

Research Paper

The crystallization study of glassy thin film Ti-base alloy

Maryam Mohri

Assistance Professor, Faculty of Material and Metallurgical engineering, Semnan University, Semnan, Iran.

Citation: Mohri M. The crystallization study of glassy thin film Ti-base alloy. Metallurgical Engineering 2019; 22(1): 12-20 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.98892.1221>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.98892.1221>

ABSTRACT

Amorphous Ti₄₅Cu₃₅Zr₁₅Sn₅(at.%) thin-films metallic glass was prepared by non-reactive magnetron sputtering in pure argon at room temperature. The microstructural evaluation shows that the as-deposited thin films have a glassy structure. In this paper, the kinetics of isochronal and isothermal differential scanning calorimetry of Ti₄₅Cu₃₅Zr₁₅Sn₅ amorphous alloy was analyzed to understand the mechanism of crystallization. The crystallization process constituted of two exothermic transformations occurring from 723 to 863 K. The activation energy of the crystallization was obtained by the Kissinger-Kahira-Sunose method. The results show that the activation energy of the Ti₄₅Cu₃₅Zr₁₅Sn₅ film for the first and the second crystallization steps were 370 and 300 kJ/mol, respectively. In the case of isothermal crystallization, the crystallization kinetics was modeled by the Johnson-Mehl-Avrami-Kohnogorov (JMAK) equation. The Avrami exponents were calculated to be about 2. The local Avrami exponents indicating that the crystallization mechanism of Ti₄₅Cu₃₅Zr₁₅Sn₅ freestanding thin films is three-dimensional growth with either a decreasing nucleation rate.

Keywords: thin film, crystallization, metallic glass, Ti-Cu-Zr-Sn.

Received: 10 December 2018

Accepted: 19 January 2019

■ ■

* **Corresponding Author:**

Maryam Mohri, PhD

Address: Faculty of Material and Metallurgical engineering, Semnan University, Semnan, Iran.

Tel: +98 (23) 31533340

E-mail: mmohri@semnan.ac.ir

بررسی رفتار و سینتیک بلوری شدن لایه نازک آلیاژ شیشه‌ای پایه تیتانیوم

مریم مهری

استادیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

چکیده

لایه نازک با ترکیب شیمیایی $Ti45Cu35Zr15Sn5$ بوسیله روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم در اتمسفر آرگون و در دمای محیط تهیه گردید. بررسی ریزساختار توسط پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری حاکی از وجود ساختار آمورف در لایه‌های نازک پس از کندوپاش می‌باشد. در این مقاله رفتار و سینتیک بلوری شدن لایه نازک شیشه‌ای با استفاده از آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی بصورت همدم و غیرهمدم مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی آنالیز حرارتی غیرهمدم در سرعت‌های گرمایش مختلف حاکی از بلوری شدن دومرحله‌ای لایه نازک است. با افزایش نرخ گرمایش دماهای بلوری شدن افزایش می‌یابد و منطقه فوق تبرید کاهش می‌یابد. محاسبه انرژی اکتیواسیون محلی نشان می‌دهد که کسر حجمی بلوری شده بر روی مقدار انرژی فعال‌سازی موثر می‌باشد. بیشترین مقدار انرژی فعال‌سازی مربوط به مرحله ابتدایی فرآیند است و با افزایش کسر بلوری شده کاهش می‌یابد و در مرحله پایانی انرژی فعال‌سازی ناگهان کاهش می‌یابد. همچنین منحنی‌های کسر بلوری شده بر حسب دما برای همه نرخ‌های گرمایش به صورت سیگمودال می‌باشد که نشان می‌دهد، بلوری شدن لایه نازک از طریق فرآیند جوانه‌زنی و رشد رخ می‌دهد و بررسی توان اورامی محلی در بلوری شدن همدم، بیانگر این است که مکانیزم بلوری شدن رشد نفوذی دو یا سه بعدی همراه با کاهش نرخ جوانه‌زنی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک، فلزات شیشه‌ای، آلیاژ $Ti45Cu35Zr15Sn5$ ، بلوری شدن.

دریافت: ۱۳۹۷/۹/۱۹ | پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۲۹

۱. مقدمه

در سالهای اخیر شیشه‌های فلزی به دلیل خواص منحصر بفردشان مانند استحکام تسلیم، کرنش الاستیک و سختی بالا، مقاومت الکتریکی مستقل از دما، سایش پایین، مقاومت به خوردگی بالا و زیست سازگاری توجه زیادی را بخود جلب کرده‌اند [۱-۳]. شیشه‌های فلزی، مواد آمورف با نظم کوتاه دامنه در ابعاد اتمی هستند که در مقایسه با مواد بلوری متداول خواص ویژه‌ای مانند همگنی، ایزوتروپی و عدم وجود مرزخانه‌ها را دارند [۴ و ۵]. از این رو تحقیقات وسیعی بر روی خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی آنها صورت گرفته است [۱-۱۰].

از زمان پیدایش شیشه‌های فلزی تا کنون بررسی سینتیک تشکیل فلزات آمورف اهمیت ویژه‌ای در گسترش و تولید شیشه‌های فلزیداشته است. بعنوان مثال، توفیق در ساخت اولین شیشه‌های فلزی $Au-Si$ در سال ۱۹۶۰ ناشی از دست یابی به تکنیک‌های سرد کردن سریع آلیاژهای مذاب فلزی با سرعت‌های بسیار بالا در حدود $10^6 Ks^{-1}$ می‌باشد [۱].

* نویسنده مسئول:

دکتر مریم مهری

نشانی: سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی.

تلفن: ۰۳۱۵۳۳۳۴۰ (۲۳) ۰۹۸+

پست الکترونیکی: mmohri@semnan.ac.ir

تحقیقات اثبات کرده‌اند که می‌توان با طراحی سینتیک فرآیند آلیاژهای نیمه پایدار آمورف مانند آلیاژهای پایه پالادیم، کاملاً از تشکیل فازهای بلوری پایدار ترمودینامیکی توسط جوانه‌زنی و رشد ممانعت کرد [۱۱]. بررسی‌های بنیادی بر روی شیشه‌های فلزی پایه پالادیم منجر به پایه‌گذاری مفهوم تحولات حرارتی مانند تبدیل شیشه‌ای و بلوری شدن در این مواد گردید. این دانش علمی همراه با گسترش فرآیند مذاب ریسی^۱ منجر به تولید نوارهای آمورف از آلیاژ $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ گردید که قابلیت تولید در ابعاد صنعتی برای کاربردهای رایج در هسته مبدل‌ها^۲ را دارند [۱۲ و ۱۳].

شیشه‌های فلزی بطور عمده از طریق سرد کردن سریع مذاب ساخته می‌شوند. با استفاده از تکنیک‌هایی مانند ریختگری در قالب مسی^۳ [۱۴ و ۱۵]، ریختگری مکشی^۴ [۱۶ و ۱۷] و

1. melt spinning

2. low core loss transformers

3. copper mold casting

4. suction casting

جدول ۱. شرایط لایه نشانی و ترکیب شیمیایی هدف آلیاژی مورد استفاده و لایه نازک کندوپاش شده توسط آنالیز EDS

Base pressure $\times 10^{-6}$ (Pa)	Ar Pressure (Pa)	Power (W)	Sputtering duration (min)	Thickness ± 10 (nm)	Chemical composition of target ± 0.5 (%at.)	Chemical composition of thin film ± 0.5 (%at.)
2	0.5	200	6×10	550	Ti46Cu34Zr15Sn5	Ti45Cu35Zr15Sn5

حین افزایش سیستماتیک نرخ گرمایش ارائه شده است. نتایج بوسیله مدل جان - مل - اورامی^۹ برای تخمین تغییرات توان اورامی و مکانیزم بلوری شدن آنالیز شدند.

۲. مواد و روش تحقیق

با استفاده از دستگاه کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم (DC) در خلاء بالا، لایه نازک آمورف Ti-Cu-Zr-Sn روی زیر لایه سیلیکونیدر دمای اتاق لایه نشانی گردید. از هدف آلیاژی برای کندوپاش لایه نازک استفاده شد که بمنظور همگنی ترکیب شیمیایی لایه نازک، نگهدارنده زیرلایه با سرعت ۴۰ rpm در حین کندوپاش دوران می‌کند. زمان لایه نشانی ۶۰ دقیقه می‌باشد ولی برای جلوگیری از گرم شدن زیرلایه که منجر به بلوری شدن لایه می‌شود، پس از ۱۰ دقیقه کندوپاش، لایه نشانی بمدت ۱۰ دقیقه متوقف می‌گردد و این چرخه ۶ بار تکرار می‌شود تا لایه‌ای به ضخامت ۵۰۰ نانومتر تشکیل شود. جزئیات شرایط لایه نشانی در جدول ۱ ارائه شده است. ترکیب شیمیایی هدف آلیاژی و لایه کندوپاش شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (SEM II-LEO1530) مجهز به طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس^{۱۰} تعیین گردید و در جدول ۱ آورده شده است. ریزساختار لایه کندوپاش شده و بلوری شده توسط دستگاه پراش اشعه ایکس XRD مدل (Bruker D8 Discover diffractometer) مجهز به لامپ مولیبدن و میکروسکوپ الکترونی عبوری^{۱۱} (TEM) مدل (Zeiss LIBRA-200FE) بررسی گردید. برای آماده‌سازی نمونه TEM، یک لایه نازک Ti-Cu-Zr-Sn به ضخامت ۲۰ nm بر روی یک گرید مشبک از جنس طلا که با لایه‌ای از کربن پوشش داده شده است کندوپاش گردید. رفتار حرارتی لایه کندوپاش شده پس از جدایش از زیرلایه، توسط دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مدل (NETZSCH DSC instrument) مجهز به میکروترومتر صورت گرفت. گرماسنجی غیر هم دما برای تعیین دماهای دینامیک تبدیل شیشه‌ای T_g و بلوری شدن T_c و انرژی فعال‌سازی بلوری شدن در سرعت‌های گرمایش مختلف (۵ و ۱۰ و ۲۰ و ۴۰ °C/min) ($\beta = 40$) در اتمسفر آرگون از دمای اتاق تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد

قالب‌گیری تزریقی^۵ [۱۸] میتوان سیستم‌های آلیاژی متعددی را بصورت شیشه‌های فلزی بالک (BMG)^۶ تولید کرد. روش دیگر برای تولید شیشه‌های فلزی به شکل لایه‌های نازک، کندوپاش مغناطیسی^۷ می‌باشد. لایه‌های نازک بعضی از آلیاژها که از روش کندوپاش مغناطیسی در دمای اتاق بدون گرم کردن زیرلایه ساخته شده‌اند، دارای ساختار آمورف می‌باشند. تغییر شرایط کندوپاش مانند دما، فشار کندوپاش، فاصله هدف تا زیرلایه و توان اعمالی به هدف بر روی ریزساختار، خواص فیزیکی و مکانیکی لایه‌ها تاثیرگذار است [۱۹-۲۱].

شیشه‌های فلزی پایه تیتانیوم بدلیل نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی خوب و زیست‌سازگاری مورد توجه قرار گرفته‌اند. در میان آلیاژهای پایه تیتانیوم، آلیاژهای Ti-6Al-4V و Ti-Zr-Cu-Pd به‌طور وسیعی به‌عنوان مواد زیست سازگار مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آلیاژ شیشه‌ای Ti-Zr-Cu-Pd استحکام بالاتر و مدول الاستیک پایین‌تری در مقایسه با آلیاژ رایج Ti-6Al-4V نشان داده است [۲۲]. اما محدودیت استفاده از آلیاژ Ti-Zr-Cu-Pd، گران بودن عناصر Pd می‌باشد که هزینه تولید این آلیاژ را افزایش می‌دهد. از این رو جایگزینی این عنصر با عناصر ارزان‌تر و غیرسمی مانند Sn و یا Si می‌تواند این محدودیت را از بین ببرد [۲۳-۲۴]. به‌دلیل زیست‌سازگاری و خواص مکانیکی مطلوب شیشه فلزات پایه تیتانیوم، از لایه‌های نازک این آلیاژها می‌توان به‌عنوان پوشش زیست سازگار برای ابزارآلات پزشکی استفاده کرد. با توجه به اینکه آلیاژهای آمورف بطور ذاتی ناپایدار هستند و قرارگیری در معرض درجه حرارت‌های بالا در حین کاربرد آنها، می‌تواند منجر به تغییرات ساختاری در این مواد و تخریب خواص آنها شود از این رو برای مهار کردن این پدیده، دانستن رفتار حرارتی و بلوری شدن فلزات شیشه‌ای حائز اهمیت می‌باشد. در تحقیق حاضر، لایه‌های نازک آمورف Ti-Cu-Zr-Sn توسط روش کندوپاش مغناطیسی در دمای اتاق ساخته شده و سینتیک بلوری شدن لایه‌ها توسط آنالیز حرارتی گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)^۸ در حالت بلوری شدن همدم (ایزوترمال) و غیرهمدم (ایزوکرونال) مورد بررسی قرار گرفته است. سینتیک و پیشرفت بلوری شدن غیرهمدم در

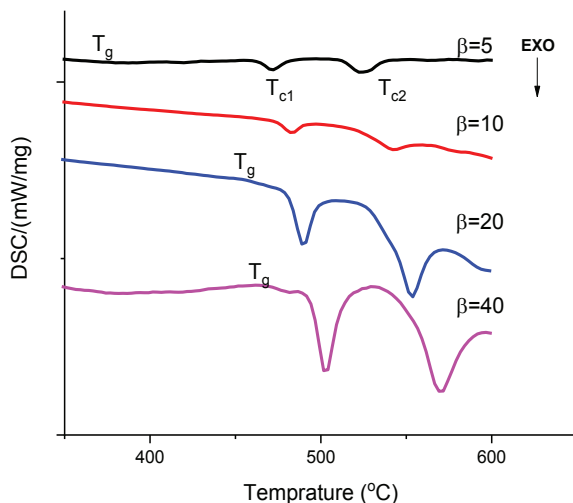
5. injection casting
6. bulk metallic glasses BMGs
7. magnetron sputtering
8. differential scanning calorimetry

9. Johnson-Mehl-Avrami

10. energy dispersive x-ray spectrometry EDS

11. transmission electron microscopy (HRTEM)

برای بررسی رفتار حرارتی غیر همدمای لایه‌های کندوپاش شده، آنالیز حرارتی به روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) صورت گرفت. همه نمونه‌ها از دمای اتاق تا دمای ۶۰۰ °C با سرعت‌های گرمایش (۵ و ۱۰ و ۲۰ و ۴۰ °C/min) در اتمسفر آرگون گرم شدند و نتایج در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲. منحنی‌های DSC نمونه‌های گرم شده بصورت غیرهمدمای در سرعت‌های گرمایش متفاوت (۵ و ۱۰ و ۲۰ و ۴۰ °C/min).

نتایج DSC، دو پیک گرمای را در هر منحنی نشان می‌دهد که حاکی از بلوری شدن دو مرحله‌ای لایه‌ها است. بلوری شدن دو مرحله‌ای در برخی از مواد آمورف گزارش شده است که ناشی از تشکیل فاز ناپایدار ابتدا در داخل ساختار آمورف است که در ادامه با افزایش دما و زمان، فاز پایدار بلوری در داخل فاز ناپایدار جوانه زده و رشد می‌کند [۲۵]. T_{c1} و T_{c2} به ترتیب مربوط به دماهای بلوری شده مرحله اول و دوم می‌باشد و T_g دمای شیشه‌ای شدن را نشان می‌دهد که با افزایش سرعت گرمایش (β)، دماهای ذکر شده به سمت دماهای بالاتر انتقال یافته‌اند و شدت پیک‌های گرمای نیز افزایش پیدا کرده است. با افزایش سرعت گرم کردن، زمان نگهداری لایه‌ها در هر دما کاهش می‌یابد در نتیجه زمان کافی برای بلوری شدن در دماهای پایین وجود ندارد از این رو بلوری شدن در دماهای بالاتر و با سرعت بلوری شدن بیشتر رخ می‌دهد و به تبع آن شدت پیک گرمای نیز افزایش می‌یابد. اما منطقه مایع فوق سرد شده ($\Delta T = T_c - T_g$) با افزایش نرخ گرمایش کاهش یافت است. وجود منطقه انتقال شیشه‌ای، رفتار شیشه‌ای لایه‌های نازک را تایید می‌کند.

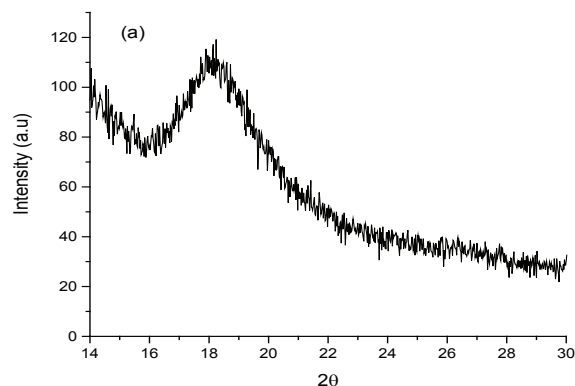
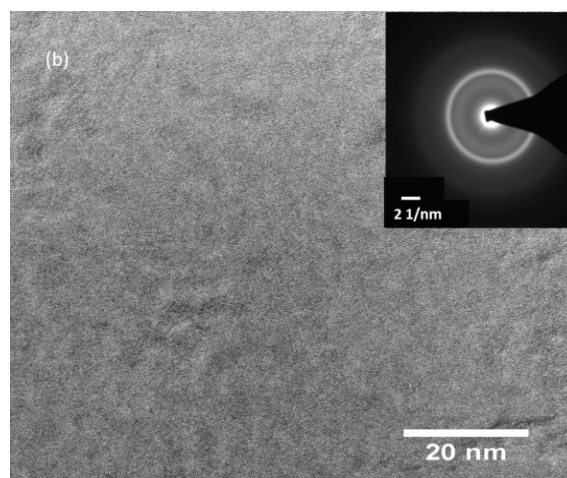
برای بررسی مکانیزم بلوری شدن، کسر بلوری شده $\alpha(T)$ در حین استحاله محاسبه گردید. کسر بلوری شده در هر دو مرحله بلوری شدن و در همه نرخ‌های گرمایش از رابطه زیر تعیین می‌گردد:

$$13. \text{super cooled liquid region}$$

انجام شد. برای گرماسنجی همدمای لایه‌ها تا دمای مشخصی (۲۰ درجه زیر دمای بلوری شدن) با سرعت ۱۰۰ °C/min حرارت داده می‌شوند و سپس تا دمای بلوری شدن با سرعت ۲۰ °C/min گرم می‌شود و بمدت مشخصی در این دما نگه‌داشته می‌شود تا نمونه کاملاً بلوری شود.

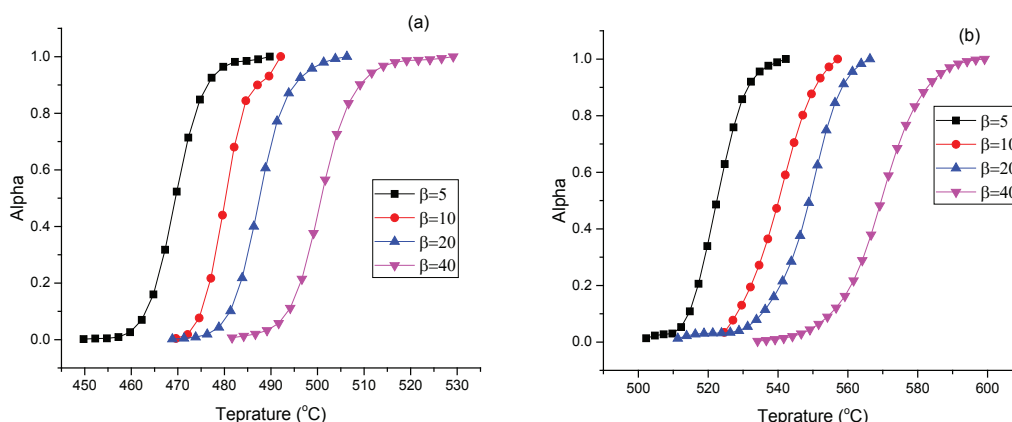
۳. نتایج و بحث

به منظور بررسی ریزساختار لایه کندوپاش شده آنالیز پراش اشعه ایکس انجام گرفت نتایج در شکل (۱(a)) ارائه شده است و الگوی پراش اشعه ایکس لایه کندوپاش دارای یک پیک پهن در حوالی زاویه $\theta = 18^\circ$ می‌باشد که حاکی از وجود ساختار غیرمنظم در لایه نازک Ti-Cu-Zr-Sn کندوپاش شده و فقدان هرگونه نظم بلند دامنه در شبکه اتمی می‌باشد. در نتیجه لایه‌های کندوپاش شده قبل از عملیات حرارتی ساختار کاملاً آمورف دارند. تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری و الگوی پراش الکترونی^{۱۲} (SAED) نیز ساختار آمورف لایه نازک کندوپاش شده Ti-Cu-Zr-Sn را نشان می‌دهد.



شکل ۱. (a) الگوی پراش اشعه ایکس (b) تصویر میکروسکوپ عبوری (TEM) و الگوی پراش الکترونی منطقه (SAED) انتخابی لایه کندوپاش شده Ti-Cu-Zr-Sn.

$$12. \text{Selected area electron diffraction (SAED)}$$



شکل ۳. منحنی کسر بلوری شده (α) بر حسب دما برای (a) مرحله اول و (b) مرحله دوم بلوری شدن.

معادله ۲.

$$\ln\left(\frac{T_\alpha^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT_\alpha} + C$$

که در این رابطه β نرخ گرمایش، R ثابت گازها، T_α دمای مربوط به کسر بلوری شده (α) و C عدد ثابت می‌باشد. بنابراین انرژی فعال‌سازی (E_a) برای بلوری شدن لایه‌های نازک از شیب منحنی $\ln(T_\alpha^2 / \beta)$ بر حسب $1/T_\alpha$ محاسبه می‌شود. منحنی‌های خطی $\ln(T_\alpha^2 / \beta)$ بر حسب $1/T_\alpha$ را برای هر دو مرحله بلوری شدن غیر هم‌دما لایه نازک Ti-Cu-Zr-Sn بصورت خطی می‌باشد، انرژی فعال‌سازی بلوری شدن از شیب خط محاسبه می‌شود. مقادیر محاسبه شده انرژی فعال‌سازی ظاهری بعنوان تابعی از کسر بلوری شده (α)، ترسیم شده و در شکل (۴) ارائه شده است. می‌توان مشاهده کرد که انرژی فعال‌سازی ظاهری با افزایش کسر بلوری شده کاهش یافته است. بیشترین مقدار انرژی فعال‌سازی مربوط به مرحله ابتدایی فرآیند است که نشان دهنده وجود سد بالای انرژی برای جوانه‌زنی است که برای شروع فرآیند بلوری شدن باید به آن غلبه شود و این انرژی مربوط به جوانه‌زنی فازهای بلوری می‌باشد مقدار آن برای مرحله اول و دوم جوانه‌زنی به ترتیب برابر با ۳۷۰ و ۳۰۰ kJ/mol می‌باشد. کاهش انرژی فعال‌سازی در مرحله بعدی به این دلیل است که جوانه‌زنی نسبت به رشد دانه نیاز به انرژی بالاتری دارد. در این مرحله انرژی فعال‌سازی ثابت می‌ماند. مقدار انرژی فعال‌سازی در $\alpha=0.5$ برای مرحله اول و دوم به ترتیب برابر با ۳۱۰ و ۲۴۰ kJ/mol می‌باشد. در مرحله پایانی انرژی فعال‌سازی ناگهان کاهش می‌یابد که حاکی از آن است که فرآیند بلوری شدن در آلیاژ Ti-Cu-Zr-Sn پس از عبور از سد انرژی راحتتر صورت می‌گیرد. بنابراین بررسی مکانی انرژی فعال‌سازی بلوری شدن نشان می‌دهد که کسر حجمی بلوری شده بر روی مقدار انرژی فعال‌سازی موثر می‌باشد.

معادله ۱.

$$\alpha(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH/dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH/dT) dT} = \frac{A_T}{A}$$

که در این رابطه T_∞ (K) دمای پایان بلوری شدن، dH/dT ظرفیت حرارتی در فشار ثابت، A_T و A مساحت زیر منحنی DSC به ترتیب بین دمای T_0 و T و دمای بین T_0 و T_∞ می‌باشد. نتایج ارائه شده در شکل (۳) نشان می‌دهد که منحنی‌های کسر بلوری شده بر حسب دما برای همه نرخ‌های گرمایش به صورت سیگموئیدال (S-شکل) می‌باشد. شکل سیگموئیدال منحنی‌ها حاکی از این است که بلوری شدن در این آلیاژ آمورف از طریق فرآیند جوانه‌زنی و رشد رخ می‌دهد که می‌توان تقریباً به سه مرحله تقسیم شود [۲۶]. مرحله اول (محدوده $0 < \alpha < 0.1$) تشکیل جوانه در آلیاژ می‌باشد که سرعت استحاله پایین است و در مرحله بعدی، کاهش در انرژی آزاد حجمی ناشی از تشکیل بلورک‌های پایدار بر افزایش انرژی آزاد سطحی به دلیل وجود آمدن سطوح بین بلورک‌ها و زمینه آمورف غلبه می‌کند. تشکیل بلورک‌های پایدار، ترکیب شیمیایی زمینه آمورف را تغییر می‌دهد که منجر به تشکیل گرادیان‌های غلظتی در نتیجه کاهش پایداری آن می‌شود. این پدیده باعث جوانه‌زنی غیرتصادفی بعدی و بلوری شدن ترجیحی نزدیک جوانه‌های موجود می‌شود. در نتیجه افزایش پایداری در کسر بلوری شده در محدوده $0 < \alpha < 0.9$ مشاهده می‌شود. در مرحله پایانی، اثر متقابل بین گرادیان‌های غلظتی چندتایی منجر به کاهش و در نهایت پایان دادن بلوری شدن در محدوده $0.9 < \alpha < 1$ می‌شود [۲۷-۲۸].

انرژی فعال‌سازی ظاهری E_a برای فرآیند بلوری شدن غیرهم‌دما می‌تواند از رابطه کیسینجر-آکاهیرا-سونز^{۱۴} (KAS) محاسبه گردید (معادله (۲)) [۲۹ و ۳۰].

14. Kissinger-Akahira-Sunos

برای بررسی مکانیزم جوانه‌زنی و رشد در فرآیند بلوری شدن، کسر حجمی بلوری شده بعنوان تابعی از زمان $(\alpha(t))$ از طریق محاسبه مساحت پیک‌های گرمازا در منحنی‌های ایزوترم تعیین می‌گردد. سینتیک همدمای استحاله بلوری شدن بوسیله معادله جانسون - مل - اورامی (JMA) [۳۱] آنالیز می‌شود:

معادله ۳.

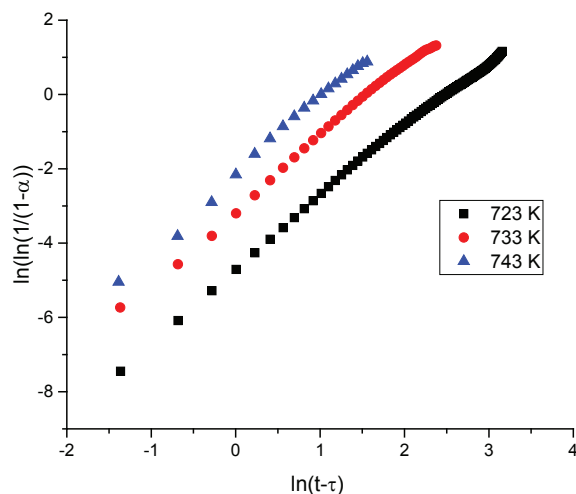
$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = n \ln k + n \ln(t - \tau)$$

که در این رابطه n توان اورامی که منعکس کننده رفتار جوانه‌زنی و رشد در حین فرآیند بلوری شدن می‌باشد، τ زمان نهفتگی، k سرعت واکنش که تابعی آرینوسی از دمای گرم کردن بصورت زیر است:

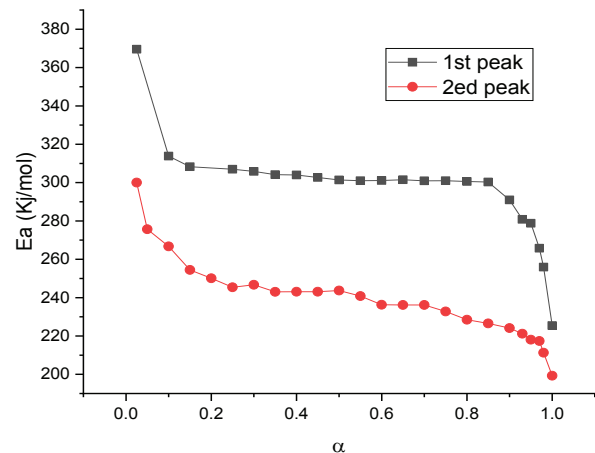
معادله ۴.

$$K = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

که A عدد ثابت و E_a انرژی فعال‌سازی برای فرآیند بلوری شدن همدمای می‌باشد. شکل (۶) منحنی $\ln[\ln(1/1-\alpha)]$ بر حسب $\ln(t-\tau)$ را برای هر یک از دماهای آنیل همدمای لایه نازک Ti-Cu-Zr-Sn ارائه شده در شکل (۵) را نشان می‌دهد. نمودارهای $\ln[\ln(1/1-\alpha)]$ بر حسب $\ln(t-\tau)$ تقریباً بصورت خطی می‌باشد و مقدار توان اورامی n از شیب خطوط در شکل (۶) بدست می‌آید. نتایج در محدوده $10\% < \alpha < 90\%$ تقریباً بصورت خطی است، اما مقدار انحراف از حالت خطی و تغییر شیب در خارج از محدوده ذکر شده مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از جوانه‌زنی ناپایدار در مراحل پایانی فرآیند بلوری شدن است [۳۲].

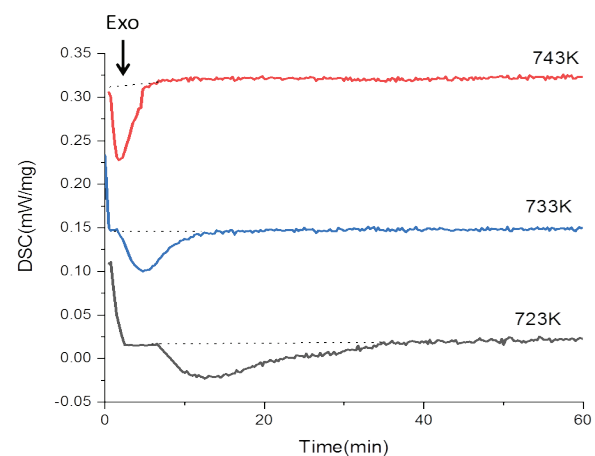


شکل ۶. نمودار $\ln[\ln(1/1-\alpha)]$ به عنوان تابعی از $\ln(t-\tau)$ بدست آمده از منحنی‌های DSC همدمای لایه نازک کندوپاش شده در دماهای مختلف.



شکل ۴. نمودار انرژی فعال‌سازی ظاهری برحسب کسر بلوری شده برای مرحله اول و دوم بلوری شدن لایه نازک.

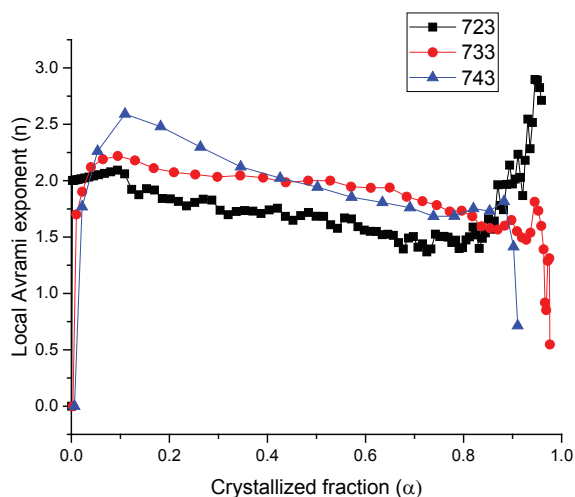
برای تایید مکانیزم جوانه‌زنی و رشد لایه نازک Ti-Cu-Zr-Sn، آنالیز گرماسنجی DSC همدمای در دماهای مختلف نیز بر روی لایه‌ها انجام گرفت که نتایج در شکل (۵) نشان داده شده است. در هر منحنی همدمای DSC، یک پیک گرمازا پس از گذشت زمان نهفتگی (τ) معینی مورد بررسی قرار گرفته است. همه پیک‌های گرمازا با افزایش دمای همدمای به تدریج به سمت چپ حرکت کرده اند که حاکی از آن است که زمان نهفتگی با افزایش دمای همدمای کاهش یافته است. بنابراین فرآیند بلوری شدن آلیاژ Ti-Cu-Zr-Sn تحت تاثیر دمای همدمای می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود در منحنی‌های ایزوترم تنها یک پیک گرمازا مشاهده می‌شود در صورتیکه در منحنی‌های غیر همدمای (شکل ۱) دوپیک گرمازا وجود دارد که ناشی از بلوری شدن دومرحله‌ای و تشکیل فاز ناپایدار و سپس فاز پایدار بلوری می‌باشد ولی در منحنی ایزوترم به دلیل پایین بودن دمای ایزوترم، تنها یک پیک مربوط به بلوری شدن ظاهر شده است.



شکل ۵. نمودارهای DSC هم دمای لایه نازک کندوپاش شده در دماهای مختلف.

15. incubation time

مشاهده کرد که روند تغییرات توان اورامی بر حسب کسر حجمی بلوری شده در تمام دماها بطور کلی بایکدیگر مشابه هستند. در ابتدا یک افزایش توان اورامی تا ۲.۵ در محدوده $0 < \alpha < 0.1$ مشاهده می‌شود و سپس توان اورامی از ۲.۵ تا ۱.۵ با شیب ملایمی در محدوده $0.1 < \alpha < 0.9$ کاهش می‌یابد. و مقادیر توان اورامی در محدوده $\alpha > 0.9$ به دلیل اینکه نتایج DSC به انتخاب خط پایه^{۱۸} نمودار وابسته است محاسبه توان اورامی بر اساس مدل JMA در این محدود قابل اطمینان نمی‌باشد. بنابراین همانطور که شکل (۸) نشان می‌دهد، توان اورامی با کسر حجمی بلوری شده تغییر می‌کند. به عبارتی دیگر مکانیزم بلوری شدن در طول فرآیند بلوری شدن متغیر می‌باشد.



شکل ۸. نمودار توان اورامی محلی بعنوان تابعی از کسر حجمی بلوری شده در دماهای متفاوت بلوری شدن.

تحقیقات نشان داده‌اند که توان اورامی n ، نشان دهنده رفتار بلوری شدن جوانه‌زنی و رشد می‌باشد [۳۶-۳۷]. برای فرآیند رشد نفوذ کنترل، اگر $1.5 < n < 2.5$ باشد، مکانیزم بلوری شدن، رشد همراه با کاهش نرخ جوانه‌زنی و اگر $n = 2.5$ باشد مکانیزم بلوری شدن، رشد همراه با جوانه‌زنی با نرخ ثابت می‌باشد و اگر $n > 2.5$ باشد، مکانیزم بلوری شدن، رشد همراه با افزایش جوانه‌زنی می‌باشد [۳۸]. از این رو مکانیزم بلوری شدن در محدوده $0.1 < \alpha < 0.9$ ، رشد نفوذی دو یا سه بعدی همراه با کاهش نرخ جوانه‌زنی می‌باشد. در دمای ایزوترم ۴۷۰ درجه سانتیگراد (۷۴۳ کلوین)، در $\alpha = 0.1$ ، توان اورامی بزرگتر از ۲.۵ می‌باشد در نتیجه مکانیزم بلوری شدن، رشد سه بعدی همراه با افزایش نرخ جوانه‌زنی می‌باشد.

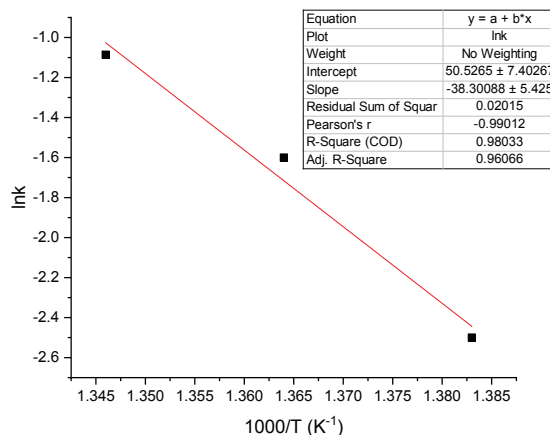
۴. نتیجه گیری

لایه‌های نازک کندوپاش شده Ti-Cu-Zr-Sn در دمای اتاق

18. Base line

مقدار توان اورامی برای لایه نازک Ti-Cu-Zr-Sn برابر با ۲ می‌باشد. مطابق با رابطه بین مقادیر توان اورامی و مکانیزم جوانه‌زنی و رشد برای فرآیندهای بلوری شدن در شرایط همدمای [۳۱ و ۳۳-۳۵]، می‌توان گفت که مکانیزم اصلی جوانه‌زنی و رشد برای لایه نازک Ti-Cu-Zr-Sn، رشد دو بعدی یا سه بعدی نفوذ کنترل با کاهش نرخ جوانه‌زنی می‌باشد.

انرژی فعال‌سازی از شیب منحنی $\ln k$ بر حسب $1000/T$ محاسبه می‌شود (شکل (۷)). انرژی اکتیواسیون با استفاده از رابطه JMA برای بلوری شدن همدمای برابر با ۳۱۸.۵ kJ/mol می‌باشد که به مقدار انرژی فعال‌سازی بدست آمده از رابطه کیسینجر برای مرحله اول بلوری شدن لایه نازک نزدیک می‌باشد که نشان می‌دهد روش بلوری شدن تاثیر کمی بر روی انرژی فعال‌سازی دارد.



شکل ۷. نمودار $\ln k$ بر حسب $1000/T$ ، برای نمونه‌های آئیل همدمای شده در دماهای مختلف.

فرآیند بلوری شدن، در زمان‌های مختلف مکانیزم‌های متفاوتی را نشان می‌دهد. بنابراین لازم است که توان اورامی فرآیند بلوری شدن بصورت محلی^{۱۶} نیز بررسی شود. کالکا و رادمینسکی^{۱۷}، روش دیگری برای آنالیز نتایج DSC همدمای بلوری شدن جامد آمورف ارائه کردند [۳۵] که بطور موثر مقادیر محلی توان اورامی بر حسب کسر حجمی بلوری شده $n(\alpha)$ را می‌دهد. این رابطه، امکان بررسی رفتار بلوری شدن بعنوان تابعی از زمان را می‌دهد. توان محلی اورامی به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

معادله ۵.

$$n(\alpha) = \frac{d \ln[-\ln(1-\alpha)]}{d \ln(t-\tau)}$$

شکل (۸)، مقادیر توان اورامی محلی را بر حسب تابعی از کسر حجمی بلوری شده $n(\alpha)$ را نشان می‌دهد. می‌توان

16. local Avrami exponent

17. Calka and Radlinski

References

- [1] W. Klement, R.H. Willens, P.O.L. Duwez, Noncrystalline structure in solidified gold-silicon alloys, *Nature*.1960;187:869-870.
- [2] H.S. Chen, Glassy metals, *Reports on Progress in Physics*.1980;43: 353-432.
- [3] A. Inoue, High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates, *Materials Transactions-The Japan Institute of Metals and Materials*.1995; 36: 866-875.
- [4] A. Inoue, Stabilization of metallic super cooled liquid and bulk amorphous alloys, *ActaMaterialia*.2000;48:279-306.
- [5] A.L. Greer, *Metallic glasses*, Science.1995; 267:1947-1953.
- [6] W.L. Johnson, Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology, *MRS Bulletin*. 1999; 24:42-56.
- [7] W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek, Bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering R*.2004;44:45-89.
- [8] E. Axinte, Metallic glasses from "alchemy" to pure science: present and future of design, processing and applications of glassy metals, *Materials & Design*. 2012; 35: 518-556.
- [9] E.M. Axinte, M.P.I. Chirileanu, Recent progress in the industrialization of metallic glasses, *Recent Patents on Materials Science*.2012; 5:213-221.
- [10] G. Kumar, H.X. Tang, J. Schroers, Nanomoulding with amorphous metals, *Nature*. 2009; 457: 868-872.
- [11] H. Chen, D. Turnbull, Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses, *ActaMetallurgica*. 1969; 17: 1021-1031.
- [12] H. Liebermann, C. Graham, Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions, *IEEE Transaction on Magnetic*. 1976; 12: 921-923.
- [13] C.Y. Lin, H.Y. Tien, T.S. Chin, Soft magnetic ternary iron-boron-based bulk metallic glasses, *Applied Physics Letters*. 2005; 86,162501.
- [14] B.L. Shen, H. Koshiba, T. Mizushima, A. Inoue, Bulk Amorphous Fe-Ga-P-B-C Alloys with a Large Supercooled Liquid Region, *Materials Transactions-The Japan Institute of Metals and Materials*.2000;41: 873-876.
- [15] B. Shen, M. Akiba, A. Inoue, Effects of Si and Mo additions on glass-forming in FeGaPCB bulk glassy alloys with high saturation magnetization, *Physical Review B*. 2006; 73:104204.
- [16] P. Pawlik, H. Davies, The bulk glass forming abilities and mechanical and magnetic properties of Fe-Co-Zr-Mo-W-B alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*.2003;329 : 17-21.
- [17] S. Guo, Z. Wu, L. Liu, *J. Alloys. Compd.* 468 (2009) 54e57.
- [18] H. Chang, Y. Huang, C. Chang, C. Hsieh, W. Chang, Soft magnetic properties and glass formability of Y-Fe-B-M bulk metals (M=Al, Hf, Nb, Ta, and Ti), *Journal of Alloys and Compounds*. 2009; 472:166-170.
- [19] K. Kusaka, D. Taniguchi, T. Hanabusa, K. Tominaga, Effect of sputtering gas pressure and nitrogen concentration on crystal orientation and residual stress in sputtered AlN films, *Vacuum*. 2002; 66: 441-446.
- [20] C.A. Davis, A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment, *Thin Solid Films*. 1993; 226:30-34.
- [21] M. Mohri, D. Wang, J. Ivanisenko, H. Gleiter, H. Hahn, Investigation of the deposition conditions on the microstructure

دارای ساختار آمورف می‌باشد. این مقاله به بررسی رفتار و سینتیک بلوری شدن لایه‌های نازک آمورف Ti-Cu-Zr-Sn می‌پردازد. نتایج بدست آمده بوسیله آنالیز گرماسنجی فاضلی روبشی در حالت همدمای و غیرهمدمای نشان می‌دهد که:

۱- آنالیز غیر همدمای بلوری شدن دو مرحله‌ای لایه‌ها را نشان می‌دهد. همچنین با افزایش سرعت گرمایش، دماهای شیشه‌ای شدن و بلوری شدن به سمت دماهای بالاتر انتقال می‌یابد و شدت پیک‌های گرمازا نیز افزایش می‌یابد.

۲- بررسی مکانی انرژی فعال‌سازی بلوری شدن نشان می‌دهد که کسر حجمی بلوری شده بر روی مقدار انرژی فعال‌سازی موثر می‌باشد. بیشترین مقدار انرژی فعال‌سازی مربوط به مرحله ابتدایی فرآیند است که نشان دهنده وجود سد بالای انرژی برای جوانه‌زنی است که برای مرحله اول و دوم جوانه‌زنی به ترتیب برابر با 370 و 300 KJ/mol می‌باشد. انرژی فعال‌سازی ظاهری با افزایش کسر بلوری شده کاهش یافته است. مقدار انرژی فعال‌سازی در $\alpha=0.5$ برای مرحله اول و دوم به ترتیب برابر با 310 و 240 KJ/mol می‌باشد. در مرحله پایانی انرژی فعال‌سازی ناگهان کاهش می‌یابد که حاکی از آن است که فرآیند بلوری شدن در آلیاژ Ti-Cu-Zr-Sn پس از عبور از سد انرژی راحت‌تر صورت می‌گیرد. انرژی اکتیواسیون محاسبه شده از رابطه JMA به روش برای بلوری شدن همدمای برابر با 318.5 KJ/mol می‌باشد که به مقدار انرژی فعال‌سازی بدست آمده از رابطه کسینجر برای مرحله اول بلوری شدن لایه نازک نزدیک می‌باشد که نشان می‌دهد روش بلوری شدن تاثیر کمی بر روی انرژی فعال‌سازی دارد.

۳- همچنین منحنی‌های کسر بلوری شده بر حسب دما برای همه نرخ‌های گرمایش به صورت سیگموئیدال می‌باشد که حاکی از این است که بلوری شدن لایه نازک از طریق فرآیند جوانه‌زنی و رشد رخ می‌دهد.

۴- در بلوری شدن همدمای، بررسی توان اورامی محلی بر حسب کسر حجمی بلوری شده نشان می‌دهد که مکانیزم بلوری شدن در محدوده $0.1 < \alpha < 0.9$ ، رشد نفوذی دو یا سه بعدی همراه با کاهش نرخ جوانه‌زنی می‌باشد.

- of TiZrCuPd nano-glass thin films, *Materials Characterization*. 2017;131 : 140-147.
- [22] H. Choe, S.M. Abkowitz, S. Abkowitz, D.C. Dunand, Effect of tungsten additions on the mechanical properties of Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering A*. 2006; 396: 99-106.
- [23] Z.R. Wang, D.D. Dong, J.B. Qiang, Q. Wang, Y. Min Wang, Ch. Dong, Ti-based glassy alloys in Ti-Cu-Zr-Sn system, *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2013 ;56: 1419-1422 .
- [24] Q.S. Zhang, H.F. Zhang, Y.F. Deng, B.Z. Ding, Z.Q. Hu, Bulk metallic glass formation of Cu-Zr-Ti-Sn alloys, *Scripta Materialia*. 2003;49: 273-278.
- [25] R. A. Clemente, and A. M. Saleh, A kinetic model for two step crystallization, *Journal of the Physical Society of Japan*, 2005; 74: 773-775.
- [26] A. Pratap, K.N. Lad, T.L.S. Rao, P. Majmudar, N. Saxena, The influence of NiO on phase separation and crystallization of glasses of the MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ system, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004; 345: 178-181.
- [27] A. Singh, S. Katakam, J. Ilavsky, N.B. Dahotre, S.P. Harimkar, Nanocrystallization in spark plasma sintered Fe-48Cr-15Mo-14Y-2C-15B₆ bulk amorphous alloy, *Journal of Applied Physics*. 2013;114: 054903.
- [28] P. Bruna, E. Pineda, J.I. Rojas, D. Crespo, Phase-field modelling of microstructural evolution in primary crystallization, *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;483: 645-649.
- [29] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry*. 1957;29: 1702-1706.
- [30] T. Akahira, T. Sunose, Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials, *Research Report Chiba Institute of Technology, Chiba*, 1971; 16: 22-23.
- [31] M. Avrami, Kinetics of phase change. I general theory, *The Journal of Chemical Physics*. 1939;7:1103-1112.
- [32] D.V. Louzguine, A. Inoue, Crystallization behavior of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002;311:281-293.
- [33] M. Avrami, Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III, *The Journal of Chemical Physics*. 1941;9: 177-184.
- [34] J. Málek, The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses, *Thermochimica Acta*. 1995; 267:61-73.
- [35] A. Calka, A.P. Radinski, Decoupled bulk and surface crystallization in Pd₈₅Si₁₅ glassy metallic alloys: Description of isothermal crystallization by a local value of the Avrami exponent *Journal of Material Research*. 1988;3:59-66.
- [36] W.A. Johnson, R.F. Mehl, Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. 1939;135:416-458.
- [37] M. Avrami, Kinetics of phase change I General theory *The Journal of Chemical Physics*. 1939;7:1103-1112.
- [38] S. Venkataraman, E. Rozhkova, J. Eckert, L. Schultz, D.J. Sordelet, Thermal stability and crystallization kinetics of Cu-reinforced Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ metallic glass composite powders synthesized by ball milling: The effect of particulate reinforcement, *Intermetallics*. 2005; 13:833-840