



مطالعه سینتیک تبلور در فرایند نانوبلورین شدن آلیاژ فاینمت

حسین اصغری شیوایی^{۱*} | حمید رضا مداح حسینی^{۲،۳}

^۱ گروه مهندسی مکانیک، واحد اسلامشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اسلامشهر، ایران

^۲ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۳ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، سینتیک تبلور نانودانه‌ها در آلیاژ آمورف فاینمت در شرایط گرم کردن پیوسته مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور، کالری متری تفاضلی روبشی در سرعت گرم کردن‌های متفاوت بر نمونه‌های آمورف انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که تبلور فاز آهن آلفا از حوالی دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود. نتایج پراش پرتو ایکس ضمن تایید این نتایج اندازه نانوبلورهای تشکیل شده برای نمونه‌های آنیل شده در دماهای ۴۵۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۱۲ و ۱۹ نانومتر نشان می‌دهد. براساس نتایج به دست آمده از کالری متری، انرژی فعالسازی متغیر واکنش با استفاده از روش ایزوکانونرژنال پیشرفته و یازو کین محاسبه شد. مقادیر محاسبه شده نشان می‌دهد که انرژی فعالسازی تبلور در آلیاژ فاینمت با پیشرفت واکنش تغییر می‌کند و از ۲۹۰ به ۳۹۰ کیلوژول بر مول افزایش می‌یابد. تغییر انرژی فعالسازی با پیشرفت تحول نشان دهنده پیچیدگی و چندمرحله‌ای بودن واکنش نانوبلورین شدن است. محاسبه مدل واکنش براساس نتایج تجربی نشان می‌دهد که تحول نانوبلورین شدن به هیچ از مدل‌های تئوری منطبق نمی‌شود، ولی به مدل رشد سه بعدی کنترل شونده با فصل مشترک نزدیکتر از سایر مدل‌ها است. شکل کروی و هم محور نانودانه‌ها براساس نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری این نتایج را تایید می‌کند.

واژگان کلیدی: سینتیک ایزوکانونرژنال، استحاله حالت جامد، نانوبلورین، آمورف، فاینمت.

shivae@iiu.ac.ir

سریع بوده و منجر به تولید پیش ماده آمورف می‌شود. سپس، ساختار نانوبلورین با عملیات حرارتی مناسب از فاز آمورف به دست می‌آید. تبلور در ریون آمورف آلیاژ فاینمت شامل سه مرحله است. در مرحله نخست، خوشه‌های مس در سراسر جامد تشکیل می‌شوند. در ادامه، تبلور اولیه رخ می‌دهد که طی آن دانه‌های فاز آهن (سیلیسیم) آلفا به طور ناهمگن در کنار خوشه‌های مس جوانه زده و رشد می‌کنند. با ادامه رشد، به دلیل اینکه عنصر نیوبوم انحلال‌پذیری کمی در آهن دارد، فاز آمورف از نیوبوم غنی

۱- مقدمه

آلیاژهای نانوبلورین پایه آهن که از تبلور فاز آمورف به دست می‌آیند، به دلیل داشتن ویژگی مغناطیسی فوق نرم مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته‌اند [۴-۱]. رشد پرشتاب در این زمینه با معرفی آلیاژ نانوبلورین با نام تجاری فاینمت^۱ با ترکیب شیمیایی $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ (at%) آغاز شد. یک روش برای ساخت این مواد ذوب ریسی^۲ است که یک فرایند انجماد

1. FINEMET
2. Melt Spinning

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۷/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۲۹

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روشها

شمش اولیه آلیاژ از عناصر خالص فلزی تهیه شد. تکه‌های خالص فلزی پس از تمیزکاری و شستشو، توزین شده و در کوره ذوب قوسی تحت خلاء بصورت شمش، ذوب ریزی شدند. در مرحله بعدی و پس از کنترل ترکیب شیمیایی، نوارهای آمورف با عرض ۱ میلی‌متر و ضخامت ۲۰ میکرون از فرایند ذوب ریسی به دست آمد. سرعت چرخ مسی خنک کننده معادل ۳۰ متر بر ثانیه تنظیم و برای همه نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شد [۱۸].

عملیات حرارتی نمونه‌ها با قرار دادن آنها در کیپول کوارتز خلا شده به مدت یک ساعت و با سرعت گرم کردن ۵ درجه بر دقیقه انجام گرفت. تحول ساختاری در نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس (دستگاه فیلیپس مدل پی-دبلیو ۱۸۳۰) در طول موج ۰۵۶۰۵۴/۱ آنگستروم مطالعه شد. اندازه دانه‌ها براساس پهن شدگی پیک پراش با مدل شرر [۱۹] انجام گرفت. ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری (دستگاه ژئول مدل جی-ای-ام ۳۰۱۰) مشاهده شد. برای این کار نمونه‌ها با الکتروپولیش در ولتاژ ۱۰ ولت با نیتریک اسید و اتانول آماده‌سازی شدند.

کالری متری تفاضلی^۴ نمونه‌ها از دمای اتاق تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در سرعت‌های گرم کردن ۲۰ تا ۸۰ درجه بر دقیقه با کالری متر مدل DSC1 شرکت متلر تولدو صورت پذیرفت. به این منظور نمونه‌هایی به وزن کل ۲۰ میلی‌گرم در داخل بوتلهایی به حجم ۷۰ میکرو لیتر به طور منظم چیده شدند. گاز نیتروژن با سرعت ثابت ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به‌طور مستمر بر نمونه‌ها جریان داشت. دستگاه در ابتدا برای همه سرعت گرم کردن‌ها و دماها با نمونه‌های استاندارد ایندیم کالیبره شد و اصلاحات و تنظیمات لازم انجام پذیرفت.

۲-۲- مدل سینتیک

سرعت واکنش در یک استحاله حالت جامد فعال شونده با حرارت در شرایط هم‌دما و غیرهم‌دما با رابطه زیر بیان می‌شود [۱۶]:

می‌شود. این امر باعث پایداری ساختار نانومتری می‌شود. زیرا نیویوم عنصری سنگین و با ضریب نفوذ کم است. ساختار در این مرحله یک ساختاری، دو فازی و شامل فاز بلورین پایه آهن با اندازه حدود ۱۰ تا ۲۰ نانومتر محصور در فاز آمورف باقیمانده است. این ساختار نانومتری بر طبق مدل آیزوتروپی تصادفی عامل اصلی نرمی مغناطیسی بسیار زیاد در این مواد است. در صورتی که دمای عملیات حرارتی افزایش یابد، تبلور ثانویه رخ می‌دهد و منجر به تشکیل ترکیبات بور از فاز آمورف می‌شود که ویژگی مغناطیسی نرم را تخریب می‌کنند [۵-۷].

سینتیک مربوط به استحاله این سامانه آمورف در دماهای به نسبت بالا، موضوعی کلیدی است که امکان کنترل ساختار و در نتیجه ویژگی را فراهم می‌کند [۸]. مطالعات متفاوتی در زمینه سینتیک تبلور در این آلیاژها انجام شده است [۹-۱۴]. برخی از این مطالعات اثر تغییر ترکیب شیمیایی بر سینتیک تحول [۹، ۱۰، ۱۳ و ۱۴] و برخی دیگر سینتیک در آلیاژ خالص فاینمت [۱۱-۱۲] را مورد بررسی قرار داده‌اند. در هر حال نتایج به دست آمده از این مطالعات برای پارامترهای متفاوت سینتیک متفاوت و گاهی سردرگم کننده است. تفاوت در این نتایج را می‌توان به پیچیدگی تبلور اولیه در فاینمت، وضعیت متفاوت و غیرقابل پیش‌بینی فاز آمورف اولیه، وجود جوانه‌های موجود در فاز آمورف، و همچنین، مسائل مربوط به دقت در تعیین خط مبدا و تفاضل‌گیری مناسب برای تعیین دقیق گرمای واکنش نسبت داد [۱۰-۱۲]. از آنجایی که فرایند تبلور در فاینمت پیچیده و چند مرحله‌ای است، روش‌های ایزوکانورژنال [۱۵] و مفهوم انرژی فعالسازی متغیر برای مطالعه سینتیک واکنش مناسب‌تر از سایر روش‌ها به نظر می‌رسد. در این پژوهش، از آزمایش‌های دقیق کالری متری و روش ایزوکانورژنال^۳ پیشرفته و یازوکین [۱۶ و ۱۷] برای مطالعه سینتیک تبلور آلیاژ فاینمت استفاده شده است.

3. Isoconversional

4. Differential Scanning Calorimetry

استفاده نمی‌کند و انرژی فعالسازی با کمینه کردن عبارت زیر به دست می‌آید:

$$\sum_i^n \sum_{j \neq i}^n [I(E_{\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j] / [I(E_{\alpha}, T_{\alpha,j}) \beta_i] \quad (4)$$

با قرار دادن مقادیر تجربی T_{α} و β در معادله بالا و تغییر E_{α} برای رسیدن به مقدار کمینه عبارت بالا، مقدار انرژی فعالسازی در درصد استحاله مورد نظر به دست می‌آید.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ طیف پراش پرتو ایکس نمونه ذوب ریسی شده و نمونه‌های آنیل شده در دماهای متفاوت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه ذوب ریسی شده فقط حاوی پیک پهن مشخصه مواد آمورف است. که نشان می‌دهد سرعت انجماد در ذوب ریسی به اندازه کافی زیاد بوده است تا از تبلور نمونه‌ها جلوگیری کند. شکل ۱ نشان می‌دهد که افزایش دمای آنیل منجر به ظهور یک پیک تیز در زاویه $45/2$ درجه می‌شود. این پیک مربوط به فاز آهن(سیلیسیم) آلفا است و ارتفاع آن با افزایش دمای آنیل افزایش و عرض آن کم می‌شود. تبلور فاز آهن آلفا از حوالی دمای 450 درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود و افزایش آن تا 700 درجه سانتی‌گراد منجر به تشکیل فازهای بوراید می‌شود. متوسط اندازه بلورهای آهن(سیلیسیم) آلفا در مرحله تبلور اولیه از رابطه شرر و با استفاده از عرض پیک در نصف حداکثر ارتفاع برای نمونه‌های آنیل شده در دماهای 450 و 550 درجه سانتی‌گراد به ترتیب 12 و 19 نانومتر به دست آمد.

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (1)$$

جدول ۱: فرم انتگرالی و دیفرانسیلی برخی مدل‌های ارائه شده برای واکنش‌های حالت جامد [۱۶]

Name of model	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
One dimensional diffusion controlled	α^2	$1/(2\alpha)$
Two dimensional diffusion controlled	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$-1/\ln(1-\alpha)$
Contracting area	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
Contracting volume	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$2(1-\alpha)^{2/3}$
Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
Power law (half)	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$

که در این رابطه α درصد استحاله، t زمان، $k(T)$ ثابت سرعت آرنیوس، $f(\alpha)$ مدل واکنش (جدول ۱)، A فاکتور پیش-اکسیپوننشال^۵، T دما، E انرژی فعالسازی و R ثابت جهانی گازها است. با انتگرال‌گیری از رابطه ۱ رابطه ۲ به دست می‌آید:

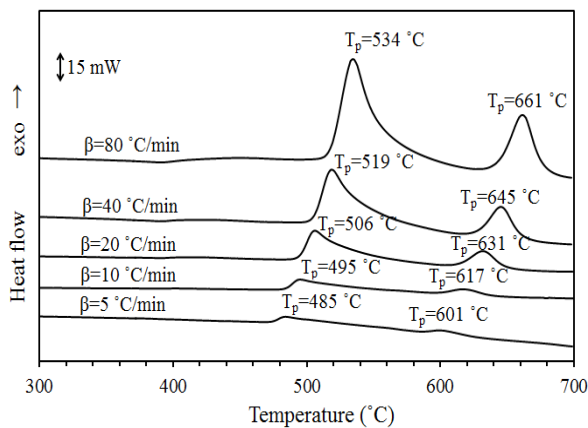
$$\int_0^{\alpha} [f(\alpha)]^{-1} d\alpha \equiv g(\alpha) = A \int_0^t \exp[-E/RT(t)] dt \quad (2)$$

که در این رابطه $g(\alpha)$ فرم انتگرالی مدل واکنش (جدول ۱) و $T(t)$ تغییرات دما در حین واکنش است. در شرایط گرم کردن خطی یعنی $T(t) = T_0 + \beta t$ ، یک انتگرال $I(E, T)$ در معادله ظاهر می‌شود که حل جبری ندارد:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_{\alpha}} \exp(-E/RT) dT = \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad (3)$$

پارامتر β در این رابطه سرعت گرم کردن است. برای حل این انتگرال تقریب‌های متفاوتی آورده شده و براساس آنها مدل‌های زیادی برای محاسبه انرژی فعالسازی پیشنهاد شده است. در بین این روش‌ها، ویازوکین [۱۶ و ۱۷] یک روش ایزوکانونرژنال غیرخطی ارائه کرده است که از هیچ تقریبی برای حل انتگرال

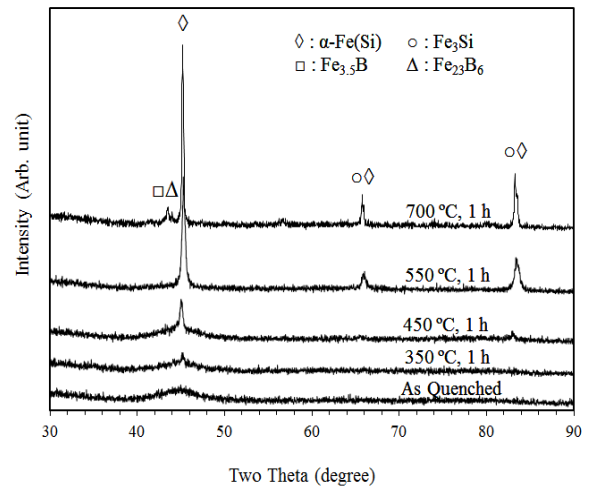
براساس این نتایج، متوسط اندازه دانه‌ها در ریزساختار شکل ۲ قسمت ب 1 ± 20 نانومتر با توزیع باریک است. تحلیل طرح نقطه‌ای پراش الکترونی شکل ۲ قسمت ب نشان دهنده تشکیل فاز آهن (سیلیسیم) آلفا است که با نتایج پراش پرتو ایکس تطابق دارد. شکل ۳ نتایج کالری‌متری تفاضلی نمونه آمورف را در سرعت گرم کردن‌های متفاوت از ۲۰ تا ۸۰ کلوین بر دقیقه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود منحنی‌ها حاوی دو پیک گرمازا هستند. براساس نتایج پراش پرتو ایکس، پیک اول مربوط به تبلور نانودانه‌های آهن (سیلیسیم) آلفا و پیک دوم مربوط به تبلور



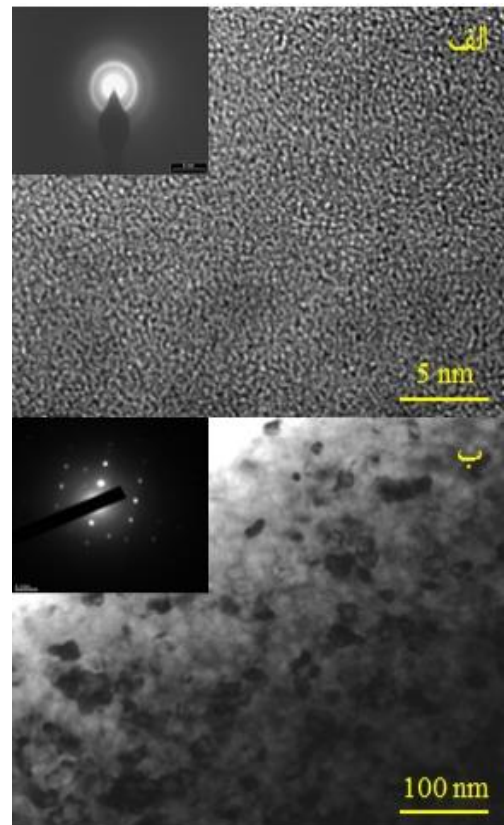
شکل ۳: نمودارهای DSC نمونه آمورف در سرعت گرم کردن‌های

فازهای بوراید است. دمای پیک T_p مربوط به هر دو تحول در نمودارها نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که برای هر دو پیک با افزایش سرعت گرم کردن تمام مقادیر دماهای شروع، پیک و پایان تحول در منحنی به مقادیر بالاتر منتقل می‌شود که وجود اثرات سینتیکی در تحول را نشان می‌دهد.

با استفاده از نتایج کالری‌متری تفاضلی، انرژی فعالسازی متغیر برای تبلور اولیه فاینمت از روش ایزوکانونرژنال پیشرفته ویاژو کین محاسبه و در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار انرژی فعالسازی شکل ۴ مشاهده می‌شود، انرژی فعالسازی ثابت نیست. این امر نشان می‌دهد که میکرومکانیزم تبلور اولیه در فاینمت یک سازوکار ساده نیست. در این نمودار، دو منطقه قابل تشخیص است. ابتدا افزایش خطی انرژی فعالسازی با پیشرفت استحاله در گستره α کمتر از ۰/۷ که تا مقدار حداکثر حدود ۳۹۰ کیلوژول بر مول می‌رسد. در این گستره (درصد تحول ۰/۱ تا ۰/۷) انرژی فعالسازی به تقریب به طور خطی افزایش می‌یابد و مقدار متوسط آن ۳۵۰ کیلوژول بر مول است. در مرحله نهایی،



شکل ۱: طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها آنیل شده در دماهای متفاوت



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری میدان روشن در ولتاژ ۲۰۰ کیلو ولت برای (الف) نمونه آمورف و (ب) نمونه نانوبلورین شده در دما، ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری میدان روشن نمونه آمورف و نمونه آنیل شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و طرح پراش الکترونی آنها، در شکل ۲ نشان داده است. ریزساختار شکل ۲ در قسمت الف و طرح پراش دایره‌ای آن، آمورف بودن نمونه‌ها را تایید می‌کند. در قسمت ب می‌توان نانودانه‌ها را به وضوح مشاهده کرد.

آلیاژهای خانواده فاینمت آورده شده است. این تفاوت‌ها را می‌توان به پیچیدگی تبلور اولیه در فاینمت و وضعیت متفاوت و غیرقابل پیش بینی فاز آمورف اولیه و همچنین، مسائل مربوط به دقت در تعیین خط مبدا و تفاضل‌گیری مناسب برای تعیین دقیق گرمای واکنش نسبت داد. بسیاری از مطالعات در این زمینه بدون در نظر گرفتن موارد بالا منتشر شده است که برای مقایسه کمی نتایج باید با احتیاط در نظر گرفته شوند.

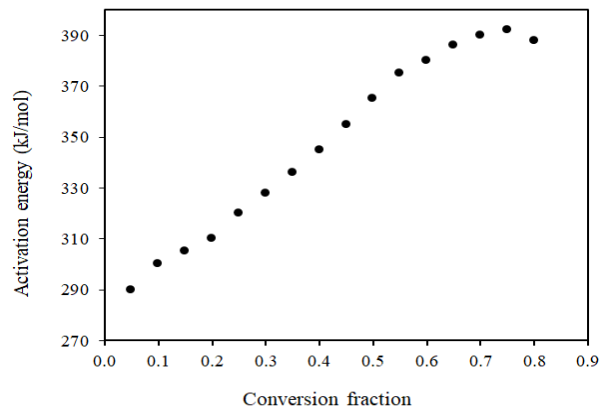
به منظور تکمیل مطالعه سینتیکی فاکتور پری-اکسپوننشیال A و مدل واکنش $f(\alpha)$ نیز محاسبه شد. فاکتور پری-اکسپوننشیال از رابطه جبران کننده بین انرژی فعالسازی و فاکتور پری-اکسپوننشیال با برازش مدل‌های متفاوت به داده‌های سینتیکی یکسان در شرایط غیر هم‌دما به دست می‌آید [۲۱]:

$$\log A_i = aE_i - b \quad (5)$$

در این رابطه a و b ثابت‌های معادله و A_i و E_i پارامترهای آرنیوسی مربوط به مدل واکنش هستند. برخی از این مدل‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. مقادیر A_i و E_i مربوط به مدل واکنش i برای مدل‌های متفاوت طبق رابطه ۲ به دست آمد. براساس این نتایج و از شیب نمودار لگاریتم A_i بر حسب E_i مقدار a و b به ترتیب $10^{-5} \times 6/73$ و $0/98$ و بر همین اساس فاکتور پری-اکسپوننشیال $\text{min}^{-1} \times 10^{22} \times 3/8$ به دست آمد. با دانستن فاکتور پری-اکسپوننشیال، مدل انتگرالی واکنش را می‌توان با استفاده از رابطه ۲ برای سرعت گرم کردن‌های متفاوت و انرژی فعالسازی مشخص ترسیم کرد.

نمودار $g(\alpha)$ برای آلیاژ براساس داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها و محاسبات بالا در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تحول نانوبلورین شدن تا حدود ۶۰ درصد پیشرفت استحاله به مدل رشد سه بعدی کنترل شونده با فصل مشترک نزدیکتر از سایر مدل‌ها است.

تبلور یعنی مقادیر α بیشتر از $0/7$ انرژی فعالسازی تا حدودی کاهش می‌یابد. این نتایج همان‌طور که انتظار می‌رفت نشان می‌دهد که تبلور اولیه در فاینمت یک تحول چند مرحله‌ای است. انرژی فعالسازی در مرحله جوانه‌زنی به‌طور معمول باید بیشتر از مراحل دیگر باشد و پایین بودن آن در نتایج شکل ۴ کمی سردرگم کننده است. علت این امر را می‌توان به دقت اندازه‌گیری دمایی شروع واکنش و گرمای واکنش نسبت داد.



شکل ۴: انرژی فعالسازی بر حسب درصد فاز استحاله شده با استفاده از روش ایزوکانونرژنال پیشرفته و یازوکین

یک دلیل مهم دیگر وجود جوانه‌های موجود درون ساختار باشد که در مرحله ذوب ریسی و پیش از آنیل بوجود آمده باشند. این نشان می‌دهد که به علت محدودیت در سرعت سرد کردن به‌طور احتمال جوانه‌های اولیه در نمونه‌ها در حین ذوب ریسی تشکیل شده‌اند. تشکیل چنین جوانه‌هایی در حین کونچ کردن توسط دیگران نیز گزارش شده است [۲۰]. در مراحل میانی (α بین $0/1$ و $0/7$) با شکل‌گیری فاز آهن (سیلیسیم) آلفا اتم‌های نیوبیم و بور به علت انحلال کم از بلورهای در حال رشد خارج شده و در فصل مشترک تجمع می‌کنند. نفوذپذیری کم عنصر نیوبیم در این حالت به عنوان سد نفوذی عمل کرده و به تدریج از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌کند. افزایش انرژی فعالسازی در این مرحله را می‌توان به تغییر مداوم ترکیب شیمیایی زمینه و در نتیجه کاهش نیرو محرکه از جام واکنش و همچنین نقش نفوذ و وجود لایه ممانعت کننده از رشد نسبت داد. همچنین، تغییر ضریب نفوذ با دما و اثر تغییر ترکیب شیمیایی بر آن باید در نظر گرفته شود. در نهایت ثابت ماندن انرژی فعالسازی در مراحل پایانی را می‌توان به برخورد میدان ذرات در حال رشد به یکدیگر، نسبت داد. همان‌طور که اشاره شد، نتایج پراکنده و متفاوتی در ارتباط با انرژی فعالسازی

[2] Y. Wang, Y. Zhang, A. Takeuchi, A. Makino, Y. Kawazoe, "Investigation on the crystallization mechanism difference between FINEMET[®] and NANOMET[®] type Fe-based soft magnetic amorphous alloys," Journal of Applied Physics, 120, 145102(1)-145102(6), 2016.

[3] M.I. Oshtrakh, Z. Klencsar, V.A. Semionkin, E. Kuzmann, Z. Homonnay, L.K. Varga, "Annealed FINEMET ribbons: Structure and magnetic anisotropy as revealed by the high velocity resolution mossbauer spectroscopy," Materials Chemistry and Physics, 180, 66-74, 2016.

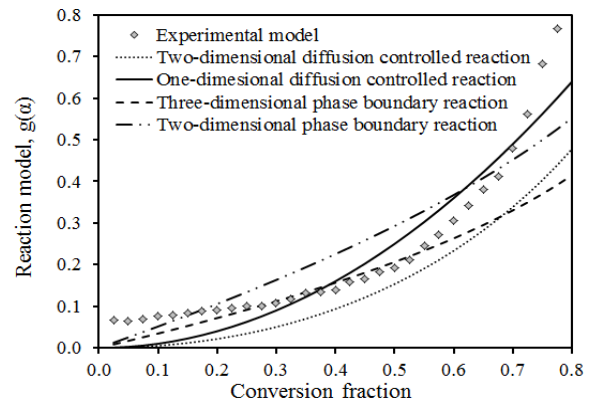
[4] J. A. Moya, "Improving soft magnetic properties in FINEMET-like alloys. A study," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 622, 635-639, 2015.

[5] M. Willard, M. Daniil, "Nanocrystalline soft magnetic alloys - two decades of progress," Elsevier, 173-342, 2013.

[6] G. Herzer, "Soft magnetic materials—nanocrystalline alloys," John Wiley & Sons Inc., 1-27, 2007.

[7] T. Gheiratmand, H.R. Madaah Hosseini, "Finemet nanocrystalline soft magnetic alloy: Investigation of glass forming ability, crystallization mechanism, production techniques, magnetic softness and the effect of replacing the main constituents by other elements," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 408, 177-192, 2016.

[8] M. T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, D. Crespo, T. Pradell, "Crystallisation kinetics and microstructure development in metallic systems," Progress in Materials Science, 47, 559-619, 2002.



شکل ۵: مدل آزمایشگاهی تحول محاسبه شده بر اساس نتایج تجربی و س.خ.ا: مداها، ه.ت.ت.، ن.د.ک به آ.

شکل کروی و هم‌محور نانودانه‌ها براساس میکروسکوپ الکترونی عبوری این نتایج را تایید می‌کند. با پیشرفت واکنش تا حدود ۷۰ درصد واکنش از شرایط کنترل شونده با فصل مشترک به شرایط کنترل شونده با نفوذ حرکت و سپس، از آن انحراف پیدا می‌کند. همان‌طور که انتظار داشتیم، مدل آزمایشگاهی واکنش با هیچ یک از مدل‌های تئوری تطابق ندارد که نشان دهنده پیچیدگی واکنش تبلور در فاینمت است.

۴- نتیجه گیری

سینتیک تبلور آلیاژ فاینمت آمورف در شرایط گرم کردن پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که انرژی فعالسازی واکنش با پیشرفت واکنش تغییر می‌کند. مدل واکنش محاسبه شده براساس نتایج تجربی نیز با هیچ یک از مدل‌ها تطابق ندارد. با توجه به نتایج به دست آمده و پراکندگی نتایج دیگران به نظر می‌رسد باید مطالعات دقیق بیشتری برای بدست آوردن داده‌های سینتیکی خانواده آلیاژ فاینمت انجام شود. لازمه این امر انجام کالری‌متری‌های دقیق و دقت بیشتر در تعیین خط پایه برای محاسبه گرمای واکنش است.

مراجع

[1] A.S. Bolyachkina, S.V. Komogortsev, "Power-law behavior of coercivity in nanocrystalline magnetic alloys with grain-size distribution," Scripta Materialia, 152, 55-58, 2018.

- [16] S. Vyazovkin, "Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature," *Journal of Computational Chemistry*, 18, 393-402, 1997.
- [17] S. Vyazovkin, D. Dollimore, "Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids," *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 36, 42-45, 1996.
- [18] T. Gheiratmand, H.R. Madaah Hosseini, P. Davami, F. Ostadhossein, M. Song, M Gjoka, "On the effect of cooling rate during melt spinning of FINEMET ribbons," *Nanoscale*, 5, 7520-7527, 2013.
- [19] B.D. Cullity, S.R. Stock, "Elements of x-ray diffraction," Prentice-Hall Inc., 167-171, 2001.
- [20] D. Jacovkis, J. Rodriguez-Viejo, M. T. Clavaguera-Mora, "Isokinetic analysis of nanocrystallization in an Al-Nd-Ni amorphous alloy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17, 4897-4910, 2005.
- [21] M. E. Brown, P. K. Gallagher, "Handbook of thermal analysis and calorimetry," Elsevier, 5, 503-538, 2008.
- [9] H. A. Shivaee, A. Castellero, P. Rizzi, P. Tiberto, H. R. Madaah Hosseini, M. Baricco, "Effects of chemical composition on nanocrystallization kinetics, microstructure and magnetic properties of Finemet-type amorphous alloys," *Metals and Materials International*, 19, 643-649, 2013.
- [10] A. Kolano-Burian, P. Wlodarczyk, L. Hawelek, R. Kolano, M. Polak, P. Zackiewicz, L. Temleitner, "Impact of cobalt content on the crystallization pattern in the Finemet-type ribbons," *Journal of Alloys and Compounds*, 615, S203-S207, 2014.
- [11] W. Lu, B. Yan, W. Huang, "Complex primary crystallization kinetics of amorphous Finemet alloy," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 3320-3324, 2005.
- [12] W. Lu, L. Yang, B. Yan, W. Huang, "Nanocrystallization kinetics of amorphous Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, 420, 186-192, 2006.
- [13] Z. Xie, Z. Wang, Y. Han, F. Han, "Influence of Ge on crystallization kinetics, microstructure and high-temperature magnetic properties of Si-rich nanocrystalline FeAlSiBCuNbGe alloy," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 463, 1-5, 2017.
- [14] Z. Zheng, G. Zhao, L. Xu, L. Wang, B. Yan, "Influence of Ni addition on nanocrystallization kinetics of FeCo-based amorphous alloys," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 434, 23-27, 2016.
- [15] A. Pratap, T. Lilly Shanker Rao, K. N. Lad, H. D. Dhurandhar, "Isoconversional vs. model fitting methods. A case study of crystallization kinetics of a Fe-based metallic glass" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89, 399-405, 2007.



Kinetics of nanocrystallization in Finemet alloy

H. Asghari Shivaee^{1,2*}, H.R. Madaah Hosseini^{2,3}

¹Department of Engineering, Islamshahr Branch, Islamic Azad University, Islamshahr, Iran

²Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

³Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Abstract: In this study, the kinetics of nanocrystallization of amorphous Finemet alloys is investigated under non-isothermal condition. In order to estimate kinetic parameters, differential scanning calorimetric analyses of the amorphous samples were performed at various heating rates. These results show that the crystallization of the α -Fe phase starts at around 450 °C. X-ray diffraction pattern samples confirm these results. According to the XRD results, the crystallite size of the sample annealed at 450 °C and 550 °C were 12 nm and 19 nm, respectively. The variable activation energy of crystallization was calculated, based on differential scanning calorimetric results and according to Vyazovkin advanced isoconversional method. Results show that, the activation energy is variable as a function of transformed fraction and increases from 290 to 390 kJ mol⁻¹. Variation of activation energy confirms the complexity of the nanocrystallization process. Numerical reconstruction of the reaction model using experimental data showed that nanocrystallization mechanism could not be described with a single theoretical model. But it is closer to three dimensional phase boundary reaction mechanism. Rounded and isotropic crystallites observed on the TEM images confirmed these results.

Keywords: Isoconversional kinetics, Solid state reaction, Nanocrystalline, Amorphous, Finemet