

Research Paper

Crystallization Kinetics Of $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ Bulk Metallic Glass Under Continuous and Isothermal Heating

Maryam Rahimi-Chegeni¹, *Mahmoud Nili-Ahmadabadi², Mahdi Malekan³

1- MSc student, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

3- Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Citation: Rahimi-Chegeni M, Nili-Ahmadabadi M, Malekan M. Crystallization Kinetics Of $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ Bulk Metallic Glass Under Continuous and Isothermal Heating. Metallurgical Engineering 2019; 22(1): 4-11 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.85583.1190>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.85583.1190>

ABSTRACT

In this study, the kinetic of Au-based BMG ($Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ (at%)) at high temperature in supercooled liquid region was investigated. Crystallization kinetics of this amorphous alloy under non-isothermal (continuous heating) and isothermal conditions were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The results show that crystallization in this bulk metallic glass has one stage crystalline precipitation process during continuous heating. It was found that glass transition and crystallization kinetics are the function of continuous heating rate. Under non-isothermal conditions, activation energies corresponding to the characteristic temperatures were estimated by Kissinger equation. The calculated activation energies of glass transition, onset of crystallization and crystallization peak temperature are 246, 183 and 161 kJ/mol respectively. These activation energies revealed that the energy barrier for the glass transformation is higher than that for crystallization. The crystallization mechanism under isothermal condition was investigated by using Johnson–Mehl–Avrami (JMA) equation. The Avrami exponent is mainly in the range of 1 to 1.6, which indicates heterogeneous nucleation with significant volume at the beginning of the transformation.

Keywords: Bulk Metallic Glass, Crystallization kinetics, Activation energy, Kissinger method, Johnson – Mehl – Avrami method.

Received: 15 May 2018 | **Accepted:** 20 January 2019

■ ■

* *Corresponding Author:*

Mahmoud Nili-Ahmadabadi, PhD

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 61114163

E-mail: nili@ut.ac.ir

بررسی سینتیک تبلور شیشه فلز حجیم $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ تحت گرمایش پیوسته و هم دما

مریم رحیمی چگنی^۱، محمود نیلی احمدآبادی^۲، مهدی ملکان^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲- استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۳- استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

چکیده

در پژوهش حاضر رفتار سینتیکی فلز شیشه‌ای حجیم پایه طلا با ترکیب $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ (at%) در محدوده مذاب فوق تبرید شده مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک استحاله شیشه‌ای شدن و تبلور این آلیاژ شیشه‌ای تحت شرایط گرمایش پیوسته (غیر هم‌دما) و هم‌دما توسط گرماسنجی روبشی افتراقی بررسی شد. نتایج حاکی از وقوع تبلور یک مرحله‌ای در آلیاژ طی گرمایش پیوسته است. نتایج نشان داد که دمای تبلور و شیشه‌ای شدن تابعی از نرخ گرمایش هستند. تحت شرایط غیر هم‌دما، انرژی‌های اکتیواسیون مرتبط با دماهای مشخصه توسط رابطه کیسینجر محاسبه شدند. مقدار انرژی اکتیواسیون برای هر یک از استحاله‌های تحول شیشه، تبلور و پیک تبلور به ترتیب ۱۸۳، ۱۶۱ kJ/mol و ۱۶۱ kJ/mol به دست آمده است. مقادیر انرژی‌های اکتیواسیون محاسبه شده حاکی از بیشتر بودن انرژی لازم برای تحول شیشه نسبت به تبلور است. مکانیسم تبلور تحت شرایط هم‌دما توسط رابطه جانسون - مل - اورامی بررسی شد. مقدار توان اورامی در بازه ۱ تا ۱/۶ محاسبه شد که نشان‌دهنده جوانه‌زنی ناهمگن ذرات با حجم قابل توجه در آغاز تحول می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: شیشه فلز حجیم، سینتیک تبلور، انرژی اکتیواسیون، روش کیسینجر، روش جانسون - مل - اورامی.

دریافت: ۱۳۹۷/۲/۲۵ | پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۳۰

۱. مقدمه

رسوب‌گذاری می‌کنند، در آلیاژها و فلزات در حالت جامد، در حالت عادی مشاهده نمی‌شوند [۱]. دوئز و همکارانش [۱] در سال ۱۹۶۰ گزارشی مبنی بر قابلیت تشکیل آلیاژهای آمورف از سیستم آلیاژی طلا-سیلیسیوم با ترکیبی در محدوده یوتکتیک $AU-18at\% Si$ خبر دادند. نرخ سرمایش بحرانی برای شیشه‌ای شدن این آلیاژ در حدود $10^6 K/s$ بوده که منجر به ضخامت بحرانی ریختگی کمتر از ۵۰ میکرون گشته است. با وجود اینکه قطر بحرانی این نمونه آلیاژی تنها ۵۰ میکرون بود، این اولین باری بود که از تبلور یک مذاب فلزی در طی انجماد جلوگیری شده بود. از آن زمان به بعد، سیستم‌های آلیاژی بسیاری با قابلیت تشکیل فلز شیشه‌ای بررسی شده‌اند. در دهه‌های اخیر چندین آلیاژ بر پایه پالادیوم [۲، ۳]، لانتانیم [۴]، زیرکونیوم [۵]، آهن [۶]، مس [۷]، منیزیم [۸] و پلاتین [۹] با قابلیت تشکیل فلز شیشه‌ای حجیم معرفی شده‌اند. نمونه‌های کاملاً آمورف با ریختگری آلیاژ در قالب‌های مسی با قطرهای تا چندین سانتی‌متر در

طلا به عنوان نجیب‌ترین فلز موجود، ترکیبی از رسانایی حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی بالا و مقاومت به خوردگی بالا از خود به نمایش می‌گذارد. چنین خواصی منجر به استفاده گسترده از طلا در صنایع الکترونیک، هوا فضا، اخترشناسی، پزشکی گشته است. برای مثال، در بسیاری از تجهیزات پیچیده الکترونیکی امروزی طلا به کار گرفته می‌شود، گرچه، طلا همواره به عنوان ماده مصرفی در تولید جواهرات، ارزش گذاری شده است. آلیاژهای طلا با ظاهری درخشان، ضد حساسیت بوده و در برابر اکسید شدن مقاومند. طلای خالص و سایر آلیاژهای عیار بالای طلا، نرم بوده و در برابر خراش و سایش مقاومتی از خود نشان نمی‌دهند. این عوامل منجر به تقلیل زیبایی ظاهری شده و معضلی برای آلیاژهای بلوری معمول طلا به حساب می‌آید.

ساختارهای با نظم محدود اتمی مشابه با آرایش اتم‌ها در حالت مایع، بجز در فیلم‌های نازک که در دماهای پایین

* نویسنده مسئول:

دکتر محمود نیلی احمدآبادی

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

تلفن: ۶۱۱۱۴۱۶۳ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: nili@ut.ac.ir

میلی‌متر و دمای تحول شیشه حدود $128^{\circ}C$ ، بهترین قابلیت شیشه‌ای شدن را از خود نشان داد.

در سال ۲۰۰۹ ژانگ^۲ و همکارانش [۱۳] سیستم شیشه‌ای با ترکیب طلا- نقره- مس- سیلیسیم بدون حضور پالادیوم را بررسی کردند و کاهش چشمگیری در دمای تحول شیشه با افزایش مقدار طلا مشاهده کردند. برای مثال کمترین دمای تحول شیشه گزارش شده مقدار $66^{\circ}C$ بوده که مربوط به ترکیب شیشه فلز حجیم $Au_{70}Cu_{5.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ می‌باشد. با توجه به اینکه دما و شرایط تبلور تاثیر تعیین کننده‌ای بر رفتار سیلان ماده آمورف در دمای بالای دمای شیشه‌ای شدن دارد و تاکنون پدیده تبلور در آلیاژ $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ مورد بررسی قرار نگرفته در پژوهش حاضر به بررسی پدیده تبلور در این آلیاژ طی گرمایش پیوسته و هم‌دما، پرداخته شده است.

۲. مواد و روش تحقیق

آلیاژ $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ توسط ذوب عناصر طلا (۹۹/۹٪)، مس (۹۹/۹٪)، نقره (۹۹/۹٪) و سیلیسیم (۹۹/۹٪) در کوره ذوب قوسی خلا تحت اتمسفر آرگون تهیه شد. شمش حاصله به جهت همگن‌سازی ساختار، به مدت ۳ بار مجدداً ذوب شد. از آلیاژ به دست آمده، توسط روش ریخته‌گری مکشی^۳ در قالب مسی آب گرد، فلز شیشه‌ای استوانه‌ای با قطر ۱ میلی‌متر و ارتفاع تقریبی ۵۰ میلی‌متر تهیه شد. برای تشخیص ساختار آمورف، آزمایش پراش پرتو X (XRD) با استفاده از پرتو $Cu-K\alpha$ در محدوده $2\theta = 20-80^{\circ}$ در حالت روبش پله‌ای^۴ با میزان جابجایی ۰/۰۲ درجه و زمان شمارش ۳/۶ ثانیه، انجام شد.

آنالیز حرارتی نمونه‌ها به منظور شناسایی دماهای تحول شیشه‌ای، تبلور و دیگر پارامترهای مربوطه در حالت آمورف با استفاده از روش آنالیز روبشی افتراقی^۵ در دستگاه Perkin Elmer DSC تحت اتمسفر آرگون و در بوتله آلومینا انجام شد. گرمایش پیوسته در نرخ‌های مختلف ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ کلوین بر دقیقه، انجام گرفت. همچنین جهت بررسی رفتار سینتیک تبلور فلز شیشه‌ای حجیم، نمونه‌ها تحت آنیل هم‌دما در دماهای ۳۹۸، ۴۰۳، ۴۰۸ و ۴۱۳ کلوین، قرار گرفتند.

۳. نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ریخته‌گی آلیاژ $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیچ پیک مشخصی ناشی از حضور ساختار بلوری، در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود و تنها یک پیک پهن و قله‌ی نفوذی که مشخصه ساختار شیشه‌ای است، قابل مشاهده است. در نتیجه به نظر می‌رسد ساختار این نمونه‌ها

سرعت‌های سرمایش بحرانی ۱۰۰ کلوین بر ثانیه یا کمتر به دست می‌آیند. این فلزات شیشه‌ای حجیم خواصی نظیر استحکام بالا، حد کرنش الاستیک بالا، سختی بالا و در برخی موارد چکش‌خواری قابل توجهی از خود نشان می‌دهند [۱۰]. ترکیبات این فلزات شیشه‌ای حجیم عموماً نزدیک به یک ترکیب یوتکتیک عمیق هستند و در نتیجه دمای ذوب این آلیاژها از دمای ذوب اجزای آلیاژ کمتر می‌شود. کاهش دمای ذوب، ویژگی قابل توجهی در صنعت ریخته‌گری است. پایداری فلزات شیشه‌ای حجیم در برابر تبلور منجر به ایجاد منطقه گسترده مایع تحت تبرید $(\Delta T = T_x - T_g)$ می‌گردد، T_g دمای تحول شیشه‌ای و T_x دمای تبلور می‌باشد، که در این محدوده دمایی آرمیدن ساختاری رخ داده و فاز آمورف پیش از تبلور به سمت یک مایع بسیار ویسکوز تغییر ساختار می‌دهد. در این محدوده دمایی، فلزات شیشه‌ای حجیم قابلیت فرآوری سوپرپلاستیک با روش‌های مختلف فرایند شکل‌نهایی^۱، نظیر آنچه برای مواد ترموپلاستیک بکار گرفته می‌شوند را دارند.

در تلاش برای افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژ دوتایی طلا - سیلیسیم، ژرمانیوم به صورت جزئی جایگزین سیلیسیم شده است که این جایگزینی تنها منجر به افزایش اندک قابلیت شیشه‌ای شدن و عرض منطقه مایع تحت تبرید گردیده است [۱۱]. قابلیت شیشه‌ای شدن کم و دمای تحول شیشه‌ای پایین، علت توجه بسیار و البته محدودیت کاربرد این فلزات شیشه‌ای پایه طلا در صنایع مختلف در چند دهه اخیر را توضیح می‌دهد.

یک شیشه فلز پایه طلای مناسب برای کاربردهایی نظیر جواهرات، الکترونیک یا دندانپزشکی نیازمند دمای تحول شیشه‌ای اندک، در حدود ۳۷۰ کلوین، برای پایداری در دمای محیط است. سایر خواص مطلوب شامل: حاوی مقادیر زیاد طلا (۱۸ عیار یا بالاتر)، سختی بالا، قابلیت فرآوری خوب و قطر بحرانی ریخته‌گی مناسب جهت کاربری در فرایندهای شکل‌نهایی مانند صنعت جواهرات، می‌باشند. از نقطه نظر فرآوری، دارا بودن منطقه تحت تبرید گسترده برای یک آلیاژ به دلیل دستیابی به ویسکوزیته شکل‌دهی پایین، که منجر به تسهیل در شکل‌دهی سوپرپلاستیک می‌گردد، مطلوب است.

در سال ۲۰۰۵ سیستم $Au-Si$ مجدداً توسط شروترز و همکارانش بررسی شد [۱۲]. در این بررسی افزودن عناصر آلیاژی پالادیوم، نقره و مس به سیستم آلیاژی اولیه موجب افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژ گردید. مقدار طلای موجود در ترکیب اعلام شده توسط شروترز و همکارانش به قدری بود که عیار ۱۸ در نظر گرفته شود (حدوداً ۷۵٪ وزنی مطابق با ۵۰٪ اتمی طلا) و ضخامت این آلیاژ به اندازه‌ای بود که به‌توان آن را به عنوان فلز شیشه‌ای حجیم در نظر گرفت (قطر بحرانی ۱ میلی‌متر و بیشتر). در بین ترکیبات ریخته شده، ترکیب $Au_{49}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Cu_{26.9}Si_{16.3}$ با قطر بحرانی ۵

2. Zhang

3. Suction casting

4. Step scan

5. Differential Scanning Calorimetry

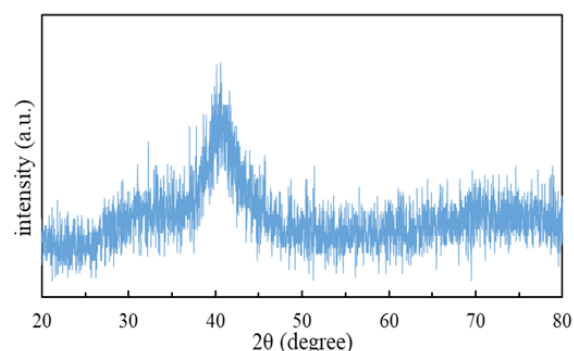
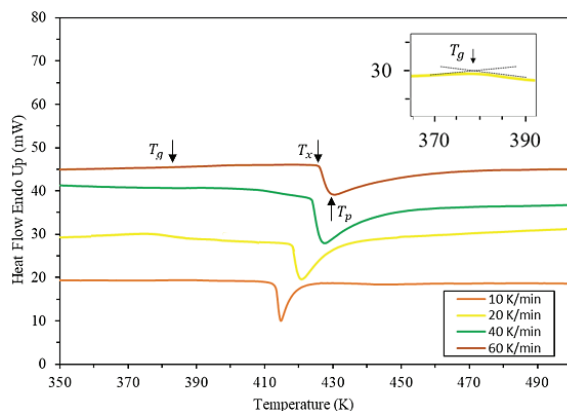
1. netshape processing

جدول ۱. دماهای مشخصه T_g ، T_x و T_p برای آلیاژ $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف.

نرخ گرمایش K/min	T_g (K) (± 1)	T_x (K) (± 1)	T_p (K) (± 1)
۱۰	۳۷۱	۴۱۳	۴۱۵
۲۰	۳۷۷	۴۱۹	۴۲۱
۴۰	۳۸۱	۴۲۳	۴۲۷
۶۰	۳۸۵	۴۲۷	۴۳۱

جدول ۲. مقادیر آنتالپی محاسبه شده برای آلیاژ $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف.

نرخ گرمایش K/min	۱۰	۲۰	۴۰	۶۰
ΔH (J/g)	۱۵	۱۵/۳	۱۷/۶	۱۶/۲



شکل ۱. الگوی پراش آلیاژ شیشه‌ای $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$

شکل ۲. منحنی‌های DSC فلز شیشه‌ای $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$

با استفاده از منحنی‌های DSC در شکل ۲ می‌توان کسر حجمی تبلور یافته در تبلور غیر هم‌دما، x ، را به عنوان تابعی از دما با استفاده از رابطه زیر محاسبه نمود [۱۶]:

معادله ۱.

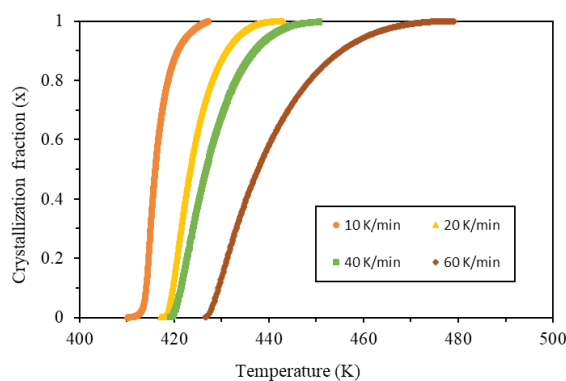
$$x = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c / dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c / dT) dT} = \frac{A_0}{A_\infty}$$

که در اینجا T_0 و T_∞ دماهای آغاز و پایان تبلور در ماده آمورف هستند. به علاوه، A_0 و A_∞ به ترتیب مساحت جزئی و کلی زیر منحنی پیک DSC می‌باشند. اگر مقدار A_∞ محاسبه شده برای هر یک از منحنی‌ها تقسیم بر نرخ گرمایش و جرم نمونه مورد آزمایش گردد، آنتالپی تبلور برحسب ژول بر گرم بدست می‌آید [۱۷]. مقادیر آنتالپی محاسبه شده، در جدول ۲ آورده شده‌اند. مقایسه‌ی این مقادیر نشان می‌دهد که مقدار آنتالپی تبلور در ماده، لزوماً با افزایش نرخ کرنش افزایش نمی‌یابد و تقریباً در تمامی نرخ‌ها یکسان است [۱۷]. کسر حجمی متبلور شده x به عنوان تابعی از دما در شکل ۳ رسم شده است. تمامی منحنی‌ها وابستگی S شکل با دما را نمایش

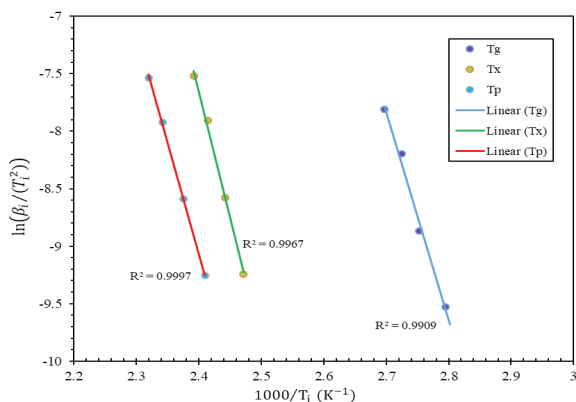
به طور کامل شیشه‌ای شده است و یا با توجه به حساسیت دستگاه، اگر دارای فاز بلوری باشد این فازهای بلوری بسیار ریز بوده و میزان آن از ۵٪ تجاوز نمی‌کند [۱۴].

شکل ۲ منحنی‌های آنالیز DSC فلز شیشه‌ای $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ در نرخ‌های گرمایش ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ کلون بر دقیقه را نشان می‌دهد. در تمامی منحنی‌ها، تحول شیشه به همراه محدوده مذاب فوق تبرید شده و سپس یک واکنش گرمازا ناشی از تبلور، به خوبی قابل مشاهده هستند. دماهای مشخصه تحول شیشه‌ای (T_g)، شروع تبلور (T_x)، و پیک تبلور (T_p)، در جدول ۱ آورده شده‌اند. جهت مشخص کردن دماهای مشخصه از روش دو مماسی استفاده شد (تصویر گوشه راست شکل ۲). همان طور که دیده می‌شود با افزایش نرخ گرمایش دماهای مشخصه به دماهای بالاتر منتقل می‌شوند و این نتایج حاکی از وابستگی دمای تحول شیشه و دمای تبلور به نرخ گرمایش در طی گرمایش پیوسته می‌باشد. در واقع به دلیل اینکه پدیده جوانه‌زنی فعال‌شونده با گرما است، تبلور نمونه وابسته به نرخ گرمایش است، درحالی‌که وابستگی سینتیک تحول شیشه به نرخ حرارت دهی، مربوط به فرایند آرمیدن^۶ در منطقه تحول شیشه است [۱۵].

6. Structural Relaxation



شکل ۳. کسر فاز تبلور یافته فلز شیشه‌ای حجیم $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ بر حسب دما



شکل ۴. منحنی کیسینجر دماهای مشخصه آلیاژ $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$

در حالت آنیل هم‌دما می‌توان از معادله جانسون-مل-اورامی^۸ استفاده کرد. با انتگرال‌گیری از هر پیک تبلور در شکل ۵ کسر تبلور یافته x را می‌توان بر حسب زمان t به صورت شکل ۶ مطابق با معادله ۳ به دست آورد [۲۳]:

$$x = \frac{\int_{t_0}^t (dH_c / dt) dt}{\int_{t_0}^{\infty} (dH_c / dt) dt} = \frac{A_0}{A_{\infty}} \quad \text{معادله ۳}$$

که در اینجا t_0 و t_{∞} زمان‌های آغاز و پایان تبلور در ماده آمورف هستند. به علاوه، A_0 و A_{∞} مساحت جزئی و کلی زیر منحنی پیک تبلور DSC می‌باشند. در صورتی که مقدار A_{∞} برای هر منحنی در شکل ۵ تقسیم بر جرم نمونه مورد آزمایش گردد، میزان انتالپی تبلور محاسبه می‌گردد. مقادیر به دست آمده در جدول ۳ آورده شده‌اند. نتایج حاکی از نزدیکی مقادیر انتالپی محاسبه شده برای دماهای مختلف است و در واقع افزایش دما تاثیر چندانی بر تغییرات انتالپی نداشته است.

منحنی‌های S شکل را می‌توان برای نمایش $x(t)$ استفاده

می‌دهند. چنین تحولی در کلیه مواد آمورف و پلیمرها در طی گرمایش غیر هم‌دما مشاهده شده است [۱۸].
انرژی اکتیواسیون غالباً توسط رابطه کیسینجر^۷ محاسبه می‌گردد [۱۹]:

معادله ۲.

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_i^2}\right) = -\frac{E_k}{R} \frac{1}{T_i} + b$$

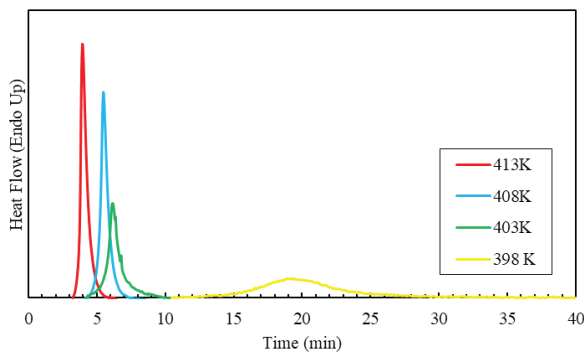
در اینجا β_i نرخ گرمایش K/min ، T_i دمای مورد نظر T_g ، T_x و T_p ، E_k انرژی اکتیواسیون kJ/mol ، R ثابت گازها و b یک ثابت است. با استفاده از نرخ‌های گرمایش اعمالی و دماهای مشخصه هر یک، نمودار $\ln(\beta_i / T_i^2)$ بر حسب $1/T_i$ در شکل ۴ رسم شده است. مقدار انرژی اکتیواسیون برای هر یک از استحاله‌های تحول شیشه، تبلور و پیک تبلور به ترتیب 246 ، 183 و $161 kJ/mol$ به دست آمده است. مقدار E_g محاسبه شده بیشتر از E_x است که نشان می‌دهد از منظر انرژی آزاد، تمایل ماده به تبلور بیشتر از آرمیدن است. علت این موضوع را بایستی به نیروی محرکه بیشتر تبلور نسبت داد، همان گونه که حتی در عملیات حرارتی هم‌دما در محدوده دمای $\Delta T = T_x - T_g$ ، پس از نگهداری طولانی در دمای فوق دگرگونی نهایی پس از آرمیدن فرایند تبلور است [۲۰].

به طور کلی دمای شروع تبلور یک آلیاژ آمورف، مربوط به جدایش بلورها از زمینه آمورف است، در حالیکه دمای پیک تبلور مربوط به برخورد بلورها با یکدیگر است [۲۱]. بنابراین این گونه برداشت می‌شود که دمای شروع تبلور مربوط به فرایند جوانه‌زنی و دمای پیک مربوط به فرایند رشد است و در کل این گونه می‌توان پنداشت که E_p بیانگر انرژی اکتیواسیون برای رشد بلور و E_x بیانگر انرژی اکتیواسیون برای جوانه‌زنی می‌باشد [۲۱]. مقدار E_x برای آلیاژ آمورف $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ بیش از مقدار E_p است که حاکی از بیشتر بودن نیروی محرکه فرایند جوانه‌زنی برای این آلیاژ نسبت به رشد، براساس فرضیات مطرح شده، می‌باشد.

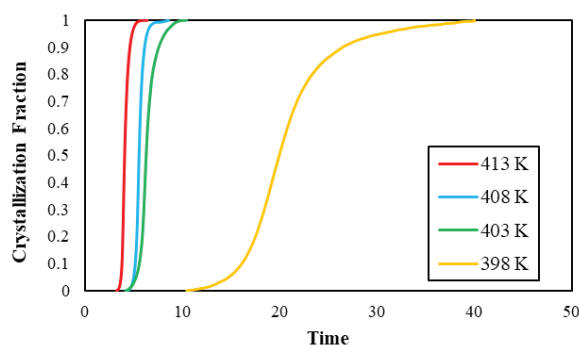
سینتیک تبلور فازهای شیشه‌ای را می‌توان با استفاده از آنالیز ایزوترم جانسون-مل-اورامی توضیح داد. شکل ۵ منحنی‌های DSC هم‌دما برای آلیاژ $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ در دماهای 398 ، 403 ، 408 و 413 کلین، در محدوده مذاب فوق تبرید شده را نشان می‌دهد. بالاتر از T_g هرمنحنی DSC دارای یک پیک واحد گرمازا می‌باشد. زمان نهفتگی قبل از شروع تبلور به صورت پیوسته با افزایش دمای آنیل کاهش می‌یابد که می‌تواند دلیل آنرا افزایش ناگهانی نفوذ اتم‌ها در محدوده مذاب فوق تبرید شده دانست که منجر به نوسان بحرانی سریعی می‌شود که نظم بلند دامنه‌ای مانند تبلور را ایجاد می‌کند [۲۲].

8. Johnson – Mehl – Avrami (JMA) equation

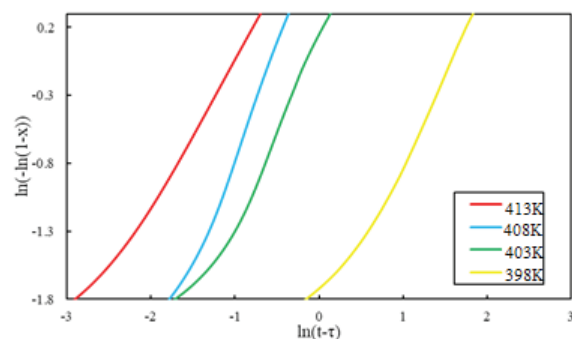
7. Kissinger equation



شکل ۵. منحنی‌های DSC هم‌دمای آلیاژ $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ در دماهای آنیل مختلف



شکل ۶. کسر فاز تبلور یافته فلز شیشه‌ای حجیم $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$



شکل ۷. نمودارهای جانسون-مل-اورامی برای فلز شیشه‌ای حجیم $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$

جدول ۴. پارامترهای تبلور هم‌دمای فلز شیشه‌ای حجیم $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$

دما (K)	زمان نهفتگی (min)	زمان رسیدن به $x=0.5$ (min)	توان اورامی (n)
۳۹۸	۱۶	۲۰	۱/۱۷
۴۰۳	۵/۶	۶/۲	۱/۲۹
۴۰۸	۵/۱	۵/۵	۱/۶۱
۴۱۳	۳/۸	۴	۱/۰۳

کرد که با افزایش دمای آنیل شیب بیشتر می‌شود. معادله جانسون-مل-اورامی را می‌توان به صورت معادله ۴ نوشت که x را برحسب t نشان می‌دهد [۲۴]:

معادله ۴.

$$x = 1 - \exp\{-[k(t - \tau)]^n\}$$

و با گرفتن لگاریتم از معادله بالا:

معادله ۵.

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln(t - \tau) + n \ln k$$

که τ زمان نهفتگی، k ثابت نرخ واکنش وابسته به دما است که مربوط به دما و انرژی اکتیواسیون ظاهری مربوط به تبلور می‌باشد و n توان اورامی^۹ است که نوع تبلور را برای جوانه‌زنی و رشد مشخص می‌کند. زمان نهفتگی را معمولاً برابر با زمانی در نظر می‌گیرند که کسر حجمی تبلور یافته x حدود ۰/۰۱ (۱٪) باشد. بارسم $\ln[-\ln(1-x)]$ را برای دماهای مختلف $\ln(t-\tau)$ می‌توان نمودارهای JMA را برای دماهای مختلف به دست آورد که در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. حین تبلور حالت پایدار (کسر فاز تبلور یافته بین ۰/۱۵ تا ۰/۷۵) توان اورامی، n ، را می‌توان با استفاده از شیب بهترین خط تطابق یافته با هر منحنی در شکل ۷ به دست آورد که در جدول ۴ مشخص شده‌اند. براساس نظریه رشد کنترل شونده با نفوذ طبقه‌بندی مقدار توان اورامی به این صورت خواهد بود که $1/5 < n < 1$ نشان‌دهنده رشد ذرات با حجم اولیه قابل توجه است، $n = 1/5$ ، رشد ذرات با نرخ جوانه‌زنی نزدیک به صفر همراه است، $1/5 < n < 2/5$ ، رشد ذرات با نرخ جوانه‌زنی کاهش یافته همراه است، $n = 2$ نشان‌دهنده رشد ذرات با نرخ جوانه‌زنی ثابت و $n > 2/5$ به معنی رشد ذرات کوچک با یک نرخ جوانه‌زنی افزایش‌یافته می‌باشد [۲۱، ۲۴، ۲۵]. توان سینتیکی برای فلز شیشه‌ای حجیم $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ بین ۱ تا ۱/۶ است که نشان‌دهنده تشکیل بلورهایی با حجم اولیه قابل توجه و در ادامه رشد این ذرات با نرخ جوانه‌زنی نزدیک به صفر است. نرخ جوانه‌زنی بالا در آغاز دگرگونی در آلیاژهایی رخ می‌دهد که نیروی محرکه دگرگونی در آن آلیاژ بسیار زیاد باشد. با توجه به اینکه ماده در حالت آمورف فاصله زیادی از حالت تعادل دارد و اختلاف انرژی آزاد حالت آمورف و حالت تبلور معادل اختلاف انرژی آزاد مایع و جامد تبلور یافته است، بنابراین عدد توان سینتیکی در محدوده ۱ تا ۱/۶، عدد قابل قبولی بنظر می‌آید.

جدول ۳. مقادیر آنتالپی محاسبه شده برای آلیاژ $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ در دماهای مختلف.

دما (K)	۳۹۸	۴۰۳	۴۰۸	۴۱۳
ΔH (J/g)	۱۴/۷	۱۴/۵	۱۴/۶	۱۵/۲

9. Avrami exponent

References

- [1] W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, "Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys," *Nature*, vol. 187, no. 4740, pp. 869-870, 1960.
- [2] H. W. Kui, A. L. Greer, and D. Turnbull, "Formation of bulk metallic glass by fluxing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 6, pp. 615-616, Sep. 1984.
- [3] N. Nishiyama and A. Inoue, "Glass-Forming Ability of Bulk Pd40Ni10Cu30P20 Alloy," *Mater. Trans. JIM*, vol. 37, no. 10, pp. 1531-1539, 1996.
- [4] A. Inoue, H. Yamaguchi, T. Zhang, and T. Masumoto, "Al-L-Cu Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region," *Mater. Trans. JIM*, vol. 31, no. 2, pp. 104-109, 1990.
- [5] A. Peker and W. L. Johnson, "A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 17, pp. 2342-2344, Oct. 1993.
- [6] Z. P. Lu, C. T. Liu, J. R. Thompson, and W. D. Porter, "Structural Amorphous Steels," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 24, p. 245503, Jun. 2004.
- [7] P. Wesseling, T. G. Nieh, W. H. Wang, and J. J. Lewandowski, "Preliminary assessment of flow, notch toughness, and high temperature behavior of $Cu_{60}Zr_{20}Hf_{10}Ti_{10}$ bulk metallic glass," *Scr. Mater.*, vol. 51, no. 2, pp. 151-154, Jul. 2004.
- [8] J. L. Soubeyroux, S. Gorsse, and G. Orveillon, "Glass Formation Range of Mg-Based Bulk Metallic Alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 539-543, pp. 2018-2025, Mar. 2007.
- [9] J. Schroers and W. L. Johnson, "Highly processable bulk metallic glass-forming alloys in the Pt-Co-Ni-Cu-P system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 18, pp. 3666-3668, May 2004.
- [10] J. Schroers and W. L. Johnson, "Ductile Bulk Metallic Glass," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 25, p. 255506, Dec. 2004.
- [11] H. S. Chen and D. Turnbull, "THERMAL EVIDENCE OF A GLASS TRANSITION IN GOLD SILICON GERMANIUM ALLOY," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 284-286, May 1967.
- [12] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W. L. Johnson, and A. Peker, "Gold based bulk metallic glass," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 6, p. 061912, Aug. 2005.
- [13] W. Zhang, H. Guo, M. W. Chen, Y. Saotome, C. L. Qin, and A. Inoue, "New Au-based bulk glassy alloys with ultralow glass transition temperature," *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 7, pp. 744-747, Oct. 2009.
- [14] V. . Raju *et al.*, "Corrosion behaviour of Zr-based bulk glass-forming alloys containing Nb or Ti," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 1, pp. 173-177, Nov. 2002.
- [15] J. Wu, Y. Pan, and J. Pi, "On non-isothermal kinetics of two Cu-based bulk metallic glasses," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 1, pp. 267-274, Jan. 2014.
- [16] J. C. Qiao and J. M. Pelletier, "Crystallization kinetics in $Cu_{46}Zr_{45}Al_{7}Y_2$ bulk metallic glass by differential scanning calorimetry (DSC)," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 14, pp. 2590-2594, Jul. 2011.

۴. نتیجه گیری

سینتیک تبلور شیشه فلز حجیم $Au_{50}Cu_{25.5}Ag_{7.5}Si_{17}$ با کمک آنالیز حرارتی افتراقی در دو حالت گرمایش هم‌دما و غیر هم‌دما بررسی شد. نتایج اصلی به شرح زیر می‌باشند:

۱. رفتار تبلور این آلیاژ از مدل‌های کلاسیک موجود (کیسینجر یا جانسون - مل - اورامی) پیروی می‌کند.
۲. در طی گرمایش پیوسته، مقدار انرژی اکتیواسیون برای تحول شیشه‌ای، تبلور و پیک تبلور با استفاده از روش کیسینجر، به ترتیب ۱۸۳، ۲۴۶، و ۱۶۱ kJ/mol تعیین گردید. مقادیر محاسبه شده حاکی از پایین‌تر بودن سینتیک فرایند جوانه‌زنی نسبت به فرایند رشد برای این آلیاژ است.
۳. با افزایش نرخ گرمایش، دمای شروع تبلور و دمای پیک تبلور و دمای تحول شیشه به دماهای بالاتر منتقل می‌شوند و در نتیجه نرخ گرمایش تاثیر قابل توجهی بر تحول شیشه و تبلور دارد.
۴. در حالت آنیل هم‌دما، مدل JMA استفاده شد. توان اورامی در محدوده ۱ تا $۱/۶$ به دست آمد. میانگین توان سینتیک نزدیک به $۱/۲$ است که نشان دهنده کنترل نفوذی مکانیسم تبلور و تشکیل بلورهایی با حجم اولیه قابل توجه می‌باشد.

- [17] N. S. Saxena, "ACTIVATION ENERGY OF CRYSTALLIZATION AND ENTHALPY," vol. 6, no. 3, pp. 97-107, 2009.
- [18] Y. J. Yang *et al.*, "Crystallization kinetics of a bulk amorphous Cu-Ti-Zr-Ni alloy investigated by differential scanning calorimetry," *J. Alloys Compd.*, vol. 415, no. 1-2, pp. 106-110, May 2006.
- [19] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702-1706, Nov. 1957.
- [20] C. X. Hu, G. L. Li, and Y. Shi, "Crystallization Kinetics of the Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ Bulk Metallic Glass under Continuous and Iso-Thermal Heating," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 99-100, pp. 1052-1058, Sep. 2011.
- [21] H.-R. Wang, Y.-L. Gao, G.-H. Min, X.-D. Hui, and Y.-F. Ye, "Primary crystallization in rapidly solidified Zr₇₀Cu₂₀Ni₁₀ alloy from a supercooled liquid region," *Phys. Lett. A*, vol. 314, no. 1-2, pp. 81-87, Jul. 2003.
- [22] S. Venkataraman, E. Rozhkova, J. Eckert, L. Schultz, and 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*, vol. 13, no. 8, pp. 833-840, Aug. 2005.
- [23] X. . Lu and J. . Hay, "Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)," *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 23, pp. 9423-9431, Nov. 2001.
- [24] C. V. Thompson, A. L. Greer, and F. Spaepen, "Crystal nucleation in amorphous (Au_{100-y}Cu_y)₇₇Si₉Ge₁₄ alloys," *Acta Metall.*, vol. 31, no. 11, pp. 1883-1894, Nov. 1983.
- [25] S. Scudino, S. Venkataraman, and J. Eckert, *Thermal stability, microstructure and crystallization kinetics of melt-spun Zr-Ti-Cu-Ni metallic glass*, vol. 460. 2008.
- [26] L.-C. Zhang, J. Xu, and J. Eckert, "Thermal stability and crystallization kinetics of mechanically alloyed Ti/Cu-based metallic glass matrix composite," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 3, p. 033514, Aug. 2006.