

تشکیل نانوبلورها در آلیاژ فلزی آمورف و مطالعه آنها با استفاده از روش موزبائر اسپکتروسکوپی

صفدر حبیبی^{1*}، سعیده سوری²، سمیه عطاریلر³

1. استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا، همدان
2. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا، همدان
3. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور

تاریخ دریافت: 96/04/01 تاریخ پذیرش: 1396/05/10

Formation of Nano-Crystals in the Amorphous Metal Alloy And their Study by the Use of Spectroscopic Mossbauer

S. Habibi^{1*}, S. Soori², S. Atarilar³

1. Assistant Professor, Department of Physics, Bu-Ali Sina University, Hamedan
2. M.Sc. Student, Department of Physics, Bu-Ali Sina University, Hamedan
3. MS.c. Student, Department of Physic, Payame Noor

Received: 2017-06-22 Accepted: 2017-08-01

Abstract

Nanocrystals have an important role in improving the mechanical and magnetic properties of different alloys. One of the most popular methods to get nanocrystals is the production of amorphous alloys. With suitable thermal annealing, one can form nanostructure in the amorphous matrix. In this research, amorphous alloy with composition $Fe_{68}Co_{26}Si_{1}C_5$ is prepared by melt spinning method. Then the prepared specimen was annealed at $400^{\circ}C$ temperature for 30, 60, 90 and 120 minutes. The structure of specimens before and after annealing is studied by using Mossbauer Spectroscopy, XRD, SEM, VSM, Microhardness tester. The obtained results show that some nanocrystals are created in the specimen with annealing. The specimen annealed during 90 minutes showed better properties because with the appearance of α -FeCo nanocrystalline phases, it was harder and denser and its hardness reached its maximum value, that causes the correction and promotion of mechanical and magnetic properties.

Keywords

Amorphous, Annealing, Nanocrystalline.

چکیده

نانوبلورها، نقش کلیدی در بهبود خواص مکانیکی و مغناطیسی آلیاژهای مختلف دارند. یکی از متداولترین روشها برای حصول نانوبلورها، تولید آلیاژ آمورف است سپس با عملیات حرارتی در دما و زمان مناسب بر روی این آلیاژها، شاهد شکلگیری نانوبلورها در زمینه آمورف خواهیم بود. در این پژوهش آلیاژ آمورف $Fe_{68}Co_{26}Si_1C_5$ با استفاده از تکنیک چرخ مذاب تولید شده است، بعد از آن نمونهها تحت عملیات حرارتی در دمای 400 درجه در بازههای زمانی 30، 60، 90، 120 دقیقه درون کوره قرار گرفتهاند، سپس پیش و پس از آنیل کردن نمونهها با استفاده از اسپکتروسکوپی موزبائر، XRD، SEM و دستگاه سختی سنج میکروسکوپی مطالعه شدند. نتایج به دست آمده به خوبی فرایند رشد و شکلگیری نانوبلورها را با مرور زمان تحت عملیات حرارتی نشان میدهند در نهایت این نتیجه به دست آمد که نمونه آنیل شده به مدت 90 دقیقه نسبت به سایر نمونهها خواص بهتری نشان میدهد زیرا با ظهور فازهای نانو بلوری α -FeCo سختتر و متراکمتر و به تبع آن چگالتر شده است و سختی نمونه به ماکزیمم مقدارش رسیده است که سبب بهبود و ارتقای خواص کاربردی مکانیکی و مغناطیسی می شود.

واژگان کلیدی

آمورف، عملیات حرارتی، نانوبلورها.

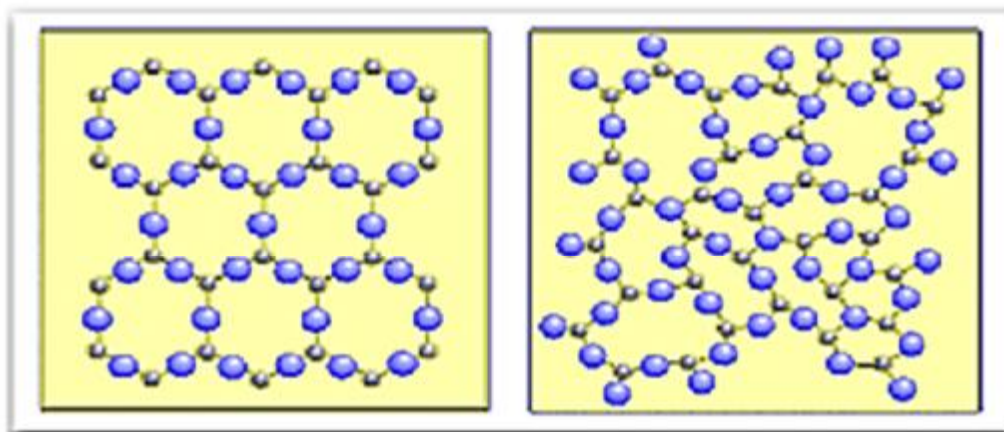
مقدمه

می‌توان آلیاژهای فلزی مذاب را با جلوگیری از تبلورشان، به آمورف کرد؛ البته که باید سرعت سرمایش برای گذار از حالت مایع به جامد، به اندازه کافی بالا (میلیون بر ثانیه) باشد که اتم‌ها فرصت حرکت و چیده شدن به صورت بلوری در کنار یکدیگر را نداشته باشند. این سرعت بالا باعث می‌شود که اتم‌ها زمان لازم را برای این که به صورت منظم قرار بگیرند و شبکه بلوری پایداری را تشکیل دهند، نداشته باشند و هر اتم در جای خود محبوس شود. آنها فاقد تقارن انتقالی و نظم بلند برد دوره‌ای بلوری هستند؛ البته این موضوع به این معنی نیست که آنها به طور کاتوره‌ای کنار هم قرار گرفته‌اند؛ بلکه مطابق با شکل (1)، نظم کوتاه برد (1-2nm) در ساختار شبکه‌ای موجود است. گزارشات هم نشان می‌دهند که نظم اتمی کاملاً تصادفی نیست، نیروی بین اتمی و پیوند بین اتم‌ها خیلی شبیه به نیروها و پیوندها در بلور است. این جامدات به اندازه جامدات بلوری متراکم‌اند (ویسکوزیته بزرگ‌تر از 10^{14} - 10^{13} دارند). این شباهت باعث می‌شود که فاصله اتم‌ها و تعداد همسایه‌های اول هر اتم، به طور میانگین، در تمام نقاط شبکه یکسان باشد، بنابراین محیط هر اتم بسیار شبیه محیط هر اتم دیگر است ولی لازم نیست که محیط آنها دقیقاً یکسان باشد. ویژگی‌های جامدات آمورف که آنها را از جامدات بلوری متمایز می‌کند را می‌توان در سه دسته کلی طول متفاوت پیوند، زوایای پیوند و تنوع در عدد هم‌ارایی در مکان‌های مختلف شبکه، تقسیم‌بندی کرد [4].

از آنجا که در حال حاضر، تمایل رو به رشدی به سمت

اولین کسی که بعد از هزاران سال مفهوم غیربلوری بودن بعضی آلیاژهای شیشه را مطرح کرد کرامر بود که بر اساس چگقش بخار، آلیاژهای فلزی غیربلوری را به دست آورده بود. زمان زیادی نگذشت که برنز و همکارانش ادعا کردند که فلزهای آمورف را به وسیله رسوب الکتریکی آلیاژهای نیکل آمورف به دست آورده‌اند، چنین آلیاژهایی سال‌ها به عنوان پوشش‌های سخت ضدسایش و مقاوم به خوردگی به کار می‌رفتند. جدی‌ترین فعالیت‌ها در سال 1960 متعلق به پل دوز و همکارانش بود که با استفاده از روش سرد کردن سریع فلزات ذوب شده، به آلیاژهای شیشه‌ای (آمورف) دست یافتند. در واقع، با این کشف، انقلاب عظیمی در مفهوم فلزات به وجود آمد. این گروه با تولید آلیاژ $Au_{75}Si_{25}$ ، به روش انجماد سریع با سرعتی از مرتبه مگا کلوین بر ثانیه، موفق به تولید این آلیاژ شیشه‌ای (آمورف) شدند. این سرعت بالای انجماد با استفاده از یک قطره کوچک از آلیاژ مایع و صفحه‌ای با رسانندگی بالا مانند مس حاصل می‌شد که نتیجه آن تشکیل لایه‌ای نازک از آلیاژ شیشه‌ای یاد شده روی صفحه مسی بود [2]. تا قبل از این روش، مذاب را با روش‌های سنتی مانند آب یا روغن، سرد می‌کردند [3]. اساس استاندارد سرعت مناسب برای تهیه آلیاژهایی با ضخامت $50 \mu m$ در حدود 10^6 k/s تعیین شد که کمترین آنها 10^4 k/s است. این تفاوت در نرخ سرمایش به ویسکوزیته مربوط می‌شود.

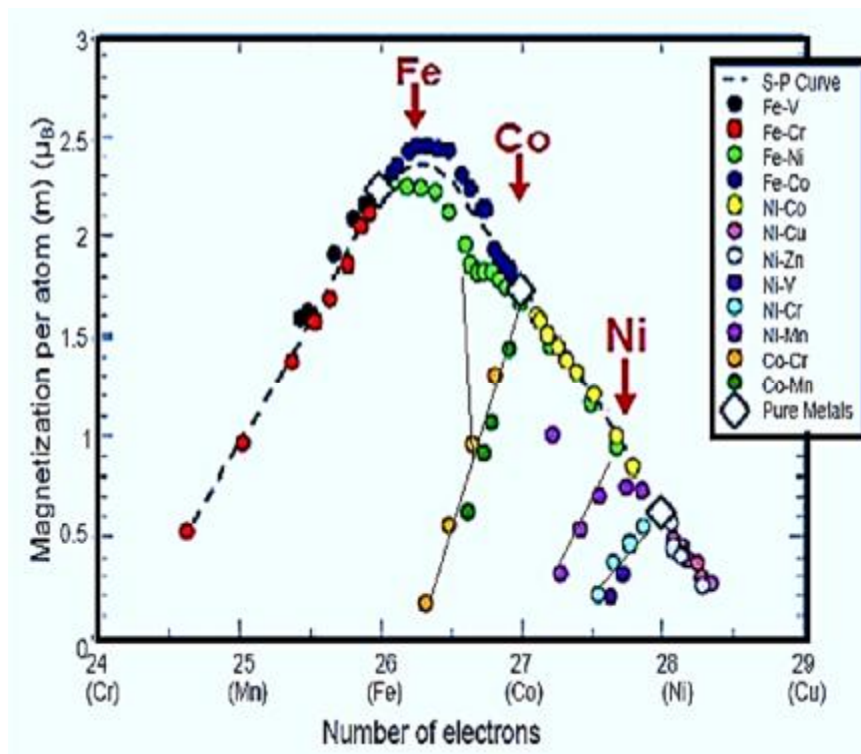
امروزه هم برای به دست آوردن ساختارهای آمورف



ب

الف

شکل 1. ساختار اتمی (الف) مواد آمورف، (ب) مواد بلوری



شکل 2. منحنی اسلیتر پاولینگ [7,8].

فیزیکی و مکانیکی نظیر چگالی، سختی، مدول یانگ و... تأثیرمی گذارد [6].

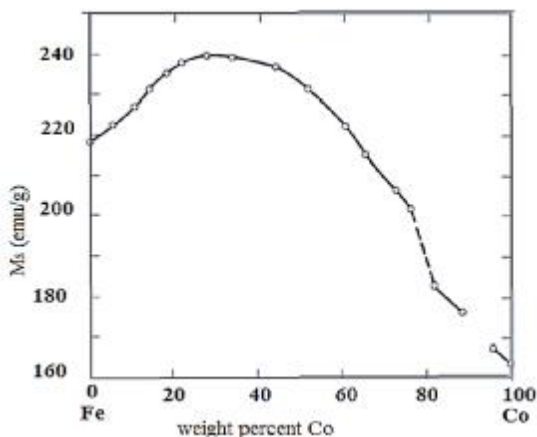
آلیاژهای نانومغناطیسی آهن - کبالت (Fe-Co)

شکل (2) منحنی اسلیتر - پاولینگ⁸ است که نقطه شروع مهمی در انتخاب ترکیبات آلیاژها برای کاربرد مخصوص است [7,8,9]. منحنی یاد شده، تنوع گشتاور دوقطبی مغناطیسی اتمی میانگین را به عنوان تابعی از تعداد الکترونهای خارجی در سیستمهای فلزات گذار نشان می دهد. این آلیاژها داری القای بالا و مقدار ناهمسان گردی مغناطیسی نسبتاً کمی هستند. ضریب مغناطوتنگش λ از مهم ترین پارامترهای تعیین کننده خواص مغناطیسی نرم مناسب از جمله وادارندگی پایین و نفوذپذیری بالا است و همواره تلاش شده است تا برای دستیابی به خواص مغناطیسی عالی، آلیاژ دارای $\lambda \cong 0$ باشد [10,11].

تولید مواد نانوکریستال وجود دارد، با اعمال فرایندهای گرمایشی و همچنین گذشت زمان می توان تغییرات ساختاری در مواد آمورف ایجاد نمود و در نهایت با در نظر گرفتن یک سری تغییرات و شرایط، موادی با ساختار نانو تولید کرد. البته این تغییرات می تواند منفی یا مثبت باشد؛ تغییرات منفی یعنی عملیات گرمایی به مدت طولانی و در دمای بالا، که سبب متبلور شدن و از بین رفتن خواص ماده می گردد.

تغییرات مثبت زمانی پدید می آید که با انجام عملیات حرارتی مناسب، ساختارهای پایداری (نانوکریستالها) ایجاد می گردد و در نتیجه سبب غلبه بر سد انرژی بین حالت آمورف شبه پایدار و حالت بلوری می شود. هنگام حرارت دهی روی فاز نیمه پایدار، ساختار بلوری انرژی آزاد خود را از دست می دهد و آرایش کوتاه بردی در ساختار ایجاد می شود. فرایند پایدار کردن آلیاژ، آرام سازی ساختار نامیده می شود [5]. در فرایند آرام سازی ساختار، تغییراتی در آرایش اتمها، در ساختار آمورف، قبل از وقوع تبلور (پیدایش نانوکریستالها) رخ می دهد که بر خواص مغناطیسی مانند،

آمورف Fe-Co در هسته ترانسفورماتورهاست که اتلاف را کاهش می‌دهد؛ برای مثال درصد بالایی از انرژی برق، در فاصله بین نیروگاه تا مقصد، اتلاف می‌شود با بهره‌گیری از همین آلیاژها می‌توان علاوه بر صرفه‌جویی، بازده را بالا برده و اتلاف کاهش داد.

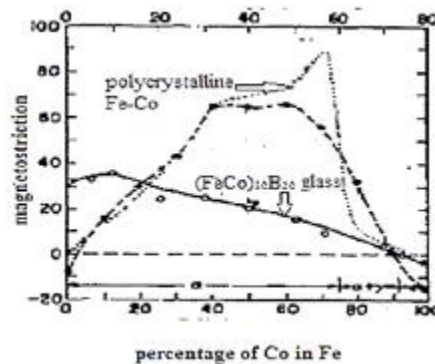


شکل 4. تغییرات مغناطیسی اشباع مقابل درصدهای مختلف کبالت [10,11].

روش‌های آزمایش

آلیاژ آمورف $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{26}\text{Si}_1\text{C}_5$ با تکنیک مذاب ریسی، به صورت نوارهایی با ضخامت 30 میکرون و پهنای 25 میلیمتر تولید شد. پس از تولید نوار با ترکیب ذکر شده، پنج قطعه به طول 2 سانتیمتر را به عنوان نمونه از نوار اصلی جدا کرده و 4 قطعه در دمای 400 درجه، برای مدت زمان‌های 120، 90، 60، 30 دقیقه، درون کوره تیوبی (TF1250) تحت اتمسفر گاز آرگون تحت فشار 10^{-3} تور، قرار داده شده است؛ سپس تمام نمونه‌ها، با استفاده از طیف نگار موزبائر، (XRD) و دستگاه سختی‌سنج میکرو ویکرز بررسی گردید. طیف موزبائر، در دمای اتاق با استفاده از طیف سنج شتاب ثابت، مجهز به چشمه ^{57}Co در ماتریس رادیوم با شدت تقریبی 25 mci است. طیف نگار موزبائر با استفاده از نرم‌افزار برازش NORMOS، پارامترهای موزبائر نظیر توزیع میدان فوق ریزمغناطیسی را اندازه‌گیری می‌کند. از طیف‌نگار XRD ساخت شرکت فیلیپس (PW 1730)، مجهز به نرم‌افزار X PERT و دستگاه SEM مدل S4160 ساخت شرکت هیتاچی ژاپن، به منظور شناسایی فازها و تعیین اندازه ذرات و ریز ساختارها

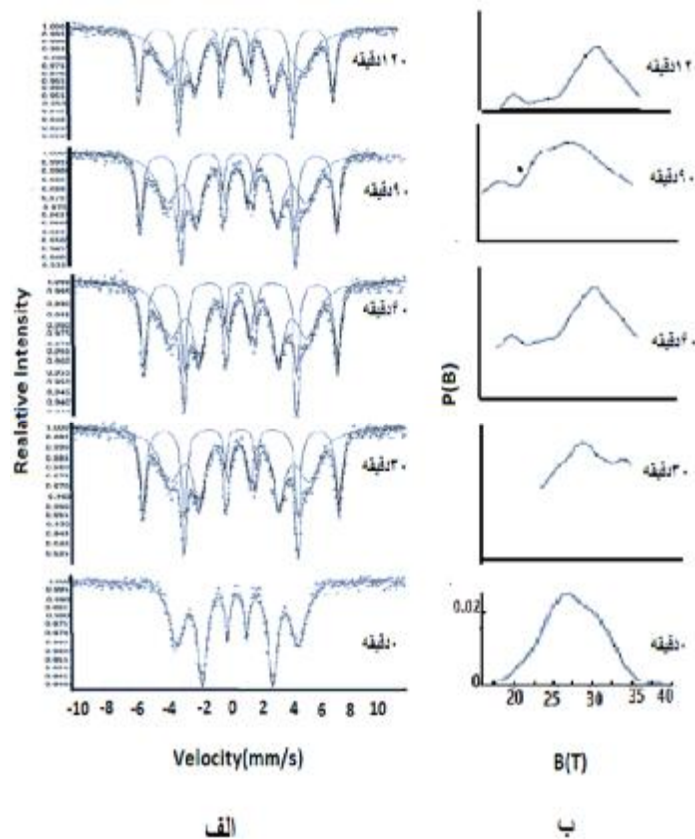
ترکیب شیمیایی آلیاژ، یکی از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده λ_s بوده و از آنجا که کبالت دارای تغییر بعد مغناطیسی یا ضریب مغناطوتنگش منفی است و آهن دارای ضریب مغناطوتنگش بزرگ و مثبت است، حضور آهن در آلیاژهای کبالت یا بالعکس می‌تواند λ_s را به صفر برساند [12].



شکل 3. مقایسه مغناطوتنگش حالت آمورفی و بلوری در مقابل مقادیر متغیر کبالت [10,11].

شکل (4)، محاسبات ساختاری الکترونیکی را نمایش می‌دهد [12]. بیشترین مقدار مغناطیسی برای مقدار 30-25 درصدی کبالت در آلیاژهای آهن-کبالت است. این نتیجه به طور تجربی در توافق با منحنی اسلیتر-پائولینگ است.

درصد بالایی از آلیاژهای آمورف را عناصر فرومغناطیسی نظیر آهن، کبالت و نیکل تشکیل می‌دهند. این فاز قسمت عمده تشکیل دهنده آلیاژ است و چگالی شار مغناطیسی آلیاژ به مقدار آن بستگی دارد. از میان عناصر مغناطیسی، عنصر آهن به دلیل ارزانی و خواص فیزیکی مناسب بیشتر به کار می‌رود. کبالت تنها عنصری است که در اثر آلیاژسازی با آهن، مغناطیسی اشباع و دمای کوری بالا را افزایش می‌دهد. شبه فلزاتی مانند بور، فسفر و سیلیسیوم به عنوان کمک کننده تشکیل فاز آمورف یا GFA عمل می‌کنند. از میان شبه فلزات، عنصر سیلیسیوم به علت تأثیرات بسیار مثبت بر خواص نرم مغناطیسی، از جمله کاهش انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی، سبب پایداری حرارتی نیز می‌شود؛ اما نباید مقدار شبه فلز زیاد باشد؛ زیرا درصد زیاد هر کدام از آنها به کاهش مغناطیسی اشباع منجر می‌شود [14]. عمده‌ترین کاربرد آلیاژهای



شکل 5. الف) طیف‌های موزبائر (ب) توزیع میدان فوق ریز برای نمونه‌ها در حالت اولیه و گرماده

استفاده شد. خواص مغناطیسی تمام نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مغناطومتر نمونه ارتعاشی (VSM) مدل 550، ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر ایران اندازه‌گیری گردید. نتیجه این آزمایش، منحنی‌های پسماند است که با استفاده از نرم‌افزار ORIGIN می‌توان آنها را تجزیه و تحلیل کرد و خواص مغناطیسی نظیر نیروی پسماندزای (اورستد)، مغناطش اشباع و مغناطش پسماند را به دست آورد. در نهایت از دستگاه سختی‌سنج ویکرز (Buehler 1mm) برای ارزیابی سختی نمونه‌ها استفاده و سختی هر نمونه سه مرتبه و هر مرتبه، به مدت 20 ثانیه اندازه‌گیری شد که میانگین ارقام به دست آمده گزارش می‌شود.

باید آلیاژ آمورف تهیه شود که در این پژوهش، آلیاژ فلزی آمورف با استفاده از روش ذوب‌ریسی تولید شد. نوار آمورف $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{26}\text{Si}_1\text{C}_5$ تولید شده، تنش‌های داخلی بزرگی دارد که موجب تضعیف خواص مغناطیسی از جمله نفوذپذیری و مغناطش اشباع می‌شود؛ اما با عملیات حرارتی در دما و زمان مناسب، می‌توانیم تنش‌های داخلی را بدون آن که نمونه متبلور شود، حذف کنیم [10]. به همین منظور، 5 قطعه هر کدام به طول 2 cm را از نوار آمورف یاد شده جدا کرده، یک قطعه را بدون هیچ‌گونه گرمادهی کنار گذاشته و 4 قطعه دیگر را در دمای 400°C برای مدت زمان‌های 120، 90، 60، 30 دقیقه درون کوره تبوی الکتریکی (مدل TF5 /25-1250) تحت اتمسفر گاز آرگون، برای عملیات گرمادهی قرار دادیم. محدوده گرما دادن برای هر آلیاژ آمورف به منظور بهبود خواص فیزیکی‌شان، متفاوت است. دمای یاد شده بدین دلیل انتخاب شد که در گرمادهی به نمونه‌ها، در دماهای پایین‌تر از 400°C به دلیل کم

استفاده شد. خواص مغناطیسی تمام نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مغناطومتر نمونه ارتعاشی (VSM) مدل 550، ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر ایران اندازه‌گیری گردید. نتیجه این آزمایش، منحنی‌های پسماند است که با استفاده از نرم‌افزار ORIGIN می‌توان آنها را تجزیه و تحلیل کرد و خواص مغناطیسی نظیر نیروی پسماندزای (اورستد)، مغناطش اشباع و مغناطش پسماند را به دست آورد. در نهایت از دستگاه سختی‌سنج ویکرز (Buehler 1mm) برای ارزیابی سختی نمونه‌ها استفاده و سختی هر نمونه سه مرتبه و هر مرتبه، به مدت 20 ثانیه اندازه‌گیری شد که میانگین ارقام به دست آمده گزارش می‌شود.

یافته‌ها

یکی از بنیادی‌ترین اهداف ما در این پژوهش، پیدایش نانوبلورها در زمینه آمورف بود. برای تولید نانوبلورها، ابتدا

حرارتی، اسپین‌ها به علت حضور نانودانه‌ها به صورت تصادفی جهت‌گیری نموده‌اند.

میانگین میدان فوق ریز برای نمونه‌ها، با افزایش مدت زمان حرارت دیدن از 27,53 T تا 36 T افزایش می‌یابد. این امر را می‌توان به رشد نانوبلورها و همزیستی دو حالت آمورف و بلوری در نمونه گرمادیده، در 90 دقیقه، نسبت داد که سبب بهبود خواص مغناطیسی نرم از جمله میدان فوق ریز می‌گردد.

جدول 1. پارامترهای فوق ریز میدان مغناطیسی برای نمونه آنبیل نشده و نمونه‌های آنبیل شده در بازه‌های زمانی مختلف

دمای آنبیلینگ	$\langle B \rangle$	b	درصد آمورف	درصد تبلور
0	27/53	1/58	100	0
30	34/1	1/21	82/61	17/39
60	35/1	1/08	67/30	32/70
90	36/0	1/07	67/30	32/70
120	33/07	1/13	65/57	34/43

نتایج طیف‌های XRD

طیف نمونه $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{26}\text{Si}_1\text{C}_5$ ، پیش از عملیات گرمایی، هاله پهن و متقارنی را با شدت کم نشان می‌دهد که گویای پراکندگی غیرموازی و نظم اتمی کوتاه برد مطابق با ساختار ماده آمورف است؛ پس همان‌گونه که انتظار داشتیم نوار تولیدی کاملاً آمورف است. همان‌گونه که از شکل (6) مشخص است، با انجام سیکل حرارتی، در بازه‌های زمانی 30 و 60 دقیقه، درصد کمی از نمونه‌ها متبلور شده است و هنوز درصد بالایی از نمونه دارای ساختار بی‌نظم یا آمورف است که دلیل آن را می‌توان به کرنش‌های شبکه‌ای که سبب کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شوند، مربوط دانست. بر اساس قانون براگ با تغییر فاصله بین صفحات بلوری، زاویه‌ای که پیک در آن دیده می‌شود، تغییر می‌کند از این رو تغییر فاصله بین صفحات منجر به این می‌شود که پیک‌های این دو نمونه پهن باشند [8].

رابطه زیر مکانیزم تغییرات ساختاری را برای همین نمونه بیان می‌کند:

بودن مقدار فاز بلوری، فاصله بین دانه‌ها زیاد است و بنابراین جفت‌شوندگی بین دانه‌ها به خوبی صورت نمی‌گیرد و خواص ماده تفاوت چشمگیری با حالت آمورفی ندارد و نمی‌توان از میانگین‌گیری ناهمسان‌گردی مغناطیسی طبق تئوری ناهمسان‌گردی تصادفی استفاده کرد؛ اما با گرمادهی در دمای مناسب مقادیر ناهمسان‌گردی مغناطیسی و میدان پسماندزای مغناطیسی کاهش پیدا می‌کند.

طیف‌سنج موزبائر (MS)

برای فیت کردن طیف‌های به دست آمده، از مدل شش تایی بلورین و غیر بلورین استفاده شد. شکافتگی‌های خطوط منحنی‌های موزبائر در حالت فری یا فرومغناطیس، شکافتگی شش‌تایی است که نشان‌دهنده حضور میدان مغناطیسی در اطراف هسته موزبائر است. نقطه‌های سیاه در شکل (5) مربوط به اطلاعات و داده‌های تجربی است. مطابق با همین شکل، طیف موزبائر نمونه گرمادهی نشده (دمای اتاق) خطوط شش‌تایی پهن و گسترده‌ای و توزیع میدان فوق ریز $P(B_f)$ را با مقداری که مشخصه ماده آمورف است، نشان می‌دهد. با شروع عملیات آنبیلینگ از 30 تا 120 دقیقه، هم‌زمان با ظهور و ته‌نشینی دانه‌های نانو بلوری در زمینه آمورف، علاوه بر خطوط شش تایی پهن، شاهد خطوط شش تایی تیز نیز هستیم که مربوط به فاز بلوری و پیش‌روی ماده به سمت تبلور است. خطوط شش تایی تیز و افزایش میدان فوق ریز نمونه‌ها مطابق با جدول 1 (با خطایی کمتر از 10^{-2}) را می‌توان به برهم‌کنش دو قطبی مغناطیس در نانو بلورهای $\alpha\text{-Fe Co}$ نسبت داد [14]. پارامترهای فوق ریز در جدول 1 لیست شده‌اند. مقدار پارامتر b از شدت نسبی خطوط دو به یک (A_2/A_1) تعیین می‌شود. پارامتر یاد شده جهت‌گیری اسپینی را اندازه‌گیری می‌کند و بیشترین مقدار آن برای جهت‌گیری کامل همه اسپین‌ها است.

مقدار b، بین صفر تا 2 متغیر است و مقدار صفر یعنی جهت‌گیری اسپین میانگین، عمود بر صفحه نوار است. مقدار 1 جهت‌گیری تصادفی اسپین‌ها را نشان می‌دهد و مقدار 2 یعنی جهت‌گیری اسپینی در صفحه نوار است. با توجه به پارامتر b می‌توان گفت که برای نمونه آمورف جهت‌گیری اسپینی در صفحه نوار بوده است؛ اما با تداوم عملیات

اطلاعات لازم در نمونه گرمادهی شده به مدت 90 دقیقه که با استفاده از طیف XRD به دست آورده‌ایم، برابر است با:

$$2q = 44 / 86 \text{ @ } q = 22 / 43 \quad (3)$$

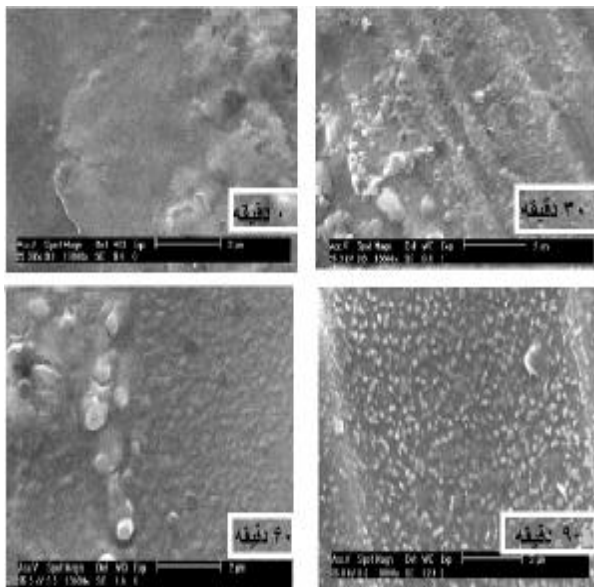
$$b = \text{FWHM} = 0 / 2952$$

که β را به رادیان تبدیل کرده و K را تقریباً $0/9$ در نظر گرفته‌ایم. هم چنین طول موج اشعه ایکس برابر $0/154$ نانومتر است. با استفاده از این داده‌ها و جای گذاری در رابطه (2)، اندازه دانه برابر است با:

$$D = \frac{0/09 \cdot 0/154}{0/0051 \cdot \cos(22/43)} = 29 / 48 \text{nm} \approx 30 \text{nm} \quad (4)$$

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

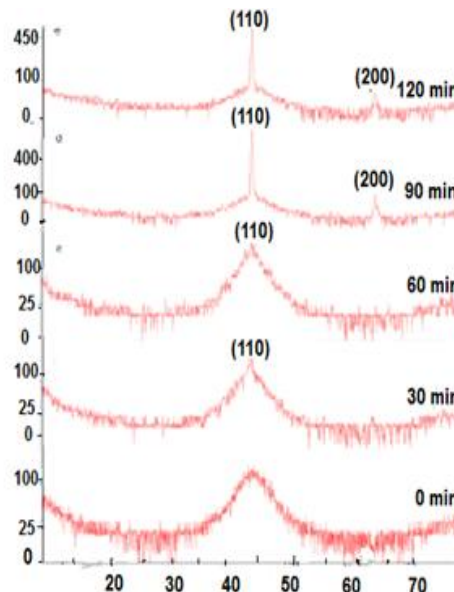
برای تایید نتایج طیف سنج‌های موزیتر و XRD، مطابق شکل (7) از سطح نمونه‌ها تصویر SEM گرفته شد. عملیات گرمایشی به مدت 30 دقیقه، در مقایسه با نمونه آنیل نشده، چندان تفاوت چشمگیری ندارد؛ اما با



شکل 7. تصاویر SEM نمونه‌ها



با افزایش مدت زمان عملیات گرمادهی شاخه‌های بلوری رشد و نمو بیشتری می‌یابند. با توجه به طیف نمونه حرارت دیده به مدت 90 دقیقه، شاهد پیک‌های تیزی



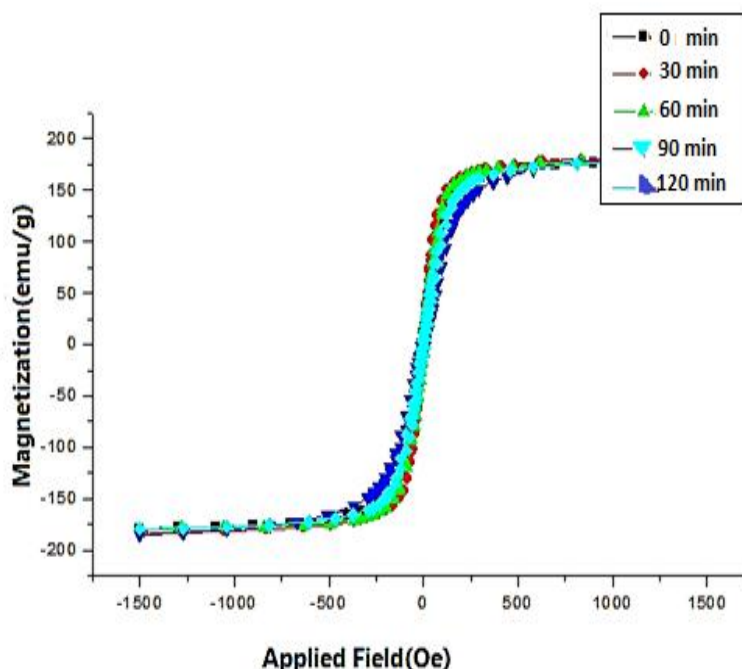
شکل 6. طیف‌های XRD نمونه‌های آنیل شده و آنیل نشده در دمای 400 درجه در زمان‌های مختلف.

هستیم که نشان از افزایش شدت و رشد شاخه‌ها و پیش ماده‌های بلوری دارد. با افزایش مدت زمان عملیات حرارتی (120 دقیقه) افزایش شدت پیک‌های پراش فاز α -Fe(Co) شده است؛ در این حالت نمونه‌ها ترد و شکننده می‌شوند و اثر تضعیف خواص مغناطیسی مکانیکی را به دنبال دارد که این امر به علت بزرگ شدن مرز دانه‌های بلوری است. اکنون با استفاده از رابطه شرر می‌توانیم اندازه تقریبی دانه (D) را محاسبه کنیم:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{b \cos q} \quad (2)$$

خیلی باریک است و مساحت محصور شده توسط منحنی بسیار ناچیز است که دلیل این امر، وجود درصد بالایی از آهن آمورف در نمونه‌ها است. به علت وجود عناصری مانند آهن و کبالت حجم حوزه‌ها به سهولت تغییر می‌کند و در نتیجه به آسانی با یک میدان ضعیف آهن‌زبا می‌شوند و خاصیت آهن‌ربایی خود را نیز به راحتی از دست می‌دهند. این عناصر قابلیت نفوذ اولیه و وادرندهی مغناطیسی

تداوم عملیات حرارتی به مدت 60 دقیقه نانوبلورها شروع به شکل‌گیری می‌کنند که به صورت نقاط سفید رنگ در شکل 3 دیده می‌شود؛ اما این دانه‌ها اندازه‌هایشان به قدری کوچک است که با بزرگ‌نمایی تصویر می‌توان به وجود آنها پی برد. همین نتیجه را طیف‌های XRD نمونه 60 دقیقه نشان می‌دهد؛ زیرا امکان تشخیص دانه‌های بلوری با ابعاد کمتر از 5 نانومتر برای دستگاه XRD هم مشکل است؛ اما



شکل 8. مقایسه منحنی‌های پسماند برای نوار آمورف $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{26}\text{Si}_1\text{C}_5$ قبل و بعد از گرمادهی در دمای 400°C

بالایی دارند که با اعمال یک میدان نسبتاً کوچک به اشباع می‌رسند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان و برای نمونه گرمایش یافته به مدت 120 دقیقه، منحنی خمیده و پهن‌تر می‌شود که این نشان از افزایش نیروی پسماندزا یا وادارندگی و کاهش مغناطش اشباع آلیاژ دارد. اطلاعات به دست آمده از منحنی‌های پسماند، در جدول (2) گردآوری شده‌اند. با استفاده از داده‌های این جدول، می‌توان نمودارهای نیروی پسماندزای و مغناطش اشباع را به صورت تابعی از زمان ترسیم کرد.

با افزایش مدت زمان عملیات حرارتی، دندریتها و شاخه‌های بلوری ظهور می‌باند. با توجه به تصویر SEM، در نمونه حرارت دیده به مدت 90 دقیقه، نانوبلورها با اندازه دانه‌ای تقریباً در محدوده 30-40 نانومتر مشاهده می‌شوند. که این نتیجه تقریباً به وسیله معادله دبای - شرر به دست آمد.

خواص مغناطیسی نمونه‌ها

شکل (8)، تصویری از منحنی‌های پسماند است که سبب درک بهتری از موارد تمایز نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در میدان مغناطیسی می‌شود. منحنی پسماند برای تمام نمونه‌ها

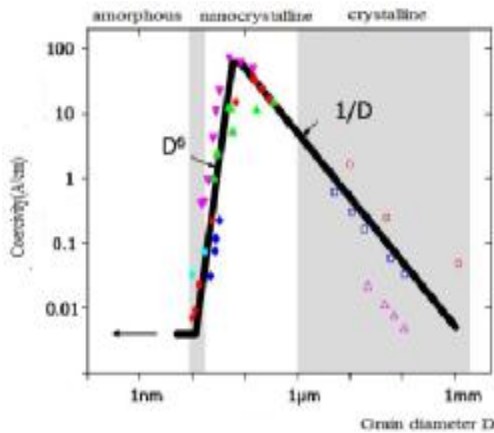
مطابق با این مدل، اندازه نیروی پسماندزا با توان ششم اندازه بلورک به صورت زیر نسبت دارد:

$$H_C = \frac{K_1^4 D^6}{J_s A^3} \quad (4)$$

که در رابطه بالا K ثابت ناهمسانگردی، D میانگین اندازه بلورکها، A ثابت مبادله مغناطیسی و J_s قطبیت اشباع می‌باشد که از خواص ذاتی ماده هستند [17].

همچنین نتایج بررسی محققین [1] در این زمینه نشان می‌دهد که H_C ارتباط مستقیمی با چگالی عیوب شبکه‌ای ماده مغناطیسی (از جمله مرزدانه‌ها) دارد؛ به گونه‌ای که بین این پارامتر و اندازه دانه‌ها رابطه عکس برقرار است؛ شکل (10).

علت این موضوع نیز به ماهیت نیروی پسماندزای مغناطیسی در مواد مغناطیسی بازمی‌گردد. در واقع H_C از مقاومت ماده در برابر چرخش نواحی مغناطیسی بعد از



شکل 10. نمودار تغییرات نیروی پسماندزای نسبت به اندازه دانه [15].

قرارگیری در میدان مغناطیسی ناشی می‌شود (شکل (11)) و با افزایش موانع در برابر چرخش نواحی مغناطیسی، این پارامتر افزایش می‌یابد. این در حالی است که با افزایش دما و درشت شدن دانه‌ها، از چگالی مرزدانه‌ها کاسته شده و به تبع آن H_C نیز کاهش می‌یابد.

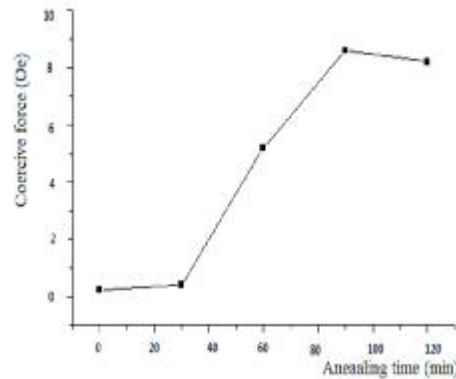
ممکن است این سوال مطرح شود که چرا علی‌رغم نانساختار شدن فاز مغناطیسی، مقادیر نیروی پسماندزا همچنان بزرگ است؟

جدول 2. مقادیر استخراج شده از منحنی پسماند

نمونه	H_C (Oe)	M_s (emu/g)	$-M_s$ (emu/g)	M_r (emu/g)	$-M_r$ (emu/g)
0	0/22	179/554	179/554	0/42	0/40
30	0/40	183/781	182/783	0/9	0/82
60	5/2	179/496	179/037	8	7/5
90	8/6	185/205	184/775	11	10/8
120	8/2	179/511	179/511	7/8	7/8

در جدول 2، H_C ؛ نیروی پسماندزای، M_s ؛ مغناطش اشباع و M_r ؛ مغناطش پسماند است. مطابق با همین جدول، افزایش در چگالی نمونه‌ها و یا به عبارتی کاهش مسافت‌های بین اتمی نمونه‌ها، به علت عملیات گرمایی است.

از آنجا که نیروی پسماندزای مغناطیسی و برهم‌کنش تبدیلی در مواد مغناطیسی به مسافت بین اتمی بستگی دارد، افزایش زمان عملیات حرارتی و کریستالیزاسیون سبب کاهش مسافت بین اتمی می‌شود. علاوه بر موارد ذکر شده، مطابق شکل (9)، افزایش در H_C را با گذشت زمان می‌توان به اکسیداسیون جزئی نمونه‌ها، شکل‌گیری مرزدانه‌ها و حضور همراه با رشد نانوبلورها و تنش‌های باقیمانده ناشی از شوک حرارتی، نسبت داد.



شکل 9. نمودار تغییرات نیروی پسماندزای (Oe) نسبت به مدت زمان گرمادهی (دقیقه)

نیروی پسماندزای مغناطیسی در مدت گرمادهی از 0 تا 120 دقیقه از 0/22 Oe تا 8/6 Oe افزایش می‌یابد. نیروی وادارندگی یا نیروی پسماندزای مغناطیسی در مواد نانوبلوری با اندازه دانه کوچک‌تر از 50 نانومتر، از مدل ناهمسان‌گردی تصادفی $(RAM)^1$ تبعیت می‌کند.

فرایند مغناطیدگی نمونه‌ها را می‌توان به چرخش حوزه‌ها در راستای میدان اعمالی نسبت داد. در شکل (12) مشاهده می‌شود که مغناطش اشباع (M_s)، در مدت زمان 90 دقیقه، بیشترین مقدار را دارد.

نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد، M_s نه تنها به ترکیب شیمیایی بلکه به درصد فازهای مغناطیسی و غیر مغناطیسی موجود در ساختار نیز، وابسته است.

افزایش زمان عملیات حرارتی تا یک حد خاص، مؤثرترین عامل در تنش‌زدایی و قرارگیری حوزه‌های مغناطیسی در جهت طولی نمونه است که این به افزایش مقدار مغناطش اشباع منجر می‌شود.

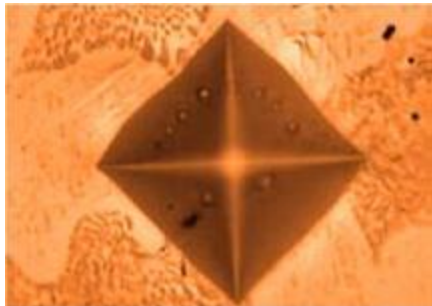
پس از 90 دقیقه عملیات حرارتی، در واقع با کاهش مگنتواستریکشن (تغییر شکل بر اثر اعمال میدان مغناطیسی)، مغناطش کاهش می‌یابد؛ پس کاهش مغناطش اشباع در زمان 120 دقیقه را می‌توان به دلایل زیر مربوط دانست:

1. افزایش کرنش شبکه در اثر حضور تنش‌های پسماند. حضور تنش‌های پسماند به دلیل ممانعت از تحرک آزادانه حوزه‌های مغناطیسی، امکان دستیابی به مغناطش اشباع بالا را در ساختار دشوار می‌کند.

2. تأثیرات سطحی و حضور لایه‌های مغناطیسی مرده و کاهش نسبی اندازه ذرات، اثر لایه‌های سطحی معروف به لایه‌های مرده مغناطیسی را نسبت به کل حجم ذرات افزایش می‌دهد و به کاهش مغناطش اشباع منجر می‌شود. این پدیده در تولید نانوذرات مغناطیسی به نحو بارزی به چشم می‌خورد [16].

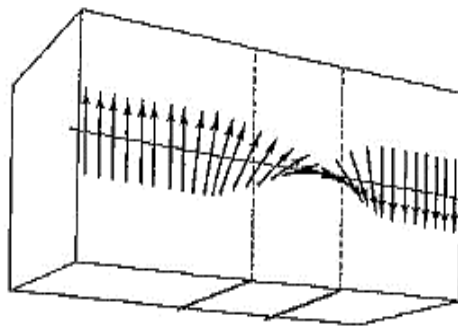
3. اکسیداسیون جزئی نمونه‌ها و مگنتواستریکشن ناشی از شوک حرارتی در هنگام سرد کردن و خارج کردن از کوره، جزء عوامل مؤثر است.

در واقع، افزایش ناهمسان‌گردی ناشی از تنش و کاهش مگنتواستریکشن در این زمان موجب افت خواص مغناطیسی



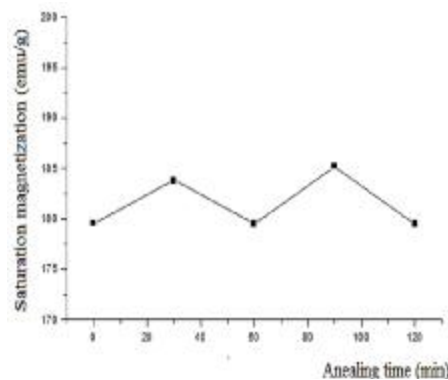
شکل 13. تصویر نمونه در دستگاه سختی‌سنج ویکرز

برای پاسخ به این سوال به دو نکته توجه می‌کنیم؛ اول آنکه دستگاه‌های VSM موجود بر اساس اندازه‌گیری مغناطش اشباع کالیبره شده‌اند و اندازه‌گیری نیروی پسماندزا توسط آنها ارزش نسبی دارد. دوم آنکه این نیرو به شدت تابع عوامل دستگاهی نظیر سرعت اعمال میدان و فواصل



شکل 11. طرح‌واره‌ای از چرخش گشتاور مغناطیسی در یک حوزه.

نقاط اندازه‌گیری شده در منحنی پسماند است و با کاهش این دو عامل، نیرو پسماندزا کاهش می‌یابد. ذکر این نکته مهم نیز لازم است که اگر مقادیر عناصر شبه‌فلزی مثل Si در نمونه مورد آزمایش زیاد باشد، مقدار H_c و M_r و M_s همواره کاهش می‌یابد. علت این امر افزایش میزان آمورف شدن آلیاژ و در نتیجه کاهش ناهمسان‌گردی مغناطیسی - بلوری و عیوب ساختاری نظیر مرزدانه، مرز بین فاز و رسوبات می‌باشد. در نوار $Fe_{68}Co_{26}Si_1C_5$ مقدار پایین عناصر شبه‌فلزی و در نتیجه بلوری بودن جزئی یا کامل ریزساختار نوار ذوب‌ریسی شده، علت اصلی بالا بودن میزان H_c است.



شکل 12. نمودار مغناطش اشباع (om/g) نسبت به مدت زمان گرمادهی (دقیقه)

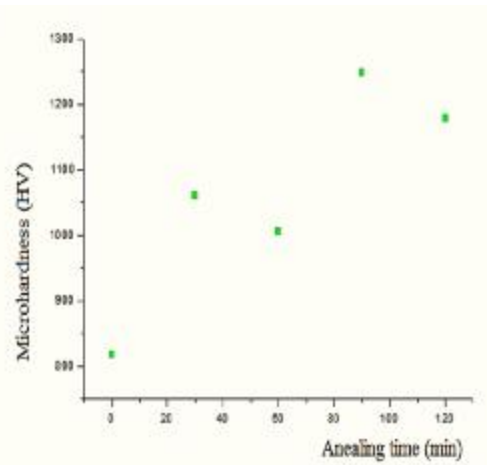
ندارد و نتایج را می‌توان برای تخمین دیگر خواص مکانیکی به کار برد. عملیات گرمایی یا کار روی فلز معمولاً به تغییر سختی منجر می‌شود. اگر طی فرایند مشخصی روی یک ماده معین عملیاتی انجام شود که به سخت شدن یا نرم شدن ماده را منجر شود، سختی‌سنجی وسیله سریع و ساده ای برای بازرسی و کنترل آن ماده و فرایند است. در این پژوهش سختی نمونه‌ها را از روش میکروسکوپی به دست آورده‌ایم که در آن بار اعمال شده برابر 100 g و مدت زمان اعمال نیرو 20s بوده است. شکل (13) تصویر فرورفتگی حاصل شده از آزمون سختی ویکرز را نشان می‌دهد. سختی نمونه‌ها طبق فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$HV = 1448f \phi^2 \quad (5)$$

f مقدار وزنه مورد استفاده، d میانگین قطر لوزی تشکیل شده در دستگاه سختی‌سنج (شکل 13) و HV مقدار سختی نمونه است. نمودار سختی شکل (14) نشان می‌دهد که کمترین و بیشترین سختی به ترتیب به بازه‌های زمانی 0 دقیقه با مقدار سختی $817HV_{100g}$ و 90 دقیقه با سختی $1248/3 HV_{100g}$ تعلق دارد.

اما با طولانی‌تر شدن زمان عملیات حرارتی مثلاً در بازه 120 دقیقه، سختی نمونه‌ها افزایش چشمگیری ندارد و بالعکس سختی و چگالی افت پیدا می‌کند همین امر سبب تردی و شکننده شدن نمونه می‌شود. دلیل این تغییر با توجه به طیف‌های XRD و موزبائر، تغییرات میکروساختاری و یا به عبارتی رشد بیش از حد نانوبلورها و بزرگ شدن اندازه دانه‌ها و پیشروی نمونه به سمت تبلور و کاهش درصد آمورفیزاسیون است و اما جدا از مقایسه نمونه‌ها، اگر به شکل نگاه کنیم سختی تمام نمونه‌ها بالا است که علت آن را می‌توان به دمای گرمایشی بالا ($400^\circ C$) و رسوب سختی صفحات ذوب شده نسبت داد؛ بنابراین می‌توان گفت که افزایش سختی می‌تواند بیانگر یک تراکم حجمی و یا از بین رفتن نواقص باشد که این امر با فرایند نانو تبلور در توافق است و کاهش سختی می‌تواند نشانگر انبساط حجمی نمونه باشد. علاوه بر موارد ذکر شده، سختی یک ماده به ترکیب شیمیایی آلیاژ نیز بستگی دارد، وجود کربن و سلیکون در ترکیب، بر میزان سختی آلیاژ $Fe_{68}Co_{26}Si_1C_5$ مؤثر است. قابل ذکر است که تبلور

می‌شود. وابستگی خواص مغناطیسی به ریزساختار، توسط مدل ناهمسان‌گردی تصادفی بیان می‌شود. هنگامی که اندازه دانه کمتر از طول تبادل فرومغناطیسی باشد، برهم‌کنش تبدیلی بر انرژی ناهمسان‌گردی غلبه کرده و بردارهای آهنربایش را وادار می‌کند که در چندین دانه با یکدیگر موازی شوند و چنین شرایطی به بهبود چشمگیری خواص مغناطیسی نرم منجر می‌شود [18].



شکل 14. تغییرات مقادیر سختی با مدت زمان

تمام موارد ذکر شده می‌تواند قابل قبول باشد؛ اما ذکر یک علت تنها از نظر علمی صحیح نیست. در نهایت نتیجه می‌گیریم که از تمام نمونه‌های بررسی شده برترین خواص مغناطیس نظیر بیشترین مقدار اشباع مغناطیسی مربوط به نمونه 90 دقیقه با مقدار $185/275 \text{ emu/g}$ است. بعد از 90 دقیقه، با توجه به اینکه دانه‌های نانوبلوری $\alpha\text{-Fe(C)}$ رشد چشمگیری دارند، این فرایند سبب کاهش جفت‌شدگی تبدیلی مغناطیسی، همچنین کاهش مغناطیدگی می‌شود و سرانجام تضعیف خواص مغناطیسی را در پی دارد.

خواص مکانیکی نمونه‌ها (اندازه‌گیری سختی)

آزمایش سختی از جمله آزمایش‌های مخرب برای تست قطعه مورد نظر است؛ اما سختی‌سنجی‌هایی مانند سختی‌سنجی میکروویکرز جزء آزمایش‌های غیر مخرب محسوب می‌شود. مقدار سختی به دست آمده در یک آزمون ویژه فقط معیاری برای مقایسه مواد با عملیات انجام شده است. طریقه آماده‌سازی نمونه و آزمون، پیچیدگی خاصی

منظم شدن و بزرگ‌تر شدن سامانه‌ها و حوزه‌های مغناطیسی می‌شود که این امر نشان از بهبود خواص مغناطیسی با افزایش مدت زمان گرمایشی دارد. هم چنین آزمایش سختی سنجی نشان داد، همین نمونه (90 دقیقه) با مقدار سختی $1248/3 \text{ HV}_{100\text{g}}$ نسبت به سایر نمونه‌ها سخت‌تر، متراکم‌تر و چگال‌تر است و بهترین خواص مکانیکی را از خود بروز می‌دهد. پس از گذشت 90 دقیقه از عملیات حرارتی، به دلیل آزادسازی تنش‌ها و رشد چشمگیر فازهای نانوبلوری و متمایل شدن آلیاژ به تبلور، القای اشباع کم و کم‌تر می‌شود که این امر می‌تواند ناشی از نامنظم شدن دیوارهای سامانه مغناطیسی باشد که گواهی بر حضور تنش‌های باقی مانده ناشی از شوک حرارتی در هنگام سرد کردن نمونه در این زمان‌ها است. همین پیشروی به سمت تبلور و تشکیل مرزخانه‌های بیشتر، سبب کاهش سختی و در نتیجه آن ترد شدن و شکننده شدن نمونه‌ها می‌شود.

مشترک انجمن مهندسين متالوژی ایران و جامعه ریخته‌گری ایران. 28 و 29 آبان. دانشگاه آزاد اسلامی کرج. صفحه 1.

روی این مواد که سبب کاهش سختی می‌شود ابتدا روی لایه‌های سطحی انجام شده و سپس به لایه‌های داخلی وارد می‌شود که در مجموع باعث تردی و شکننده شدن نمونه می‌شود [14].

بحث و نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، مطالعه مواد نانو ساختار به علت خواص مغناطیسی مطلوب مورد توجه محققین زیادی قرار گرفته است. خواص برتر آلیاژهای مغناطیسی در حالت نانو ساختار ناشی از کاهش ناهمسان‌گردی در این مواد است. در واقع این کاهش به علت غالب شدن اثر همسو شدن یا جفت شدن گشتاورهای مغناطیسی است. در این تحقیق، با عملیات حرارتی بر نوار آمورف $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{26}\text{Si}_4\text{C}_5$ به ساختارهای نانو مطابق با الگوهای XRD, MS دست یافتیم. افزایش مدت زمان عملیات حرارتی تا 90 دقیقه سبب

منابع

- [1] میرزایی، سمیرا، بیت‌اللهی، علی، شبستری، سعید، شهری، فرزاد. 1387. تأثیر عملیات حرارتی بر خواص مغناطیسی و ساختار سامانه‌های مغناطیسی آلیاژ نانو کریستالین نرم مغناطیسی پایه آهن. دومین همایش alloys. Journal of alloys and compounds. 2004; 367 (1-2):270-3.
- [2] Duwez P, Willens R, Klement Jr W. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys. Journal of Applied Physics. 1960; 31(6):1136-7.
- [3] Jun WK, Willens R, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. Nature. 1960; 187 (4740): 869.
- [4] Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed? Contemporary physics. 1969; 10 (5): 473-88.
- [5] Niu Y, Bian X, Wang W, Qing X, Wang G. The order evolution in amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{9}\text{B}_{13}$ ribbon during annealing process. Materials Letters. 2005; 59 (12):1589-94.
- [6] Bednarska L, Galadzhun Y, Gorelenko Y, Kovbuz M, Kotur B. Influence of annealing on the physical and chemical properties of Fe-Si-B-(Me) amorphous alloys. Journal of alloys and compounds. 2004; 367 (1-2):270-3.
- [7] Slater JC. The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects. Physical Review. 1936; 49(12): 931.
- [8] Slater JC. Electronic structure of alloys. Journal of Applied Physics. 1937; 8(6): 385-90.
- [9] Pauling L. The nature of the interatomic forces in metals. Physical Review. 1938; 54 (11): 899.
- [10] Gavrilă H, Ionita V. Crystalline and amorphous soft magnetic materials and their applications- status of art and challenges. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (Romania). 2002; 4 (2): 173-92.
- [11] Kohmoto O, Ohya K, Yamaguchi N, Fujishima H, Ojima T. Magnetic properties of zero magnetostrictive

- amorphous Fe-Co-Si-B alloys. *Journal of Applied Physics*. 1979; 50 (7): 5054-6.
- [12] Herzer, G. Amorphous and nanocrystalline soft magnetic. *Nato ASI series applied sciences*. 1996; 338: 710-733.
- [13] MacLaren J, Schulthess T, Butler W, Sutton R, McHenry M. Electronic structure, exchange interactions, and Curie temperature of FeCo. *Journal of applied physics*. 1999; 85 (8): 4833-5.
- [14] Gupta A, Habibi S, Lal S, Principi G. Mössbauer study of surface crystallization in metallic glasses. *Hyperfine Interactions*. 1990; 55 (1-4): 967-72.
- [15] Choo K, Gheisari K, Oh J, Javadpour S. Structure and magnetic properties of nanostructured Ni_{0.77}Fe_{0.16}Cu_{0.05}Cr_{0.02} (Mumetal) powders prepared by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: B*. 2009; 157 (1-3): 53-7.
- [16] Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic alloys. *Handbook of magnetic materials*. 1997; 10: 415-62.
- [17] Besmel R, Ghaffari M, Shokrollahi H, Chitsazan B, Karimi L. Influence of milling time on the structural, microstructural and magnetic properties of mechanically alloyed Ni₅₈Fe₁₂Zr₁₀Hf₁₀B₁₀ nanostructured/ amorphous powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011; 323 (22): 2727-33.
- [18] Raja MM, Chattopadhyay K, Majumdar B, Narayanasamy A. Structure and soft magnetic properties of Finemet alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000; 297 (1-2):199-205.