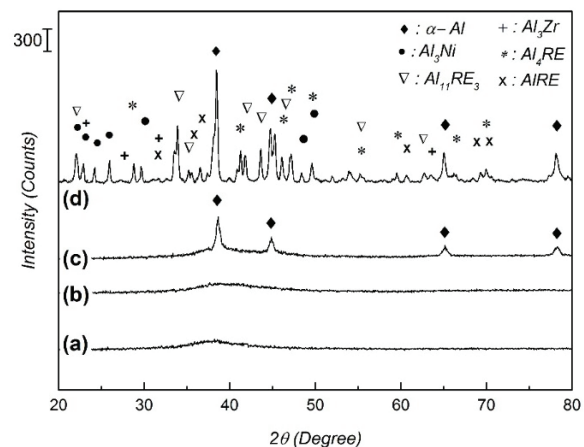
این اساس، با رسم تغییرات $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ بر حسب $\left(-\frac{1}{T_p \times R}\right)$ در نرخ‌های گرمایش مختلف می‌توان مقدار انرژی فعال‌سازی هر استحاله را از روی شیب نمودار کیسینجر مربوط به همان استحاله محاسبه نمود. وجود تغییرات خطی شیب نمودارهای کیسینجر نشان دهنده عدم تغییر مکانیزم تشکیل فاز بلوری در نرخ‌های گرمایش مورد مطالعه است.

با رسم نمودار کیسینجر برای استحاله تبلور نوار انجامد سریع شده آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ (شکل ۳) مقدار انرژی فعال‌سازی برای استحاله اول 241 kJ/mol و 331 kJ/mol محاسبه شده است. اولین استحاله در آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ در دمای حدود 512 K رخ می‌دهد. با انجام عملیات حرارتی در دمای 570 K و با استفاده از آنالیز XRD (شکل ۲-ب)، استحاله اول تغییر فاز آمورف به بلورهای α -Al تشخیص داده می‌شود. در واقع استحاله اول ناشی از آرایش مجدد اتم‌های آلومینیوم از حالت تصادفی در فاز آمورف به حالت منظم بلوری است. مقدار انرژی فعال‌سازی استحاله آمورف به بلور در آلیاژهای آلومینیوم را می‌توان به دو قسمت تفکیک کرد؛ یک بخش از آن فقط به انرژی لازم برای نفوذ اتم‌های آلومینیوم در خود بستگی دارد. برای مثال، محاسبه انرژی فعال‌سازی برای استحاله اول در آلیاژ چهار جزئی $Al_{87}Ni_7Cu_3Nd_3$ مقداری نزدیک به مقدار انرژی لازم برای خودنفوذی آلومینیوم (حدود 140 kJ) نشان داده است [۲] و در نتیجه بلوری شدن بدون وجود سد جوانه زنی و تنها بواسطه رشد بلورها انجام می‌شود. بخش دوم انرژی فعال‌سازی به وجود عناصر آلیاژی در ترکیب شیمیایی و تأثیر بازدارندگی آنها برای نفوذ و جوانه‌زنی بلورهای آلومینیوم وابسته است [۱۰]. انرژی فعال‌سازی که برای تشکیل ذرات نانو بلور در آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ معادل 331 kJ/mol بر مول محاسبه شده، نمایانگر نیاز به مقادیر انرژی متنابهی برای جوانه‌زنی و رشد بلورها در زمینه فوق اشباع از عناصر آلیاژی است.

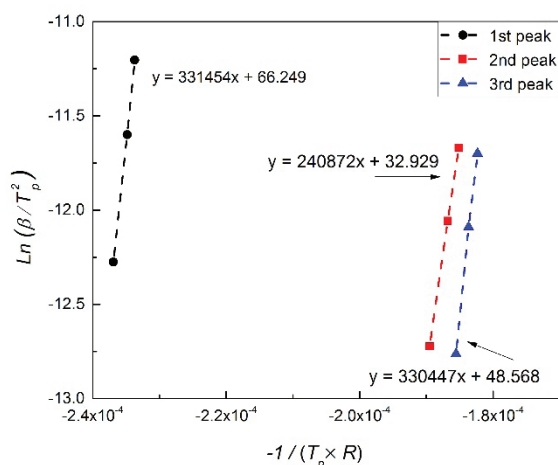


شکل ۱. نمودارهای DSC نوارهای انجامد سریع شده $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ در سه نرخ گرمایش ۱۰، ۲۰ و ۳۰ کلون بر دقیقه.

شکل ۲ الگوهای پراش پرتویکس و تغییرات فازی در نوار انجامد سریع شده از آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ پس از مذاب‌ریسی و پس از عملیات حرارتی در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. شکل a-۲ الگوی پراش فاز آمورف را نشان داده و نتیجه آنالیز حرارتی را تأیید می‌نماید. با آنیل این آلیاژ در دمایی (460 K) که از دمای استحاله مرحله اول پایین‌تر است، بخشی از ساختار آمورف حاوی خوشه‌های MRO که به ساختار بلوری α -Al نزدیک بوده و نیاز به انرژی کمتری برای استحاله فاز آمورف به بلوری دارند، به ذرات بلوری بسیار ریز استحاله می‌یابند. خوشه‌های مذکور احتمالاً از حد تشخیص آنالیز XRD ریزتر هستند (کوچک‌تر از 5 nm)، اما به هر حال پس از فرآیند آنیل، چون خوشه‌های مذکور وجود ندارند، زاویه شروع قله‌های پهن فاز آمورف در شکل‌های a-۲ و b-۲ با یکدیگر متفاوتند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پس از آنیل در دمای 460 K چیدمان اتمی در فاز آمورف از یک حالت بی‌نظمی به حالت بی‌نظمی دیگری تغییر یافته است [۱۸].



شکل ۲. الگوی پراش پرتو X در آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ ؛ (a) بلافاصله پس از مذاب‌ریسی، (b) عملیات حرارتی شده در دمای 460 K ، (c) 570 K ، (d) 800 K به مدت ۶ دقیقه.



شکل ۳. نمودار کیسینجر برای استحاله‌ها در آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$

با چینش مجدد رابطه (۶) و انتگرال گیری می‌توان کسر استحاله یافته در دمای مشخص و زمان مشخص را تخمین زد [۱۴-۱۶]. برای مثال برای استحاله ۲۰٪ حجمی فاز α -Al در زمینه آمورف در دمای $300^\circ C$ ، زمانی در حدود ۴۹۰ ثانیه مورد نیاز است.

ارزیابی سختی

تغییرات ریزسختی به واسطه انجام عملیات حرارتی در نوارهای انجماد سریع شده $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ در شکل ۴ ارائه شده است. عملیات حرارتی در دمای ۴۶۰ کلون به مدت ۶ دقیقه سختی فاز آمورف را از ۴۱۳ ویکرز به ۲۷۶ ویکرز کاهش داده است. تغییرات سختی با انجام آنیل در دمای ۳۷۳ کلون برای آلیاژ آمورف $Al_{88}Ni_9La_5$ در پژوهش دیگری مورد بررسی قرار گرفته و نتایج مشابهی گزارش شده است [۱۹]. با عملیات حرارتی در دمای ۵۷۰ کلون به مدت ۶ دقیقه و تشکیل فاز α -Al در زمینه آمورف، سختی به بیشترین مقدار خود یعنی ۴۵۳ ویکرز می‌رسد. در هنگام تشکیل ذرات بلوری α -Al، مقدار عناصر دارای ضریب نفوذ پایین مانند لانتانیدها در اطراف ذرات بلوری افزایش یافته و تأثیر مضاعفی بر سختی آلیاژ دارد [۱۹]. تغییرات سختی در آلیاژهای Al-Ni توسط محققان مختلفی بررسی شده و دیده شده است که با ایجاد فاز α -Al در زمینه بلوری، سختی افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد [۴-۵]. تغییرات سختی به درصد عناصر آلیاژی، درصد فاز ثانویه، اندازه ذرات و پخش آنها در زمینه آمورف وابسته است. با استفاده از نمودار XRD (شکل ۱-C) و رابطه شرر بهبودیافته مقدار متوسط ذرات ۳۰ nm محاسبه شده است.

پس از عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰ کلون، فازهای بین فلزی Al_3Zr ، Al_3Ni ، Al_4RE ، $Al_{11}RE_3$ و AIRE قابل تشخیص هستند (شکل ۲-d). تشکیل این فازها که موجب تخلیه فاز بلوری آلومینیوم از عناصر آلیاژی می‌شود، سختی را به شدت کاهش می‌دهند. در برخی از پژوهش‌ها، افزایش سختی به

انرژی فعال‌سازی تشکیل فازهای بین فلزی نیز از روی شیب نمودار کیسینجر مربوط به پیک‌های بعدی محاسبه شده است. با توجه به شکل ۲-d استحاله‌های بعدی که با توجه به پیک‌های دوم و سوم در نمودار DSC قابل تشخیص است، مربوط به تشکیل فازهای بین فلزی مختلفی شامل Al_3Zr ، Al_3Ni ، Al_4RE ، $Al_{11}RE_3$ و AIRE هستند. در واقع پیک‌های استحاله این فازها با یکدیگر همپوشانی دارند. با توجه به ترد شدن آلیاژ آمورف پس از تشکیل فازهای بین فلزی، در صورت نیاز به عملیات ترمومکانیکال برای تولید قطعات حجیم، این فرآیند باید در دماهای پایین‌تر از تشکیل این فازها انجام شود.

نرخ واکنش در استحاله‌های فازی حالت جامد با معادله زیر تعریف می‌شود [۱۳-۱۶].

معادله ۲.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) k(T)$$

که در آن $f(\alpha)$ ، وابستگی نرخ واکنش به کسر استحاله یافته، α ، و $k(T)$ ، وابستگی نرخ واکنش به دما را نشان می‌دهند. $f(\alpha)$ توسط مدل Sestak-Berggren (SB) معادله (۳) و $k(T)$ اغلب با رابطه آرنیوس، رابطه (۴) بیان می‌شوند.

معادله ۳.

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$$

معادله ۴.

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

که در آن A ، ضریب ثابت، m و n ، به ترتیب ضریب تأثیر "جوانه زنی و رشد ابتدایی" و "رشد ثانویه و کند شونده" ذرات در استحاله کریستاله شدن هستند. با جایگذاری معادله (۳) و (۴) در معادله (۲)، تغییرات نرخ واکنش بر حسب دمای واکنش و کسر استحاله یافته به صورت زیر نشان داده می‌شود [۱۴-۱۶].

معادله ۵.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \alpha^m (1-\alpha)^n$$

با محاسبه m ، n و A با استفاده از داده‌های حاصل از آنالیز گرماسنجی تفرقی DSC با نرخ گرمایش $10^\circ C/min$ ، رابطه (۵) برای استحاله تبلور آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ به صورت زیر نوشته می‌شود.

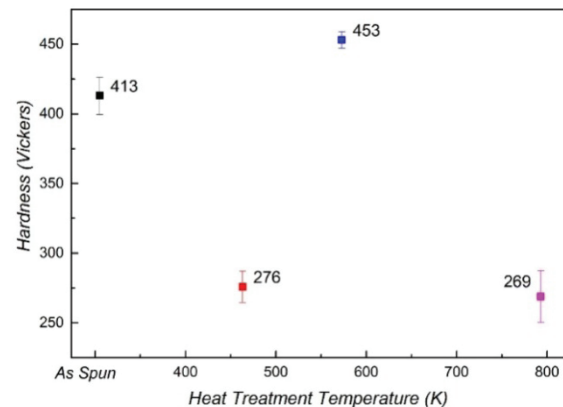
معادله ۶

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.09 \times 10^{27} \exp\left(\frac{-331454}{8.314 \times T}\right) \alpha^{0.149} (1-\alpha)^{3.92}$$

۴. نتیجه گیری

- ۱- آلیاژ $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ در حالت نوار انجماد سریع شده، آمورف بوده و در دمای حدود ۵۱۰ کلوین، قسمتی از ساختار آمورف به بلورهای α -Al تبدیل می‌شود. اندازه نانوذرات بلوری در حدود ۳۰ nm می‌باشد.
- ۲- انرژی فعال‌سازی برای استحاله آمورف به بلوری ۳۳۱ kJ محاسبه شده است که نشان دهنده وجود سد انرژی برای جوانه زنی و رشد نانوذرات بلوری است.
- ۳- رابطه (۶) برای تخمین درصد فاز استحاله یافته طی دما و زمان مشخص برای آلیاژ مورد بحث استخراج شد.
- ۴- با تشکیل کامپوزیت آمورف - نانو بلور، سختی آلیاژ از ۴۱۳ به ۴۵۳ ویکرز افزایش می‌یابد.

واسطه تشکیل ذرات بین فلزی مشخص (نظیر تشکیل Al_3Ni در آلیاژ $[Al]_{86}Ni_9Mm_5$) نیز دیده شده که البته با کاهش انعطاف‌پذیری همراه بوده است.



شکل ۴. تغییرات ریز سختی نوارهای انجماد سریع شده $(Al_{90}Ni_8Zr_2)_{98}Mm_2$ در دماهای مختلف آنیل.

References

- [1] Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. Prog. Mater. Sci. 1998 Dec;43(5):365-520.
- [2] Yu-de X, Min LI, Jue Z, Wen-xian LI, Zheng-qing MA. Devitrification behaviour of rapidly solidified Al 87 Ni 7 Cu 3 Nd 3 amorphous alloy prepared by melt spinning method. J Cent south Univ Technol. 2007;3(0285-06):285-90.
- [3] Wang L, Ma L, Kimura H, Inoue A. Amorphous forming ability and mechanical properties of rapidly solidified Al - Zr - LTM (LTM=Fe, Co, Ni and Cu) alloys. Mater Lett. 2002;52(January):47-52.
- [4] Inoue A, Kimura H, Amiya K. Developments of Aluminum- and Magnesium-Based Nano-phase High-Strength Alloys by Use of Melt Quenching-Induced Metastable Phase. Mater Trans. 2002;43(8):2006-16.
- [5] Yang HW, Wen J, Quan MX, Wang JQ. Evaluation of the volume fraction of nanocrystals devitrified in Al-based amorphous alloys. J Non Cryst Solids [Internet]. 2009 Feb;355(4-5):235-8.
- [6] Kim, Y.; Inoue, A.; Masumoto T. Ultrahigh Mechanical Strength of Al88Y2Ni10-xMx (M=Mn, Fe or Co) Amorphous Alloys Containing Nanoscale fcc-Al Particles. Mater Trans. 1991;32(7):599-608.
- [7] Suryanarayana C, Inoue A. Bulk Metallic Glasses. CRC Press; 2011. 523 p.
- [8] Liu Y, Ye SL, An B, Wang YG, Li YJ, Zhang LC, et al. Effects of mechanical compression and autoclave treatment on the backbone clusters in the Al86Ni9La5 amorphous alloy. J Alloys Compd. 2014 Feb;587:59-65.
- [9] Wesseling P, Ko BC, Vatamanu LO, Shiflet GJ, Lewandowski JJ. Effects of Annealing and Pressure on Devitrification and Mechanical Properties of Amorphous Al87Ni7Gd6. Metall Mater Trans A. 2007 Dec 21;39(8):1935-41.
- [10] Ouyang Y, Wang L, Chen H, Cheng X, Zhong X, Feng Y. The formation and crystallization of amorphous Al65Fe20Zr15. J Non Cryst Solids. 2008 Dec;354(52-54):5555-8.
- [11] Mansouri M, Simchi a., Varahram N, Park ES. Development of fcc-Al nanoparticles during crystallization of amorphous Al-Ni alloys containing mischmetal: Microstructure and hardness evaluation. Mater Sci Eng A. 2014 May;604:92-7.
- [12] Song K, Bian X, Lv X, GuO J, Li G, Xie M. Compositional dependence of glass-forming ability, medium-range order, thermal stability and liquid fragility of Al-Ni-Ce-based amorphous alloys. Mater Sci Eng A. 2009 Apr;506(1-2):87-93.
- [13] Dubaj T, Cibulkov Z, Simon P, An Incremental Isoconversional Method for Kinetic Analysis Based on the Orthogonal Distance Regression, J. Comput. Chem. 2015;(36):392-398
- [14] Mansouri M, Simchi a., Lee JI, Park ES, Varahram N. Non-isothermal kinetic studies of crystallization in amorphous Al-86Ni10MM4 alloy. J Non Cryst Solids. 2014 Mar;(387):36-40.
- [15] Vyazovkin S, Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes - Chapter 2: Isoconversional Methodology, Springer International Publishing Switzerland 2015 pp. 27 - 59
- [16] Svoboda R, Malek J, Interpretation of crystallization kinetics results provided by DSC, Thermochemical Acta 2011; (526)237-251
- [17] Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. World J Nano Sci Eng. 2012;2(September):154-60.
- [18] Kim T-S, Hong S-J, Lee B-T. Hardness behavior of the partially crystallized amorphous Al86Ni9Mm5 alloys. Mater Sci Eng A. 2003 Dec;363(1-2):81-5.
- [19] Liu Y, Ye SL, An B, Wang YG, Li YJ, Zhang LC, et al. Effects of mechanical compression and autoclave treatment on the backbone clusters in the Al86Ni9La5 amorphous alloy. J Alloys Compd. 2014 Feb;587:59-65.