

سينتيک بلورينگی غيرهمدمای آلياژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$

سيده اکرم هاشمی نژاد^۱، محسن حداد سبزواری^۲

چکیده:

در اين تحقيق سينتيک بلورينگی غيرهمدمای آلياژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ با روش کالريمتری رویشی تفاضلی (DSC) در نرخهای گرمایش ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و $80^\circ\text{C}/\text{min}$ مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که آلياژ آمورف حین گرمایش دو مرحله بلورينگی را نشان می دهد. با افزایش نرخ گرمایش، پیک های بلورينگی به سمت دماهای بالاتر منتقل می شوند. انرژی های فعال سازی ظاهری مربوط به اولین مرحله بلورينگی با دو روش Kissinger و Ozawa به ترتیب مقادير $443/44$ و $434/47 \text{ kJmol}^{-1}$ تعیین شدند. پارامترهای سينتيک مثل توان بلورينگی (n) و بعدپذیری رشد (m) نیز از دو روش JMAK و Ozawa محاسبه شدند. جزئیات رفتارهای جوانه زنی و رشد حین بلورينگی غيرهمدمای برحسب انرژی فعال سازی موضعی $E_c(x)$ با روش Flynn, Ozawa و wall) نیز مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین انرژی فعال سازی برای جوانه زنی (E_n) و رشد (E_g) به طور جداگانه محاسبه شدند.

کلمات کلیدی: آلياژ آمورف پایه کبالت، آنالیز حرارتی، سينتيک بلورينگی غيرهمدمای.

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

akram.hasheminejad@gmail.com

^۲ دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد

۱- مقدمه

اولین آلیاژ آمورف با بکارگیری تکنیک انجماد سریع در سال ۱۹۶۰ بر روی آلیاژ دوتایی Au-Si توسط Duwez و همکارانش حاصل گردید [۱]. آنها نشان دادند که با افزایش سرعت سرمایش می توان از فرآیند جوانه زنی و رشد بلورها جلوگیری نمود. بنابراین فلزات آمورف فاقد نظم طولانی برد و ساختار بلورین فلزات متداولند و ناهنجاری ها و عیوب فلزات بلورین در آنها دیده نمی شود که منجر به بهبود خواص مکانیکی، فیزیکی، حرارتی، مغناطیسی، خوردگی و سایشی نمونه های آمورف در مقایسه با مواد بلورین شده است [۲].

فلزات آمورف از لحاظ سینتیکی موادی نیمه پایدار و از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدارند. در صورتی که این مواد در معرض حرارت قرار گیرند، امکان برگشت پذیری ماده آمورف به حالت بلورین پایدار وجود دارد که این پایداری حرارتی نامناسب یکی از موانع بزرگ کاربرد این مواد می باشد.

به منظور مطالعه سینتیک فرآیندهای بلورینگی فلزات آمورف بیشتر از روشهای کالریتری و بویژه DSC استفاده می شود. در محاسبات کالریتری، اغلب از دو روش گرمایش همدمای و غیرهمدمای (پیوسته) استفاده می شود. از چندین دهه گذشته علاقه زیادی در بکارگیری تکنیک های تحلیل تجربی همدمای و غیرهمدمای به منظور بررسی تحولات فازی دیده شده است. در حالیکه تکنیک های تحلیل تجربی همدمای در بیشتر موارد صریح و قطعی هستند، روش های تحلیل حرارتی غیرهمدمای چندین مزیت دارند؛ در آزمایشات غیرهمدمای می توان محدوده دمایی محاسبات را نسبت به آزمایشات همدمای افزایش داد، همچنین آزمایشات غیرهمدمای سریع تر از همدمای انجام می شوند. از این رو تلاش های زیادی انجام شده است تا روش های تجزیه و تحلیل سینتیک همدمای به آزمایشات غیرهمدمای نیز عمومیت یابند [۲-۵]. مطالعه سینتیک بلورینگی باعث می شود که انرژی فعال سازی بلورینگی و پارامترهایی چون توان اورامی که نشان دهنده مکانیزم بلورینگی است مشخص شوند.

در تحقیق حاضر بلورینگی غیرهمدمای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ با استفاده از تکنیک DSC مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از نوارهای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ با عرض ۲ سانتی متر و ضخامت 1 ± 29 میکرومتر که با روش Planar Flow Melt Spinning (PFMS) تهیه شده بودند، استفاده گردید [۶].

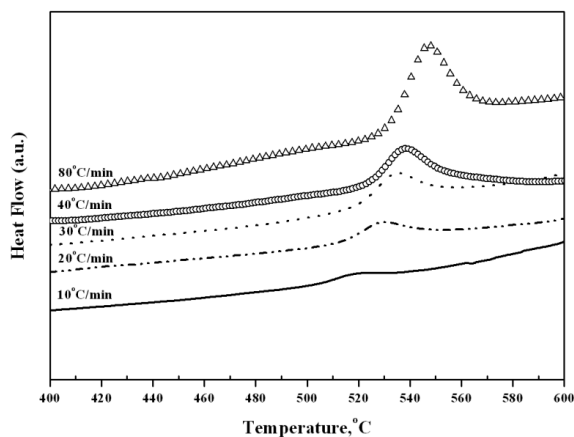
دما و آنتالپی بلورینگی مرحله اول و رفتار حرارتی نمونه های آمورف و آنیل شده این آلیاژ با استفاده از دستگاه Shimadzu مدل DSC-60 تعیین و بررسی شد. کالیبراسیون مقیاس دما با استفاده از استاندارد ایندیوم خالص (نقطه ذوب $156/6^\circ\text{C}$ و گرمای نهان تشکیل $28/5 \text{ Jg}^{-1}$) در هر دور انجام شد تا از صحت داده ها اطمینان حاصل شود. نمونه ها از محدوده دمای محیط تا 600°C به طور پیوسته در نرخ های گرمایش ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و

$80^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ مورد آزمایش قرار گرفتند. جهت اطمینان از داده‌های بدست آمده، هر آزمایش حداقل دو بار تکرار شد.

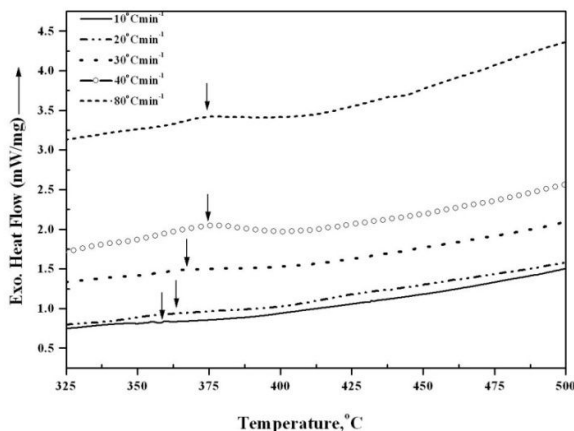
۳- نتایج و بررسی

شکل (۱) منحنی‌های DSC غیر همدمای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ در نرخ‌های گرمایش ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و $80^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ برحسب دما را نشان می‌دهد. مشخص شده است که بلورینگی این آلیاژ آمورف به محض گرمایش شامل دو مرحله است [۷]. از آنجایی که محدوده دمایی دستگاه DSC، حداکثر 600°C می‌باشد، تنها بلورینگی مرحله اول قابل بررسی است. دماهای پیک بلورینگی در نرخ‌های گرمایش ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و $80^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ به ترتیب مقادیر $523/31$ ، $530/35$ ، $535/49$ ، $538/61$ و $547/95^{\circ}\text{C}$ تعیین شدند. با افزایش نرخ گرمایش پیک بلورینگی به سمت دماهای بالاتر منتقل می‌شود که نشان‌دهنده اثرات سینتیکی است. همچنین با افزایش نرخ گرمایش پیک‌های بلورینگی وسیعتر می‌شوند.

منحنی‌های نشان داده شده در شکل (۲) قسمتی از منحنی‌های DSC از دمای 325°C تا 510°C می‌باشند. در همه این منحنی‌ها پیک وسیع و کم‌ارتفاعی که با نشانه مشخص شده است، دیده می‌شود که با افزایش نرخ گرمایش به سمت دماهای بالاتر منتقل می‌شود. این پیک‌ها نشان‌دهنده مرحله آزادسازی ساختاری می‌باشد. قبل از واکنش بلورینگی حتی در نرخ‌های گرمایش بالا نیز تحول شیشه‌ای شدن واضحی (T_g) دیده نشد که به دلیل نزدیکی دمای تحول شیشه‌ای شدن و دمای شروع بلورینگی این آلیاژ است.



شکل (۱): منحنی‌های DSC گرمایش غیر همدمای در نرخ‌های گرمایش مختلف بر حسب دما.



شکل (۲): سمت چپ منحنی‌های DSC نوارهای آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف.

به منظور توصیف رفتار حرارتی فلزات آمورف در شرایط همدمای، نرخ واکنش به صورت حاصل ضرب دو

تابع مجزای دمای مطلق (T) و کسر حجمی فاز بلورینه (x) بیان می‌شود [۸-۱۰]:

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (1)$$

که $f(x)$ تابع کسر حجمی متحول شده (x) است و مکانیزم واکنش را مشخص می‌کند و $k(T)$ ثابت نرخ واکنش است که با معادله آرنیوسی بیان می‌شود:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (2)$$

در اینجا A (س^{-۱}) فاکتور فرکانس و مستقل از دما، E_c (کجمول^{-۱}) انرژی فعال‌سازی ظاهری، R ثابت عمومی گازها و T دمای مطلق می‌باشد. بنابراین نرخ تحول واکنش در شرایط همدمای به صورت معادله (۳) است:

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) f(x) \quad (3)$$

تحت شرایط غیرهمدمای با نرخ گرمایش ثابت $\beta = \frac{dT}{dt}$ ، معادله (۳) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) f(x) \quad (4)$$

برای توصیف فرایند بلورینگی همه فرایندهای وابسته به دما و زمان، نیاز به تعیین پارامترهای سیتیک از جمله انرژی فعال‌سازی بلورینگی (E_c)، فاکتور فرکانس (A) و توان بلورینگی (n) است.

۳-۱-۳ انرژی فعال‌سازی بلورینگی

۳-۱-۱-۳ روش Kissinger

با در نظر گرفتن تغييرات دمای پیک بلورينگی (T_p) با نرخ گرمایش (β)، انرژی فعال سازی ظاهری هر مرحله بلورينگی یک آلیاژ آمورف تحت شرایط گرمایش خطی می تواند با معادله Kissinger تخمین زده شود که رابطه دمای پیک گرمازا با نرخ گرمایش با معادله زیر توصیف می شود [۲، ۴ و ۸]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + \ln\left(\frac{AR}{E_c}\right) \quad (5)$$

با رسم $\ln(\beta/T_p^2)$ بر حسب $1/T_p$ خط تقریباً مستقیمی بدست می آید که شیب آن $(-E_c/R)$ و محل برخورد با محور y ها $\ln(AR/E_c)$ می باشد.

شکل (۳) منحنی Kissinger آلیاژ آمورف $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$ را نشان می دهد. مقادیر E_c و A مربوط به اولین مرحله بلورينگی برای نرخ های گرمایش مختلف به ترتیب $443/44 \text{ kJmol}^{-1}$ و $(s^{-1}) \times 10^{26} \times 1/0.84$ تعیین شدند.

۲-۱-۳- روش Ozawa

علاوه بر معادله Kissinger، در بسیاری موارد از روش غیرهمدمای دیگری نیز برای محاسبه انرژی فعال سازی بلورينگی استفاده می شود که به معادله Ozawa مشهور است و به صورت معادله (۶) بیان می شود [۲، ۳ و ۱۱]:

$$\ln \beta = -1.0516 \frac{E_c}{RT_p} + const. \quad (6)$$

به طور مشابه، ترسیم $\ln \beta$ بر حسب $1/T_p$ خطی تقریباً راست با شیب $(-1/0.516 E_c/R)$ را ارائه می دهد. بر طبق روش Ozawa، انرژی فعال سازی بلورينگی مرحله اول این آلیاژ آمورف در نرخ های گرمایشی که از ۱۰ تا $80^\circ \text{Cmin}^{-1}$ متغیرند، $434/47 \text{ kJmol}^{-1}$ (شکل (۳)) می باشد.

در مقایسه با نتایج بدست آمده توسط معادله Kissinger، انرژی فعال سازی بدست آمده توسط روش Ozawa اندکی کمتر است. مقادیر نزدیک به هم انرژی فعال سازی بلورينگی بدست آمده توسط این دو روش و پراکندگی کم داده ها حاکی از آن است که مکانیزم واکنش در این محدوده نرخ گرمایش تغییری نخواهد کرد [۱۱]. در ادامه با تعیین مکانیزم واکنش، صحت این ادعا اثبات خواهد شد.

۲-۳- تعیین مکانیزم بلورينگی

۱-۲-۳- روش JMAK

داده های DSC معمولاً با فرمول JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) تحلیل می شوند تا مکانیزم حاکم بر فرایند جوانه زنی و رشد تعیین شود. روش JMAK معمولاً برای بررسی سینتیک بلورينگی همدمای استفاده می شود.

کسر حجمی فاز بلورینه (x) در مدل JMAK می تواند با رابطه زیر برحسب تابعی از زمان بیان شود [۳]:

$$x = 1 - \exp\{-[k(t - \tau)]^n\} \quad (7)$$

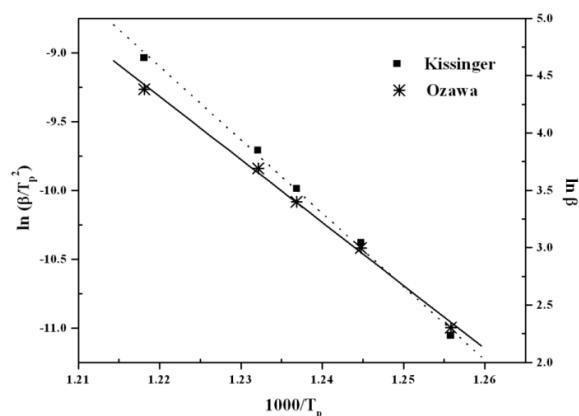
x کسر حجمی فاز بلورینه (%)، τ زمان نهفتگی برای جوانه زنی، n توان بلورینگی (ویژگی های جوانه زنی و رشد در مدت بلورینگی را منعکس می کند) و k ثابت نرخ واکنش است. بعد از مرتب کردن و دوبار لگاریتم گرفتن از معادله (7) می توان نوشت:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln(t - \tau) \quad (8)$$

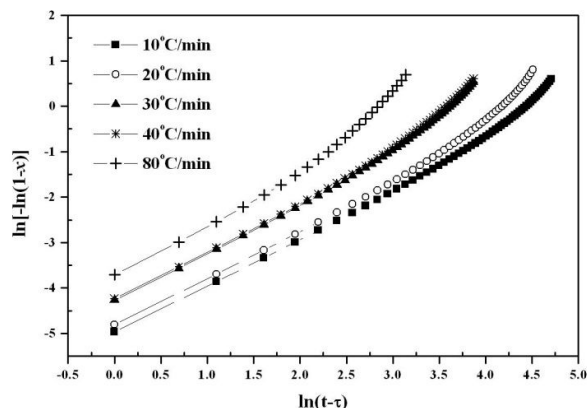
مقادیر n و k از شیب و محل برخورد منحنی $\ln[-\ln(1-x)]$ برحسب $\ln(t - \tau)$ با محور y ها محاسبه می شوند.

شکل (4) نمودار JMAK رسم شده در نرخ های گرمایش مختلف را نشان می دهد.

توان بلورینگی همانطور که در جدول 1 نشان داده شده است، تقریباً مقداری برابر 1/1 دارد که مشخص می کند رشد این آلیاژ کنترل شونده نفوذی است و نرخ جوانه زنی تقریباً صفر دارد [1].



شکل (۳): منحنی های Kissinger و Ozawa برای تخمین انرژی فعال سازی بلورینگی غیرهمدمای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$.



شکل (4): منحنی $\ln[-\ln(1-x)]$ برحسب $\ln(t - \tau)$ با استفاده از روش JMAK برای بلورینگی غیرهمدمای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ در نرخ های گرمایش مختلف.

جدول ۱: اثر نرخ گرمایش بر روی پارامترهای سینتیک بلورینگی

دقت، r	ثابت واکنش، k	توان اورامی، n	نرخ گرمایش، β ($^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$)
۰/۹۹۹۲	۰/۰۰۹۲	۱/۰۸	۱۰
۰/۹۹۸۶	۰/۰۱۱۷	۱/۱۱	۲۰
۰/۹۹۹۱	۰/۰۱۹۳	۱/۱۰	۳۰
۰/۹۹۹۱	۰/۰۱۹۹	۱/۱۰	۴۰
۰/۹۹۹۵	۰/۰۳۳۷	۱/۱۰	۸۰

۲-۳-۲ روش Ozawa

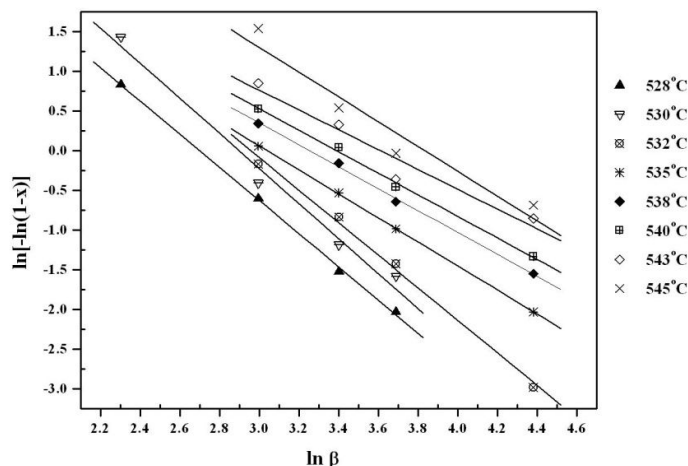
با در نظر گرفتن اینکه بلورینگی غیرهمدمای فرایندی وابسته به نرخ گرمایش است، Ozawa با جایگزین کردن متغیر نرخ گرمایش به جای زمان در معادله JMAK، کاربرد این معادله را به شرایط غیرهمدمای نیز بسط داد. بنابراین معادله سینتیک به صورت زیر بدست آمد [۱۲-۱۴]:

$$x = 1 - \exp \left[- \left\{ \frac{K(T)}{\beta} \right\}^n \right] \quad (9)$$

بعد از مرتب کردن و دوبار لگاریتم گرفتن، معادله به صورت زیر می‌باشد:

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln \beta + n \ln K(T) \quad (10)$$

با رسم $\ln[-\ln(1-x)]$ بر حسب $\ln \beta$ در دماهای مختلف، توان واکنش را می‌توان محاسبه کرد. این منحنی در دماهای ثابت مطابق شکل (۵) رسم شد. مقدار n که برای اولین مرحله بلورینگی بدست آمد در جدول ۲ نشان داده شده است و مقدار متوسط آن ۱/۷ می‌باشد. این مقدار نشان‌دهنده رشد کنترل‌شونده نفوذی سه‌بعدی با نرخ جوانه‌زنی تقریباً صفر می‌باشد [۱۴ و ۱۵].



شکل (۵): ترسیم $\ln[-\ln(1-x)]$ بر حسب $\ln \beta$ با استفاده از روش Ozawa برای بلورینگی غیر همدمای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ در نرخ‌های گرمایش مختلف.

جدول ۲: اثر دما و نرخ گرمایش بر روی پارامترهای سیتیک بلورینگی (روش Ozawa)

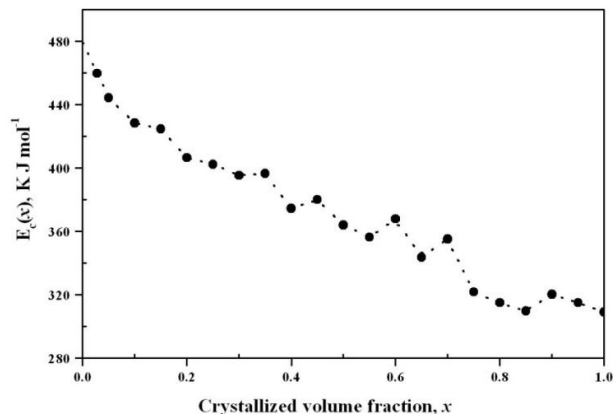
دما (°C)	توان Ozawa (n)	K(T)	دقت (r)
۵۲۸	۲/۰۹	۱۴/۸۵	۰/۹۹۹۴
۵۳۰	۲/۲۱	۲۱/۶۸	۰/۹۹۲۳
۵۳۲	۲/۰۵	۱۹/۲۲	۰/۹۹۷۳
۵۳۵	۱/۵۱	۲۰/۸۶	۰/۹۹۹۹
۵۳۸	۱/۳۸	۲۵/۸	۰/۹۹۹۰
۵۴۰	۱/۳۶	۲۹/۵۹	۰/۹۹۸۴
۵۴۳	۱/۲۵	۳۶/۹۸	۰/۹۷۲۷
۵۴۵	۱/۵۶	۴۶/۱۵	۰/۹۶۸

۳-۳- محاسبه انرژی فعال سازی موضعی $E_c(x)$ به روش OFW

انرژی فعال سازی ظاهری که قبلاً برای بلورینگی محاسبه شد معمولاً فقط مقدار متوسط را نشان می دهد. بنابراین انرژی فعال سازی موضعی $E_c(x)$ تعریف می شود که انرژی فعال سازی در هر کسر حجمی فاز بلورینه (x) را نشان می دهد و تغییرات رفتار جوانه زنی و رشد حین فرآیند بلورینگی را منعکس می کند. بنابراین از روش OFW (Wall و Flynn, Ozawa) برای محاسبه انرژی فعال سازی موضعی استفاده می شود [۲، ۹ و ۱۰]:

$$\ln\beta = -1.0516 \frac{E_c(x)}{RT_x} + \text{const.} \quad (11)$$

که T_x دمایی منطبق بر مقادیر ثابت کسر حجمی بلورینه (x) از آزمایشات در نرخهای گرمایش مختلف است. منحنی $\ln\beta$ بر حسب $1/T_x$ خطوط تقریباً مستقیم با شیب $(-1.0516 E_c(x)/R)$ را در هر مقدار ثابت X نتیجه می دهد. منحنی انرژی فعال سازی موضعی، $E_c(x)$ ، بر حسب x برای آلیاژ آمورف $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ در شکل (۶) رسم شده است.

شکل (۶): انرژی فعال سازی موضعی، $E_c(x)$ ، بر حسب کسر حجمی فاز بلورینه (x) محاسبه شده با روش OFW.

انرژی فعال سازی متوسط سیتیک بلورینگی اولیه غیرهمدم 371 kJmol^{-1} است که کمتر از انرژی فعال سازی ظاهری بدست آمده از معادله Kissinger ($443/44 \text{ kJmol}^{-1}$) و Ozawa ($434/47 \text{ kJmol}^{-1}$) در محاسبات اخیر است.

۳-۴- انرژی فعال سازی جوانه زنی (E_n) و رشد (E_g)

انرژی های فعال سازی جوانه زنی و رشد به نرخ جوانه زنی (I) و سرعت رشد (U) با معادلات زیر مربوط می شوند [۳ و ۱۶]:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right) \quad (12)$$

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right)$$

بنابراین محاسبه دقیق انرژی ها به منظور فهم فرایند بلورینگی و مکانیزم جوانه زنی و رشد در آلیاژهای آمورف ضروری به نظر می رسد.

از آنجاییکه در مرحله اول، بلورینگی با جوانه زنی کنترل می شود، $U=0$ و انرژی فعال سازی جوانه زنی $E_n=479 \text{ kJmol}^{-1}$ می باشد. با پیشرفت فرایند بلورینگی، سیتیک بلورینگی با جوانه زنی و رشد دانه ها تعیین می شود، بنابراین انرژی فعال سازی E_c کمتر از E_n اما بیشتر از E_g است و با افزایش کسر بلورینه شده، x که $(0 < x < 1)$ کاهش می یابد. در مرحله نهایی، بلورینگی با رشد دانه ها کنترل می شود و $I=0$ می باشد و انرژی فعال سازی رشد $E_g=309 \text{ kJmol}^{-1}$ می باشد.

۴- نتیجه گیری

- نتایج به دست آمده از این پژوهش به طور خلاصه شامل موارد زیر می باشند:
- مقادیر انرژی فعال سازی (E_c) و فاکتور فرکانس (A) اولین مرحله بلورینگی به روش Kissinger به ترتیب $443/44 \text{ kJmol}^{-1}$ و $1/0.84 \times 10^{26} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ تعیین شدند.
 - بر طبق روش Ozawa، انرژی فعال سازی بلورینگی مرحله اول این آلیاژ آمورف $434/47 \text{ kJmol}^{-1}$ می باشد.
 - مقادیر انرژی فعال سازی به دست آمده از دو روش Kissinger و Ozawa هم خوانی قابل قبولی با یکدیگر دارند.
 - توان بلورینگی محاسبه شده با رابطه JMAK تقریباً مقداری برابر $1/1$ و به روش Ozawa مقدار متوسط $1/7$ بدست آمد که مشخص می کند رشد این آلیاژ سه بعدی و کنترل شونده نفوذی است و نرخ جوانه زنی تقریباً صفر می باشد.

- انرژی فعال سازی متوسط سیتیک بلورینگی اولیه غیرهمدمای به روش OFW مقدار 371 kJmol^{-1} است که کمتر از انرژی فعال سازی ظاهری بدست آمده از معادله Kissinger و Ozawa در محاسبات اخیر است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان کمال تشکر را از آقای مهندس بختیاری مسئول آزمایشگاه تحقیقات گروه مهندسی شیمی جهت همکاری در انجام آزمایشات دارا می‌باشند.

۵- مراجع

- 1- Z.Z. Yuan, X.D. Chen, H. Xu, X.L. Qu, B.X. Wang, "Crystallization kinetics of ultrafine $\text{Co}_{74.4}\text{B}_{25.6}$ amorphous powder prepared by chemical reduction", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 422, 2006, P. 109-115.
 - 2- Z.Z. Yuan, X.D. Chen, B.X. Wang, Y.J. Wang, "Kinetics study on non-isothermal crystallization of the metallic $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ glass", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 407, 2006, P. 163-169.
 - 3- K. Song, X. Bian, J. Guo, X. Li, M. Xie, C. Dong, "Study of non-isothermal primary crystallization kinetics of $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{12}\text{Zr}_1\text{Pr}_3$ amorphous alloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 465, 2008, P. L7-L13.
 - 4- J. Vázquez, P.L. López-Aleman, P. Villares, R. Jiménez-Garay, "A study on glass transition and crystallization kinetics in $\text{Sb}_{0.12}\text{As}_{0.36}\text{Se}_{0.52}$ glassy alloy by using non-isothermal techniques", Materials Chemistry and Physics, Vol. 57, 1998, P. 162-168.
 - 5- T.L. Shanker Rao, K.N. Lad, A. Pratap, "Study of non-isothermal crystallization of amorphous $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloy", Journal of Thermal analysis and Calorimetry, Vol. 78, 2004, P. 769-774.
 - 6- M. Haddad-Sabzevar, "Ribbon formation and solidification behavior in planar flow melt spinning process", Ph. D. Thesis, Stockholm, 1994.
- [۷] زهرا جمیلی شیروان، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۸۸.
- 8- D.M. Minić, A. Maričić, B. Adnadević, "Crystallization of α -Fe phase in amorphous $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ alloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 473, 2009. P. 363-367.
 - 9- A.A. Joraid, A.A. Abu-sehly, M. Abu El-Oyoun, S.N. Alamri, "Nonisothermal crystallization kinetics of amorphous $\text{Te}_{51.3}\text{As}_{45.7}\text{Cu}_3$ alloy", Thermochemica Acta, Vol. 470, 2008, P. 98-104.
 - 10- M.J. Starink, "The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods", Thermochemica Acta, Vol. 404, 2003, P. 163-176.
 - 11- H.R. Wang, Y.L. Gao, Y.F. Ye, G.H. Min, Y. Chen, X.Y. Teng, "Crystallization kinetics of an amorphous Zr-Cu-Ni alloy: calculation of the activation energy", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 353, 2003, P. 200-206.
 - 11- K. Song, X. Bian, J. Guo, X. Li, M. Xie, C. Dong, "Study of non-isothermal primary crystallization kinetics of $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{12}\text{Zr}_1\text{Pr}_3$ amorphous alloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 465, 2008, P. L7-L13.
 - 12- M. Wu, G. Yang, M. Wang, W. Wang, W.D. Zhang, J. Feng, T. Liu, "Nonisothermal crystallization kinetics of ZnO nanorod filled polyamide 11 composites", Materials Chemistry Physics, Vol. 109, 2008, P. 547-555.

- 13- S.H. Al-Heniti, "Kinetic study of non-isothermal crystallization in $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ metallic glass", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 484, 2009, P. 177-184.
- 14- A. Karamanov, M. Pelino, "Influence of the nucleation time-lag on the activation energy in non-isothermal crystallization", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 290, 2001, P. 173-179.
- 15- D.S. dos Santos, D.R. dos Santos, "Crystallization kinetics of Fe–B–Si metallic glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 304, 2002, P. 56–63.
- 16- K. Lu, J.T. Wang, "Activation energies for crystal nucleation and growth in amorphous alloys", Materials Science and Engineering, Vol. 133, 1991, P. 500-503.

Non-isothermal Crystallization Kinetics of $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ Amorphous Alloy

S.A. Hasheminezhad*, M. Haddad-Sabzevar

* *Materials and metallurgical Engineering Department, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, Box 91775-1111, Mashhad, Iran.
akram.hasheminejad@gmail.com*

Abstract

Non-isothermal crystallization kinetics of $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ amorphous alloy was studied by differential scanning calorimetry (DSC) under 10, 20, 30, 40 and 80 °C/min heating rates. It is found that $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ amorphous alloy exhibits two-stage crystallization on heating. The first crystallization peak shifts to higher temperatures with increasing heating rate. The apparent activation energies (E_c) for the first stage of crystallization were determined as 443.44 and 434.47 kJmol^{-1} by using the Kissinger and Ozawa equations, respectively. Crystallization exponent (n) and dimensionality of growth were determined by using JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) and Ozawa methods. Details of the nucleation and growth behaviors during the non-isothermal crystallization were studied in terms of local activation energy, $E_c(x)$, by the OFW (Ozawa, Flynn, and Wall) method. Also the activation energy for nucleation (E_n) and growth (E_g) were determined.

Keywords: Co-based amorphous alloy, Thermal analysis, Non-isothermal crystallization kinetics.