

Evaluation of crystallization behavior of $Mg_{65}Cu_{30-x}Ag_xY_5$ ($x=1, 4, 7, 10$) amorphous alloys produced by melt-spinning method

Majid Tavoosi¹, Ali Ghasemi², *Gholam Reza Gordani³

1- Associate Professor, Materials Engineering Department, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran.

2- Professor, Materials Engineering Department, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran.

3- Assistant Professor, Materials Engineering Department, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran.

Citation: Tavoosi M, Ghasemi A, Gordani Gh.R. Evaluation of crystallization behavior of $Mg_{65}Cu_{30-x}Ag_xY_5$ ($x=1, 4, 7, 10$) amorphous alloys produced by melt-spinning method. Metallurgical Engineering 2021; 24(1): 63-72 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.528639.1318>

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.528639.1318>

ABSTRACT

In the present work, the effects of substitution of Ag with Cu on thermal behaviors of Mg-Cu-Y based amorphous alloys were investigated. In this regards, four different ($x=1, 4, 7, 10$) $Mg_{65}Cu_{30-x}Ag_xY_5$ alloys were melt spun at same condition. The structural and thermal characteristics of prepared alloys were examined using X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetric (DSC) techniques. Based on results, the substitution of Ag with Cu in Mg-Cu-Y alloys had significant effects on thermal behavior of prepared samples. Although, the crystallization mechanism of prepared amorphous phase in different alloys was the same, the $Mg_{65}Cu_{23}Ag_7Y_5$ alloy (in the presence of 7 at. % of Ag) showed higher thermal stability in comparison to others. The crystallization activation energy of prepared amorphous alloys was estimated about 150-200 kJ mol⁻¹. Based on the calculated values of Avrami exponent ($1.5 < n < 1.7$), the crystallization process in different systems were the same as a three-dimensional diffusion-controlled growth.

Keywords: Melt-spinning; Amorphous alloy; Mg-based amorphous; Crystallization.

Received: 19 April 2021 | Accepted: 20 November 2021

■ ■
 * *Corresponding Author:*

Gholam Reza Gordani, PhD

Address: Materials Engineering Department, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran.

Tel: +98 (31) 45914155

E-mail: gordani@gmail.com

ارزیابی رفتار تبلور آلیاژهای آمورف $Mg_{65}Cu_{30-x}Ag_xY_5$ ($x=1, 4, 7, 10$) تولید شده به روش ذوب ریزی

مجید طاووسی^۱، علی قاسمی^۲، *غلامرضا گردانی^۳

۱- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران.

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران.

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران.

چکیده

در پژوهش حاضر، تاثیر حضور عنصر نقره بر رفتار تبلور آلیاژهای آمورف پایه $Mg_{65}Cu_{30}Y_5$ مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، چهار ترکیب آلیاژی ($x=1, 4, 7, 10$) $Mg_{65}Cu_{30-x}Ag_xY_5$ انتخاب و در شرایط یکسان تحت فرایند ذوب ریزی قرار گرفت. تغییرات فازی آلیاژهای مورد نظر توسط آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و رفتار تبلور آن‌ها تحت شرایط غیر همدمما توسط روش آنالیز حرارتی (DSC) ارزیابی شد. نتایج حاصل نشان داد که حضور عنصر نقره بر قابلیت تشکیل فاز آمورف و همچنین پایداری حرارتی فاز آمورف حاصل، موثر است. مکانیزم تبلور تمامی آلیاژهای مورد بررسی یکسان تشخیص داده شد و انرژی اکتیواسیون تبلور آن‌ها در محدوده ۱۵۰-۲۰۰ کیلوژول بر مول برآورد شد. ترکیب $Mg_{65}Cu_{23}Ag_7Y_5$ (در حضور ۷ درصد اتمی نقره) از انرژی اکتیواسیون تبلور بالاتری در مقایسه با دیگر ترکیبات برخوردار است و مشخص شد که مقدار انرژی اکتیواسیون با افزایش بیشتر درصد نقره کاهش می‌یابد. ضریب اورمی محاسبه شده (۱/۷-۱/۵) تاکید کرد که تبلور در سیستم‌های مختلف یکسان بوده و بر اساس فرایند تبلور نفوذی کنترل با دیمانسیون رشد سه جهته دنبال شده است.

واژه‌های کلیدی: مذاب ریزی؛ آلیاژ آمورف؛ آلیاژهای پایه منیزیم؛ تبلور.

دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۳۰ | پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۲۹

۱. مقدمه

میان، آلیاژهای آمورف پایه منیزیم از استحکام و مقاومت به خوردگی بالاتری برخوردار هستند. این آلیاژها، به دلیل ظرفیت ذخیره سازی بالای هیدروژن، وزن مخصوص کم و قیمت مناسب، مواد مناسبی برای استفاده در کاربردهای ذخیره سازی هیدروژن بوده، توسعه‌ی این گروه از مواد به یکی از حوزه‌های مهم تحقیقاتی در مهندسی مواد تبدیل شده است [۳]. در میان انواع مختلف گروه‌های آلیاژهای پایه منیزیم، آلیاژهای آمورف پایه منیزیم همچون Mg-TM-RE (TM: فلزات انتقالی و RE: فلزات نادر خاکی)، به دلیل خواص مکانیکی مناسب، چقرمگی قابل قبول و محدوده‌ی مذاب تحت تبرید وسیع، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده است [۴، ۵].

تحقیقات در زمینه‌ی توسعه‌ی آلیاژهای آمورف پایه منیزیم در مسیر طراحی آلیاژهای جدید با توانایی بالای تشکیل فاز

شیشه‌ها یا مواد آمورف جامدات بی نظمی هستند که در آن‌ها نظم در مقیاس وسیع، مشابه آنچه در مواد کریستالی وجود دارد، مشاهده نمی‌شود. برای بسیاری از مقاصد عملی در صورتی که در ماده نظمی در مقیاس بیش از ۱ تا ۲ نانومتر دیده نشود، می‌توان آن ماده را شیشه نامید. نوع ساختار و چیدمان خاص اتمی در این مواد، خواص و ویژگی‌های منحصر به فردی را برای آن‌ها به همراه دارد که از این بین می‌توان به خواص مکانیکی، مغناطیسی و خوردگی برتر در مقایسه با ساختارهای کریستالی اشاره نمود [۱].

منیزیم و آلیاژهای آن از جمله فلزات سبک بوده که از نسبت استحکام به وزن مناسبی برخوردار هستند. با این حال، چقرمگی کم و مقاومت به خوردگی ضعیف آن‌ها، گستره کاربردی آن‌ها را محدود کرده است [۲]. در این

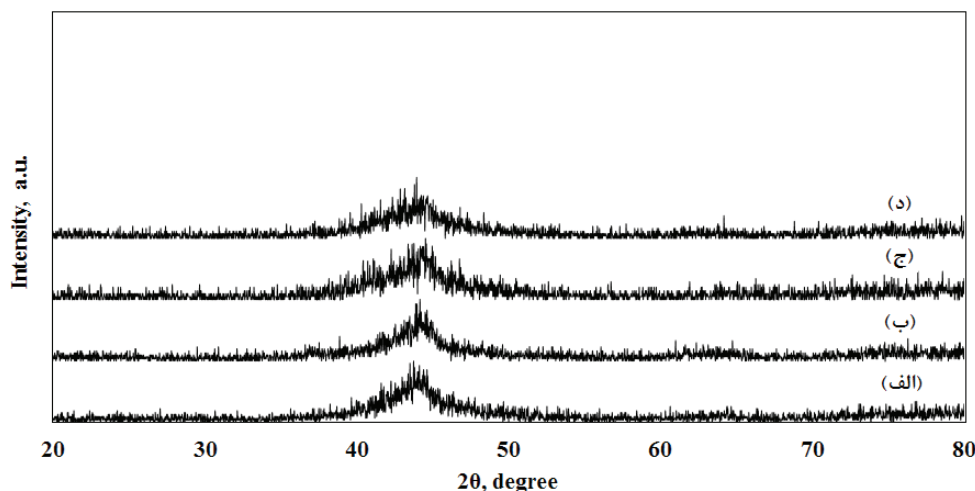
* نویسنده مسئول:

دکتر غلامرضا گردانی

نشانی: اصفهان، شاهین شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد.

تلفن: ۴۵۳۱۴۱۵۵ (۳۱) +۹۸

پست الکترونیکی: gordani@gmail.com



شکل ۱. الگوهای پراش پرتوایکس مربوط به نوارهای ذوب‌ریسی شده‌ی (الف) $Mg_{65}Cu_{29}Ag_1Y_5$ ، (ب) $Mg_{65}Cu_{26}Ag_4Y_5$ ، (ج) $Mg_{65}Cu_{23}Ag_7Y_5$ و (د) $Mg_{65}Cu_{20}Ag_{10}Y_5$.

و ضمن بررسی رفتار حرارتی محصولات نهایی، مکانیزم تبلور آنها ارزیابی شده است.

۲. مواد و روش تحقیق

به منظور بررسی تاثیر افزودن عنصر نقره بر رفتار تبلور آلیاژ پایه $Mg_{65}Cu_{30}Y_5$ ، چهار گروه آلیاژی به صورت $Mg_{65}Cu_{29-x}Ag_xY_5$ ($x=1, 4, 7, 10$) توسط فرایند ذوب‌ریسی تهیه و تلاش شد تا خصوصیات حرارتی و ویژگی‌های تبلور در مورد آنها بررسی شود. مواد اولیه مورد استفاده نیز به صورت حجمی و با خلوص ۹۹/۹ درصد انتخاب شد. فرایند مورد نظر با استفاده از دستگاه مذاب‌ریسی موجود در جهاد دانشگاهی واحد صنعتی شریف، در اتمسفر آرگون، جنس نازل کوارتز، فشار تزریق ۴۰۰ میلی‌بار، قطر دیسک میرد ۲۴ سانتی‌متر، فاصله‌ی نازل تا دیسک ۲ میلی‌متر قطر روزنه یک میلی‌متر، دمای مذاب ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و سرعت چرخش دیسک ۴۰ متر بر ثانیه صورت گرفت (در این حالت ریبون‌هایی پیوسته با متوسط عرض ۲ میلی‌متر و ضخامت ۲۵۰ میکرومتر حاصل شد).

آزمون‌های پراش‌سنجی پرتوی ایکس با استفاده از دستگاه مدل X'Pert Pro MPD، ساخت شرکت Panalytical، هلند انجام شد. تیوب پرتو ایکس مورد استفاده از نوع مسی با طول موج ۱/۵۴۲ Å، ولتاژ کاری ۴۰ kV، جریان ۴۰ mA و اندازه گام ۰/۰۳ درجه انتخاب شد. به منظور آنالیز و شناسایی استحاله‌های رخ داده در آلیاژها، آنالیز حرارتی DSC با استفاده از دستگاه Perkin Elmer STA 6000 تحت حفاظت گاز آرگون و با نرخ‌های گرمایش ۱۰، ۳۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ کلوین بر دقیقه ($K.min^{-1}$) انجام شد. به منظور بررسی مکانیزم تبلور نمونه‌ها، از مدل‌های ریاضی مختلف

آمورف و همچنین بررسی تاثیر عناصر آلیاژی مختلف بر خواص ساختاری، فازی، حرارتی و مکانیکی صورت گرفته است [۶-۹]. مطابق تحقیقات صورت گرفته توسط محققین متعدد، مشخصه‌های چندجزئی بودن، اختلاف اندازه اتمی میان اجزاء و همچنین گرمای انحلال منفی اجزاء می‌تواند در انتخاب عناصر آلیاژی مناسب جهت حصول بالاترین قابلیت تشکیل فاز آمورف و همچنین پایداری حرارتی بالای فاز آمورف کمک کننده باشد [۱۰-۱۴]. البته، اضافه کردن مقادیر کمی از عناصر افزودنی به ترکیب شیمیایی و انجام آزمون‌های عملی، مناسب‌ترین راه برای تشخیص تاثیر عناصر آلیاژی بر قابلیت تشکیل فاز آمورف می‌باشد. به عنوان نمونه، مشخص شده است که جایگزینی مس در ترکیب $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ با فلزات انتقالی Ag [۳، ۶]، Pd [۴]، Zn [۸] و Al [۵] می‌تواند باعث افزایش قابلیت تشکیل فاز آمورف در آلیاژ شود. علاوه بر این، طبق گزارش ارائه شده توسط گروهی از محققان، حضور عناصر Y و Gd در ترکیب آلیاژهای $Mg_{54}Cu_{28}Ag_7Y_{11}$ [۳] و $Mg_{54}Cu_{26.5}Ag_{8.5}Gd_{11}$ [۱۵] موجب افزایش قابل توجهی در توانایی تشکیل فاز آمورف می‌شود. همچنین گزارش شده که در حضور افزودنی نقره، محصول آمورف نهایی از شکل‌پذیری بالاتری برخوردار می‌باشد [۹].

مشخصه‌های مختلفی در فرایند مذاب‌ریسی شامل دمای فوق گداز، نرخ تزریق، فشار تزریق، قطر دهانه تزریق، شعاع و جنس میرد و سرعت چرخش دیسک وجود دارد که تغییر هر کدام از این مشخصه‌ها می‌تواند بر ساختار و خواص نهایی موثر باشد [۱۰]. در این پژوهش تلاش شد تا مشخصه‌های مختلف فرایند ثابت نگه داشته شود و تنها نقش افزودنی نقره بر توانایی تشکیل فاز آمورف و پایداری حرارتی ترکیب آلیاژی $Mg_{65}Cu_{30}Y_5$ مورد بررسی قرار گیرد. در این راستا درصد‌های مختلف نقره تا ۱۰ درصد اتمی، جایگزین مس در ترکیب شده

در آلیاژ پایه تنها با یک پیک گرمازا دنبال می‌شود و این در حالی است که در مورد آلیاژ حاوی ۱۰ درصد نقره، سه پیک گرمازا قابل مشاهده است.

در این رابطه، اطلاعات قابل حصول از نمودارهای DSC مربوط به نمونه‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، مقدار دمای انتقال به شیشه (T_g) از مقدار ۴۱۶ K برای آلیاژ شیشه‌ای $Mg_{65}Cu_{29}Ag_1Y_5$ تا مقدار ۴۲۷ K برای آلیاژ شیشه‌ای $Mg_{65}Cu_{23}Ag_7Y_5$ افزایش یافته و افزودن مقادیر بیشتر نقره منجر به کاهش مجدد دمای انتقال به شیشه تا حدود ۴۱۸ K می‌شود.

جدول ۱. مشخصه‌های حرارتی مربوط به آلیاژهای آمورف مورد مطالعه در این پژوهش

Materials	T_g	T_g/T_l	ΔT_x
$Mg_{65}Cu_{29}Ag_1Y_5$	416	0.584	62
$Mg_{65}Cu_{26}Ag_4Y_5$	422	0.605	49
$Mg_{65}Cu_{23}Ag_7Y_5$	427	0.614	39
$Mg_{65}Cu_{20}Ag_{10}Y_5$	418	0.592	38

دمای انتقال به شیشه یک پارامتر سینتیکی است و مقدار آن به سرعت سرمایشی که طی آن ساختار آمورف ایجاد شده است و همچنین سرعت گرمایشی که آلیاژ آمورف تحت حرارت قرار می‌گیرد، وابسته است. در هر حال با توجه به عدم امکان مقایسه‌ی دقیق قابلیت تشکیل فاز آمورف آلیاژهای مختلف، لازم است از معیارهای دقیق‌تری در این زمینه بهره گرفته شود. دمای انتقال به شیشه‌ی کاسته^۱ ($T_{rg} = T_g/T_l$)، یکی از مشخصه‌هایی است که می‌تواند در این زمینه کمک کننده باشد. این نکته به خوبی مشخص شده است که T_g کمتر به ترکیب شیمیایی ماده وابسته است، در حالی که T_l به طور قابل توجه با افزایش مقادیر حل شونده، کاهش می‌یابد و از این‌رو فاصله بین T_g و T_l کم می‌شود و مقدار T_{rg} افزایش می‌یابد. در این صورت احتمال انجماد بدون تبلور و یا به عبارتی GFA زیاد می‌گردد. فرض دیگر در نظریه T_{rg} این است که در دماهای بین T_g و T_l ، ویسکوزیته تقریباً معادل ۱۰ پوز می‌باشد. از این رو، طبق شاخص T_{rg} ، بالاتر بودن نسبت T_{rg} به معنای بالاتر بودن ویسکوزیته ذوب قبل از سرمایش سریع می‌باشد و از این‌رو تبلور نیز با سختی مواجه خواهد شد [۱۶، ۱۷]. با توجه به این نکته، تغییرات T_{rg} می‌تواند معیاری برای تعیین قابلیت تشکیل فاز شیشه‌ای باشد؛ به این معنی که با افزایش T_{rg} ، قابلیت شیشه‌ای شدن افزایش می‌یابد. اطلاعات مربوط به T_{rg} آلیاژهای مورد بحث در جدول ۱ حاکی از آن است که توانایی تشکیل شیشه یا GFA ترکیب حاوی ۷ درصد نقره نسبت به دیگر ترکیبات بالاتر است. به عنوان

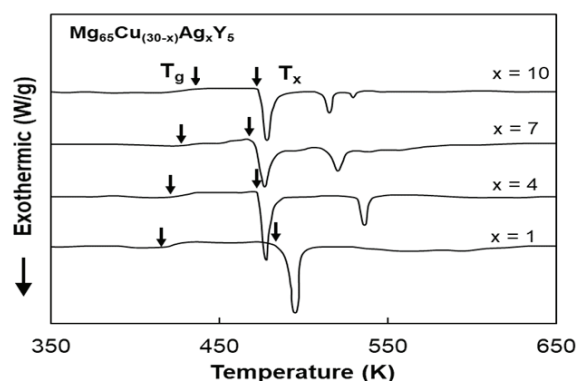
موجود در این زمینه نظیر کیسینجر، فلاین-وال-اوزاوا، کسینجر-آکاهیرا-سونز و همچنین فریدمن، بهره گرفته شده است.

۳. نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتوایکس مربوط به چهار ترکیب آلیاژی $Mg_{65}Cu_{29-x}Ag_xY_5$ ($x=1, 4, 7, 10$) حاوی درصدی مختلف نقره را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشخص است، الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به تمامی نمونه‌ها مشابه بوده و تنها شامل هاله‌ی فاز آمورف می‌باشد.

هیچ نشانی از وجود پیک‌های مربوط به تبلور فازهای کریستالی در این الگوها وجود ندارد و زاویه‌ی مربوط به هاله نیز در تمامی نمونه‌ها یکسان است. با توجه به مطالب مورد بحث می‌توان ادعا نمود که ساختار تمامی نمونه‌ها آمورف هستند. البته این ادعا تنها در حد تشخیص آزمون آنالیز پراش پرتوایکس قابل طرح بوده، در صورت انجام آنالیزهای دقیق‌تر ساختاری توسط میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری، امکان مشاهده رسوبات نانو ساختار دور از انتظار نیست.

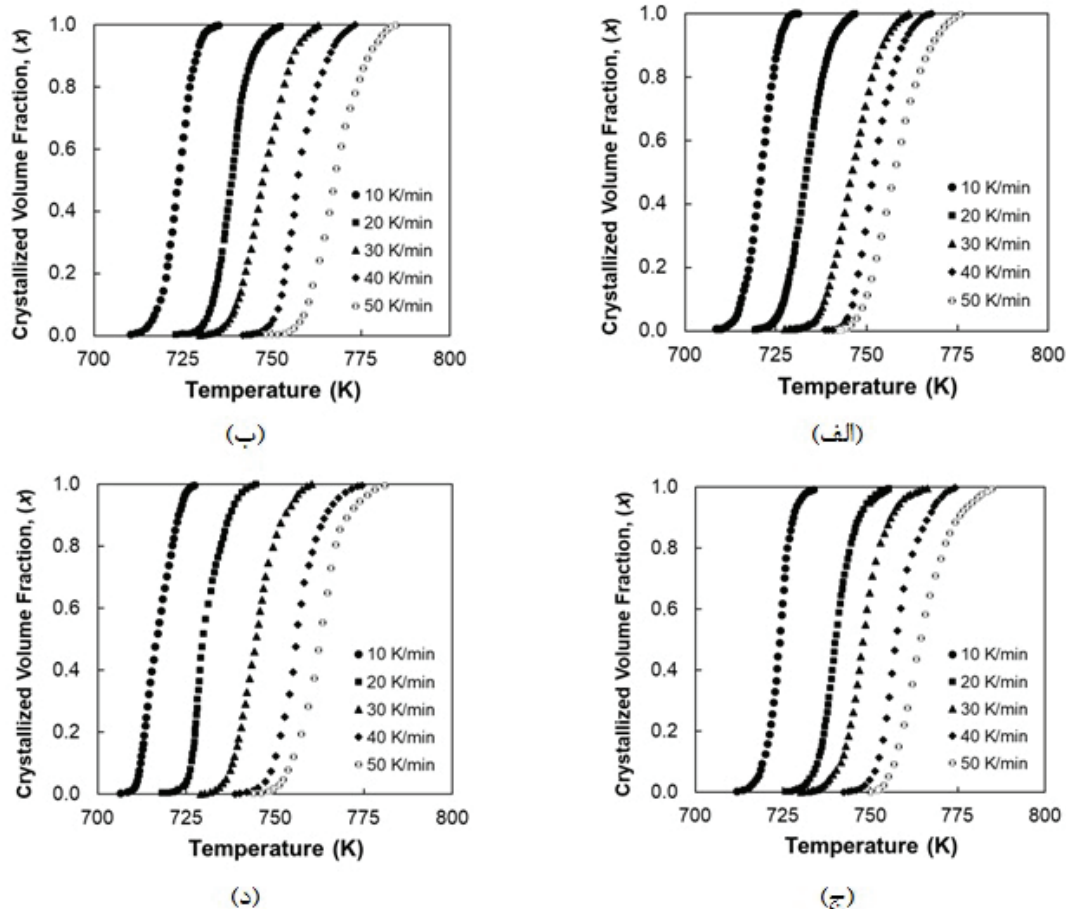
به منظور بررسی تاثیر افزودن عنصر نقره بر خواص حرارتی آلیاژهای مورد بحث، نمودار DSC مربوط به آن‌ها در شکل ۲ ارائه شده است.



شکل ۲. نتایج آنالیز حرارتی DSC مربوط به نوارهای ذوب‌ریسی شدهی $Mg_{65}Cu_{29-x}Ag_xY_5$ ($x=1, 4, 7, 10$)

در این تصاویر، دماهای مختلف انتقال به شیشه (T_g) و دمای تبلور (T_x) هر ترکیب به صورت مجزا مشخص شده است. نکته مهم و قابل توجه در مورد شکل ۲، تفاوت در مشخصه‌های تبلور مربوط به آلیاژهای مختلف در اثر افزودن عنصر نقره به ترکیب است. این تفاوت علاوه بر اینکه خود را در دماهای مشخصه‌ی تبلور و انتقال به شیشه مشخص می‌کند، با تغییر تعداد پیک‌های تبلور که نشان از تغییر مکانیزم تبلور و احتمالاً تغییر نوع فازهای حاصل دارد نیز خود را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تبلور

1. - Reduced glass transition temperature

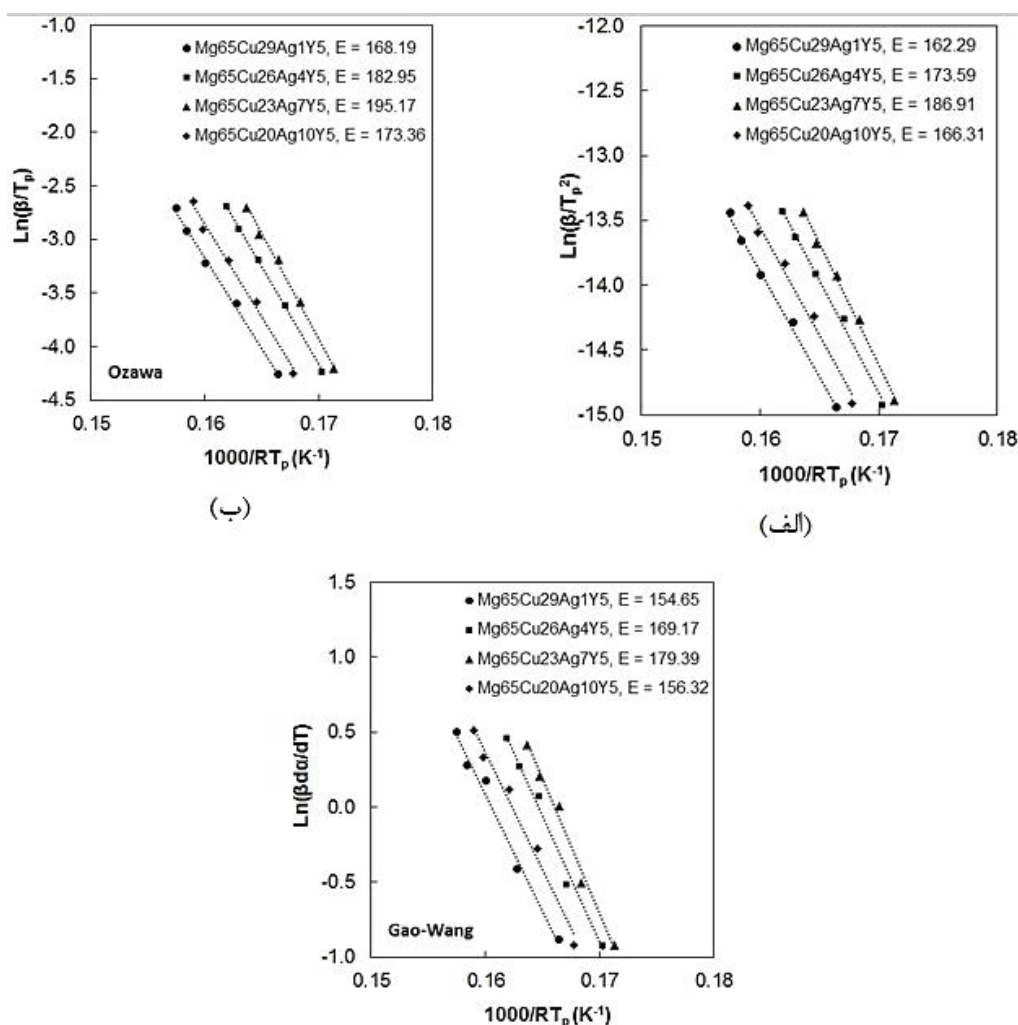


شکل ۳. منحنی‌های کسر حجمی تبلور برحسب دما در مورد آلیاژهای مختلف الف) $Mg_{65}Cu_{29}Ag_1Y_5$ ، ب) $Mg_{65}Cu_{26}Ag_4Y_5$ ، ج) $Mg_{65}Cu_{23}Ag_7Y_5$ و د) $Mg_{65}Cu_{20}Ag_{10}Y_5$ در نرخ‌های حرارت‌دهی مختلف.

GFA همیشه همراه با افزایش پایداری ناشی از معیار کمی $T_x - T_g$ نمی‌باشد. بنابراین با وجودی که GFA و پایداری حرارتی شیشه‌ها در حالت کلی مفاهیم وابسته‌ای هستند، در خصوص بعضی سیستم‌ها متفاوت بوده و این گونه بیان می‌شود که $T_x - T_g$ تنها یک بازتاب یا یک نتیجه فرعی از GFA است به تنهایی به عنوان معیاری برای سنجش GFA مناسب نمی‌باشد [۲۰]. در حالت کلی، ارتباط مستقیمی میان توانایی تشکیل فاز آمورف و پایداری حرارتی آن وجود دارد. به این معنی که بالاتر بودن توانایی تشکیل فاز آمورف در یک ترکیب آلیاژی می‌تواند مبین پایداری حرارتی فاز آمورف حاصل نیز باشد. در ادامه مسیر انجام این پژوهش تلاش شد تا مشخصات تبلور مربوط به آلیاژهای مورد بحث با دقت بیشتری مورد بررسی و مقایسه قرار گیرد. به منظور محاسبه‌ی کسر حجمی فازهای حاصل از تبلور با استفاده از نمودارهای حاصل از آزمون آنالیز حرارتی از فرضیه برچارت طبق معادله‌ی (۱) بهره گرفته شد [۱۶]:

$$X = \frac{\int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{dH}{dt} \right) dT}{\int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{dH}{dt} \right) dT} \quad (1)$$

یکی از معیارهای دیگر در مقایسه قابلیت تشکیل فاز شیشه آلیاژهای مختلف می‌توان به معیار محدوده مذاب تحت تبرید که معادل فاصله دمایی بین T_x و T_g است ($\Delta T_x = T_x - T_g$) اشاره نمود [۱۸]. محدوده‌ی مذاب تحت تبرید یا ΔT_x ، نشان‌دهنده پایداری حرارتی مذاب تحت تبرید می‌باشد. مقادیر مربوط به این مشخصه در جدول ۱ نشان می‌دهد که افزودن عنصر نقره به شدت بر پایداری مذاب تحت تبرید تاثیرگذار بوده و باعث کاهش مقدار ΔT_x شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، افزودن درصد نقره باعث کاهش پایداری مذاب شده که بر خلاف مطالب ارائه شده در مورد T_{gg} است. در راستای تحلیل این موضوع باید بیان نمود که، ΔT_x معیاری کمی جهت بیان پایداری شیشه می‌باشد که به عنوان مقاومت شیشه برای تبدیل به حالت بلوری به محض گرمایش مجدد، بالای T_g تعریف می‌شود. ولی GFA نشان از سهولت یک ذوب برای شکل‌گیری آلیاژهای آمورف در حین سرد شدن بدون تشکیل فاز بلوری است. مشهود است که GFA و پایداری حرارتی شیشه‌ها با ویژگی‌های مستقلی که دارند، به همدیگر وابسته هستند، ولی به طور تئوری اثبات شده است [۱۹] که افزایش



شکل ۴. تصاویر نمودارهای الف) کسینجر، ب) باس ول و ج) گائو- ونگ مربوط به پیک‌های تبلور مرحله اول آلیاژهای آمورف $Mg_{65}Cu_{26}Ag_4Y_5$ ، $Mg_{65}Cu_{29}Ag_1Y_5$ ، $Mg_{65}Cu_{23}Ag_7Y_5$ و $Mg_{65}Cu_{20}Ag_{10}Y_5$ به همراه مقادیر انرژی فعالسازی.

آرنیوسی مطابق زیر می‌باشد [۲۱]:

$$K = K_0 \exp(-E/RT) \quad (۳)$$

در این رابطه K_0 فاکتور فرکانس، T دما (کلوین) و E انرژی اکتیواسیون تبلور (kJ/mol) می‌باشد.

مدل‌های تئوری مختلفی برای مطالعات و تعیین پارامترهای سینتیکی تبلور آلیاژهای آمورف پیشنهاد شده که به دو دسته کلی هم‌سینتیک (Isoconversion) و هم‌تحول (Isothermal) تقسیم می‌شوند [۲۲، ۲۳]. روش‌های مطرح شده در مدل هم‌سینتیک به عنوان روش‌های وابسته به مدل مطرح می‌شوند و مکانیزم استحاله با تغییر دما و زمان، ثابت باقی می‌ماند. روش‌های مرتبط با مدل هم‌تحول، به روش‌های فاقد مدل (Model-Free) معروف هستند و اندازه‌گیری مشخصات سینتیکی بدون شناخت مدل استحاله نیز قابل انجام است [۲۳]. در این پژوهش تلاش می‌شود تا از روش‌های مبتنی بر روش هم‌تحول و با استفاده از نتایج

در این رابطه، انتگرال مخرج کسر، کل مساحت زیر پیک از دمای شروع تبلور تا پایان را نمایش می‌دهد و انتگرال صورت، مساحت بین دمای شروع تبلور تا دمای مورد نظر (T) را مشخص می‌نماید. نمودارهای تغییرات کسر حجمی تبلور (x) با دما در مورد آلیاژهای $Mg_{65}Cu_{29-x}Ag_xY_5$ ($x=1, 4, 7, 10$) در نرخ‌های سرمایشی مختلف در شکل ۳ ترسیم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، تمامی نمودارها تقریباً S شکل هستند که مشابه نمودارهای ارائه شده توسط محققین دیگر در زمینه تبلور فاز آمورف بوده و نشان از انجام فرایند جوانه‌زنی و رشد بر مبنای مدل جانسون-مهل-اورمی به فرم زیر دارد [۲۱]:

$$X(t) = 1 - \exp[-Kt^n] \quad (۲)$$

که در آن، $X(t)$ کسر تبلور به عنوان تابعی از زمان بوده و K و n نیز به ترتیب معرف ثابت سرعت و ضریب اورمی هستند. وابستگی دمایی ثابت سرعت نیز به صورت یک رابطه‌ی

محاسبات این مدل در مورد ترکیب‌های مورد بررسی در این گزارش در شکل ۴-ب قابل مشاهده است.

- روش گائو و وانگ: در این روش که بر مبنای فرض جوانه‌زنی رندوم و فوق اشباع ارائه شده است، از دیفرانسیل دمایی کسر واکنش در پیک تبلور برای محاسبه‌ی مشخصات سینتیکی بهره گرفته می‌شود. رابطه ارائه شده توسط گائو و وانگ به شکل رابطه (۷) می‌باشد:

$$\ln\left(\beta \frac{dx}{dT_p}\right) = -\frac{E}{RT_p} + C \quad (7)$$

مقدار انرژی فعال‌سازی در دمای پیک بلورینگی از شیب $\ln(\beta dx/dT_p)$ در برابر $1000/RT_p$ به دست می‌آید. در این رابطه β نرخ حرارت دهی و x کسر واکنش می‌باشد. این روش نیز در مورد ترکیب‌های آلیاژی مورد بحث در این تحقیق انجام شده و نتیجه‌ی آن در شکل ۴-ج ارائه گردیده است.

در هر حال با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۴، چند نکته قابل توجه است. به عنوان اولین نکته در این زمینه می‌توان به مقادیر تقریباً نزدیک انرژی اکتیواسیون محاسبه شده توسط روش‌های مختلف اشاره نمود. در این مورد می‌توان بر این نکته تأکید نمود که تمامی این روش‌ها به خوبی توانسته‌اند در محاسبه انرژی اکتیواسیون تبلور کارآمد باشند. نکته دوم مربوط به مقادیر انرژی اکتیواسیون تبلور می‌باشد که در محدوده ۱۶۰-۱۹۰ kJ/mol قرار دارد. این مقادیر انرژی اکتیواسیون تبلور، بسیار نزدیک به مقادیر گزارش شده توسط محققین دیگر در این زمینه می‌باشد. در نهایت نکته سوم قابل توجه در این شکل، بالاتر بودن انرژی اکتیواسیون تبلور مربوط به ترکیب حاوی ۷ درصد نقره می‌باشد که نشان از پایداری حرارتی بالاتر این ترکیب داشته و در تایید نتایج ارائه شده در مورد توانایی تشکیل فاز آمورف است. این نکته به این معنی است که توانایی تشکیل فاز آمورف در یک ترکیب در ارتباط مستقیم با پایداری حرارتی فاز آمورف حاصل قرار دارد.

در هر حال، در کنار روش‌های مورد بحث، روش‌هایی نیز توسعه یافته‌اند که در آن‌ها به بررسی انرژی اکتیواسیون تبلور به عنوان تابعی از کسر واکنش پرداخته می‌شود. نمونه‌ای از این فلاین-وال-اوزاوا، روش کسینجر-آکاهیرا-سونز و روش فریدمن می‌باشد که در ادامه تلاش می‌گردد تا از این روش‌ها برای محاسبه مقادیر انرژی اکتیواسیون تبلور آلیاژهای مورد مطالعه بهره گرفته شود.

- روش فلاین-وال-آزوا (FWO): رابطه‌ی مربوط به این روش در فرمول (۸) به صورت زیر می‌باشد [۲۶، ۲۵]:

$$\ln(\beta) = -1.0516 \frac{E_c(x)}{RT_x} + D \quad (8)$$

در این رابطه با رسم منحنی $\ln(\beta)$ بر حسب $1000/RT_x$ در مورد هر کسر تحول یافته ثابت x ، مقدار $E_c(x)$ قابل محاسبه است. نتیجه محاسبات انجام شده در مورد ترکیب‌های مورد

آنالیز حرارتی برای محاسبه‌ی مشخصات حرارتی آلیاژهای مورد بحث در حضور درصدهای مختلف نقره بهره گرفته شود. در محاسبات و اندازه‌گیری مشخصات سینتیکی تحول و از جمله محاسبه‌ی انرژی اکتیواسیون تبلور، روش‌های مختلفی ارائه شده است. در برخی از این روش‌ها، مثل روش کسینجر، اوجس و بنت و همچنین باسول بر دمای پیک تبلور تمرکز می‌شود و بر مبنای آن یک عدد تحت عنوان متوسط انرژی اکتیواسیون تبلور قابل گزارش است. این در حالی است که در روش‌هایی همچون روش فلاین-وال-اوزاوا، کسینجر-آکاهیرا-سونز و همچنین فریدمن، تمام بخش‌های پیک تبلور، مورد بررسی واقع می‌شود و مقدار انرژی اکتیواسیون تبلور با تغییر درصد پیشرفت تحول گزارش می‌شود [۲۴-۲۶].

- روش کسینجر: معادله کسینجر بر مبنای این فرض استوار است که نرخ واکنش در دمای پیک تبلور (T_p) حداکثر می‌باشد و انرژی اکتیواسیون تنها در یک مقدار ثابت کسر تحول یافته یعنی $T_x = T_p$ قابل محاسبه است [۲۴]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + A \quad (4)$$

در این رابطه، پارامتر β نرخ حرارت دهی، T_p دمای پیک تبلور، E انرژی اکتیواسیون تبلور، R ثابت جهانی گازها و A یک مقدار ثابت می‌باشد. شیب و عرض از مبدا $\ln(\beta/T_p^2)$ در برابر $1000/RT_p$ مقدار انرژی فعال‌سازی ظاهری (E) و فاکتور A را در دمای پیک تبلور محاسبه می‌نماید. این روش در مورد آلیاژهای مورد بحث در این گزارش انجام و نتیجه‌ی آن در شکل ۴-الف گزارش شده است.

- روش اوجس و بنت: این روش در واقع روش کسینجر ارتقاء یافته است که در آن برای انجام محاسبات به طور همزمان دمای پیک تبلور (T_p) و دمای شروع تبلور (T_0) مبنا قرار می‌گیرند. این روش برای واکنش‌های غیرهمگن کاربرد دارد:

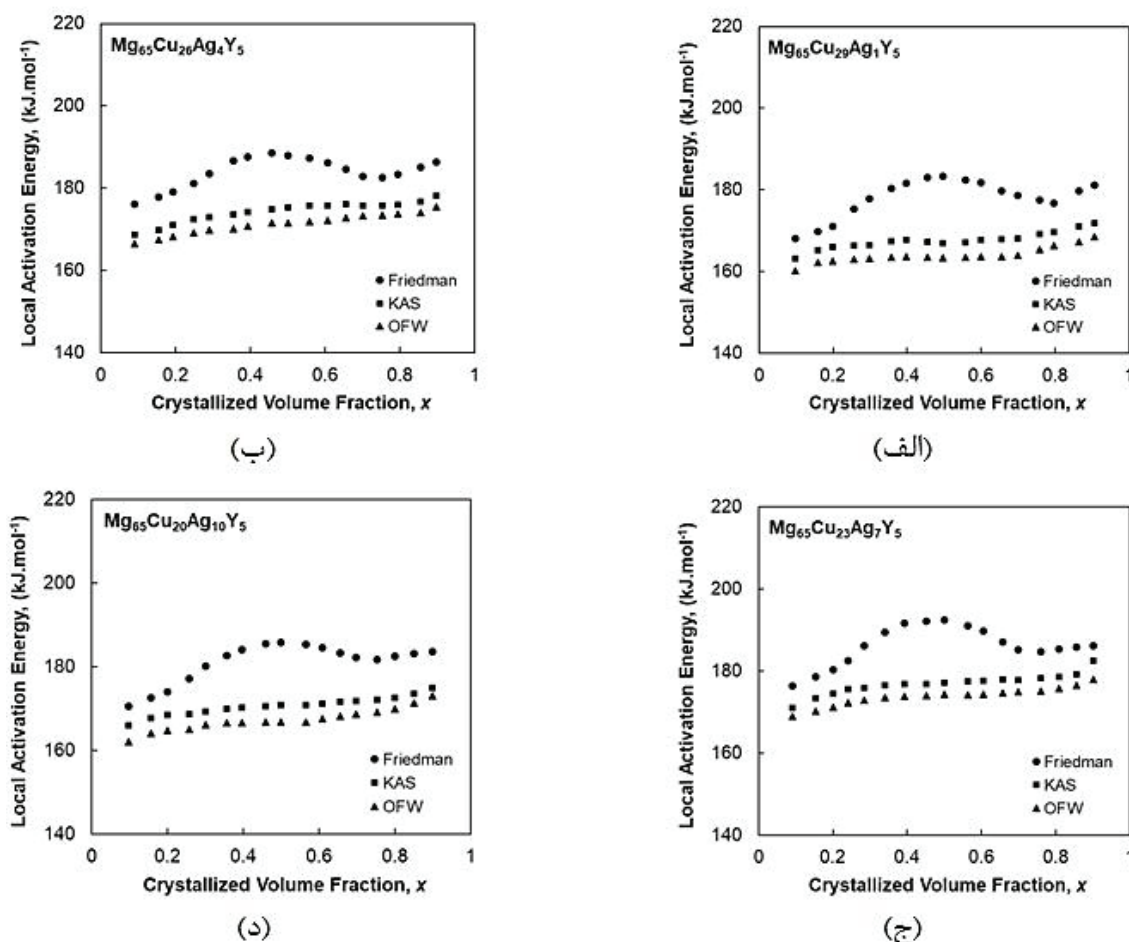
$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p - T_0}\right) = -\frac{E}{RT_p} + B \quad (5)$$

در این روش نیز مقادیر E و B از شیب و عرض از مبدا منحنی $\ln(\beta/(T_p - T_0))$ در مقابل $1000/RT_p$ حاصل می‌شود. با توجه به این‌که دمای شروع و پیک تبلور معمولاً بسیار به هم نزدیک هستند، این روش در عمل نتایج قابل قبولی را ارائه نمی‌دهد. در این مسیر و برای غلبه بر محدودیت‌های آن، روش باسول پیشنهاد شد.

- روش باسول: رابطه باسول جهت محاسبه انرژی فعال‌سازی در دمای پیک بلورینگی به صورت رابطه (۶) می‌باشد:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = -\frac{E}{RT_p} + C \quad (6)$$

بدیهی است که در این روش، مقدار E از شیب منحنی $\ln(\beta/T_p)$ در برابر $1000/RT_p$ محاسبه می‌شود. نتیجه



شکل ۵. انرژی فعال سازی موضعی $E_c(x)$ محاسبه شده با روش فلاین-وال-اوزاوا، کسینجر-آکاهیرا-سونز و فریدمن برحسب کسر حجمی فاز بلورینه (x) مربوط به مرحله اول بلورینگی آلیاژ آمورف برای آلیاژهای الف ($Mg_{65}Cu_{29}Ag_1Y_5$ ، ب ($Mg_{65}Cu_{26}Ag_4Y_5$ ، ج ($Mg_{65}Cu_{23}Ag_7Y_5$ و د ($Mg_{65}Cu_{20}Ag_{10}Y_5$).

برابر $1000/RT_x$ برای کسر تحول یافته ی ثابت x به دست می آید. در این مورد نیز آنالیزهای مربوطه در مورد آلیاژهای مورد بررسی در این تحقیق انجام و نتیجه ی آن در شکل ۵-ج آورده شده است.

همانطور که بیان شد، انرژی فعال سازی موضعی $E_c(x)$ محاسبه شده توسط روش های فلاین-وال-اوزاوا، کسینجر-آکاهیرا-سونز و فریدمن، معیاری از انرژی فعال سازی به ازای کسر حجمی تبلور (x) می باشد که می تواند منعکس کننده ی تغییرات رفتار جوانه زنی و رشد حین فرایند تبلور باشد. روند تغییرات انرژی فعال سازی موضعی $E_c(x)$ برحسب کسر حجمی تبلور آلیاژهای آمورف $Mg_{65}Cu_{29}Ag_1Y_5$ ، $Mg_{65}Cu_{26}Ag_4Y_5$ ، $Mg_{65}Cu_{23}Ag_7Y_5$ و $Mg_{65}Cu_{20}Ag_{10}Y_5$ بر اساس مدل های مختلف در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به شکل، تغییرات $E_c(x)$ بر حسب x حاصل از روش های فلاین-وال-اوزاوا و کسینجر-آکاهیرا-سونز روند مشابهی را نشان می دهد. انرژی فعال سازی موضعی در محدوده $x < 0.2$ که مرتبط با مرحله ی جوانه زنی می باشد، کم است. این مقدار

بررسی در این پژوهش با بهره گیری از این روش در شکل ۵-الف ارائه شده است.

- روش کسینجر-آکاهیرا-سونز (KAS): معادله ی اصلی مطرح در این روش به صورت رابطه ی (۹) به فرم زیر می باشد:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_x^2}\right) = -\frac{E_c(x)}{RT_x} + \ln\left(\frac{AR}{E_c(x)}\right) \quad (9)$$

شیب و عرض از مبدا $\ln(\beta/T_x^2)$ در مقابل $1000/RT_x$ برای محاسبه ی مقادیر $E_c(x)$ و A در کسر تحول یافته x قابل استفاده است. محاسبات مربوط به این روش در مورد آلیاژهای مورد بررسی در شکل ۵-ب ارائه شده است.

- روش فریدمن: در این روش برای تخمین انرژی اکتیواسیون تبلور از دیفرانسیل کسر تحول یافته به صورت رابطه ی (۱۰) استفاده می شود:

$$\ln\left(\beta \frac{dx}{dT_x}\right) = -\frac{E_c(x)}{RT_x} + \ln(Af(x)) \quad (10)$$

در این روش نیز مقادیر $E_c(x)$ از شیب $\ln(\beta dx/dT_x)$ در

طبق این رابطه، مقدار ضریب اورمی معادل شیب نمودار تغییرات $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ بر حسب $\ln\beta$ خواهد بود. این مشخصه در مورد تمامی آلیاژهای مورد بحث انجام و مقدار ضریب اورمی محاسبه شد. نتیجه محاسبات نشان داد که مقدار ضریب اورمی محاسبه شده در مورد تمامی آلیاژها تقریباً مشابه و در محدوده‌ی $1.5 < n < 1.7$ قرار دارد. طبق رابطه‌ی پیشنهادی رانگاناتین و هیمندال، ضریب اورمی می‌تواند به صورت زیر نوشته شود [۲۷]:

$$n = a + bc \quad (۱۴)$$

در محلی که پارامتر a مولفه ضریب جوانه‌زنی بوده و در مقادیر صفر تا یک متغیر است (a معادل صفر به معنی نرخ جوانه‌زنی صفر، a معادل یک به معنی نرخ جوانه‌زنی ثابت و $a > 1$ به معنی جوانه‌زنی با نرخ کاهشی می‌باشد). پارامتر b نیز دیمانسیون رشد را مشخص می‌کند و بسته به رشد یک بعدی، دوبعدی و یا سه بعدی می‌تواند مقادیر ۱، ۲ و ۳ را به خود اختصاص دهد. مشخصه‌ی c نیز مولفه‌ی رشد می‌باشد به گونه‌ای که در رشد فصل مشترک کنترل، این مولفه معادل ۱ و در رشد نفوذی کنترل، معادل ۰/۵ در نظر گرفته می‌شود. با توجه به این تحلیل و در نظر گرفتن این نکته که در بررسی تبلور آلیاژهای آمورف توسط روش‌های آنالیز حرارتی غیر همدم، جوانه‌زنی قبل از رسیدن به پیک تبلور کامل شده است (یعنی مولفه‌ی a معادل صفر است)، می‌توان گفت که مورفولوژی رشد تمامی آلیاژها سه جهته و مکانیزم رشد نیز نفوذی کنترل می‌باشد.

۴. نتیجه‌گیری

- ۱- حضور عنصر نقره، بر قابلیت تشکیل فاز آمورف در آلیاژهای آمورف بر پایه $Mg_{65}Cu_{30}Y_5$ موثر است به گونه‌ای که بالاترین قابلیت تشکیل فاز شیشه در این آلیاژها، به ترکیب حاوی ۷ درصد اتمی نقره نسبت داده می‌شود.
- ۲- مقادیر میانگین انرژی فعالساز برای آلیاژهای آمورف در این تحقیق مطابق با سه روش کسینجر، باسول و گائو-وونگ در محدوده ۲۰۰-۱۵۰ کیلوژول بر مول است.
- ۳- ضریب اورمی محاسبه شده (۱/۵-۱/۷) تاکید کرد که تبلور در سیستم‌های مختلف یکسان بوده و بر اساس فرایند تبلور نفوذی کنترل با دیمانسیون رشد سه جهته دنبال شده است.
- ۴- تغییرات انرژی فعالساز موضعی بیان می‌کند که تشکیل فازهای اولیه طی یک مرحله اتفاق افتاده و سپس جوانه‌زنی و رشد محصول مرحله دوم بلورینگی رخ می‌دهد.

در محدوده‌ی $0.65 < x < 0.7$ تقریباً ثابت می‌باشد و در $0.65 < x < 0.7$ افزایش می‌یابد. ثابت بودن انرژی فعالساز در محدوده $0.65 < x < 0.7$ بیان کننده این است که تبلور اولیه طی یک مرحله اتفاق می‌افتد. افزایش بعدی انرژی فعالساز موضعی نیز در مقادیر $0.65 < x < 0.7$ نیز در نتیجه شروع جوانه‌زنی و رشد محصول مرحله دوم تبلور در این آلیاژ می‌باشد. با توجه به شکل ۵، روش فریدمن نسبت به دو روش قبل انحراف زیادی را نشان می‌دهد. عدم وقوع جوانه‌زنی رندوم و فوق اشباع در ابتدای تبلور مرحله اول آلیاژهای مورد بررسی و در نتیجه عدم تأمین فرضیه‌های مدل فریدمن علت انحراف مشاهده شده است.

رانگاناتین و هیمندال پیشنهاد کردند که انرژی فعالساز تبلور ظاهری جامدات آمورف، مجموع انرژی‌های فعالساز جوانه‌زنی (E_n) و رشد (E_g) می‌باشد و از رابطه (۱۱) پیروی می‌کند [۲۷]:

$$E_c = \frac{E_n + mE_g}{n} \quad (۱۱)$$

در این رابطه، E_n و E_g به ترتیب انرژی‌های فعالساز جوانه‌زنی و رشد، n توان واکنش و m مقدار بدون بعدی است که به مکانیزم رشد وابسته است. در بررسی سینتیک تبلور آلیاژهای آمورف توسط روش‌های محاسباتی غیرهم‌دم، به علت افزایش سریع دما و تفاوت زیاد در گرمای نهان جوانه‌زنی و رشد، پیک گرمای تبلور تنها رشد فازهای کریستالی از زمینه آمورف را توصیف می‌کند و بنابراین مقدار به دست آمده E_c این آلیاژ می‌تواند به عنوان انرژی فعالساز رشد (E_g) در نظر گرفته شود. با توجه به این نکته، افزایش انرژی اکتیواسیون با افزایش کسر تبلور می‌تواند با توجه به تغییر غلظت نواحی آمورف باقی‌مانده نسبت داده شود. بدین معنی که با انجام تبلور فازهای کریستالی، عناصر آلیاژی اضافی به درون فاز آمورف باقی‌مانده پس زده می‌شود و با تغییر ترکیب شیمیایی آن، انرژی اکتیواسیون تبلور افزایش می‌یابد.

همانگونه که بیان شد، تبلور آلیاژهای آمورف بر مبنای مدل جانسون-مهل-اورمی انجام می‌شود. ضریب اورمی در این مدل می‌تواند اطلاعاتی کلیدی در مورد مکانیزم جوانه‌زنی و رشد این مواد ارائه دهد. با در نظر گرفتن این مدل و بهره‌گیری از روش اوزاوا، می‌توان ارتباط میان کسر تبلور و نرخ گرمایش را به صورت رابطه‌ی (۱۲) نوشت:

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln(\beta) + \ln X(T) \quad (۱۲)$$

جایی که n تحت عنوان ضریب اورمی شناخته می‌شود. با در نظر گرفتن شرایط دما ثابت در این رابطه، رابطه (۱۳) نتیجه می‌شود:

$$\left. \frac{d[\ln[-\ln(1-x)]]}{d \ln \beta} \right|_T = -n \quad (۱۳)$$

References

۱. طاووسی، م.، سعیدی، ن.، "فلزات شیشه‌ای و آلیاژهای آمورف- نانوکریستال"، انتشارات دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۲.
2. H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium technology*, Springer, 2006.
3. Kang, H.G., Park, E.S., Kim, W.T., Kim, D.H., Cho, H.K., "Fabrication of bulk Mg-Cu-Ag-Y glassy alloy by squeeze casting", *Materials Transactions*, Vol.41, pp 846-849, 2000.
4. Amiya, K., Inoue, A., "Thermal stability and mechanical properties of Mg-Y-Cu-M (M=Ag, Pd) bulk amorphous alloys", *Materials Transactions*, Vol.41, pp 1460-1462, 2000.
5. Rozenberg, S., Audebert, F., Galano, M., Vergara Ogando, I., Mendive, C., "Effect of Al addition to Rapidly Solidified Mg-Cu-Rare Earth Alloys", *Material Research*, Vol. 19, pp. 273-281, 2016.
6. Hyun, J.I., Kong, K.H., Kim, W.C., Kim, W.T., Kim, D.H., "Formation of nanoporous Cu-Ag by dealloying Mg-Cu-Y-Ag amorphous alloys and its electrocatalyst oxidation property", *Intermetallics*, Vol. 110, pp. 106488, 2019.
7. Amiya, K., Inoue, A., "Preparation of bulk glassy $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$ alloy of 12 mm in diameter by water quenching", *Materials Transactions*, Vol. 42, pp 543-545, 2001.
8. Men, H., Hu, Z.Q., Xu, J., "Bulk metallic glass formation in the Mg-Cu-Zn-Y system", *Scripta Materialia*, Vol.46, pp 699-703, 2002.
9. Madge, S.V., Greer, A.L., "Effect of Ag addition on the glass-forming ability and thermal stability of Mg-Cu-Y alloys", *Materials Science and Engineering: A* 375-377, pp 759-762, 2004.
10. Duwez, P., "Metallic glasses-historical background", in: *Glassy Metals*, pp. 19-23, Springer, 1981.
11. Chattopadhyay, C., Satish Idury, K.S.N., Bhatt, J., Mondal, K., Murty, B.S., "Critical evaluation of glass forming ability criteria", *Materials Science and Technology*, Vol. 32, pp. 380-400, 2016.
12. Inoue, A., "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Materialia*, Vol. 48, pp. 279-306, 2000.
13. Zhang, X., Cui, X., Du, Z., Zu, F., Li, J., Bian, B., Xu, K., Zhang, X., "On glass forming ability of bulk metallic glasses by relating the internal friction peak value", *Metals*, Vol. 10, pp. 767-775, 2020.
14. Lu, Z.P., Liu, C.T., "A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses", *Acta Materialia*, Vol. 50, pp. 3501-3512, 2002.
15. Wang, G., Guo, C., Pang, S., "Thermal stability, mechanical properties and corrosion behavior of a Mg-Cu-Ag-Gd metallic glass with Nb addition", *Rare Metals*, Vol. 36, pp.304-308, 2017.
16. Busch, R., Schroers, J., Wang, W.H., "Thermodynamics and kinetics of bulk metallic glass", *MRS Bulletin*, Vol. 32, pp. 620-623, 2007.
17. Pang, J., Wang, Y., Tan, M.J., Liew, K.M., "Thermal properties of metallic glasses: Heating rate dependence and their correlation", *Materials Letters*, Vol. 126, pp. 81-84, 2014.
18. Fang, S., Xiao, X., Xia, L., Wang, Q., Li, W., Dong, Y., "Effects of bond parameters on the widths of supercooled liquid regions of ferrous BMGs", *Intermetallics*, Vol. 12, pp. 1069-1072, 2004.
19. M.C. Weinberg, "Glass-forming ability and glass stability in simple systems", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 167, pp. 81-88, 1994.
20. Wang, W.H., Dong, C., Shek C.H., "Bulk metallic glass", *Material Science Engineering R*, Vol. 44, pp. 45-89, 2004.
21. Avrami, M., Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 8, pp. 212-224, 1940.
22. Lu, K., Wang, J.T., "Activation energies for crystal nucleation and growth in amorphous alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol.133, pp. 500-503, 1991.
23. Flynn, J.H., Wall, L.A., Quick, A., "Direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data", *Polymer Letter*, Vol.4, pp. 323-328, 1966.
24. Kissinger, H.E., "Reaction kinetics in thermal analysis", *Analytical Chemistry*, Vol. 29, pp. 1702-1706, 1957.
25. Ozawa, T., "A new method of analyzing thermogravimetric data", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 38, pp. 1881-1886, 1965.
26. Ozawa, T., "Kinetics of non-isothermal crystallization", *Polymers*, Vol.12, pp.1508-1526, 1971.
27. Ranganathan, S., Heimendahl, M.V., "The three activation energies with isothermal transformations: applications to metallic glasses", *Journal of Materials Science*, Vol. 16, pp.2401-1407, 1981.