نشریه علمی سازمان انرژی اتمی ایران
شماره ۱۱و۱۲، صفحات ۹۵-۸۵ (۱۳۷۲)
چاپ ایران

مطالعه پایداری و مکانیسم تغییر فاز آلیاژ بی‌شکل $Fe_{78}Si_9B_{11}C_2$ با استفاده از جذب رزونانس هسته‌ای و خواص مغناطیسی مکانیکی

صفدرحبیبی، ناصر بنائی و صدیقه جلالی
مرکزتحقیقات‌لیزر
سازمان‌انرژی‌اتمی‌ایران

چکیده

در این مقاله پایداری و مکانیسم تغییر فاز آلیاژ بی‌شکل $Fe_{78}Si_9B_{11}C_2$ در اثر حرارت با استفاده از جذب رزونانس هسته‌ای و خواص مغناطیسی ـ مکانیکی مطالعه شده است. مطالعات انجام شده نشان می‌دهند که این آلیاژها در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد از حالت بی شکل به حالت بلور انتقال می‌یابد که این انتقال از لایه‌های سطحی شروع و سپس لایه‌های داخلی نمونه را در بر می‌گیرد. انرژی فعالیت در تبلور لایه‌های سطحی محاسبه شده و مقدار آن با انرژی لازم جهت انتقال کامل نمونه از حالت بی‌شکل به حالت بلوری مقایسه گردیده است.

اندازه‌گیری پارامترهای مغناطیسی و سختی نمونه نشان می‌دهند که خواص مغناطیسی و مکانیکی نمونه با شروع این انتقال تغییر می‌یابد. در نتیجه با اندازه‌گیری پارامترهای فوق در این آلیاژها می‌توان اطلاعات مفیدی در رابطه با پایداری آنها در برابر حرارت بدست آورد.

مقدمه

آلیاژهای فلزات شیشه‌ای، متشکل از ۷۰ تا ۸۰ درصد از فلزات مثل آهن، نیکل، آلومینیم و پالادیم و غیره و ۲۰ تا ۳۰ درصد از شبه فلزات مثل سیلیکون، بور، فسفر، کربن و غیره می‌باشند. برای تهیه این آلیاژها، مواد مذاب را بطور ناگهانی و سریع بایستی در یک مرحله جامد نموده لذا تولید این آلیاژها در مقایسه با تولید ورق از آلیاژهای مشابه بلوری که در چندین مرحله (ریخته‌گری و نورد) بدست می‌آیند بمراتب با صرفه‌تر است. بعلت سرعت زیاد در انجماد (حدود 10^6 k/s یا بیشتر) این آلیاژها از نظر ساختمانی بی‌شکل بوده و بهمین خاطر دارای خواص منحصربفردی می‌باشند (۱). خواص مکانیکی، مغناطیسی، شیمیائی و الکتریکی این آلیاژها نسبت به آلیاژهای فلزی معمولی بهتر بوده و بدین جهت از جایگاه مخصوصی در صنعت و تکنولوژی برخوردار می‌باشند (۲).

این آلیاژها الکترو مغناطیس‌های ملایم بوده و بهمین جهت کاربردهای مغناطیسی فراوانی یافته‌اند. برای مثال بعنوان هسته در ترانسفورماتورها استفاده شده و بخاطر پائین بودن میزان اتلاف جریان در این آلیاژها از اتلاف انرژی به میزان ۷۵ درصد در

مقایسه با ترانسفورماتورهای با هسته فلز معمولی جلوگیری می‌کنند (۳). همچنین از نظر مکانیکی از آلیاژهای بلوری سخت‌تر بوده و در مقابل خوردگی مقاومت بیشتری را نشان می‌دهند (۴). اگر چه این آلیاژها از نظر ترمودینامیکی دارای انرژی آزاد بالاتری نسبت به آلیاژهای بلوری بوده و در حالت کاملا" پایداری قرار ندارند، بهمین جهت در اثر مرور زمان و همچنین در اثر عوامل محیطی مثل حرارت و غیره از حالت بی شکل به بلور تبدیل شده و در اثر این انتقال خواص ویژه خود را از دست می‌دهند (۵). آزمایشات گذشته (۶) نشان می‌دهد که در سطح این آلیاژها که دارای انرژی آزاد بیشتری بوده این انتقال زودتر از قسمت‌های داخلی آن صورت می‌گیرد و در نتیجه سطح این آلیاژها که در رابطه با خواص کاربردی از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشد، از پایداری کمتری برخوردار است.

در این مقاله تأثیر حرارت در دماهای مختلف بر روی آلیاژ بی‌شکل $Fe_{78}Si_9B_{11}C_2$ و انواع فازهای کریستالی که تشکیل می‌شود با روش‌های طیف نمائی موسبائر و سختی سنجی میکروسکپی مورد مطالعه قرار گرفته است. برای مطالعه فازهای تشکیل شده بر روی سطح و لایه‌های داخلی این آلیاژ از روش‌های فوق استفاده شده است. همچنین در جریان این انتقال خواص مغناطیسی و مکانیکی این آلیاژ بررسی شده است*.

روش آزمایش

آلیاژ $Fe_{78}Si_9B_{11}C_2$ که با ضخامت 25 μm و به عرض 25 mm توسط ویترواک (Vitrovac) آلمان تهیه شده در دماهای مختلف برای مدت زمان‌های مختلف در خلاء 10^{-3} T حرارت داده شده است.

جهت مطالعه تأثیر حرارت بر این آلیاژ از جذب رزونانس هسته‌ای (طیف نمائی موسبائر) استفاده شده و کلیه آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام شده است. در آلیاژهای فرو مغناطیس ترازهٔ انرژی هسته‌ای بر اثر پدیده زیمان (Zeeman Effect) شکافته شده و در اثر این شکافته شدن تراز انرژی هسته در حالت پایه به ۲ و در حالت برانگیخته به ۴ تراز شکافته می‌شوند. از آنجائیکه هسته در حالت برانگیخته پایدار نبوده، انتقال‌هائی از حالت برانگیخته به حالت پایه صورت می‌گیرد که طبق $\Delta m = 0$ و ± 1 از میان انتقال‌های ممکن ۶ انتقال صورت می‌گیرد که در طیف بدست آمده بوسیله اسپکتروسکپی موسبائر این انتقال‌ها بصورت شکل ۱ ظاهر می‌گردد که همانطورکه در شکل مشخص است طیف دارای شش خط می‌باشد که این خطوط از چپ به راست با شماره ۱ الی ۶ نامگذاری می‌گردد. نسبت شدت خطوط طیف (I_1-I_6) طبق رابطه زیر بدست می‌آید.

$$I_1,\ I_6 \ \alpha\ 3/4\ (1+\cos^2\theta)$$

$$I_2,\ I_5 \ \alpha\ \sin^2\theta$$

$$I_3,\ I_4 \ \alpha\ \tfrac{1}{4}(1+\cos^2\theta)$$

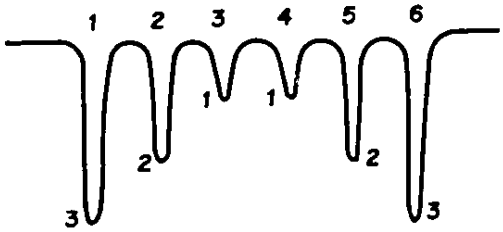
که (θ) زاویه بین چرخش اتمها و تابش اشعه گاما می‌باشد. تغییرات I_5 و I_2 نسبت به I_6 و I_1 را b نامیده و طبق رابطه زیر بیان می‌شود:

$$b = \frac{I_{2,5}}{I_{3,4}}$$

چنانچه θ از صفر تا نود تغییر نماید b از صفر تا چهار تغییر خواهد کرد.

از آنجائیکه در کلیه آزمایشات انجام شده دراین

* برخی از طیف‌های موسبائر و آزمایشات مغناطیسی در دانشگاه ایندور ـ هندوستان انجام شده است.



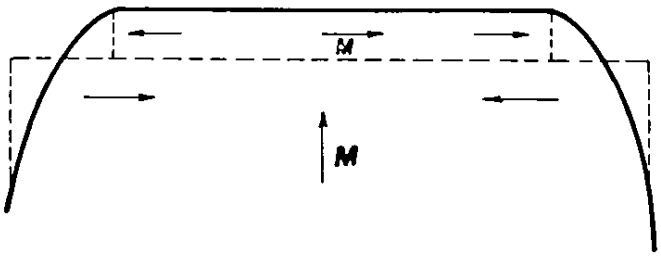
شکل ۱ــ ترازهای هسته در اثر شکافت مغناطیسی و طیف موسبائر مربوط به آن.

مقاله تابش اشعه گاما همواره عمود بر صفحه نمونه بوده مقدار شدت خطوط طیف متناسب با زاویه بین چرخش اتمها و صفحه نمونه می‌باشد. چگالی فلزات شیشه‌ای کمتر از چگالی آلیاژهای بلوری مشابه می‌باشد و بهمین‌خاطر هنگامیکه لایه‌ای نازک بر روی سطح این آلیاژ به بلور تبدیل می‌شود نیروی کشش بین لایه بلوری و لایه داخلی که بی‌شکل می‌باشد بوجود می‌آید. این نیرو موجب می‌شود که اتم‌های لایه بلوری از همدیگر دور شوند و اتم‌های لایه‌های داخلی بهم فشرده شوند شکل ۲ و در نتیجه تغییری در جهت چرخش اتم‌های بین دو لایه ایجاد گردد و این تغییرات بر شدت خطوط (۲ و ۵) اثر گذاشته و هر چه مقدار لایه بلوری ضخیم‌تر شود تغییر در شدت این خطوط بیشتر خواهد شد. بدین ترتیب با استفاده از روش اسپکتروسکپی موسبائر می‌توان اطلاعات مفیدی در مورد تشکیل لایه‌های بلوری بر روی سطح این آلیاژها بدست آورد.

جهت اطلاعات خواص مغناطیسی نمونه از دستگاه RMSH-III ساخته شده توسط انستیتو تحقیقات بنیادی تاتا در هندوستان استفاده شده است. این دستگاه خیلی حساس می‌تواند انواع مواد مغناطیس را در میدان متناوب با شدت 0.1 تا 10 ارستد (Oersted) و با فرکانس 200 Hz اندازه‌گیری نماید. همچنین جهت مطالعات خواص مکانیکی از سختی‌سنج میکروسکپی ساخت کمپانی لیتز (Leitz) استفاده شده است. جهت اندازه‌گیری سختی نمونه (HV) از رابطه زیر استفاده شده است:

$$HV = 1.8544\ (P/d^2)$$

p وزنه بکار گرفته شده هنگام سختی‌سنجی می‌باشد که بر حسب کیلوگرم و d قطر اثر هرم روی نمونه که بر حسب میلیمتر می‌باشد.



شکل ۲ــ برش مقطعی نمونه با لایه‌های سطحی بلور شده.

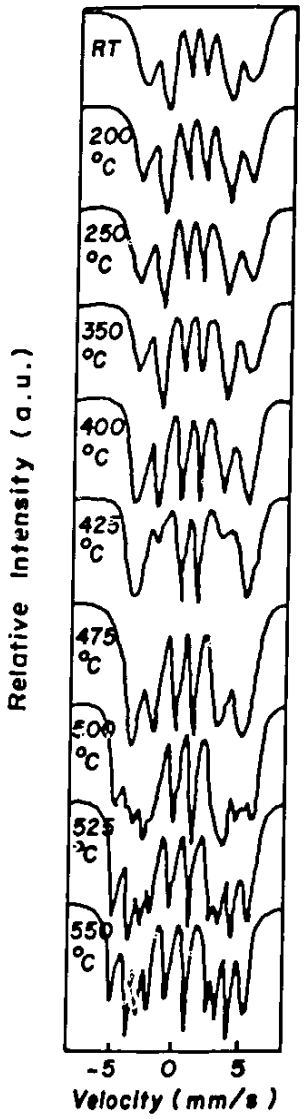
یافته‌ها و بررسی آنها

الف- طیف‌نمائی موسبائر:

شکل ۳ طیف‌های بدست آمده از نمونه $Fe_{78}Si_9B_{11}C_2$ را نشان می‌دهد. این نمونه در دماهای ۲۰۰ - ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شده است. بطوریکه در شکل نشان داده شده تا درمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد تغییر محسوسی در طیف مشاهده نمی‌شود. در اثر حرارت در دمای ۴۲۵ درجه سانتیگراد خطوط ۲ و ۵ تقریبا" محو شده‌اند که این نشان می‌دهد که سطح این آلیاژ بطور کامل به بلور تبدیل شده ولی لایه‌های داخلی آن هنوز بی‌شکل می‌باشند.

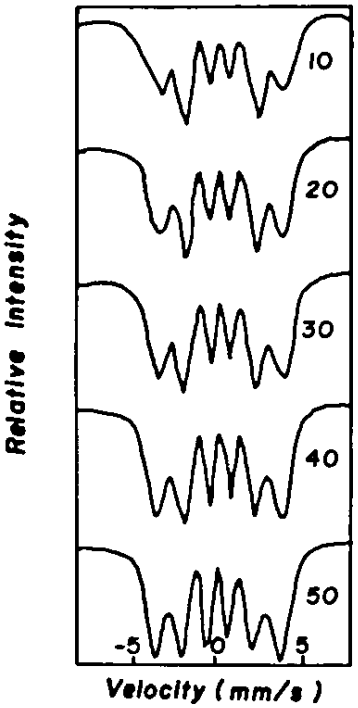
در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد خطوط ۲ و ۵ دوباره ظاهر می‌شوند. این عمل نشان می‌دهد که لایه‌های داخلی رفته رفته تبدیل به بلور شده و در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد خطوط جدیدی که نسبتا" باریک‌تر از خطوط قبلی هستند ظاهر می‌شوند. این مشاهده نشان می‌دهد که فازهای بلور در نمونه تشکیل شده و تمامی نمونه تقریبا" به بلور تبدیل شده است. از طیف‌های بدست آمده مشاهده می‌شود که حرارت دادن نمونه در دماهای پائین فقط موجب تغییرات در شدت خطوط یعنی (b) می‌شود و حرارت دادن نمونه در دماهای بالا موجب ظاهر شدن خطوط جدید در طیف می‌شود.

بمنظور بدست آوردن اطلاعات بیشتر در رابطه با مکانیزم ایجاد لایه‌های بلوری در سطح و نفوذ آن به داخل نمونه آزمایشات بیشتری بر روی نمونه در دما ۴۱۰ درجه سانتیگراد و زمانهای مختلف انجام گرفت، که طیف‌های بدست آمده از این آزمایشات در شکل ۴ نشان داده شده است. با مقایسه این شکل و شکل ۲ مشاهده می‌شود که تغییرات در اثر حرارت دادن نمونه در دمای ۴۱۰ درجه سانتیگراد فقط بر شدت خطوط ۲ و ۵ تاثیر گذاشته و با اضافه شدن مدت



شکل ۳- طیف موسبائر بدست آمده از نمونه بعد از حرارت دادن در دماهای مختلف.

زمان حرارت شدت خطوط ۲ و ۵ کمتر شده و به صفر نزدیک می‌شود که میزان این تغییرات بدست آمده در خطوط ۲ و ۵ فقط در اثر تشکیل لایه نازکی از بلور بر روی سطح این نمونه می‌باشد که با اضافه شدن زمان حرارت ضخامت این لایه بیشتر می‌شود.



شکل ۴ـ طیف موسبائر بدست آمده از نمونه بعد از حرارت دادن نمونه در دمای ۴۱۰ درجه سانتیگراد برای مدت‌های مختلف.

برای روشن‌تر شدن موضوع فوق نمونه‌ای را که در دمای ۴۲۵ درجه سانتیگراد حرارت داده شده و سطح آن کاملا" متبلور شده دقیقا" وزن نموده و سپس حدود ۳۰ درصد از وزن آن را (یعنی لایه نازکی از دو طرف نمونه به ضخامت ۴ μm) در اسید نیتریک رقیق حل نموده و مجددا" مورد مطالعه قرار داده شده است. مشاهده شده که خطوط ۲ و ۵ دوباره بصورت اولیه ظاهر شده و هیچ نشانی از تبلور در سطح نمونه دیده نمی‌شود. به این ترتیب می‌توان گفت که تغییرات در خطوط ۲ و ۵ فقط در اثر تبلور در روی لایه‌های سطحی نمونه می‌باشد.

در رابطه با تشکیل لایه‌های بلوری بر روی فلزات شیشه‌ای در اثر حرارت روابط (آورامی) استفاده می‌شود و مقدار لایه‌های بلور تشکیل شده بر روی سطح فلزات شیشه‌ای $X(t)$ بعد از حرارت دادن نمونه در دمای T و به مدت t از فرمول زیر بدست می‌آید (۷).

$$X(t) = 1 - \exp - (t/\tau)^m \qquad (۱)$$

$$\tau = t_0 \exp (E/RT) \qquad (۲)$$

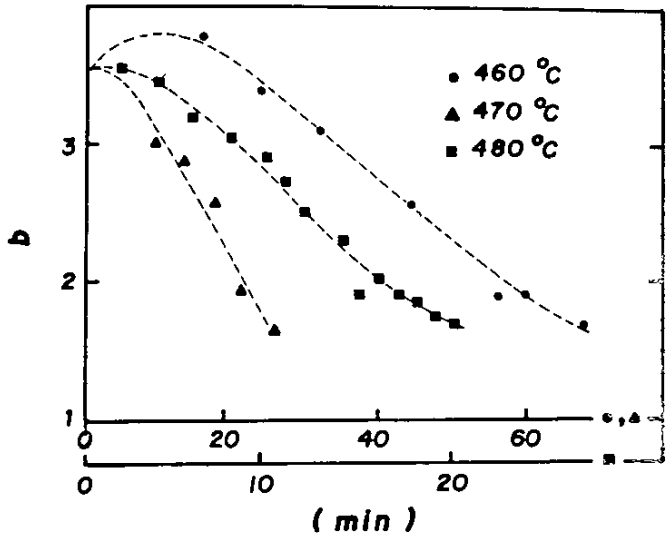
در این روابط E انرژی لازم جهت تغییر فاز از حالت بی‌شکل به بلوری در نمونه به میزان $X(t)$ می‌باشد.

برای تشکیل مقدار معین بلور بر روی این آلیاژها می‌توان نمونه را برای مدت t_1 یا t_2 در دماهای T_1 و T_2 حرارت داد، بطوریکه با استفاده از فرمول (۱) و (۲) می‌توان نوشت:
مقدار ثابت =

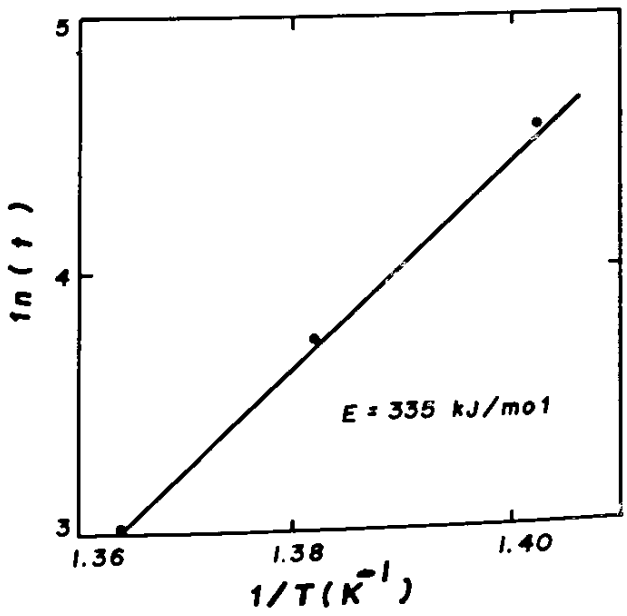
$$\ln(t_1) - E/RT_1 = \ln(t_2) - E/RT_2$$

بنابر این با رسم $\mathrm{Log}(t)$ در مقابل $1/T$ یک خط مستقیم بدست می‌آید که با استفاده از آن مقدار E را می‌توان بدست آورد. برای محاسبه E از شکل ۵ استفاده شده است. بمنظور این کار لگاریتم زمان را که $b = 2.0$ می‌باشد انتخاب نموده و آنرا در مقابل $1/T$ رسم نموده‌ایم (شکل ۶). نقاط رسم شده تشکیل یک خط مستقیم را می‌دهد که از شیب این خط مقدار ($E=330$ kJ/mol) بدست می‌آید.

باید توجه داشت که برای انتقال کامل نمونه از بی‌شکل به بلور $E = 450$ kJ/mol می‌باشد که این مقدار از مقدار بدست آمده بمراتب بیشتر می‌باشد. از مطالعات انجام شده نتیجه‌گیری می‌شود که لایه‌های سطحی این آلیاژها بمراتب پایداری کمتری نسبت به لایه‌های داخلی آن دارند و این می‌توانند



شکل ۵ــ مقدار b که از شکل شماره (۴) بدست آمده در برابر زمان (t).

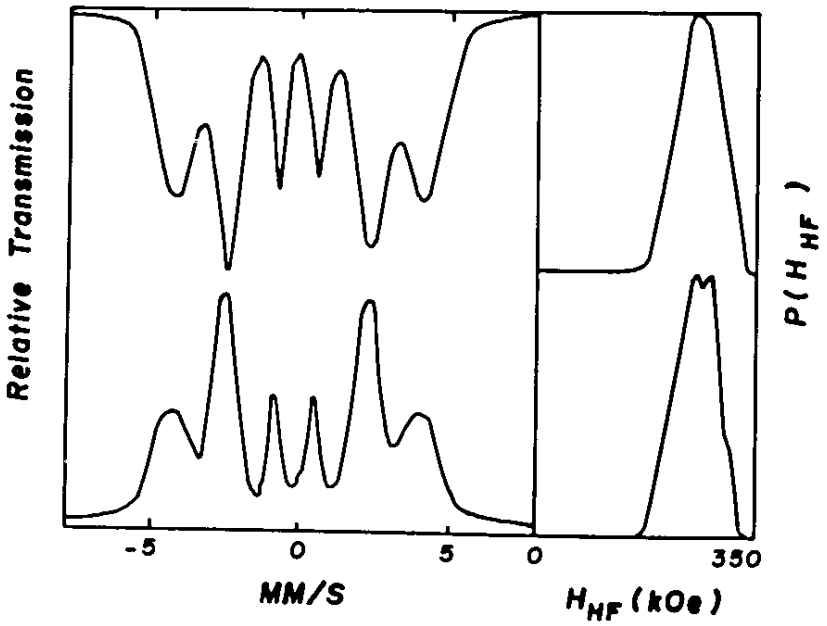


شکل ۶ــ نمودار Log (t) برحسب 1/T برای b=2

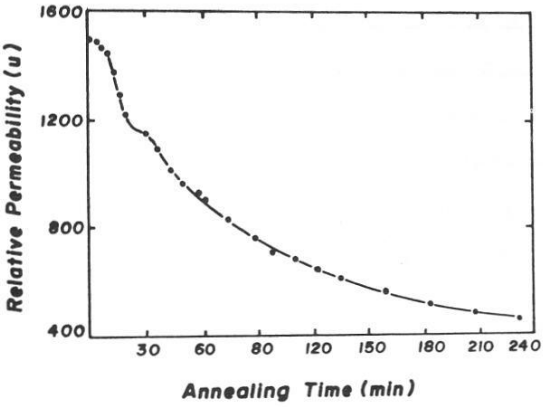
به دلیل وجود اختلاف در ترکیب و شکل لایه‌های سطحی با لایه‌های داخلی نمونه باشد. بهمین منظور طیفی از لایه‌های سطحی نمونه گرفته و با طیف بدست آمده از نمونه مقایسه گردید (شکل ۷). این مقایسه نشان می‌دهد که لایه‌های سطحی از نظر ترکیب ساختمانی با لایه‌های داخلی تفاوت داشته و این می‌تواند دلیلی بر ادعای فوق باشد که سطح این آلیاژها از پایداری کمتری برخوردار می‌باشند.

ب ـ تغییرات خواص مغناطیسی

شکل ۸ تغییرات پرمی‌بیلیتی (Permeability) μ نمونه را نسبت به مدت زمان حرارت در دمای ۴۱۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است با زیاد نمودن زمان حرارت μ کم شده و رفته رفته به مقدار ثابتی می‌رسد. البته باید توجه داشت که میزان کم شدن μ در دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله اول که تا زمان ۶۴ دقیقه ادامه دارد میزان کم شدن خیلی سریع می‌باشد و در مرحله دوم که از ۶۴ دقیقه به بعد می‌باشد میزان کم شدن μ آهسته‌تر می‌شود. همانطور که از طیف‌های موسبائر شکل ۹ مشاهده می‌شود تا مدت زمان ۶۰ دقیقه تنها در شدت b تغییراتی مشاهده می‌شود که این تغییرات دلالت بر این دارد که تنها لایه‌های نازکی از نمونه متبلور شده و هنوز لایه‌های داخلی بی‌شکل می‌باشند و با زیاد نمودن مدت زمان حرارت خطوط جدید ظاهر می‌شوند که دلالت بر



شکل ۷ـ طیف موسبائر از نمونه $Fe_{78}Si_9B_{11}C_2$
(الف: بطریقه عبوری)، (ب: بطریقه انعکاسی).



شکل ۸ــ تغییرات پرمی بیلیتی (permeability) در مقابل مدت زمان بر حسب دقیقه.

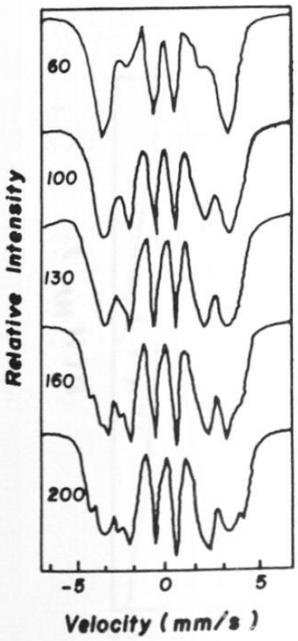
تشکیل فازهای بلوری در لایه‌های داخلی نمونه می‌نمایند. از مقایسه شکل ۸ و شکل ۹ به این نتیجه می‌رسیم که مرحله اول تغییرات در μ دلالت بر متبلور شدن سطح و مرحله دوم دلالت بر متبلور شدن لایه‌های داخلی نمونه می‌نماید.

ج ــ تغییرات خواص مکانیکی

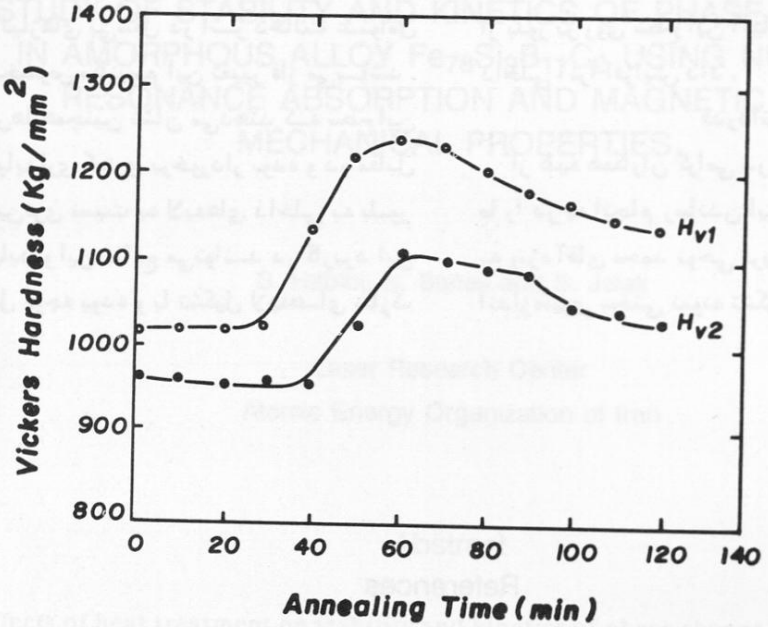
شکل ۱۰ تغییرات سختی میکرونی نمونه را در مقابل مدت زمان حرارت در دمای ۴۱۰ درجه سانتی گراد نشان می‌دهد. شکل ۱۱ تصویری از اثر (indentor) بر روی این آلیاژها با استفاده از وزنه ۱۰۰ گرمی را نشان می‌دهد. بطوریکه مشاهده می‌شود بعد از حرارت دادن نمونه تا ۳۰ دقیقه سختی بعد از حرارت دادن نمونه تا ۳۰ دقیقه سختی نمونه تغییری نمی‌کند. با زیاد کردن مدت زمان حرارت سختی افزایش پیدا کرده و در زمان ۶۰ دقیقه به حداکثر می‌رسد. این نشان می‌دهد که سطح نمونه بطور کامل متبلور شده و از این به بعد سختی تغییر چندانی نمی‌کند. بنابر این، تبلور باعث می‌شود که سختی نمونه تا حدودی بیشتر شده و این بخاطر اضافه شدن چگالی نمونه در اثر حرارت می‌باشد (۸ و ۹). البته همانطورکه در شکل ۱۱ نشان داده شده است تغییرات مربوط به وزنه ۱۰۰ گرمی بیشتر از تغییرات سختی مربوط به وزنه ۲۰۰ گرمی می‌باشد که این نیز دلالت بر این دارد که لایه‌های سطحی ناپایدارتر بوده و در درجه حرارت پائین‌تری نسبت به لایه‌های داخلی متبلور می‌شوند.

نتیجه‌گیری

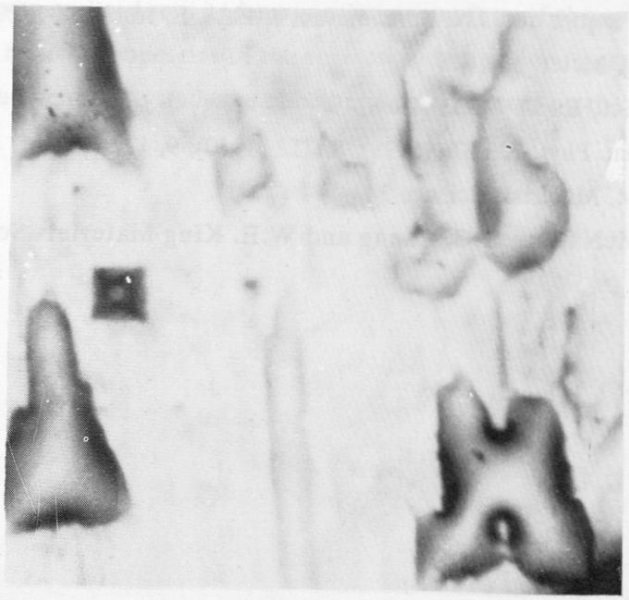
آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد که جذب رزونانس هسته‌ای، مطالعه خواص مغناطیسی و مکانیکی می‌تواند روش‌های مناسبی جهت مطالعه



شکل ۹ــ طیف موسبائر بدست آمده از نمونه بعد از حرارت دادن نمونه در دمای ۴۱۰ درجه سانتیگراد برای مدت زمان مختلف بر حسب دقیقه.



شکل ۱۰ــ تغییرات سختی میکروسکپی نمونه در مقابل مدت زمان حرارت برحسب دقیقه.
Hv_1 - با استفاده از وزنه ۱۰۰ گرمی. Hv2- با استفاده از وزنه ۲۰۰ گرمی.



شکل ۱۱ــ تصویری از اثر Indentor بر روی آلیاژ بی‌شکل $Fe_{78}Si_9B_{11}C_2$.

تغییر فاز آلیاژهای بی‌شکل در اثر دخالت عوامل محیطی و بخصوص مکانیسم این تغییر فاز می‌باشد. این آزمایش‌ها همچنین نشان می‌دهند که سطح این آلیاژها از پایداری کمتری برخوردار بوده و در مقابل حرارت پائین‌تری نسبت به لایه‌های داخلی به بلور انتقال می‌یابد و این نتایج می‌تواند در کاربرد این آلیاژها قابل توجه بوده و با تشکیل لایه‌های نازک از بلور بر روی سطح این آلیاژها پایداری لایه‌های داخلی آنرا افزایش داد.

قدردانی

از کلیه همکاران گرامی در مرکز تحقیقات لیزر که ما را در به انجام رساندن این کار یاری نموده‌اند به ویژه آقای محمد نوحی فریدنی بخاطر همکاری در اندازه‌گیری سختی نمونه تشکر و قدردانی می‌گردد.

References

1. U. Gonser, Amorphous Metallic Alloys, Ed. F.E. Luborsky. London, Butterworths (1983).
2. V.R.V. Ramanan, Magnetic Glasses, Eds. K. Moorjani and J.M.d. Coey. Amsterdam, Elsevier (1986).
3. G. Herzer and H.R. Hilzinger, Physica Scripta, T 24, 22 (1988).
4. A. Hernando, M. Vazquez and J.N. Barandiavan, J. Phys. E. Instr. 21, 1129 (1988).
5. U. Koster, Key Eng. Mater. 13 (1987).
6. U. Koster, Mater. Sci., Eng. 97, 233 (1988).
7. M. Avrami, J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941).
8. J.Y. Bong, R.Y. Lee, Materials Science 26, 4961 (1991).
9. M.C. Kim, M.J. McNallan, C.C. Cheng and W.E. King Materials Science Lett. 8, 793 (1989).

STUDY OF STABILITY AND KINETICS OF PHASE CHANGE IN AMORPHOUS ALLOY $Fe_{78}Si_9B_{11}C_2$ USING NUCLEAR RESONANCE ABSORPTION AND MAGNETIC AND MECHANICAL PROPERTIES

S. Habibi, N. Banaii and S. Jalali

Laser Research Center
Atomic Energy Organization of Iran

Abstract

Effects of heat treatment on stability and kinetics of phase change in amorphous alloy $Fe_{78}Si_9B_{11}C_2$ has been studied using nuclear resonance absorption and magnetic and mechanical properties. The studies show that the alloy structure changes from amorphous to crystalline state at 525 ^{o}C. This change is found to start at the surface and proceeds to the bulk of the specimen. The activation energy for surface crystallization has been found and compared with that of the bulk. Measurements on hardness and magnetic parameters of the specimen show that the magnetic and mechanical properties of the specimen change due to crystallization and hence these parameters can be used to study the effects of heat treatment on the stability of these alloys.