

# تأثیر عنصر نایوبیم بر افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژهای آمورف پایه آهن با ترکیب $Fe_{55-x}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_x$ (X=0, 3, 4, 5)

شهرام احمدی<sup>۱\*</sup> و حمیدرضا شاهوردی<sup>۲</sup>

۱- گروه مواد زیست سازگار، پژوهشکده مواد و زیست مواد

۲- بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۴/۲۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۷/۴)

**چکیده** - هدف از پژوهش ارزیابی شدن در نسل جدیدی از آلیاژهای آمورف پایه آهن و رویکرد اصلی، ارزیابی شدن آلیاژهای  $Fe_{55-x}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_x$  (X=0, 3, 4, 5) است. در کوره ذوب القا و نوارهای مورد نیاز برای بررسی ساختاری با استفاده از فرآیند ذوب شدند. بررسی کمی کمک داده‌ای حاصله از آزمون اسکن گرما (DSC) افتراقی شدن آلیاژها مشخص شد که استحاله شدن در آلیاژها از طریق مکانیزم جوانه‌زنی و رشد صورت‌م‌رد. واژگان کلیدی: ای شدن، ذوب، گرانیروی، استحاله، ای شدن، آزمون اسکن گرما، افتراق

## Effects of Nb on Increasing Glass Form Ability in Fe- based Amorphous Alloys of $Fe_{55-x}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_x$ (X=0, 3, 4, 5)

S. Ahmadi<sup>1\*</sup> and H. R. Shahverdi<sup>2</sup>

1- Biomaterials Group, Materials & Biomaterials Research Center, Tehran, Iran

2- Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

\* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: shah.ahmadi@yahoo.com

**Abstract:** In this research, Glass Form Ability (GFA) has been investigated in the new class of Fe-based amorphous alloys. Indeed, the main purpose is to evaluate the effects of alloying with niobium on glass form ability of  $Fe_{55-x}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_x$  ( $X=0, 3, 4, 5$ ) alloys. Vacuum induction melting (VIM) was utilized for production of primary ingots and melt spinning process was used for production of thin ribbons required for kinetic and structural investigations. Kinetic analysis was done using the data obtained from Differential Scanning Calorimetry (DSC) tests. Results showed that GFA and viscosity were enhanced by Nb alloying. It was also determined that devitrification transformation was accomplished in alloys by nucleation and growth mechanisms.

**Keywords:** Glass Form Ability (GFA), Melt-spinning, Viscosity, Devitrification transformation, Differential Scanning Calorimetry (DSC)

## ۱- مقدمه

که "مذاب فوق سرد شده"<sup>۴</sup> نام دارد. این حالت مایع به ماده جامدی با ساختار اتمی بی‌نظم و ناپایدار تبدیل شده است که نمونه‌ای از محلول جامد فوق اشباع است. در این حالت تحرک اتم‌ها با توجه به کاهش سریع و ناگهانی دما به شدت کاهش می‌یابد و زمان کافی برای ایجاد آرایش مجدد آن‌ها وجود ندارد. زمانی که دما به کم‌تر از دمای شیشه‌ای شدن ( $T_g$ ) کاهش می‌یابد، اتم‌ها حرکتی ندارند و تنها در جای خود ارتعاش دارند که نتیجه آن حالت شیشه‌ای<sup>۵</sup> پایدار است (نقطه D). نکته بسیار مهم این است که در زیر دمای شیشه‌ای شدن فرایند جوانه‌زنی<sup>۶</sup> غیرممکن است [۴، ۵].

معیارها و یا شرایط اساسی در تشکیل فاز آمورف و یا به عبارت دیگر پایداری زیاد مذاب فوق تبرید شده به شرح زیر است [۶، ۷]:

الف- آلیاژهای سه یا چندتایی از عناصر مختلف

ب- اختلاف بین شعاع‌های اتمی عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ  $r/r$

ج- انرژی آزاد منفی در اختلاط عناصر اصلی سازنده

در این پژوهش هدف تعیین این موضوع است که استحاله حالت جامد غیرشیشه‌ای شدن از طریق چه مکانیزم کلی (جوانه‌زنی- رشد و یا اسپینودال) در آلیاژها انجام می‌شود و افزودن عنصر نایوبیم تاچه حدی بر تغییر این مکانیزم موثر است. در این پژوهش ارزیابی قابلیت شیشه‌ای شدن در آلیاژها در ابتدا به کمک معیارهای معرفی شده توسط سایر پژوهشگران صورت گرفته است. همان‌گونه که اشاره خواهد شد، برخی از معیارهای ارزیابی از صحت و دقت کافی در ارزیابی قابلیت شیشه‌ای شدن برخوردار نیست و امکان بروز خطا در تعیین مکانیزم استحاله حالت جامد وجود دارد. به همین دلیل در این

یک شیشه فلز در واقع آلیاژ فلزی با ساختار اتمی بی‌نظم است که دارای مناطق با نظم کوتاه و فاقد مناطق با نظم بلند در ساختار است. این دسته از مواد فاقد ساختار بلوری، مرز دانه و عیوب بلوری‌اند. پژوهش‌های صورت گرفته بر روی آلیاژهای آمورف نشان می‌دهد [۱، ۲] این دسته از مواد دارای مناطق با نظم "دامنه کوتاه"<sup>۳</sup> به اندازه تقریبی دو نانومتر و خوشه‌های اتمی حاوی حدوداً ۲۰۰ اتم هستند. در شکل ۱ به صورت نمادین مقایسه‌ای بین ساختارهای اتمی در حالت‌های گاز، مایع و جامد (در دو حالت آمورف و بلوری) یک ماده فرضی نشان داده شده است. به طور مشخص، علی‌رغم شباهت ساختارها در حالت‌های آمورف و مایع، اتم‌ها در ساختار شیشه‌ای یا آمورف، بردار حرکتی ندارند و ساکن هستند [۳].

در شکل ۲ رفتار مواد شیشه‌ای در هنگام سرد شدن نشان داده شده است. در نقطه A ماده در فاز مایع قرار دارد و اتم‌ها آزادانه و در جهت‌های اتفاقی حرکت می‌کنند. با کاهش دما حجم ویژه ماده کاهش می‌یابد. با رسیدن به دمای ذوب ( $T_m$ ) دو مسیر مشخص وجود دارد. در حالت اول با کاهش تدریجی دما جوانه‌های جامد در مذاب آلیاژ به وجود آمده و در نهایت ساختار کاملاً بلوری به دست می‌آید (نقطه B)، ضمن اینکه حجم ویژه به شدت کاهش می‌یابد و آنتالپی نیز تغییر می‌کند. با کاهش بیش‌تر دما ساختار بلوری در نقطه C به حالت پایدار می‌رسد.

در حالت دوم در صورتی که نرخ کاهش دما به اندازه کافی زیاد باشد، ماده به حالت نیمه پایداری تبدیل می‌شود

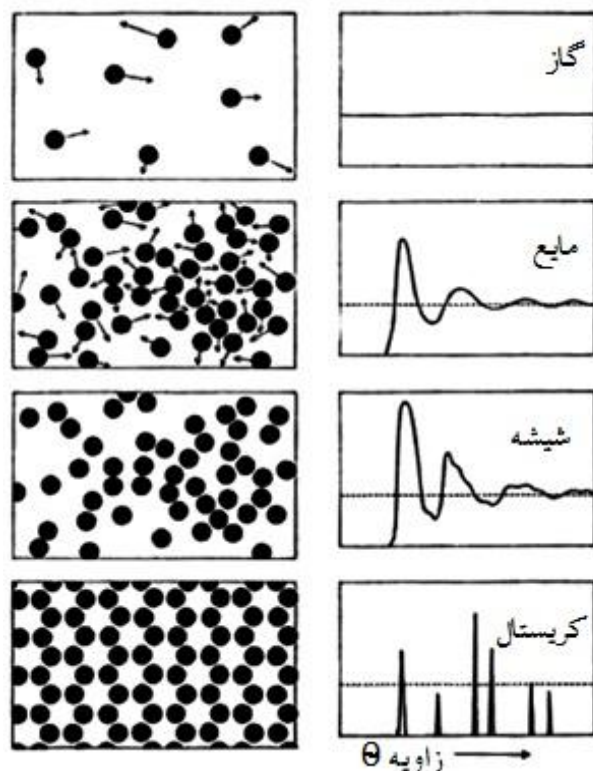
## ۲- روش پژوهش

ساخت شمش‌های اولیه آلیاژهای مورد استفاده در این پژوهش با استفاده از مواد خالص شامل آهن (۹۹٫۷ درصد وزنی)، کروم (۹۹٫۹ درصد وزنی)، مولیبدن (۹۹٫۹ درصد وزنی)، بور (۹۹٫۵ درصد وزنی) و نایوبیم (۹۹٫۹ درصد وزنی) و ذوب در دمای ۱۷۵۰ تا ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره القایی تحت خلأ ( $10^{-5}$  میلی‌بار) انجام شد. در مرحله بعد به منظور حصول آلیاژ آمورف، قطعات ۱۵ گرمی از شمش ریخته شده، در فرایند ذوب‌ریسی به نوارهایی با ضخامت ۶۰ میکرومتر تبدیل شدند. تعیین ترکیب شیمیایی شمش‌های ریخته‌گی آلیاژهای مورد نظر با روش انحلال مایکروویو ICP (برای کلیه عناصر به غیر از کربن) و همچنین روش انحلال گازی (برای تعیین میزان کربن) صورت گرفت. تعیین مقادیر مواد با روش پلاسما جفت شده القایی (ICP) به کمک دستگاه Perkin elmer 7300 DV با توانایی تحلیل عناصر در حد ده هزارم درصد و سنجش هم‌زمان ۵۲ عنصر انجام شد. تعیین مقدار کربن با دستگاه Leco cs 230 صورت گرفت و در هر دو روش تحلیل از منحنی‌های استاندارد برای کالیبراسیون استفاده شد.

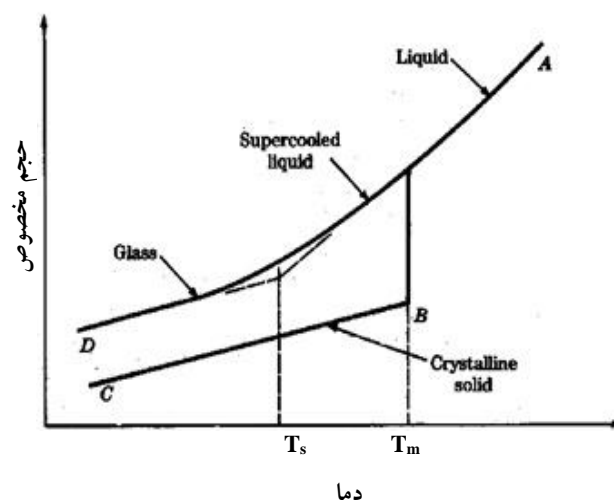
به منظور مطالعه ساختار میکروسکوپی نوارهای تهیه شده در فرایند ذوب‌ریسی در حالت آمورف از میکروسکوپ الکترونی عبوری مجهز به تحلیلگر ترکیب شیمیایی استفاده شد. برای شناسایی فازهای بلوری حاصل از تبلور، آزمون پراش اشعه ایکس<sup>۷</sup> مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت برای مطالعه سینتیک تبلور و اندازه‌گیری دمای شیشه‌ای شدن، آزمون گرماسنجی افتراقی در نرخ‌های گرمایش ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ کلین در دقیقه انجام شد.

## ۳- نتایج

در جدول ۱ ترکیب شیمیایی شمش‌های ریخته‌گری شده اولیه آورده شده است. همان‌گونه که از اعداد جدول مشخص است، ترکیب نهایی آلیاژها (به دست آمده از فرایند ریخته‌گری) با



شکل ۱- مقایسه آرایش اتمی درحالت‌های مختلف مواد [۱]

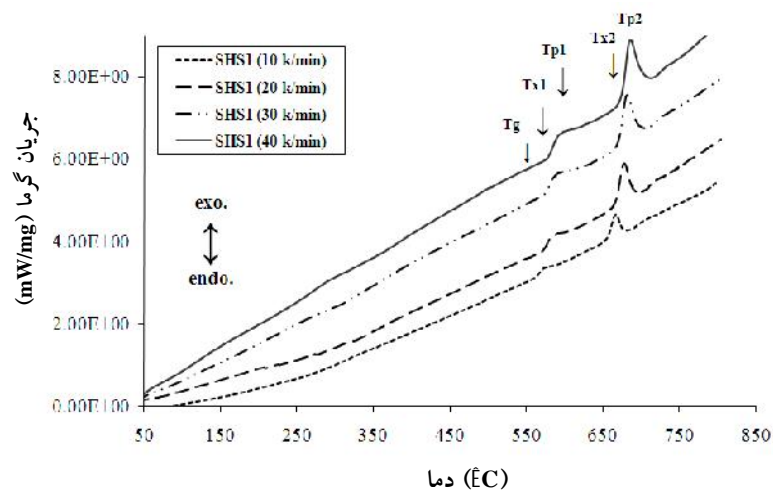


شکل ۲- تغییرات حجم ویژه یک ماده فرضی با کاهش دما [۲]

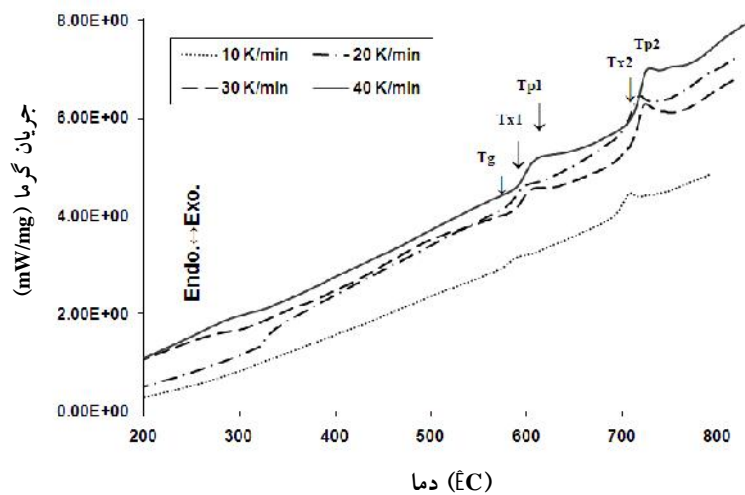
پژوهش باتوجه به مباحث فیزیکی و همچنین به کمک ارزیابی تغییر خاصیت گرانیوی، تغییر در قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژها بررسی شده است.

جدول ۱- نتایج آزمون پلاسمای جفت شده القایی و سنجش مقدار کربن بر حسب درصد وزنی عناصر

نام اختصاری آلیاژ	ترکیب دقیق آلیاژ	کربن	نایوبیم	بر	مولیبدن	کرم	آهن	ترکیب شیمیایی آلیاژها (محاسباتی)
SHS1	Fe <sub>54.2</sub> Cr <sub>19.1</sub> Mo <sub>7.3</sub> B <sub>15.1</sub> C <sub>4.3</sub>	۱٫۰۴	---	۳٫۳	۱۴٫۲	۲۰٫۱	۶۱٫۳	Fe <sub>55</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub>
SHS2	Fe <sub>51.5</sub> Cr <sub>18.5</sub> Mo <sub>8.2</sub> B <sub>14.9</sub> C <sub>4.1</sub> Nb <sub>2.8</sub>	۰٫۹۷	۵٫۱	۳٫۱	۱۵٫۴	۱۹٫۱	۵۶٫۴	Fe <sub>52</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub> Nb <sub>3</sub>
SHS3	Fe <sub>50.1</sub> Cr <sub>18.3</sub> Mo <sub>7.8</sub> B <sub>15.8</sub> C <sub>3.8</sub> Nb <sub>4.2</sub>	۰٫۸۹	۷٫۶	۳٫۳	۱۴٫۷	۱۸٫۷	۵۸٫۱	Fe <sub>51</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub> Nb <sub>4</sub>
SHS4	Fe <sub>49.3</sub> Cr <sub>19.3</sub> Mo <sub>6.8</sub> B <sub>15.5</sub> C <sub>3.9</sub> Nb <sub>5.2</sub>	۰٫۹۲	۹٫۴	۳٫۳	۱۲٫۸	۱۹٫۷	۵۳٫۸	Fe <sub>50</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub>



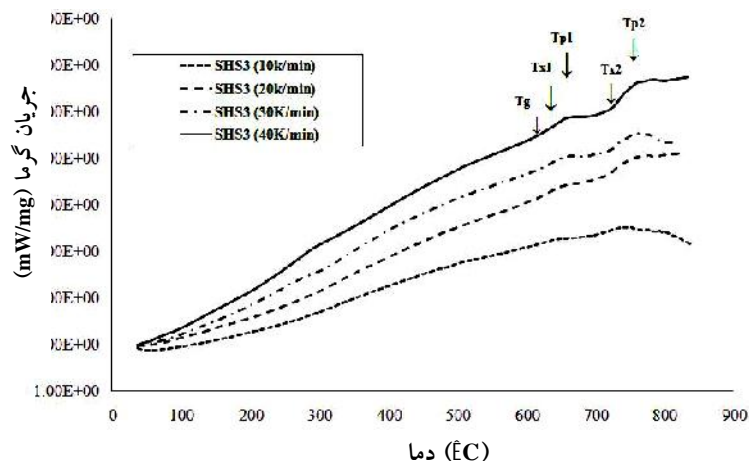
شکل ۳- نمودار DSC آلیاژ Fe<sub>55</sub>Cr<sub>18</sub>Mo<sub>7</sub>B<sub>16</sub>C<sub>4</sub> (SHS1)



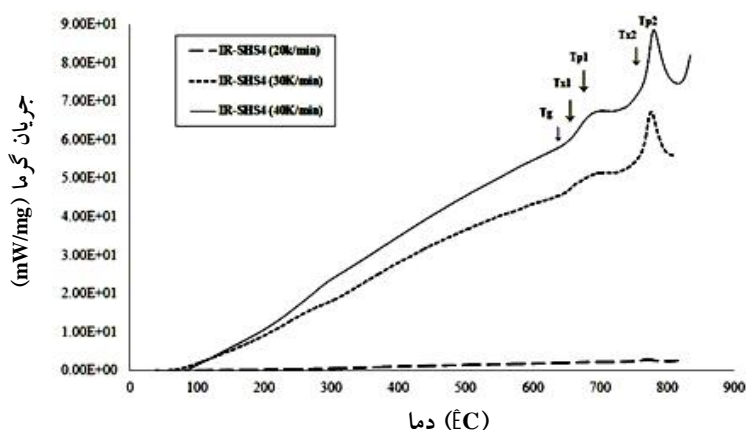
شکل ۴- نمودار DSC آلیاژ Fe<sub>52</sub>Cr<sub>18</sub>Mo<sub>7</sub>B<sub>16</sub>C<sub>4</sub>Nb<sub>3</sub> (SHS2)

در شکل‌های ۳ تا ۶ منحنی‌های حاصله از آزمایش‌های اسکن گرما سنجی افتراقی در نرخ‌های مختلف گرم کردن برای چهار آلیاژ Fe<sub>55-x</sub>Cr<sub>18</sub>Mo<sub>7</sub>B<sub>16</sub>C<sub>4</sub>Nb<sub>x</sub> (X= 0, 3, 4, 5) به همراه

ترکیب شیمیایی مدنظر اولیه تفاوت‌هایی دارد. باتوجه به تغییر جزئی در مقادیر عناصر که در مرحله ذوب القایی رخ می‌دهد بروز این اختلافات جزئی اجتناب‌ناپذیر است.



شکل ۵- نمودار DSC آلیاژ  $(SHS3) Fe_{51}Cr_{18}Mo_{7}B_{16}C_4Nb_4$

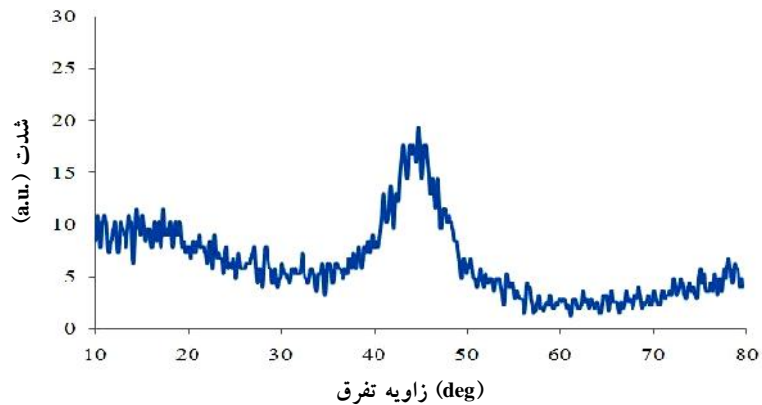


شکل ۶- نمودار DSC آلیاژ  $(SHS4) Fe_{50}Cr_{18}Mo_{7}B_{16}C_4Nb_5$

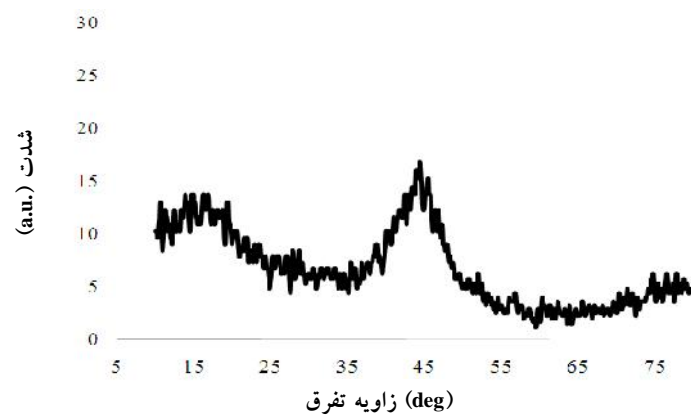
است. به طور مشخص هیچ گونه قله‌ای در زوایای تفرق گوناگون وجود ندارد که نشان‌دهنده عدم وجود فازهای بلوری در ساختار باشد.

در مرحله اول، آلیاژها دردمای بیش از دمای تبلور مرحله اول‌شان به مدت زمان ۳ ساعت آنیل شدند. در بررسی‌های قبل مشخص شده است که انجام عملیات حرارتی به مدت زمان حدود ۳ ساعت سبب تشکیل کامل فازهای بلوری در ساختار می‌شود و در واقع فاز آمورف تقریباً به طور کامل به حالت بلوری در خواهد آمد. در شکل‌های ۱۱ تا ۱۴ منحنی‌های تفرق اشعه ایکس نمونه‌ها در حالت عملیات حرارتی شده و ایجاد ساختار بلوری نشان داده شده است.

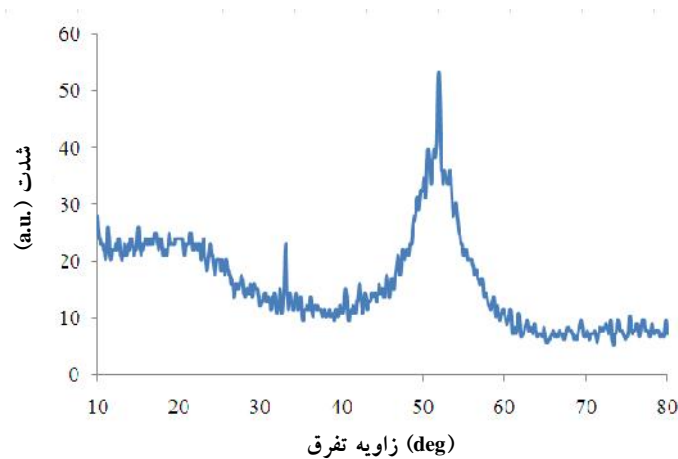
دماهای استحاله نشان داده شده است. در نمودارهای نشان داده شده به طور مشخص دو تحول گرمازا مشاهده می‌شود. قله این استحاله‌ها با افزایش دما در هر آلیاژ افزایش یافته است، ضمن اینکه این افزایش دمای قله، با افزوده شدن عنصر آلیاژی نایوبیم هم مشاهده می‌شود. دماهای مختلف استحاله در آلیاژها با نمادهای Tp (مربوط به قله دماهای تبلور) و Tg (مربوط به دمای شیشه‌ای شدن) نشان داده شده است. دمای شروع استحاله تبلور از حالت اولیه جامد فوق سرد شده (آمورف) با Tx در نمودارها نشان داده شده است. در شکل‌های ۷ تا ۱۰ نتایج آزمون‌های تفرق اشعه ایکس نوارهای به دست آمده از فرایند ذوب ریسی نشان داده شده



شکل ۷- منحنی تفرق اشعه ایکس آلیاژ  $Fe_{55}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4$  در حالت آمورف



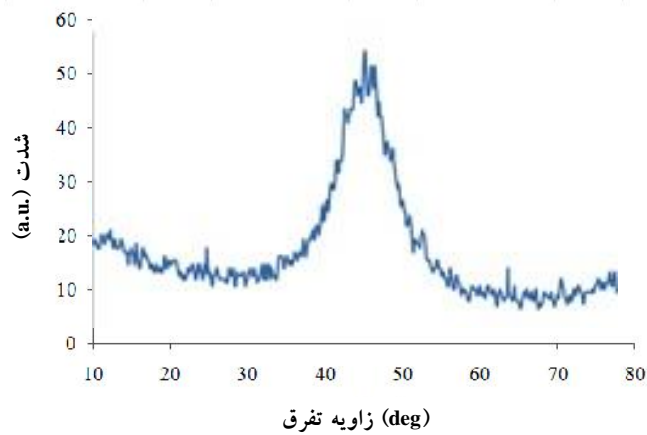
شکل ۸- منحنی تفرق اشعه ایکس آلیاژ  $Fe_{52}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_3$  در حالت آمورف



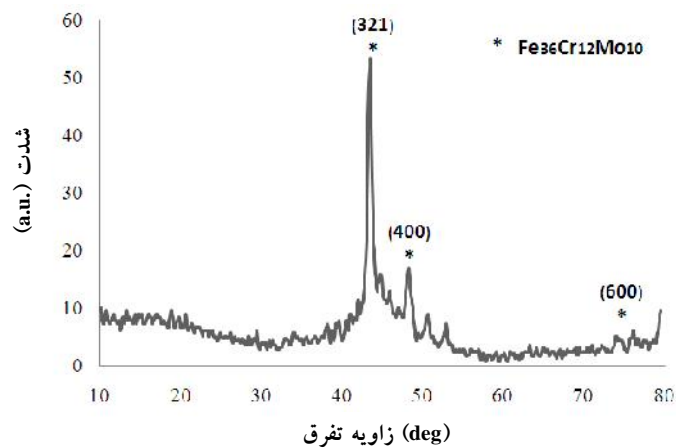
شکل ۹- منحنی تفرق اشعه ایکس آلیاژ  $Fe_{51}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_4$  در حالت آمورف

در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ ساختار میکروسکوپی نمونه‌ها در حالت اولیه<sup>۸</sup> نشان داده شده است. در شکل‌های ۱۷ و ۱۸ الگوی پراش نمونه‌ها در حالت آمورف نشان داده شده است. ساختار بلوری نمونه‌ها پس از انجام عملیات آنیل در سیکل‌های مختلف نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد.

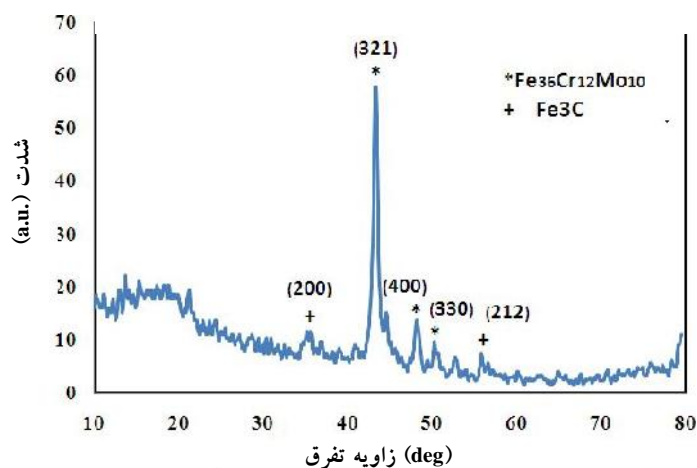
در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ ساختار میکروسکوپی نمونه‌ها در حالت اولیه<sup>۸</sup> نشان داده شده است. در شکل‌های ۱۷ و ۱۸ الگوی پراش نمونه‌ها در حالت آمورف نشان داده شده است.



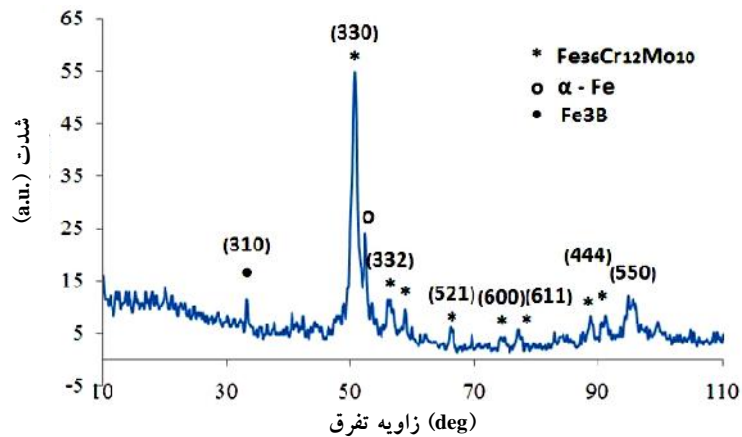
شکل ۱۰- منحنی تفرق اشعه ایکس آلیاژ  $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_5$  در حالت آمورف



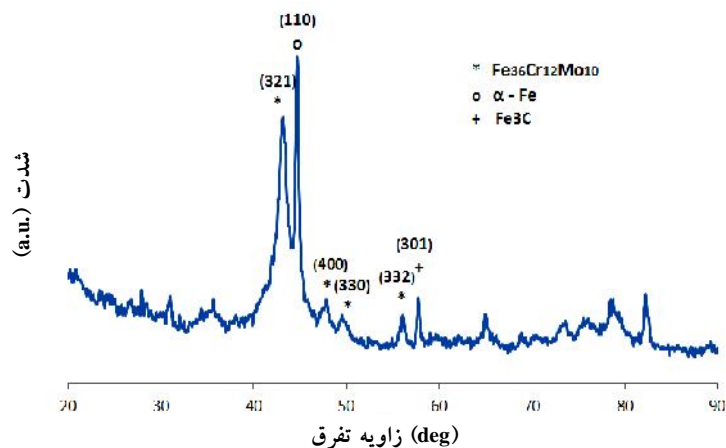
شکل ۱۱- منحنی تفرق اشعه ایکس آلیاژ  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4$  پس از انجام عملیات حرارتی در دمای  $650^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد به مدت زمان ۳ ساعت



شکل ۱۲- منحنی تفرق اشعه ایکس آلیاژ  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_3$  پس از انجام عملیات حرارتی در دمای  $650^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد به مدت زمان ۳ ساعت



شکل ۱۳- منحنی تفرق اشعه ایکس آلیاژ  $Fe_{51}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_4$  پس از انجام عملیات حرارتی در دمای  $710^\circ$  درجه سانتی گراد به مدت زمان ۳ ساعت



شکل ۱۴- منحنی تفرق اشعه ایکس آلیاژ  $Fe_{50}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_5$  پس از انجام عملیات حرارتی در دمای  $740^\circ$  درجه سانتی گراد به مدت زمان ۳ ساعت

#### ۴- بحث

##### ۴-۱- ارزیابی قابلیت شیشه‌ای شدن با توجه به اثرات افزودن

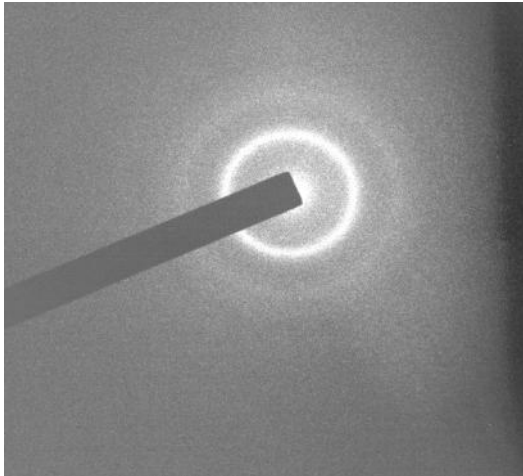
##### عنصر آلیاژی نایوبیم

مطابق با پژوهش‌های صورت گرفته در رابطه با آلیاژهای آمورف توسط اینو [۸] عوامل مهم دخیل در افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن<sup>۹</sup> (با افزودن عنصر آلیاژی) به عواملی نظیر مقدار ناهماهنگی ایجاد شده در اثر افزودن عناصر آلیاژی، تمایل به تشکیل ترکیبات بین فلزی و مقدار انرژی آزاد اختلاط بستگی دارد. به عنوان اولین عامل، میزان اختلاف شعاع اتمی آهن با عناصر آلیاژی مختلف موجود در آلیاژها در جدول ۲ آورده شده است.

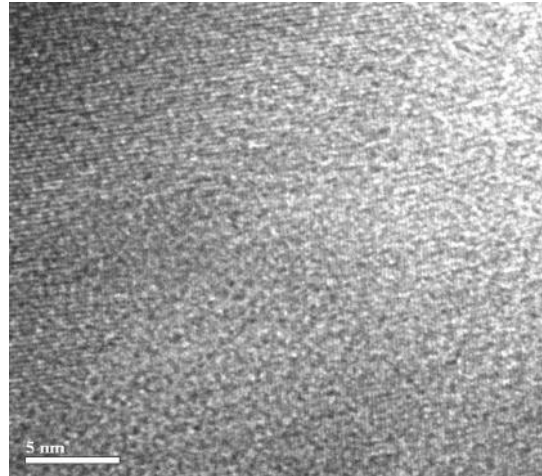
در بین عناصر آلیاژی موجود در ترکیب شیمیایی آلیاژها، عناصر کربن و بر در گروه عناصر آلیاژی با شعاع اتمی کوچک محسوب می‌شوند و مطابق با آنچه که قبلاً ذکر شد، این دسته از عناصر با پایداری مذاب فوق سرد شده سبب افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن می‌شوند.

عناصر آلیاژی دیگر که شامل کرم، مولیبدن و نایوبیم هستند در گروه عناصر آلیاژی با شعاع متوسط‌اند. مانند گروه قبل این عناصر هم در درجه اول با ایجاد ناهماهنگی ساختاری سبب پایداری فاز مذاب فوق سرد شده می‌شوند که نتیجه آن افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن است. نکته قابل توجه در مورد





شکل ۱۸- الگوی پراش نمونه  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_3$  در حالت اولیه

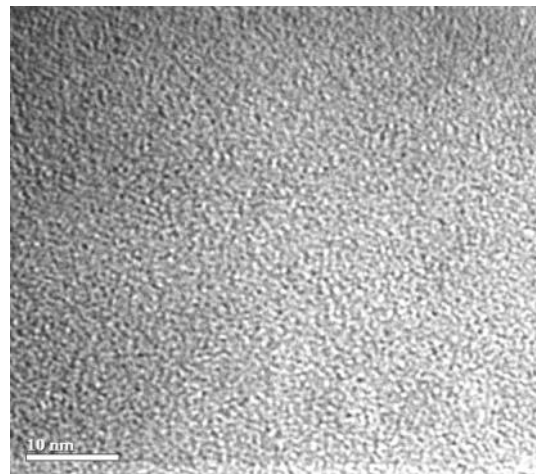


شکل ۱۵- ریزساختار نمونه  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4$  در حالت اولیه

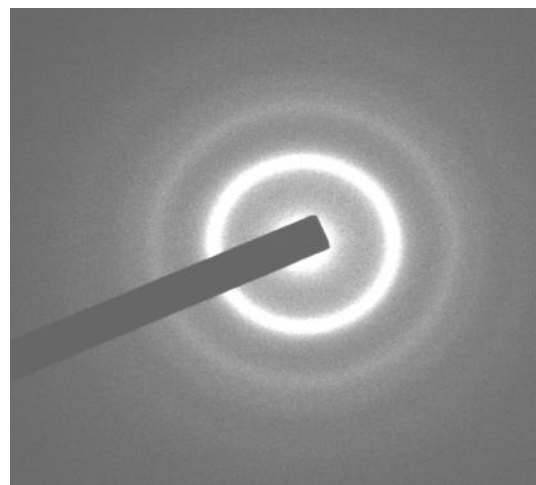
این دسته از آلیاژها این است که مقدار این عناصر در آلیاژ باید بیش تر از ۳ درصد اتمی باشد تا اثر مثبت بر افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن داشته باشند [۶]. علت این امر ایجاد ناهماهنگی کم نسبت به عناصر آلیاژی با شعاع بزرگ و کوچک در ساختار است (همان‌طور که در اعداد جدول ۲ نیز آورده شده است). انتظار می‌رود که در این پژوهش، در بین عناصر آلیاژی با شعاع متوسط که در آلیاژها استفاده شده‌اند، عنصر نایوبیم بیشترین تأثیر را با توجه به اختلاف قابل توجه در شعاع اتمی با آهن، در افزایش قابلیت شیشه‌ای شده داشته باشد. مطابق با اصل اشاره شده، مقدار این عنصر در آلیاژها بیش تر از ۳ درصد اتمی در نظر گرفته شده است.

درواقع می‌توان بیان نمود که افزودن عنصر نایوبیم به آلیاژ پایه سبب افزایش پایداری مذاب فوق سرد شده (محلول جامد فوق اشباع) می‌شود که نتیجه این امر افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن است. در ادامه به صورت کمی تغییر در میزان قابلیت شیشه‌ای شده بررسی خواهد شد.

۲-۳- ارزیابی قابلیت شیشه‌ای شدن با توجه به معیارهای ارزیابی با توجه به مقادیر اشاره شده در جدول ۳ (مقادیر مربوط به دماهای شیشه‌ای شدن، تبلور و ذوب آلیاژها در آزمون اسکن



شکل ۱۶- ریزساختار نمونه  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_3$  در حالت اولیه



شکل ۱۷- الگوی پراش نمونه  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4$  در حالت اولیه

جدول ۲- اختلاف شعاع های اتمی عناصر آلیاژی مختلف با آهن

شعاع اتمی آهن (نانومتر)	شعاع اتمی عناصر آلیاژی مختلف (نانومتر)	درصد اختلاف بین شعاع های اتمی
۰/۱۲۴	بر ۰/۰۹۷	۲۲
	کربن ۰/۰۷۷	۳۸
	کرم ۰/۱۲۸	۳
	مولیبدن ۰/۱۴۰	۱۳
	نایوبیم ۰/۱۴۷	۱۸,۵

جدول ۳- مقایسه قابلیت شیشه‌ای آلیاژها براساس معیارهای مختلف ارزیابی

آلیاژ	معیارهای ارزیابی									دماهای استحاله (درجه سانتی‌گراد)
	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{p1}$	$T_{x2}$	$T_{p2}$	$S=(T_p-T_x)(T_x-T_g)/T_g$	$K_{gl}=(T_x-T_g)/(T_m-T_x)$	$T=T_x-T_g$	$r_g=T_g/T_m$	
Fe <sub>55</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub>	۵۵۰	۵۵۴	۵۶۵	۶۴۸	۶۵۸	۰/۰۵	۰/۰۰۵	۴	۰/۵۲	
Fe <sub>52</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub> Nb <sub>3</sub>	۵۶۵	۵۷۰	۵۸۲	۶۹۰	۷۰۳	۰/۰۷	۰/۰۰۷	۵	۰/۵۳	
Fe <sub>51</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub> Nb <sub>4</sub>	۶۰۰	۶۰۷	۶۴۰	۷۰۸	۷۳۸	۰/۲۶	۰/۰۱	۷	۰/۵۵	
Fe <sub>50</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub>	۶۳۵	۶۵۰	۶۸۰	۷۵۵	۷۶۰	۰/۵	۰/۰۲	۱۵	۰/۵۸	

$T_g$  دمای استحاله شیشه‌ای شدن،  $T_x$  دمای شروع استحاله،  $T_p$  دمای قله استحاله

با افزایش عنصر آلیاژی نایوبیم در آلیاژها سیر صعودی دارد که معرف افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن است. یکی از مهمترین متغیرها در ارزیابی قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژهای آمورف با قابلیت شیشه‌ای شدن بالا که توسط اینو [۹] ارائه شده است، اختلاف بین دماهای تبلور و شیشه‌ای شدن است ( $T_x$ ). در بررسی‌های صورت گرفته اشاره شده است که این متغیر، صحت کافی برای ارزیابی قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژهای آمورف پایه آهن را ندارد و در عوض در مورد آلیاژهای پایه زیرکونیم و یا عناصر نادر خاکی به خوبی کاربرد دارد [۹]. در این پژوهش با توجه به اعداد جدول ۳ مشخص می‌شود که جهت تغییرات متغیر اشاره شده با افزایش عنصر نایوبیم همانند دیگر معیارها است و در واقع این معیار نیز می‌تواند برای ارزیابی قابلیت شیشه‌ای شدن این دسته از آلیاژها مورد استفاده قرار گیرد.

گرماسنجی افتراقی) قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژها به کمک متغیرهای  $T$ ،  $r_g$ ،  $S$  و  $K_{gl}$  باهم مقایسه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار عنصر آلیاژی نایوبیم که در گروه عناصر آلیاژی با شعاع اتمی متوسط قرار دارد، قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژها افزایش می‌یابد.

در پژوهش‌های مشابه که در رابطه با ارزیابی صحت و دقت معیارهای اندازه‌گیری قابلیت شیشه‌ای شدن در آلیاژهای آمورف انجام شده است، به طور مشخص اشاره شده که برخی از این متغیرهای ارزیابی، جامعیت کافی برای تمامی آلیاژهای آمورف را ندارند. بدین معنی که برای هرگروه آلیاژی مشخص از آلیاژهای آمورف، تنها برخی از متغیرهای ارزیابی صحت و دقت کافی برای اندازه‌گیری متغیر شیشه‌ای شدن را دارند. در این پژوهش مطابق با اعداد به دست آمده در جدول ۳ مشخص می‌شود که متغیر  $r_g$  که در پژوهش‌های دیگر نیز به عنوان اصلی‌ترین متغیر ارزیابی GFA عنوان شده است [۹]،

مقادیر به دست آمده برای دو متغیر  $K_g$  و  $S$  با افزایش عنصر نایوبیم افزایش یافته است که نشان دهنده صحت این دو متغیر برای این گروه آلیاژی است. به طور کلی در بیش تر بررسی های صورت گرفته در زمینه آلیاژهای آمورف، معیار ارزیابی  $r_g$  که توسط ترنبال ارائه شده است به عنوان یک شاخص مهم ارزیابی قابلیت شیشه ای شدن مطرح می شود. مبنای فیزیکی این معیار ارزیابی براساس تغییر گرانیروی آلیاژهای آمورف در حالت مذاب فوق سرد شده و در نتیجه کاهش تحرک اتمی است. افزایش گرانیروی آلیاژهای آمورف در دماهای حدفاصل بین دمای ذوب و شیشه ای شدن یکی از معیارهای مهم در افزایش قابلیت شیشه ای شدن است [۱۰]. در واقع با افزایش گرانیروی، میزان تحرک اتمی و نفوذ بلند دامنه اتم ها کاهش می یابد و احتمال ایجاد هسته های جامد اولیه بلوری و پایدار شدن این نطفه ها، با توجه به نفوذ کم تر و کاهش احتمال الحاق اتم های دیگر به این هسته های در حال تشکیل، کاهش می یابد. نتایج نشان می دهد [۱۱] که آلیاژهای موضوع پژوهش در رده آلیاژهای با قابلیت شیشه ای شدن متوسط قرار می گیرند و افزودن عنصر آلیاژی نایوبیم، هر چند می تواند این خاصیت را در آلیاژها افزایش دهد اما باز هم عدد  $r_g$  به دست آمده برای آن ها کم تر از  $0.6$  است. مطابق با بررسی های صورت گرفته آلیاژهای آمورف با مقدار متغیر  $r_g$  کم تر از  $0.6$  در رده آلیاژهای با قابلیت شیشه ای شدن متوسط قرار می گیرند که استحاله حالت جامد غیر شیشه ای شدن در آن ها از طریق ایجاد هسته های جامد اولیه (جوانه زنی و رشد) صورت می گیرد.

برای بررسی تاثیر افزودن عنصر آلیاژی نایوبیم به آلیاژها در افزایش مقدار گرانیروی، در این پژوهش از مدل وگل-فلچر<sup>۱</sup> استفاده شده است (رابطه ۱) [۱۲].

$$\eta(T) = A_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

در رابطه فوق  $A$ ،  $B$  و  $T_0$  مقادیر ثابت هستند. بررسی های انجام شده توسط اینو و شیشی یاما [۱۲] در مورد آلیاژهای آمورف نشان می دهد که مقدار انرژی اکتیواسیون برای استحاله های

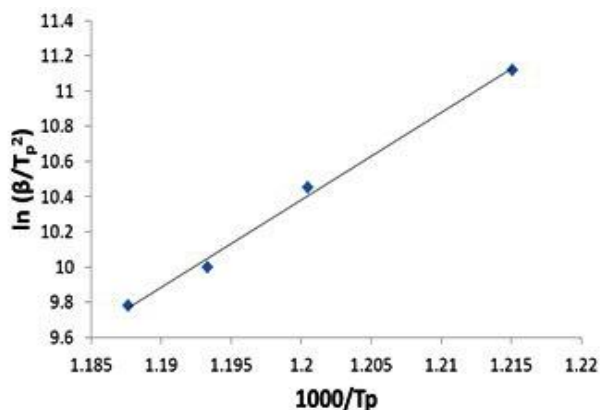
تبلور و شیشه ای شدن متناسب با مقدار گرانیروی است. در رابطه ۲ تغییرات گرانیروی با دما و انرژی اکتیواسیون نشان داده شده است.

$$E_\eta(T) = R \frac{d[\ln(\eta)]}{d(1/T)} = \frac{RBT^2}{(T - T_0)} \quad (2)$$

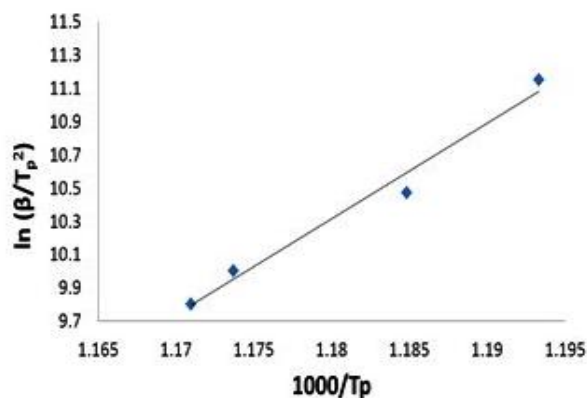
به کمک رابطه ۲ و محاسبه میزان انرژی محرکه استحاله های تبلور و شیشه ای شدن ( $E(T_p) = E_p$  و  $E(T_g) = E_g$ ) مقادیر ثابت  $B$  و  $T_0$  از رابطه فوق به دست می آید و به کمک رابطه ۲ تغییرات گرانیروی با دما برای هر آلیاژ قابل محاسبه است. در واقع با محاسبه انرژی اکتیواسیون استحاله های تبلور و شیشه ای شدن (در دماهای تبلور  $T_p$  و شیشه ای شدن  $T_g$ ) مقادیر ثابت رابطه ۲ قابل محاسبه است. نمودارهای آرنیوس مربوط به استحاله های شیشه ای شدن و تبلور در آلیاژها، در شکل های ۱۹ تا ۲۲ نشان داده شده است. در جدول ۴ مقادیر انرژی اکتیواسیون های مربوط به استحاله های شیشه ای شدن و تبلور در آلیاژهای این پژوهش به همراه مقادیر ثابت محاسبه شده آورده شده است.

برای ارزیابی تغییرات میزان گرانیروی با دما برای آلیاژهای مختلف، به غیر از مقادیر ثابت محاسبه شده ( $B$  و  $T_0$ ) مقدار ثابت  $A_0$  نیز می بایست در رابطه ۲ لحاظ شود. در پژوهش های انجام شده مشخص شده است که مقدار گرانیروی در دمای شیشه ای شدن برای آلیاژهای آمورف به حداکثر مقدار خود می رسد [۱۲]. در این پژوهش به عنوان یک تقریب، مقدار گرانیروی در دمای شیشه ای شدن آلیاژها معادل مقدار گرانیروی به دست آمده برای آلیاژهای آمورف دیگر ( $10^{13}$  Pa.s) در نظر گرفته شده و مقدار ثابت  $A_0$  در رابطه ۲ برای آلیاژهای موضوع این پژوهش محاسبه شده و در جدول ۴ آورده شده است. منحنی های آرنیوس مربوط به استحاله مرحله تبلور مرحله اول در آلیاژها در شکل های ۲۳ تا ۲۶ نشان داده شده است.

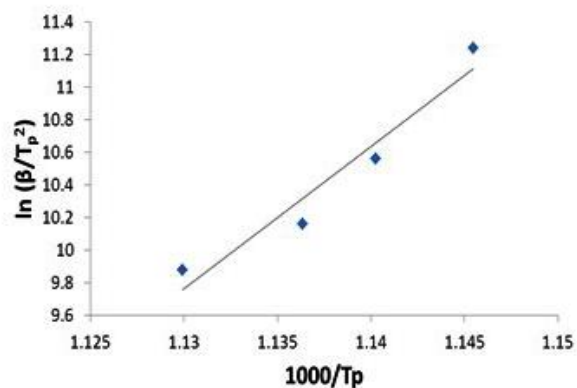
روابط مربوط به تغییرات مقدار گرانیروی آلیاژها با دما در جدول ۵ آورده شده و هم چنین شکل ۲۷ نشان دهنده این



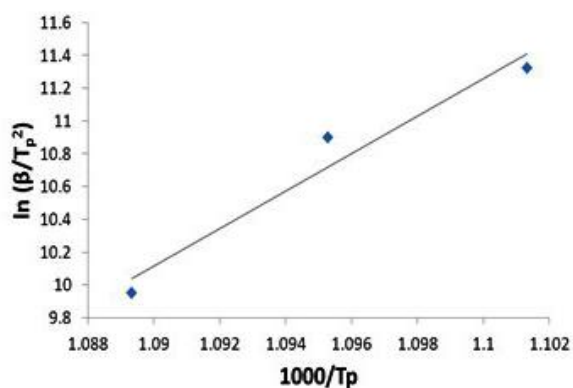
شکل ۲۰- نمودار آرنیوس مربوط به استحاله شیشه‌ای شدن در آلیاژ Fe<sub>55</sub>Cr<sub>18</sub>Mo<sub>7</sub>B<sub>16</sub>C<sub>4</sub>



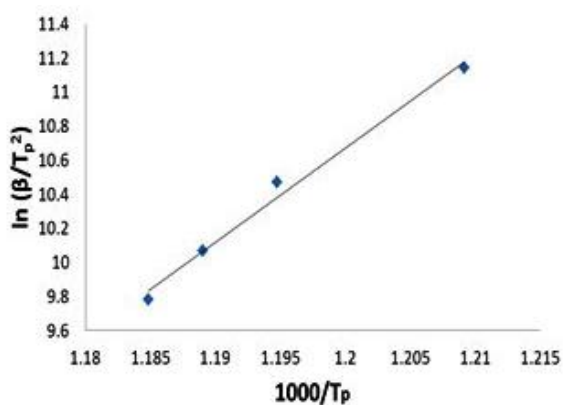
شکل ۱۹- نمودار آرنیوس مربوط به استحاله شیشه‌ای شدن در آلیاژ Fe<sub>52</sub>Cr<sub>18</sub>Mo<sub>7</sub>B<sub>16</sub>C<sub>4</sub>Nb<sub>3</sub>



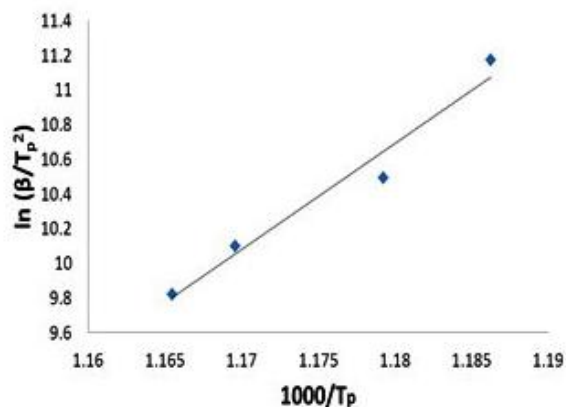
شکل ۲۲- نمودار آرنیوس مربوط به استحاله شیشه‌ای شدن در آلیاژ Fe<sub>51</sub>Cr<sub>18</sub>Mo<sub>7</sub>B<sub>16</sub>C<sub>4</sub>Nb<sub>5</sub>



شکل ۲۱- نمودار آرنیوس مربوط به استحاله شیشه‌ای شدن در آلیاژ Fe<sub>52</sub>Cr<sub>18</sub>Mo<sub>7</sub>B<sub>16</sub>C<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>



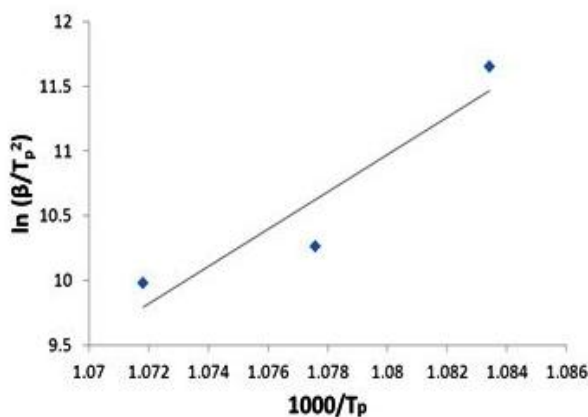
شکل ۲۴- نمودار آرنیوس مربوط به استحاله تبلور مرحله اول در آلیاژ Fe<sub>52</sub>Cr<sub>18</sub>Mo<sub>7</sub>B<sub>16</sub>C<sub>4</sub>Nb<sub>3</sub>



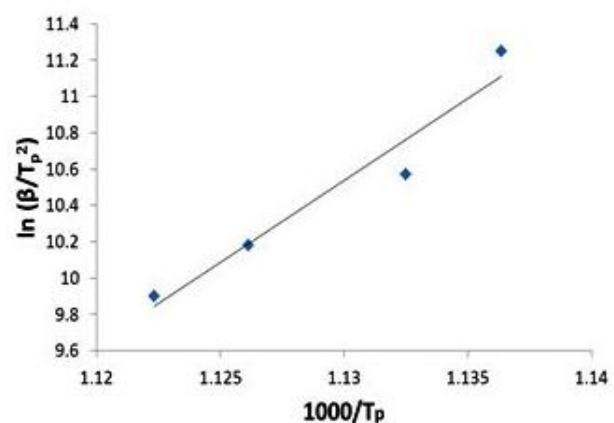
شکل ۲۳- نمودار آرنیوس مربوط به استحاله تبلور مرحله اول در آلیاژ Fe<sub>52</sub>Cr<sub>18</sub>Mo<sub>7</sub>B<sub>16</sub>C<sub>4</sub>Nb<sub>3</sub>

جدول ۴- مقادیر نیروی محرکه های تبلور و شیشه‌ای شدن در آلیاژها با توجه به دماهای استحاله

آلیاژ	نیروی محرکه شیشه‌ای شدن (کیلو ژول برمول)	نیروی محرکه تبلور (کیلو ژول برمول)	مقدار ثابت B	مقدار ثابت (کلوین) $T_0$	مقدار ثابت $A_0$
$Fe_{55}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4$	۴۱۵	۴۵۶	۱۱٫۵	۶۶۳	$۹٫۳ \times ۱۰^{۱۲}$
$Fe_{52}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_3$	۴۷۳	۵۰۶	۱۸٫۵	۶۱۷	$۹٫۲ \times ۱۰^{۱۲}$
$Fe_{51}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_4$	۷۲۰	۷۴۷	۱۴٫۵	۷۰۰	$۹ \times ۱۰^{۱۲}$
$Fe_{50}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_5$	۹۴۶	۱۱۹۵	۱۳	۸۱۶	$۸٫۷ \times ۱۰^{۱۲}$



شکل ۲۶- نمودار آرنیوس مربوط به استحاله تبلور مرحله اول در آلیاژ  $Fe_{52}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_4$



شکل ۲۵- نمودار آرنیوس مربوط به استحاله تبلور مرحله اول در آلیاژ  $Fe_{51}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_5$

آن‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه احتمال به هم پیوستن و تشکیل هسته‌های جامد پایدار نیز کاهش می‌یابد. در نتیجه، پدیده تبلور در دماهای بالاتر رخ می‌دهد که موجب افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن خواهد شد.

### ۳-۳- ارزیابی قابلیت شیشه‌ای شدن با استفاده از اندازه‌گیری نیروی محرکه تبلور

به کمک محاسبه نیروی محرکه جوانه زنی آلیاژهای آمورف می‌توان ارزیابی دقیقی در مورد قابلیت شیشه‌ای شدن آن‌ها به دست آورد. اشاره شد که اختلاف انرژی آزاد بین حالت‌های مذاب فوق سرد شده (یا فاز آمورف) با جامد بلوری نشان‌دهنده میزان انرژی اکتیواسیون تبلور در آلیاژهای آمورف بوده و هرچقدر این اختلاف انرژی بیشتر باشد،

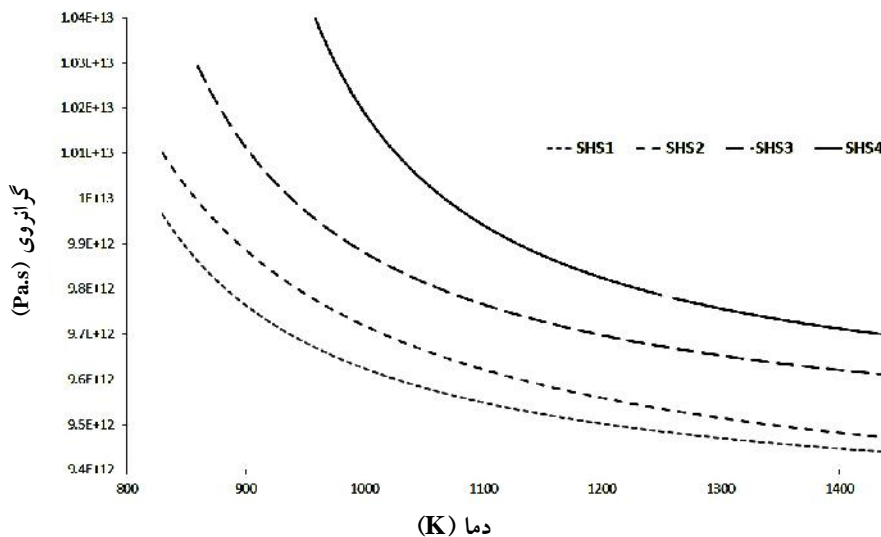
تغییرات برای هر آلیاژ است.

منحنی تغییرات شکل ۲۷ نشان‌دهنده افزایش گرانیروی آلیاژها با افزایش مقدار عنصر آلیاژی نایوبیم است. گرانیروی در آلیاژها با نزدیک شدن به دمای ذوب به کمترین و با رسیدن به دمای شیشه‌ای شدن به حداکثر مقدار خود می‌رسد. به ترتیب در آلیاژهای SHS1، SHS2، SHS3 و SHS4 با افزایش درصد عنصر آلیاژی نایوبیم، مقدار گرانیروی افزایش می‌یابد. به طور مشخص در یک دمای ثابت با افزایش مقدار عنصر نایوبیم در آلیاژها، گرانیروی افزایش می‌یابد.

همان‌طور که اشاره شد گرانیروی معیاری از تحرک اتم‌ها در حالت مذاب فوق سرد شده در آلیاژهای آمورف است. در واقع با افزایش گرانیروی، تحرک اتم‌ها و نفوذ دامنه بلند

جدول ۵- روابط مربوط به تغییرات مقدار گرانی با دما در آلیاژهای موضوع پژوهش

رابطه نشان دهنده تغییرات گرانی با دما	آلیاژ
$y_{1(T)} = 9.3 \times 10^{12} \exp\left(\frac{11.5}{T - 663}\right)$	Fe <sub>55</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub>
$y_{2(T)} = 9.2 \times 10^{12} \exp\left(\frac{18.5}{T - 617}\right)$	Fe <sub>52</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub> Nb <sub>3</sub>
$y_{3(T)} = 9 \times 10^{12} \exp\left(\frac{14.5}{T - 700}\right)$	Fe <sub>51</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub> Nb <sub>4</sub>
$y_{4(T)} = 8.7 \times 10^{12} \exp\left(\frac{13}{T - 816}\right)$	Fe <sub>50</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>16</sub> C <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub>



شکل ۲۷- منحنی تغییرات گرانی با دما برای آلیاژها

اندازه گیری شده به این طریق برای آلیاژهای مدنظر در جدول ۴ آورده شده است. در شکل های قبل نمودارهای آرنیوس مربوط به ارزیابی و تعیین انرژی اکتیواسیون جوانه زنی ( $E_a^c$ ) فازهای بلوری در آلیاژها به همراه مقادیر ثابت فرکانس ( $A$ ) نشان داده شده است. با توجه به اعداد جدول ۴ مشخص می شود که با افزایش عنصر آلیاژی نایوبیم در آلیاژها، مقدار نیروی محرکه تبلور (یا همان سد جوانه زنی) افزایش می یابد و همان طور که قبلاً ذکر شد این افزایش در نیروی محرکه تبلور، نشان دهنده افزایش در قابلیت شیشه ای شدن آلیاژ است.

قابلیت شیشه ای شدن بیش تر است. اندازه گیری انرژی اکتیواسیون یا همان نیروی محرکه جوانه زنی در تبلور آلیاژهای آمورف به کمک رابطه کیسینجر (رابطه ۳) و با انجام آزمون اسکن گرماسنجی افتراقی صورت می گیرد.

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + C_1 \quad (3)$$

که  $E_a$  انرژی اکتیواسیون استحاله،  $C_1$  و  $R$  مقدار ثابت،  $T_p$  دمای قله استحاله و نرخ افزایش یا کاهش دما در آزمون های گرماسنجی افتراقی هستند. انرژی اکتیواسیون تبلور

#### ۴- جمع بندی

اولیه و سپس رشد این بلورها در ساختار (مکانیزم جوانه زنی و رشد) انجام می‌پذیرد. ضمناً با روش‌های مختلف به اثبات رسید که افزایش عنصر آلیاژی نایوبیم سبب افزایش قابلیت شیشه‌ای شدن در آلیاژهای موضوع پژوهش می‌شود.

در این پژوهش باتوجه به محاسبات صورت گرفته بر روی قابلیت شیشه‌ای شدن آلیاژها و هم‌چنین باتوجه به اعداد به دست آمده برای  $T_g$  آلیاژها، می‌توان استنباط نمود که استحاله غیرشیشه‌ای شدن از طریق ایجاد هسته‌های جامد

#### واژه‌نامه

- |                                      |                      |                             |
|--------------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1. melt-spinning                     | 5. glassy state      | 9. glass form ability (GFA) |
| 2. differential scanning calorimetry | 6. nucleation        | 10. Vogel-Folcher           |
| 3. SRO- short rang order             | 7. X-ray diffraction |                             |
| 4. Super cooled liquid               | 8. as-melt spun      |                             |

#### مراجع

1. Iqbal, M., Akhter, J.I., Zhang, H.F. and Hu, Z.Q., "Synthesis and Characterization of Bulk Amorphous Steels", *Journal of Non- Crystalline Solids*, Vol. 354, pp. 3284-3290, 2008.
2. Qiu, K.Q. and Ren, Y.L., "Primary Recrystallization of Grain Oriented Silicon Steel Strip Rolled by CSR and Annealed in Magnetic Field", *Journal of Material Science*, Vol. 40, pp. 3305-3307, 2005.
3. Varshneya, A., *Fundamental of Inorganic Glasses*, Academic Press, Boston, 1994.
4. Mazurin, O.V., "Relaxation Phenomena in Glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 25, pp. 129-169, 1977.
5. Ojovan, M.I. and Lee, W.E., "Topologically Disordered Systems at the Glass Transition", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 18, pp. 11507-11520, 2006.
6. Suryanarayana, C. and Inoue, A., "Metallic Glasses", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Published online, 2012.
7. Chen, M.W., Zhang, T., Inoue, A., Sakai, A. and Sakurai, T., "Quasicrystals in a Partially Devitrified  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$  Bulk Metallic Glass", *Journal of Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 1697-1700, 1999.
8. Inoue, A., "Bulk Amorphous and Nanocrystalline Alloys with High Functional Properties", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 304-306, pp. 1-10, 2001.
9. Inoue, A., "Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys", *Acta Materialia*, Vol. 48, pp. 279-306, 2000.
10. Liew, S.F., "Short-Range Order and Near-Field Effects on Optical Scattering and Structural Coloration", *Journal of Optical Society of America*, Vol. 19, No. 9, pp. 8208-8217, 2011.
11. Lu, Z.P., Li, Y. and Ng, S.C., "Reduced Glass Transition Temperature and Glass Forming Ability of Bulk Glass Forming Alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 270, pp. 103-114, 2000.
12. Nishiyama, N. and Inoue, A., "Supercooling Investigation and Critical Cooling Rate for Glass Formation in Pd-Cu-Ni-P Alloy", *Acta Materialia*, No. 5, pp. 1487-1495, 1999.