

## بررسی سینتیک نانوتبلور نوارهای نرم مغناطیس FINEMET در شرایط غیرهمدم

سیما میرزایی\* و علی جزایری قره باغ\*\*  
گروه پژوهشی متالورژی، پژوهشکده توسعه تکنولوژی جهاد دانشگاهی

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۰/۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۱۱/۲۵)

FINEMET

$Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$

چکیده -

(DTA)

$^{\circ}C/min$

FINEMET

(XRD)

$^{\circ}C$

FINEMET

واژگان کلیدی:

## Non-Isothermal Study of Nanocrystallization Kinetics in Soft Magnetic FINEMET Ribbons

S. Mirzaei and A. Jazayeri Gharehbagh

ACECR, Technology Development Institute (TDI), 13445-1668, Tehran, Iran

**Abstract:** The soft magnetic nanocrystalline  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  alloy (FINEMET<sup>®</sup>) is produced by heat treatment of amorphous precursor. Determining kinetic parameters of amorphous structure transformation to nanocrystalline allows the control of microstructure (e.g. size and volume fraction of nanocrystalline grains) in order to achieve desired soft magnetic properties by optimizing the heat treatment conditions. In this research, the nanocrystallization kinetics of amorphous FINEMET alloy were studied using isoconversional and isokinetic methods under non-isothermal conditions of various heating rates

\*\* - دانشیار

\* - دانشجوی دکتری

ranging from 5 to 20°C/min. The changes in the microstructure and magnetic properties of amorphous ribbon during nanocrystallization process were studied using X-ray diffractometry and hysteresisgraph, respectively.

**Keywords:** nanocrystallization, amorphous, FINEMET, activation energy, isokinetic, isoconversional, melt spinning.

## ۱- مقدمه

آلیاژهای نانوکریستالین FINEMET به دلیل دارا بودن خواص مغناطیسی نرم عالی، کاربردهای وسیعی در صنایع و تجهیزات الکترومغناطیسی مختلف از جمله هسته ترانسفورماتورها، حسگرهای جریان، حسگرهای میدان مغناطیسی، چوکها، فیلترها و غیره پیدا کرده‌اند. فرایند تولید این آلیاژها شامل دو مرحله اصلی تولید نوار آمورف با استفاده از تکنیک انجماد سریع به روش مذاب ریسی<sup>۱</sup> و عملیات حرارتی نانوتبلور نوارهای آمورف است [۱-۳]. از مشخصه‌های این آلیاژها می‌توان به القای اشباع و تراوایی مغناطیسی<sup>۲</sup> بالا، تلفات هسته پایین، تنگش مغناطیسی<sup>۳</sup> پایین و غیره اشاره کرد که از تغییرات شیمیایی و ساختاری آنها در مقیاس نانومتری در طی عملیات حرارتی نشأت می‌گیرد [۳]. عملیات حرارتی آلیاژ FINEMET با ترکیب  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  یک ساختار همگن از دانه‌های بسیار ریز  $\alpha$ -FeSi با اندازه دانه تقریبی ۱۰-۱۵ نانومتر توزیع شده در یک زمینه آمورف را ایجاد می‌کند [۱]. در واقع تشکیل نانوکریستالهای جفت شده توسط برهمکنش تبدیلی، موجب کاهش قابل توجه تنگش مغناطیسی اشباع،  $\mu_s$  نیروی پسماندزدا،  $H_c$ ، و افزایش تراوایی مغناطیسی می‌شود [۱ و ۴].

از آنجا که خواص آلیاژهای FINEMET توسط کریستالیزاسیون اولیه‌شان تحت تأثیر قرار می‌گیرد، سینتیک کریستالیزاسیون این آلیاژ، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۵]. به طور کلی تبلور آلیاژهای نانوکریستالین FINEMET شامل دو مرحله است: در مرحله اول که در دماهای بین ۶۰۰-۵۰۰°C اتفاق می‌افتد، دانه‌های بسیار ریز به طور اتفاقی جهتگیری شده  $Fe-Si$  با ساختار bcc و در مرحله دوم که در دماهای بالاتر از حدود ۶۰۰°C اتفاق می‌افتد، کسرهای کوچکی از ترکیبات

برایدی مانند  $Fe_2B$  یا  $Fe_3B$  تشکیل می‌شوند که به دلیل مغناطیس سخت بودن باعث افت خواص مغناطیسی نرم می‌شوند [۶]. لذا برای دستیابی به خواص مغناطیسی نرم مطلوب، عملیات نانوتبلور این آلیاژها در محدوده دمایی تبلور اولیه انجام می‌گیرد.

در طی تبلور اولیه آلیاژ  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  ابتدا خوشه‌های غنی از مس توسط یک فرایند اسپینودال و یا جوانه زنی در فاز آمورف تشکیل شده و به عنوان مکان‌های جوانه زنی فاز  $\alpha$ -FeSi عمل می‌کنند. به محض تشکیل این فاز، Nb و B به دلیل حلالیت ناچیز، از فاز  $\alpha$ -FeSi پس زده شده و در فاز آمورف تجمع می‌کنند. تجمع Nb و B، فاز آمورف باقیمانده را پایدار کرده و نهایتاً رشد دانه‌های فاز  $\alpha$  با شبکه b.c.c. را در بازه دمایی کریستالیزاسیون اولیه متوقف می‌کند [۷].

مطالعه سینتیک تبلور و تعیین انرژی فعالسازی تبلور،  $E_a$ ، و پارامترهایی از قبیل توان اورامی<sup>۴</sup>،  $n$ ، به درک بهتر فرایند تبلور مواد آمورف کمک می‌کند [۵]. به طور کلی روشهای مختلفی برای بررسیهای سینتیکی وجود دارد که می‌توان آنها را در دو گروه عمده طبقه بندی کرد:

۱. روشهای ایزوسینتیک<sup>۵</sup> که در آنها مکانیزم استحاله در سرتاسر محدوده دما/ زمان مورد بررسی، یکسان فرض شده و پارامترهای سینتیکی نسبت به زمان و دما ثابت در نظر گرفته می‌شوند.

روشهای هم تبدیلی<sup>۶</sup> که عموماً برای بررسیهای سینتیکی در شرایط غیرهمدمای مورد استفاده قرار گرفته و در آنها پارامترهای سینتیکی وابسته به میزان استحاله انجام گرفته تغییر می‌کند. تحلیل سینتیک استحاله‌هایی مانند تبلور غالباً بر طبق فرضیات ایزوسینتیکی انجام شده و روشهای هم تبدیلی به ندرت برای بررسی سینتیک تبلور مواد آمورف

امکانپذیر نیست، به نظر می‌رسد روشهای ایزوسیتتیک و هم‌تبدیلی مکمل یکدیگر بوده و درک بهتری از فرایند تبلور آلیاژهای آمورف فراهم می‌سازند [۸ و ۹].

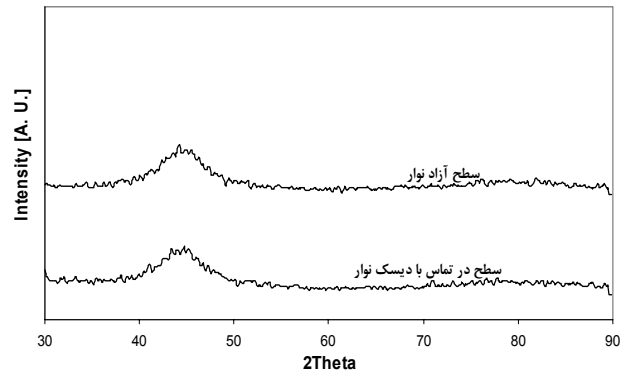
## ۲- روش انجام آزمایشات

آلیاژ FINEMET با ترکیب شیمیایی  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  به روش ذوب القایی تحت اتمسفر آرگن تهیه شده و نوارهای آمورف با ضخامت و پهنای به ترتیب  $25\mu m$  و  $0.8mm$  به روش مذاب ریسی با دیسک مبرد تولید شدند. در فرایند مذاب ریسی، سرعت خطی دیسک و فشار تزریق مذاب به ترتیب برابر با  $30m/s$  و  $300mbar$  تنظیم شد. به منظور بررسی آمورف بودن ریزساختار نوارهای انجاماد سریع یافته، از روش پراش اشعه ایکس (XRD) با اشعه  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1.54186\text{\AA}$ ) و برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی از یک دستگاه پسماند نگار مدل MATS-2010S در حالت استاتیک استفاده شد. سینتیک فرایند نانوتبلور این آلیاژ با استفاده از یک دستگاه تحلیل حرارتی تفاضلی (DTA) مدل NETZSCH STA 409 PC/PG در نرخهای گرمایش ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت پس از مشخص شدن محدوده دمایی تبلور اولیه و با استفاده از اطلاعات به دست آمده از بررسیهای سینتیک، دمای  $560^\circ C$  برای عملیات حرارتی آنیل انتخاب و ریزساختار و خواص مغناطیسی نمونه آنیل شده تحت بررسی قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

در الگوهای پراش اشعه ایکس هر دو سطح نوار مذاب ریسی شده آلیاژ  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ ، شکل (۱)، تنها یک قله پهن در  $2\theta \approx 45^\circ$  مشاهده می‌شود که بیانگر آمورف بودن ساختار نوار انجاماد سریع یافته است.

پس از اطمینان از آمورف بودن ریزساختار نمونه انجاماد سریع یافته، برای بررسی سینتیک نانوتبلور آلیاژ FINEMET از تحلیل حرارتی DTA استفاده شد. در شکل (۲) منحنیهای



شکل ۱- طیفهای پراش اشعه ایکس سطوح آزاد و در تماس با دیسک نوار مذاب ریسی شده  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ .

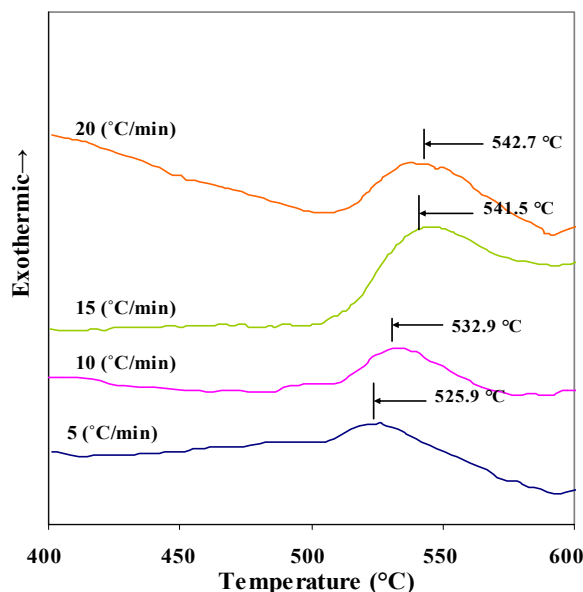
مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸]. در مورد آلیاژهای آمورف، استحاله‌های فازی فعال شونده با گرما بیشتر فیزیکی هستند تا شیمیایی. در حقیقت، تبلور یک فرایند پیچیده همراه با جوانه زنی و رشد بوده و بنابراین نمی‌توان آن را یک فرایند تک مرحله‌ای در نظر گرفت و این در حالی است که بررسیهای ایزوسیتتیک معمولاً منتج به یک انرژی فعالسازی منفرد (انرژی فعالسازی ظاهری/ میانگین) شده که یک تصویر کلی از فرایند تبلور را به دست می‌دهد. از طرف دیگر، دشواری (و از این رو عدم قطعیت) در انتخاب مدل سینتیک مناسب در تحلیل ایزوسیتتیک موجب برتری روشهای هم‌تبدیلی نسبت به روشهای ایزوسیتتیک می‌شود. در واقع با توجه به اینکه روشهای هم‌تبدیلی روشهایی بدون مدل<sup>۷</sup> هستند، تحلیل سینتیک با استفاده از این روشها قطعیت بوده و مقادیر دقیقتری از پارامترهای سینتیک را حاصل می‌کند. ولی بدون مدل بودن این روشها سبب می‌شود که داده‌های ریزساختاری (به عنوان مثال بعدیت رشد<sup>۸</sup>،  $\Delta m$ ) از فاز رسوب کننده در طی استحاله به دست نیاید. در واقع تعیین دقیق مقدار انرژی فعالسازی، تنها موضوع در بررسی سینتیک فرایند تبلور مواد آمورف نبوده و تکامل ریزساختاری در طی حرارت دهی غیرهمدمای نیز اهمیت زیادی دارد. از آنجا که تعیین بعدیت رشد کریستال و مکانیزم واکنش با استفاده از روشهای هم‌تبدیلی

می‌توان از طریق رابطه زیر به دست آورد [۱۱]:

$$\lambda_s = v_{cr}\lambda_s^{cr} + (1 - v_{cr})\lambda_s^{am} \quad (1)$$

که در آن  $v_{cr}$  بیانگر کسر حجمی فاز نانوکریستالین است. بر طبق رابطه (۱)، تنگش مغناطیسی اشباع آلیاژ نانوکریستالین با موازنه تنگش مغناطیسی اشباع کریستالهای  $\alpha$ -FeSi ( $\lambda_s^{FeSi} \approx -6 \times 10^{-6}$  برای Fe-20at.%Si) و تنگش مغناطیسی اشباع زمینه آمورف ( $\lambda_s^{am} \approx +2 \times 10^{-6}$ ) تعیین می‌شود. به طور مثال با قراردادن  $v_{FeSi} \approx 0.7-0.8$  در رابطه فوق، مقادیر قابل قبولی از  $\lambda_s$  برای آلیاژ نانوکریستالین حاصل می‌شود [۱۰]. از آنجا که تنگش مغناطیسی فاز نانوکریستالین و فاز آمورف باقیمانده، تقریباً ثابت‌اند، لذا با کنترل کسر حجمی فاز نانوکریستالین می‌توان تنگش مغناطیسی اشباع کل ماده را کنترل کرده و به حدود صفر رساند. این امر نشان می‌دهد که خواص مغناطیسی نرم آلیاژهای نانوکریستالین را می‌توان با استفاده از عملیات حرارتی مناسب بهبود بخشید [۱۰ و ۱۱].

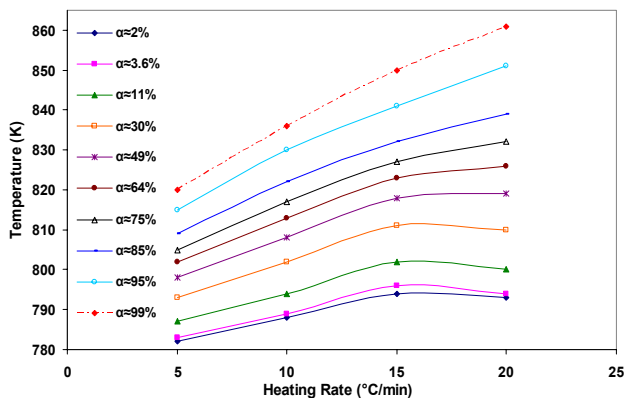
مقدار کسر حجمی فاز کریستالیزه شده در یک دمای معین را می‌توان از طریق منحنیهای تحلیل حرارتی و با استفاده از فرضیه بروچارت<sup>۹</sup> و روش مساحت نسبی<sup>۱۰</sup> محاسبه کرد [۱۲ و ۱۳]. در این روش  $\alpha$  از رابطه  $\alpha = A/A_0$  به دست می‌آید که  $A_0$  مساحت کل زیر قله تبلور یعنی بین دمای  $T_1$  یعنی جایی که تبلور شروع می‌شود و دمای  $T_2$  یعنی جایی که تبلور کامل می‌شود، بوده و  $A$  مساحت بین دمای  $T_1$  و دمای دلخواه  $T_0$  است. در شکل (۳) منحنیهای تغییرات کسر حجمی فاز نانوکریستالین بر حسب دما در نرخهای گرمایش مختلف نوار آمورف  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  نشان داده شده است که به صورت S شکل هستند. در این منحنیها، یک دوره اولیه کند ( $\alpha < 0.1$ ) مشاهده می‌شود که بیانگر مرحله جوانه زنی فاز نانوکریستالین است. مرحله میانی ( $0.1 < \alpha < 0.8$ ) نشان دهنده رشد جوانه‌های تشکیل شده در مراحل اولیه است [۱۴]. مشخص شده است که با رشد دانه‌های  $\alpha$ -FeSi عنصر Nb بیشتری به زمینه آمورف پس زده می‌شود که این امر مانع از رشد بیشتر فاز FeSi شده و لذا در مرحله سوم نرخ تغییرات



شکل ۲- منحنیهای DTA غیرهمدمای نوار آمورف  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  در نرخهای گرمایش ۵، ۱۰، ۱۵ و  $20^\circ C/min$ .

DTA غیرهمدمای نوار آمورف در نرخهای گرمایش مختلف رسم شده که بیانگر افزایش دمای قله‌های کریستالیزاسیون اولیه با افزایش نرخ گرمایش است. در بررسی تأثیر نرخ گرمایش بر خواص مغناطیسی آلیاژ FINEMET مشخص شده است که افزایش نرخ گرمایش موجب کوچکتر شدن دانه‌های نانوکریستالین و در نتیجه بزرگتر شدن تراوایی مغناطیسی می‌شود. از سوی دیگر، نرخهای گرمایش آهسته‌تر منجر به تکامل بیشتر فرایند نانوکریستالیزاسیون و جفت شدن مغناطیسی بین دانه‌ای مستحکم‌تر شده و در نتیجه ناهمسانگردی مؤثر کوچکتر و خواص مغناطیسی نرم بهتر می‌شود [۳].

به طور کلی در آلیاژ نانوکریستالین  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ ، افزایش تراوایی اولیه بعد از عملیات حرارتی، عمدتاً ناشی از کاهش تنگش مغناطیسی اشباع بوده و مشخصات ریزساختاری نظیر اندازه دانه و کسر حجمی فاز نانوکریستالین نقش تعیین کننده‌ای در آن دارد؛ به طوری که ثابت شده است خواص مغناطیسی نرم مطلوب تنها در اندازه دانه‌های زیر حدود  $20\text{ nm}$  مشاهده می‌شود [۱۰]. در این آلیاژها تنگش مغناطیسی اشباع را



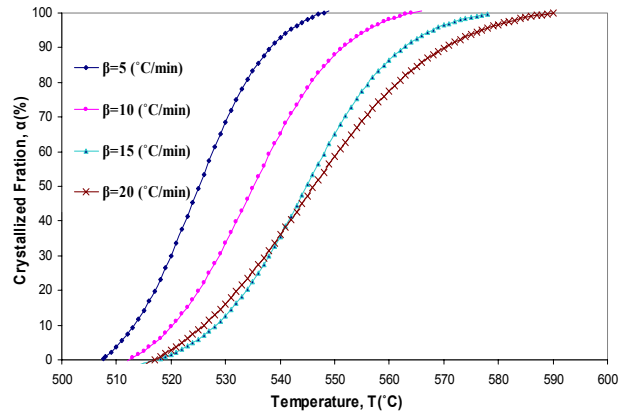
شکل ۴- نمودار انتخاب نرخ گرمایش و دما جهت دستیابی به کسر حجمی معینی از فاز نانوکریستالین.

با استفاده از منحنیهای تحلیل حرارتی و روش ازوا<sup>۱۳</sup> تعیین کرد. در این روش فرض می‌شود که ثابت سرعت مستقل از دما باشد [۱۳ و ۱۵]:

$$\left. \frac{d\{\log[-\ln(1-\alpha)]\}}{d\log(\beta)} \right|_T = -n \quad (3)$$

که  $\alpha$  بیانگر کسر حجمی فاز کریستالیزه شده و  $\beta$  نرخ گرمایش است. مقدار  $n$  بسته به مکانیزم تبلور ممکن است ۱، ۲، ۳ یا ۴ باشد؛  $n=1$  نشان دهنده جوانه‌زنی سطحی و رشد یک‌بعدی از سطح به داخل،  $n=2$  بیانگر جوانه‌زنی حجمی و رشد یک بعدی،  $n=3$  نمایانگر جوانه‌زنی حجمی و رشد دوبعدی و  $n=4$  نشان دهنده جوانه‌زنی حجمی و رشد سه‌بعدی است [۱۶]. مقدار  $n$  با استفاده از رسم نمودار  $\log[-\ln(1-\alpha)]$  بر حسب  $\log(\beta)$  در دماهای مختلف برای استحاله فاز آمورف به فاز نانوکریستالین در آلیاژ  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  محاسبه شده و نتایج حاصله در جدول (۱) ارائه شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار توان اورامی به دست آمده تقریباً برابر است با ۱ که نشان دهنده جوانه‌زنی سطحی و رشد یک بعدی از سطح به داخل در سرعت جوانه‌زنی نزدیک به صفر است. مقدار توان اورامی به دست آمده در توافق با مقادیر گزارش شده توسط لو<sup>۱۳</sup> و همکارانش [۵] و همچنین زو<sup>۱۴</sup> و همکارانش [۱۷] است. این محققان با بررسی سینتیک نانوتبلور آلیاژ FINEMET، مقدار مشابهی را برای توان اورامی ( $1 < n < 2$ ) گزارش کرده‌اند.



شکل ۳- تغییرات کسر حجمی فاز نانوکریستالین بر حسب دما در نرخهای گرمایش ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C/min.

جدول ۱- توانهای اورامی به دست آمده از روش ازوا در دماهای

مختلف برای آلیاژ  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$

توان اورامی (n)	دما (°C)
۱/۳۶۳	۵۳۰
۱/۳۰۹	۵۴۰
۱/۲۸۷	۵۵۰

کسر حجمی فاز کریستالیزه شده کاهش می‌یابد.

با استفاده از داده‌های DTA می‌توان نمودارهایی را برای مقادیر معین و ثابت کسر حجمی فاز نانوکریستالین در نوار آمورف  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  بر حسب نرخ گرمایش و دما رسم کرد، شکل (۴). از طریق این نمودار، می‌توان مقادیر نرخ گرمایش و دمای عملیات حرارتی برای دستیابی به کسر حجمی دلخواه از فاز نانوکریستالین را به دست آورد.

### ۳-۱- محاسبه توان اورامی

سینتیک تبلور آلیاژ آمورف FINEMET اغلب توسط معادله JMA<sup>۱۱</sup> توصیف می‌شود [۵]:

$$\alpha = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (2)$$

که در آن  $k$  ثابت سرعت است که تابعی از دما و وابسته به سرعت جوانه‌زنی و سرعت رشد کریستالها بوده و  $n$  توان اورامی است که مرتبط با مکانیزم رشد است. مقدار  $n$  را می‌توان

### ۳-۲- محاسبه انرژی فعالسازی تبلور

به طور کلی، انرژی فعالسازی به صورت مقدار آستانه انرژی که بالاتر از آن، نوسان انرژی در کمپلکس فعالسازی برای وقوع واکنش مقدماتی، کافی است تعریف می شود و برای هر واکنش می بایست یک مقدار مشخص و ثابتی داشته باشد. به هر حال برای تبلور اولیه آلیاژ آمورف FINEMET، انرژی فعالسازی به یک اتم (اتم آهن) متعلق نبوده و متعلق به چندین اتم (Fe, Si, B, Nb, Cu) است. علاوه بر این تبلور اولیه آلیاژ آمورف FINEMET یک فرایند بسیار پیچیده توأم با جوانه زنی و رشد فاز  $\alpha$ -FeSi تحت شرایط به طور پیوسته متغیر محیط شیمیایی است. بدیهی است که چنین واکنش تبلور اولیه ای با یک مقدار انرژی فعالسازی معین و تشکیل یک ساختار (آرایش) از کمپلکس فعال شده اتفاق نمی افتد. بنابراین از عبارت انرژی فعالسازی موضعی،  $E_a(\alpha)$ ، که بیانگر انرژی فعالسازی در مرحله ای است که کسر حجمی فاز کریستالیزه شده برابر با  $\alpha$  است، برای توصیف انرژی فعالسازی متغیر که منعکس کننده تغییر رفتار جوانه زنی و رشد در فرایند تبلور است، استفاده می شود [۵]. البته گزارش شده است که مقادیر انرژی فعالسازی به دست آمده از روشهای ایزوسیتتیکی تقریباً برابر با مقدار  $E_{avg}$  حاصل شده از روشهای هم تبدیلی است [۸]. در ادامه بررسیها، به منظور محاسبه انرژی فعالسازی تحول فاز آمورف به نانوکریستالین در آلیاژ  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  از روشهای ایزوسیتتیکی کیسینجر<sup>۱۵</sup> و اصلاح شده کیسینجر و روشهای هم تبدیلی فلین-وال-ازاوا<sup>۱۶</sup> (FWO) و کیسینجر-اکاهیرا-سونوز<sup>۱۷</sup> (KAS) استفاده شده است.

### ۳-۲-۱- روش ایزوسیتتیکی کیسینجر

فن<sup>۱۸</sup> و همکارانش [۱۱] انرژی فعالسازی تبلور فاز  $\alpha$ -Fe(Si) در آلیاژهای FINEMET را با استفاده از روش کیسینجر و رابطه زیر تخمین زدند:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{KR}{E_a}\right) \quad (4)$$

که آن  $\beta$  نرخ گرمایش،  $T_p$  دمای قله،  $R$  ثابت گازهای ایدآل و  $E_a$  انرژی فعالسازی تبلور و  $K$  فاکتور پیش نمایی<sup>۱۹</sup> است. با رسم منحنی  $\ln(\beta/T_p^2) - 1000/T_p$  می توان انرژی فعالسازی تبلور فاز  $\alpha$ -Fe(Si) را به دست آورد. در این پژوهش با استفاده از داده های DTA، مقدار انرژی فعالسازی برای تحول نانوکریستالیزاسیون در آلیاژ  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  برابر  $393 \text{ kJ/mol}$  تعیین شد.

### ۳-۲-۲- روش ایزوسیتتیکی اصلاح شده کیسینجر

روش اصلاح شده کیسینجر که توسط ماتوسیتا<sup>۲۰</sup> و ساکا<sup>۲۱</sup> در سال ۱۹۸۰ ارائه شده است، بر اساس معادله زیر است [۱۳]، ۱۸ و ۱۹]:

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^m}\right) = -\frac{mE_a}{RT_p} + \ln K \quad (5)$$

که آن  $n$  توان اورامی و  $m$  بعدیت (تعداد ابعاد) رشد کریستال بوده و ثوابت عددی وابسته به مکانیزم تبلورند؛ در مورد جوانه زنی سطحی  $n=m=1$  است. در مورد جوانه زنی حجمی از یک تعداد جوانه ثابت  $n=m=3$  و در مورد جوانه زنی حجمی از یک تعداد جوانه رو به افزایش  $n=4$  و  $m=3$  است. ولی در برخی موارد، هیچ یک از انواع جوانه زنی حجمی یا جوانه زنی سطحی خالص اتفاق نمی افتد و منجر به مقادیر غیر صحیح  $n$  و  $m$  می شود [۱۳ و ۱۹]. بعد از مشخص شدن  $m$  و  $n$ ، مقدار انرژی فعالسازی  $E_a$  را می توان با استفاده از شیب نمودار  $\ln(\beta^n/T_p^m)$  بر حسب  $1/T_p$  به دست آورد. در تحقیق حاضر، با در نظر گرفتن  $n=m=1/3$  (جدول ۱) و رسم منحنی  $\ln(\beta^{1/3}/T_p^2) - 1000/T_p$  با استفاده از شیب نمودار که برابر  $-1.3E_a/R$  است، مقدار انرژی فعالسازی کریستالیزاسیون فاز  $\alpha$ -Fe(Si) برابر  $396 \text{ kJ/mol}$  محاسبه شد.

### ۳-۲-۳- روشهای هم تبدیلی برای محاسبه انرژی فعالسازی

روشهای هم تبدیلی را می توان به دو دسته طبقه بندی کرد:

۱- روشهای همدمما، ۲- روشهای غیر همدمما.

حجمی فاز نانوکریستالین در آلیاژ  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  نشان داده شده است.

تغییر انرژی فعالسازی در جریان فرایند نانوتبلور نشان دهنده تغییر مکانیزم در جریان واکنش است و نشان می‌دهد که نانوکریستالیزاسیون در آلیاژ FINEMET یک واکنش پیچیده و چند مرحله‌ای است [۱۴].

از آنجایی که انرژی فعالسازی ظاهری، از دو بخش انرژی فعالسازی جوانه‌زنی،  $E_N$ ، و انرژی فعالسازی رشد،  $E_G$  تشکیل شده و در مرحله اولیه کریستالیزاسیون، فرایند جوانه‌زنی غالب است، لذا با استفاده از منحنی انرژی فعالسازی،  $E_a$ ، برحسب کسر کریستالین،  $\alpha$ ، خواهیم داشت:  $E_N = E_{(\alpha=0)} = 648/29$ . در مرحله نهایی نیز انتظار می‌رود که فرایند رشد غالب باشد بنابراین  $E_G = E_{(\alpha=100)} = 173/72$  [۵]. حال با استفاده از معادله پیشنهاد شده توسط کیسینجر می‌توان انرژی فعالسازی کریستالیزاسیون را محاسبه کرد. داریم [۲۰]:

$$E_a = \frac{E_N + mE_G}{m+1} \quad (9)$$

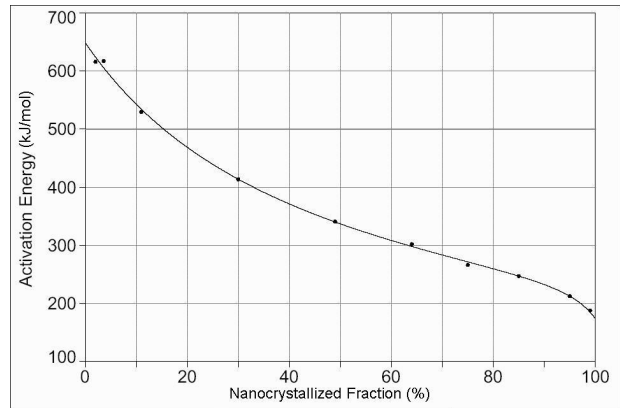
که با در نظر گرفتن  $n = m = 1/3$ ، جدول (۱)، مقدار انرژی فعالسازی کریستالیزاسیون فاز  $\alpha$ -Fe(Si) برابر  $380 \text{ kJ/mol}$  به دست می‌آید.

### روش هم تبدیلی KAS

بر طبق تقریب موری<sup>۳۳</sup> و وایت<sup>۳۴</sup>، انتگرال دمایی رابطه (۷) را می‌توان به صورت  $\exp(-y^2)/y^2$  که در آن  $y$  برابر  $E_a/RT$  است، تخمین زد [۹]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

با استفاده از رابطه (۱۰) و رسم نمودار  $\ln(\beta/T^2)$  بر حسب  $1/T$  در کسرهای کریستالیزه شده مختلف، مقدار انرژی فعالسازی به دست می‌آید. در شکل (۶) تغییرات انرژی فعالسازی کریستالیزاسیون فاز  $\alpha$ -Fe(Si) به صورت تابعی از کسر حجمی فاز نانوکریستالین آلیاژ  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  نشان داده شده است.



شکل ۵- تغییرات انرژی فعالسازی فاز  $\alpha$ -Fe(Si)

به دست آمده از روش FWO به صورت تابعی از کسر حجمی فاز

نانوکریستالین در آلیاژ  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$

$$y = (648.2902962 - 4.84868615x - 0.01285207x^2) / (1 + 0.012360977x - 0.00020352x^2)$$

روشهای هم تبدیلی بر اساس معادله سینتیکی زیر هستند:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (6)$$

که در آن  $k(T)$  ثابت سرعت و  $f(\alpha)$  مدل واکنش است. معادله (۶) را می‌توان به شکل انتگرالی ذیل نیز بیان کرد [۹]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = \frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

راه حل دقیقی برای انتگرال دمایی مذکور وجود نداشته ولی تقریب‌های مختلفی برای آن بیان شده و منتج به روشهای مختلفی شده است که تنها به دو نمونه از متداولترین این روشها اشاره می‌شود:

### روش هم تبدیلی FWO

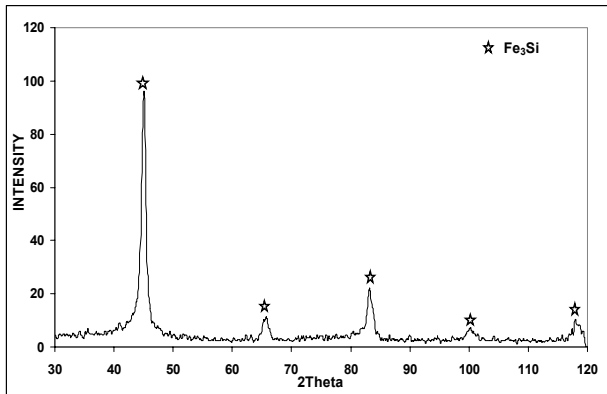
در این روش انتگرال دمایی معادله (۷) با استفاده از تقریب دوپل<sup>۳۲</sup> ساده شده و معادله زیر به دست می‌آید [۹]:

$$\ln(\beta) = -1.052 \frac{E_a}{RT} + \text{Const.} \quad (8)$$

معادله (۸) خطی است و بنابراین روش FWO نیز یک روش هم تبدیلی خطی است. با رسم نمودار  $\ln\beta$  بر حسب  $1/T$  در کسرهای نانوکریستالین مختلف، انرژی فعالسازی از طریق شیب نمودار  $(-1.052E_a/R)$  تعیین می‌شود. در شکل (۵) تغییرات انرژی فعالسازی کریستالیزاسیون فاز  $\alpha$ -Fe(Si) به صورت تابعی از کسر

جدول ۲- انرژی فعالسازی به دست آمده با استفاده از مدل‌های سینتیکی مختلف برای آلیاژ نانوکریستالین  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ .

روش	انرژی فعالسازی (kJ/mol)
کسینجر	۳۹۳
اصلاح شده کسینجر	۳۹۶
KAS	۳۸۶
FWO	۳۸۰



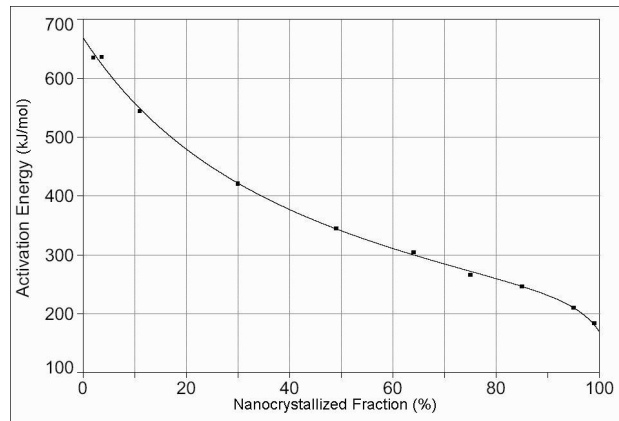
شکل ۷- الگوی پراش اشعه ایکس نوار  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$

آنیل شده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای  $560^\circ C$ .

در طی این پژوهش می‌باشد. لازم به ذکر است که اختلافات جزئی در مقدار انرژی فعالسازی را می‌توان به پیچیدگی فرایند نانوتبلور آلیاژ FINEMET، وضعیت اولیه نمونه آمورف و همچنین دقت روش‌های سینتیکی استفاده شده نسبت داد [۱۴].

پس از انجام بررسی‌های سینتیکی و مشخص شدن محدوده دمایی تبلور اولیه، دمای  $560^\circ C$  برای عملیات حرارتی آنیل نمونه‌های آمورف انتخاب شد. در شکل (۷) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه آنیل شده به مدت ۶۰ دقیقه نشان داده شده است. با تشکیل فاز فرومغناطیسی  $Fe_3Si$ ، ساختار از حالت آمورف به نانوکامپوزیتی متشکل از فاز نانوکریستالین  $Fe_3Si$  که به طور یکنواخت در زمینه آمورف پراکنده شده، تبدیل شده است. اندازه دانه فاز فرومغناطیسی با استفاده از رابطه شرر ( $t = \frac{0.9\lambda}{B_0 \cos \theta_B}$ ) برابر با  $13\text{nm}$  به دست آمد.

در آلیاژهای نانوکریستالین FINEMET هنگامی که اندازه دانه در محدوده  $10\text{nm}$ – $15\text{nm}$  باشد، بردارهای مغناطش از جهات



شکل ۶- تغییرات انرژی فعالسازی فاز  $\alpha\text{-Fe(Si)}$

به دست آمده از روش KAS به صورت تابعی از کسر حجمی فاز

نانوکریستالین در آلیاژ  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$

$$(y = (669.1541027 - 5.31043183x - 0.01050636x^2) / (1 + 0.012345677x - 0.00020388x^2))$$

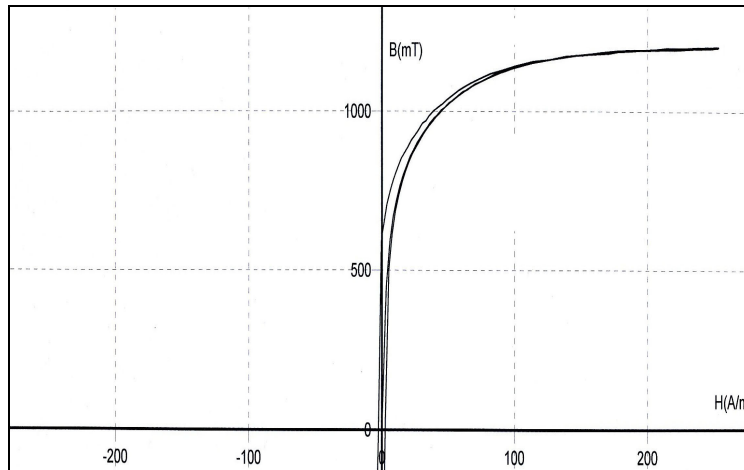
مشابه روش FWO با استفاده از داده‌های منحنی فوق خواهیم داشت:  $E_G = E_{(\alpha=100)} = 168/8$  و  $E_N = E_{(\alpha=0)} = 669/15$ . با در نظر گرفتن  $n = m = 1/3$ ، جدول (۱) مقدار انرژی فعالسازی کریستالیزاسیون فاز  $\alpha\text{-Fe(Si)}$  برابر  $386\text{kJ/mol}$  به دست می‌آید که در توافق با مقادیر به دست آمده از روش‌های کسینجر، اصلاح شده کسینجر و FWO است. در جدول (۲) مقادیر انرژی فعالسازی به دست آمده با استفاده از مدل‌های سینتیکی مختلف ارائه شده است.

لو و همکارانش [۲۱] انرژی فعالسازی تبلور آلیاژ آمورف FINEMET را با استفاده از روش‌های هم تبدیلی برابر  $386 \pm 30\text{kJ/mol}$  و ژو و همکارانش [۱۷] انرژی فعالسازی را در بررسی‌های همدمای انجام شده برابر  $370\text{kJ/mol}$  به دست آورده‌اند که در تطابق با مقادیر انرژی فعالسازی به دست آمده



جدول ۳- مقایسه خواص مغناطیسی نمونه‌های آمورف و نانوکریستالین آلیاژ  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ .

نمونه	$H_C$ ( $\text{Am}^{-1}$ )	$B_S$ (mT)	$\mu_n$	$\mu_{r\max}$
آمورف	۱۴/۰۲	۶۰۵/۶	۱۱۶۶	۳۲۵۶۳
آنیل شده	۲/۶۵۸	۱۲۰۲	۱۶۷۵۹	۱۰۹۴۹۹

شکل ۸- حلقه پسماند مغناطیسی نوار  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  آنیل شده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای  $۵۶۰^\circ\text{C}$ .

عالی به دست آمده پس از عملیات نانوتبلور، این آلیاژها را کاندیدهای مناسبی برای کاربردهای مختلف و مخصوصاً هسته ترانسفورماتورها معرفی می‌کند.

#### ۴- نتیجه گیری

۱. ساختار نوارهای آلیاژ  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  و تولید شده به روش مذاب ریسی با ضخامت  $۲۵\mu\text{m}$ ، کاملاً آمورف بوده و با عملیات حرارتی در دمای  $۵۶۰^\circ\text{C}$  و زمان ۶۰ دقیقه ساختار نانوکریستالین (دانه‌های  $\text{Fe}_3\text{Si}$  با میانگین اندازه دانه  $۱۳\text{nm}$  توزیع شده در زمینه آمورف) به دست آمد.
۲. مقدار توان اورامی برای آلیاژ نانوکریستالین FINEMET با استفاده از روش از اوا برابر  $۱/۳$  به دست آمد که نشان دهنده جوانه‌زنی سطحی و رشد یک بعدی از سطح به داخل در سرعت جوانه‌زنی نزدیک به صفر است.
۳. مقدار انرژی فعال‌سازی نانوکریستالیزاسیون اولیه آلیاژ  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  با استفاده از روشهای ایزوسیتیک و هم‌تبدیلی تقریباً برابر  $۳۸۸\text{kJ/mol}$  به دست آمد.

آسان به طور تصادفی جهت‌گیری شده دانه‌های منفرد تبعیت نکرده و توسط برهمکنش تبادلی وادار می‌شوند که به طور موازی قرار گرفته و در نتیجه میزان ناهمسانگردی مؤثر به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. ولی در مواد دانه درشت که مغناطش از جهات آسان به طور اتفاقی جهت‌گیری شده دانه‌های منفرد تبعیت می‌کند، فرایند مغناطش توسط ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری دانه‌ها کنترل می‌شود. در واقع در این محدوده از اندازه دانه، ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری تا چند  $\text{J/m}^3$  یعنی به قدر کافی کوچک برای دستیابی به خواص مغناطیسی نرم عالی کاهش می‌یابد [۶].

خواص مغناطیسی آلیاژ  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  در دو حالت آمورف و نانوکریستالین، در جدول (۳) مقایسه شده است. حلقه پسماند مغناطیسی نوار آنیل شده نیز در شکل (۸) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، آنیل در دمای  $۵۶۰^\circ\text{C}$  به مدت ۶۰ دقیقه منجر به بهبود قابل توجه خواص مغناطیسی نرم از جمله کاهش چشمگیر نیروی پسماندزدا و افزایش قابل توجه القای اشباع و تراوایی مغناطیسی می‌شود. خواص مغناطیسی نرم

پسماندزادای مغناطیسی به  $2/\sqrt{Am}^{-1}$  و افزایش تراوایی مغناطیسی به بالاتر از  $10^5$  و القاء اشباع به  $1/2T$  می‌شود.

۴. عملیات نانوتبلور منجر به بهبود چشمگیر خواص مغناطیسی نمونه آمورف  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$  از جمله کاهش نیروی

## واژه نامه

- |                                 |                         |                                    |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1. melt spinning process        | 9. brochartd            | 17. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) |
| 2. permeability                 | 10. partial area        | 18. Phan                           |
| 3. magnetostriction             | 11. Johnson-Mehl-Avrami | 19. Pre-exponential Factor         |
| 4. avrami exponent              | 12. Ozawa               | 20. Matusita                       |
| 5. isokinetic methods           | 13. Lu                  | 21. Sakka                          |
| 6. isoconversional methods      | 14. Zhou                | 22. Doyle                          |
| 7. model-free methods           | 15. Kissinger           | 23. Murray                         |
| 8. dimensionality of the growth | 16. Flynn-Wall-Ozawa    | 24. White                          |

## مراجع

- Shahri, F., Beitollahi, A., Shabestari, S. G., and Kamali, S. "Effects of Heat Treatment on the Structure and Magnetic Properties of Al-Ge Added  $Fe_{73.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu$  Alloys," *Physical Review B*, Vol. 76, Issue 2, 2007.
- CreMASchi, V., Sa'nchez, G., and Sirkin, H. "Magnetic Properties and Structural Evolution of FINEMET Alloys with Ge Addition," *Physica B*, Vol. 354, pp. 213–216, 2004.
- McHenry, M. E., Willard, M. A. and Laughlin, D. E., "Amorphous and Nanocrystalline Materials for Applications as Soft Magnets," *Progress in Materials Science*, Vol. 44, Issue 4, pp. 291-433, 1999.
- Shahri, F., Beitollahi, A., Shabestari, S.G., Ghanaatshoar, M., Tehranchi, M. M., Mohseni, S. M., Roozmeh, S. E., Wanderka, N., and Fiorillo, F., "Structural Characterization and Magnetoimpedance Effect in Amorphous and Nanocrystalline AlGe-Substituted  $FeSiBNbCu$  Ribbons," *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 312, pp. 35–42, 2007.
- Lu, W., Yan, B., and Huang, W., "Complex Primary Crystallization Kinetics of Amorphous Finemet Alloy," *J. of Non-Crystalline Solids*, Vol. 351, pp. 3320-3324, 2005.
- Herzer, G., *Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys*, Handbook of Magnetic Materials, Chapter 3, Vol. 10, 1997.
- Hono, K., Hiraga, K., Wang, Q., Inoue, A., and Sakurai, T., "The Microstructure Evolution of a  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$  Nanocrystalline Soft Magnetic Material," *Acta Metall. Mater.*, Vol. 40, No. 9, pp. 2137-2147, 1992.
- Pratap, A., "Isokinetic and Isoconversional Method for the Study of Kinetics of Crystallization of Glasses," *ITAS Bulletin*, Vol. 2, Issue No. 2, pp. 53-66, 2009.
- Lad, K. N., Savalia, R. T., Pratap, A., Dey, G. K., and Banerjee, S., "Isokinetic and Isoconversional Study of Crystallization Kinetics of a Zr-Based Metallic Glass," *Thermochimica Acta*, Vol. 473, pp. 74-80, 2008.
- Herzer, G., "Magnetization Process in Nanocrystalline Ferromagnets," *Materials Science and Engineering*, A133, pp. 1-5, 1991.
- Phan, M. H., Peng, H. X., Yu, S. C., Tho, N.D. and Chau, N., "Nanocrystallization Kinetics, Structure and Magnetic Properties of FINEMET-Type Ribbons with Cu Substitution by Ag," *Physica B: Condensed Matter*, doi:10.1016/j.physb.2006.04.003., 2006.
- El-Den, M. B., "Study of Hardness and Crystallization Kinetics Due to Addition of Metals in  $SsE_{20}$  Chalcogenide Glasses," *Egypt. J. Sol.*, Vol. 24, No. 2, 2001.
- Grujic, S., Blagojević, N., Tošić, M., Živanović, V., and Nikolić, J., "Crystallization Kinetics of  $K_2O \cdot TiO_2 \cdot 3GeO_2$  Glass Studied by DTA," *Science of Sintering*, Vol. 40, pp. 333-338, 2008.
- Shivaee, H. A., and Hosseini, H. R. M., "Advanced Isoconversional Kinetics of Nanocrystallization in  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$  Alloy," *Thermochimica Acta*, Vol. 494, Issues 1-2, pp. 80-85, 2009.
- Lefterova, E., Bliznakov, S., Angelov, P., and Dimitriev, Y., "DSC for Investigation of Thermal Stability of Glasses," *Proceedings of the International Workshop on Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing*, Sofia, Bulgaria, pp. 1-5, 2004.
- Khan, Sh.A., Al-Hazmi, F.S., Faidah, A.S., and Al-Ghamdi A.A., "Calorimetric Studies of the Crystallization Process in a- $Se_{75}S_{25-x}Ag_x$  Chalcogenide Glasses," *Current Applied Physics*, Vol. 9, pp. 567-572, 2009.
- Zhou, F., He, K.Y., Sui, M.L., and Lai, Z.H., "Nucleation and Growth Characteristics of

Amorphous Fe-Si-B-(Cu)-(Nb) Alloys During Isothermal Crystallization Process,” *Materials Science Engineering A*, Vol. 181-182, pp. 1419-1422, 1994.

18. Pratap, A., Raval, K. G., Gupta, A., and Kulkarni, S. K., “Nucleation and Growth of a Multicomponent Metallic Glass,” *Bull. Materials Science*, Vol. 23, No. 3, pp. 185–188, 2000.
19. Islam, P., Hill, R., and Stamboulis, A., “Activation Energy for Crystal Growth in Stoichiometric

CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Glasses,” *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 22, pp. 1287-1289, 2004.

20. Kasap, S., and Capper, P., *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, 2007.
21. Lu, W., Yang, L., Yan, B., and Huang, W., “Nanocrystallization Kinetics of Amorphous Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub> Alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 420, pp. 186-192, 2006.