

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



بررسی رفتار بلورینگی آلیاژ آمورف توده‌ای پایه تیتانیوم با ترکیب (Ti₄₁Zr₂₅Be₂₈Fe₆)₉₃Cu₇

زهرا جمیلی شیروان^۱، جلیل وحدتی خاکی^۲، محسن حداد سبزواری^۳، Ke-Fu Yao^۴

چکیده

در این تحقیق رفتار حرارتی و کنتیک غیرهم‌دمای بلورینگی آلیاژ (Ti₄₁Zr₂₅Be₂₈Fe₆)₉₃Cu₇ مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت بررسی رفتار حرارتی از روش DSC با نرخ گرم کردن در محدوده ۵۰-۱۰ K.min⁻¹ تا دمای ۸۰۰ °C (بالا تر از دمای ذوب آلیاژ) استفاده شد. پنج مرحله بلورینگی در نرخ گرم کردن زیر ۲۰ K.min⁻¹ و چهار مرحله بلورینگی در نرخ های گرم کردن بالاتر مشاهده شد. دماهای مشخصه آلیاژ و وابستگی دماهای فوق به نرخ گرم کردن استخراج گردید. مرحله چهارم بلورینگی از بیش ترین حساسیت به نرخ گرم کردن برخوردار می باشد. فاکتور شکنندگی آلیاژ (m) محاسبه و عدد ۱۷ به دست آمد که نشان دهنده مستحکم بودن آلیاژ می باشد. انرژی فعال سازی و فاکتور فرکانس در دماهای مشخصه به روش Kissinger محاسبه گردید. کم ترین انرژی فعال سازی مربوط به جوانه زنی مرحله چهارم بلورینگی و بیش ترین مربوط به دمای رشد بلور در این مرحله بود. در ادامه کنتیک مرحله اول بلورینگی با تعیین توان اورامی جهت شناسایی مکانیزم جوانه زنی و رشد به کمک رابطه JMAK ارزیابی گردید. فازهای بلورین پایدار در مراحل مختلف بلورینگی با انجام XRD بر روی نمونه های آنیل شده به صورت غیرهم‌دمای در محدوده ۳۰۰-۶۳۵ °C شناسایی شدند. بلورینگی با تبلور فاز Cu₁₀Zr₇ آغاز می شود. میکروسختی سنجی نمونه های آنیل شده انجام و علت تغییرات سختی در دماهای مختلف بررسی شد.

واژه های کلیدی: آلیاژ آمورف توده ای پایه تیتانیوم، کنتیک غیر هم‌دمای، بلورینگی، فاکتور شکنندگی، انرژی فعال سازی.

۱) دانشجوی دکتری، مواد پیشرفته، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران،

Corresponding author's E-mail address: zahrajamili30@gmail.com

۲) استاد، انجماد فلزات، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران،

۳) استاد، متالورژی استخراجی، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران،

۴) استاد، فلزات آمورف، School of materials science and engineering, Tsinghua university, Beijing, China

۲- مقدمه:

آلیاژهای آمورف توده‌ای (Bulk Metallic Glasses (BMGs)) پایه تیتانیوم به دلیل کاربرد در تجهیزات مهندسی، صنایع هوا-فضا و صنایع پزشکی مورد توجه ویژه محققین می باشند [۱] این دسته از مواد BMG از خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی خوبی برخوردارند. دانسیته پایین، مدول الاستیک پایین، در دسترس بودن و قیمت پایین در مقایسه با آلیاژهای پایه زیرکونیوم از دیگر مزایای آلیاژهای پایه تیتانیوم می باشد [۲]. این دسته از مواد پیشرفته به دلیل اندازه قابل تولید پایین و کارپذیری پایین با محدودیت در کاربردهای مهندسی مواجه هستند [۳]. به منظور مرتفع کردن محدودیت‌های فوق و در نتیجه گسترش کاربرد مواد BMG، طراحی و بررسی سیستم‌های آلیاژی جدید طی سالیان اخیر توسط دانشمندان زیادی مورد مطالعه قرار گرفته است. بررسی رفتار بلورینگی آلیاژهای BMG از چند جهت حائز اهمیت می باشد:

- این دسته از مواد شبه پایدار هستند و تمایل به تحول به حالت بلورین در طول حرارت دهی پیوسته دارند [۴]، بنابراین تعیین پایداری حرارتی آن‌ها از دیدگاه تکنولوژیکی و علمی ضروری است.

- در سال‌های اخیر مطالعات وسیعی در مورد امکان ساخت قطعات پیچیده و دقیق از مواد BMG با استفاده از خاصیت ابر پلاستیک آن‌ها در محدوده دمایی مایع تحت تبرید شده است. در طول فرآیند تغییر فرم در این محدوده دمایی در صورت تشکیل فاز / فازهای بلورین خواص مکانیکی محصول به شدت افت می کند. بنابراین بایستی از بلورینگی جلوگیری شود لذا درک کنتیک بلورینگی مواد BMG اهمیت پیدا می کند [۵].

- تحقیقات وسیع جهت ساخت کامپوزیت‌های BMG/نانوبلور در حال انجام می باشد که ویژگی بارز آن‌ها پلاستیسیته بالا می باشد و با کنترل استحاله بلورینگی امکان ساخت آن‌ها فراهم می شود [۶].

بنابراین با توجه به دلایل عنوان شده مطالعه پایداری حرارتی و کنتیک بلورینگی مواد BMG از اهمیت زیادی برخوردار می باشد. داده‌های کنتیکی مربوط به استحاله‌های فازی به کمک فرآیندهای حرارت دهی هم‌دمای و غیرهم‌دمای تعیین می شوند. تکنیک گرماسنج روبشی افتراقی (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) غیرهم‌دمای به دلیل مزایایی نظیر محدوده دمایی مورد مطالعه وسیع و سرعت بالای کسب داده های کنتیکی بیش از DSC هم‌دمای مورد توجه محققین می باشد [۷].

در این تحقیق رفتار بلورینگی غیرهم‌دمای آلیاژ $(\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{-Fe}_6)_3\text{Cu}_7$ مورد مطالعه قرار گرفت و پارامترهای کنتیکی نظیر فاکتور شکندگی آلیاژ، انرژی فعال سازی بلورینگی، فاکتور فرکانس و توان اورامی موضعی محاسبه گردید. آلیاژ $(\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{-Fe}_6)_3\text{Cu}_7$ در میان آلیاژهای سری $\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{Fe}_{6(100-x)}\text{Cu}_x$ بررسی شده توسط Yao و همکارانش [۸] دارای بهینه‌ترین شرایط از نظر محدوده دمایی مایع تحت تبرید و قطر قابل تولید است که جهت کاربردهای مهندسی بسیار مطلوب می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق:

شمش اولیه آلیاژ با ترکیب $(\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{-Fe}_6)_3\text{Cu}_7$ به روش قوس الکتریک از عناصر Cu, Fe, Be, Zr, Ti خالص (با خلوص بالای ۹۹.۴٪) تحت اتمسفر گاز آرگون خالص و در مجاورت تیتانیوم مذاب به عنوان جاذب اکسیژن موجود در سیستم تولید شد. به منظور دستیابی به شمش با ترکیب شیمیایی همگن، عملیات ذوب سه مرتبه تکرار شد. نمونه نهایی به ضخامت ۲ cm به روش ریخته گری در قالب مسی تحت خلاء تولید شد. پس از بررسی ساختار به کمک XRD و اطمینان از آمورف بودن ساختار، برش هایی جهت آزمون های مختلف تهیه گردید.

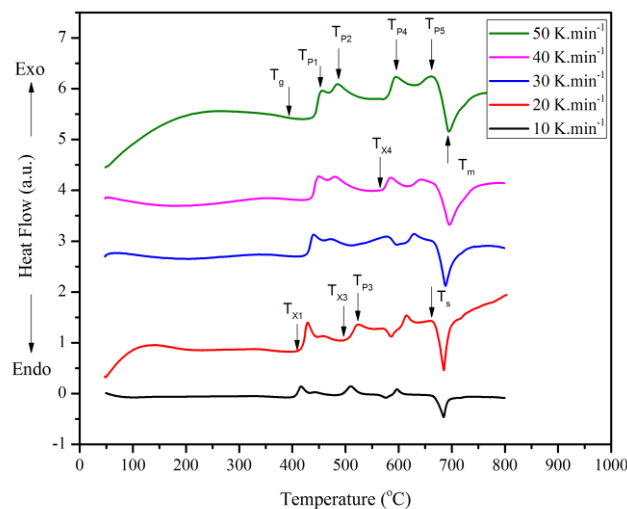
جهت مطالعه رفتار بلورینگی غیرهم دم، نمونه هایی به وزن حدود ۲ mgr برش و تحت حرارت دهی پیوسته در نرخ های $50-100 \text{ K.min}^{-1}$ از دمای محیط تا دمای 800°C (بالا تر از دمای ذوب آلیاژ) تحت اتمسفر گاز آرگون خالص به کمک دستگاه DSC مدل Netzsch STA 449 F3 قرار گرفتند.

به منظور مطالعه فازهای بلورین تشکیل شده در مراحل مختلف بلورینگی آلیاژ، دمای پایان پیک های بلورینگی در نرخ گرم کردن 10 K.min^{-1} شناسایی شدند سپس نمونه هایی تا این دماها در کوره تیوبی که تغییرات دمایی در محل قرار گرفتن نمونه $\pm 1^\circ$ بود و دمای کوره با سرعت 10 K.min^{-1} افزایش می یافت حرارت دیده و بعد در آب کوئنچ شدند. جهت جلوگیری از اکسیداسیون احتمالی نمونه ها در کوره، نمونه ها در لوله کوارتزی با خلاء معادل ۰.۰۱ bar محبوس شدند. پس از عملیات آنیل، ساختار نمونه ها به روش XRD به کمک دستگاه مدل Rigaku D/Max-RB با امواج $\text{Cu-K}\alpha$ با نرخ اسکن 6 deg/min و با گام 0.02° مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله بعد نمونه های آنیل شده در ترکیب مانت سرد مناسب قالب گیری شده و جهت آزمون میکروسختی سنجی ویکرز تحت پولیش مکانیکی تا صافی سطح ۱ میکرومتر قرار گرفتند. عملیات میکروسختی سنجی ویکرز تحت نیروی ۲۰۰ grf و مدت زمان ماندگاری فرورونده معادل ۵ ثانیه انجام شد.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- گرمایش پیوسته

شکل ۱ منحنی های DSC گرمایش پیوسته آلیاژ مورد بررسی را بر حسب دما نشان می دهد. با توجه به شکل در نرخ گرم کردن 10 و 20 K.min^{-1} ، ۵ پیک گرمازا و در نرخ های بالاتر، ۴ پیک گرمازا مشاهده می شود. دمای شروع بلورینگی (T_x) و دمای پیک بلورینگی (T_p) برای هر مرحله بلورینگی، دمای انتقال شیشه ای شدن (T_g)، محدوده مایع تحت تبرید ($\Delta T_x = T_{x1} - T_g$) و دمای ذوب آلیاژ در نرخ های گرمایش مختلف در جدول ۱ گزارش شده اند، موقعیت این دماها در شکل ۱ مشخص شده است و از این پس به آن ها دمای مشخصه گفته می شود. با



شکل ۱: منحنی‌های DSC غیرهم‌دما در نرخ‌های گرمایش مختلف بر حسب دما.

افزایش نرخ گرمایش کلیه دماهای مشخصه به سمت دماهای بالاتر شیفست پیدا می‌کنند. در مورد مراحل اول و دوم بلورینگی هم پوشانی پیک‌ها تا نرخ‌های بالا ادامه پیدا می‌کند اما در مورد مراحل سوم و چهارم بلورینگی بالاتر از نرخ 20 K.min^{-1} دو مرحله تبدیل به یک مرحله می‌شود. با توجه به این که ΔT_X با افزایش نرخ گرم - کردن افزایش می‌یابد می‌توان نتیجه گرفت که دمای بلورینگی بیش از دمای انتقال شیشه‌ای شدن به نرخ حرارت دادن حساس می‌باشد. بهای توصیف فرآیندهای وابسته به دما و زمان، نیاز به تعیین پارامترهای کنتیک از جمله انرژی فعال‌سازی بلورینگی (E_c)، فاکتور فرکانس (A) و توان بلورینگی (n) است. اتم‌هایی که در فرآیند بلورینگی شرکت می‌کنند انرژی اضافی برای تشکیل یک خوشه فعال شده را

جدول ۱: دماهای مشخصه آلیاژ آمورف $(\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{-Fe}_6)_3\text{Cu}_7$ در نرخ‌های گرمایش مختلف

Heat rate (K/min)	$T_g(\text{C})$	$T_{X1}(\text{C})$	$\Delta T_X(\text{C})$	$T_{P1}(\text{C})$	$T_{P2}(\text{C})$	$T_{X3}(\text{C})$	$T_{P3}(\text{C})$	$T_{X4}(\text{C})$	$T_{P4}(\text{C})$	$T_{X5}(\text{C})$	$T_{P5}(\text{C})$	$T_S(\text{C})$	$T_M(\text{C})$
۱۰	۳۳۷	۴۰۰	۶۳	۴۱۶	۴۴۲	۴۸۷	۵۱۰	---	۵۶۰	۵۸۵	۵۹۷	۶۶۰	۶۸۵
۲۰	۳۴۲	۴۱۲	۷۰	۴۲۹	۴۵۷	۴۹۷	۵۲۲	---	۵۷۱	۵۹۷	۶۱۴	۶۶۰	۶۸۵
۳۰	۳۴۷	۴۲۱	۷۴	۴۴۰	۴۷۲	۵۱۶	۵۳۲	۵۴۲	۵۷۸	۶۱۱	۶۳۰	۶۶۰	۶۸۸
۴۰	۳۵۳	۴۳۰	۷۷	۴۵۰	۴۸۰	---	---	۵۶۹	۵۸۵	۶۲۰	۶۴۳	۶۶۰	۶۹۵
۵۰	۳۶۰	۴۳۵	۷۵	۴۵۵	۴۸۵	---	---	۵۷۳	۵۹۵	۶۳۵	۶۶۰	۶۶۴	۶۹۵

دریافت می کنند. انرژی فعال سازی همان انرژی اضافی است که یک اتم باید به دست آورد تا بخشی از خوشه فعال شده باشد. ضریب یا فاکتور فرکانس (که معمولاً حاصل ضرب دو فاکتور در نظر گرفته می شود: احتمال برخورد اتم و فاکتور جای گیری اتم) میزان احتمالی است که یک اتم انرژی دار در یک واکنش بلورینگی شرکت خواهد کرد.

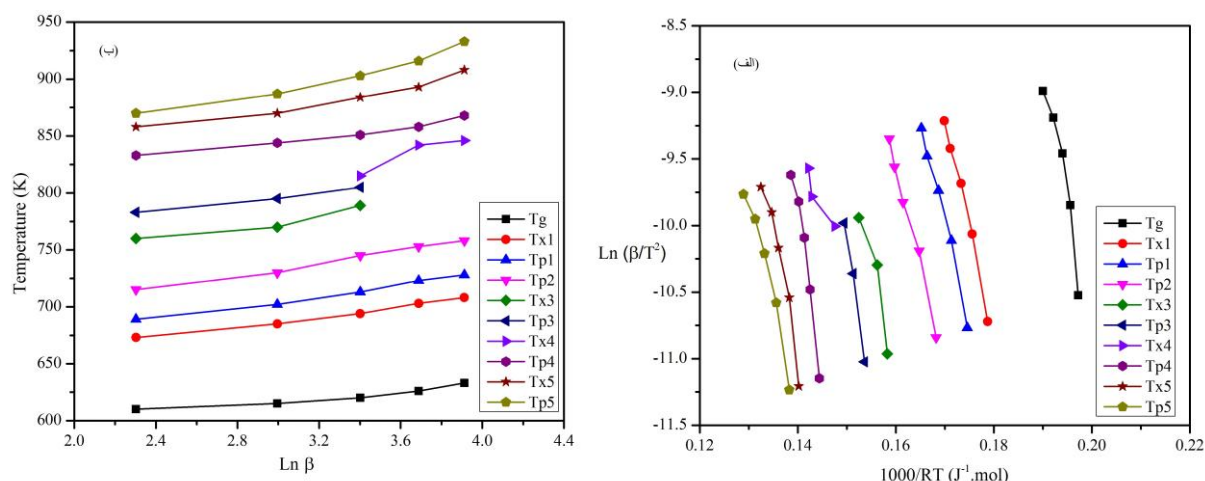
با در نظر گرفتن تغییرات دماهای مشخصه (T_g و T_x , T_p) با نرخ گرمایش (β)، انرژی فعال سازی ظاهری در دماهای مشخصه تحت شرایط گرمایش خطی می تواند با معادله Kissinger تخمین زده شود که رابطه دمای مشخصه به عنوان مثال دمای پیک گرمازا با نرخ گرمایش را با معادله زیر بیان می کند [۹]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + \ln\left(\frac{AR}{E_c}\right) \quad (۲)$$

در رابطه ۱، β نرخ گرم کردن، E_c انرژی فعال سازی ظاهری، T_p دمای مشخصه و R ثابت جهانی گازها است. با رسم $\ln(\beta/T_p^2)$ بر حسب $1000/RT_p$ خط تقریباً مستقیمی به دست می آید که شیب آن $(-E_c)$ بر حسب kJ.mol^{-1} و محل برخورد با محور y ، $\ln(AR/E_c)$ که A فاکتور فرکانس و R ثابت جهانی گازها بر حسب J/mol.K می باشد. شکل ۲ منحنی Kissinger دماهای مشخصه آلیاژ را نشان می دهد. مقادیر E_c و A برای نرخ های گرمایش مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. انرژی فعال سازی انتقال شیشه ای شدن (E_g) در مقایسه با سایر داده ها در این مرحله، نسبتاً پایین می باشد و به این معنا است که آلیاژ با موانع کمی جهت تغییر چیدمان اتمی و تبدیل شدن به مایع تحت تبرید مواجه می باشد. بلور نظر گرفتن این که E_x انرژی فعال سازی جوانه زنی فاز بلورین و E_p انرژی فعال سازی رشد فاز بلورین می باشد می توان گفت مرحله چهارم بلورینگی کم ترین انرژی فعال سازی جوانه زنی و بیش ترین انرژی فعال سازی رشد را دارا می باشد. پایین بودن انرژی فعال سازی جوانه زنی در این مرحله را می توان به احتمال وجود کلاسترهای اتمی با نظم با دامنه میانی که در حین انجماد در ساختار تشکیل شده اند مرتبط دانست. با در نظر گرفتن آنتالپی اختلاط عناصر موجود در آلیاژ و مشاهده آنتالپی اختلاط $+13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ میان Cu و Fe که منجر به دافعه بین این دو عنصر می گردد تشکیل چنین کلاسترهایی دور از انتظار نمی باشد. مرحله اول بلورینگی راحت تر از سایر مراحل اتفاق می افتد. رابطه تجربی Lasocka به شکل رابطه ۲ جهت تعیین ارتباط دمای مشخصه با نرخ گرم کردن معرفی شده است [۱۰]:

$$T = A + B \ln \beta \quad (۲)$$

در این رابطه T دمای مشخصه بر حسب کلونین، β نرخ گرم کردن، A و B ثوابت می باشند. جدول ۳ ثوابت A و B را برای دماهای مشخصه ارائه می دهد. و شکل ۲ ب منحنی Lasocka برای دماهای مختلف را نشان می دهد. هر چقدر ضریب B در رابطه ۲ بیش تر باشد بیان گر حساسیت بیش تر دمای مشخصه مورد نظر به نرخ گرم کردن



شکل ۲: الف) منحنی دماهای مشخصه Kissinger ب) منحنی دماهای مشخصه Lasocka

جدول ۲: انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس در دماهای مشخصه به دست آمده توسط رابطه Kissinger

دما مشخصه	T_g	T_{X1}	T_{P1}	T_{P2}	T_{X3}	T_{P3}	T_{X4}	T_{P4}	T_{X5}	T_{P5}
انرژی اکتیواسیون	۲۰۶	۱۶۶.۹	۱۵۴.۸	۱۴۹.۶	۱۶۶	۲۴۹.۹	۶۸.۶	۲۶۷.۱	۱۹۱.۱	۱۵۶.۶
فاکتور فرکانس	۳.۶۲۹	۴.۲۴۸	۲.۳	۳.۱	۱.۰۱۶	۲.۳۷۱	۸۶۹۳	۲.۹۱۷	۱.۵۹	۷.۲۲۵
	E+۱۷	E+۱۲	E+۱۱	E+۱۰	E+۱۱	E+۱۶		E+۱۶	E+۱۱	E+۸

جدول ۳: ضرایب A و B مربوط به رابطه Lasocka

	T_g	T_{X1}	T_{P1}	T_{P2}	T_{X3}	T_{P3}	T_{X4}	T_{P4}	T_{X5}	T_{P5}
A	۵۷۶.۵	۶۲۱	۶۳۰.۳۷	۶۵۰.۲	۷۰۰.۱۹	۷۳۷.۱۱	۶۰۶.۰۴	۷۸۳.۸۶	۷۸۵.۵۳	۷۷۸.۷۸
B	۱۳.۵۸	۲۱.۹۶	۲۴.۷۳	۲۷.۶۱	۲۵.۱۱	۱۹.۷۳	۶۲.۲۵	۲۰.۵۳	۲۹.۷۸	۳۷.۷۳

می‌باشد. بنابراین دمای شروع بلورینگی مرحله چهارم از بیش‌ترین حساسیت به نرخ گرم کردن برخوردار می‌باشد. و پایین‌ترین حساسیت به نرخ گرم کردن مربوط به دمای T_g می‌باشد. اگر ضریب B در دمای T_g را پاسخ تغییر چیدمان اتمی در محدوده انتقال شیشه‌ای شدن به نرخ گرم کردن در نظر بگیریم می‌توان گفت با تغییر نرخ گرم کردن تغییرات ایجاد شده در چیدمان اتمی در محدوده انتقال شیشه‌ای شدن شدید فنی باشد. در مورد علت می‌توان گفت که نرخ گرم کردن در آزمون DSC خیلی آهسته‌تر از سرعت سرد کردن در حین انجماد

BMG می باشد بنابراین دمای T_g به دست آمده از آزمون DSC خیلی پایین تر از دمای T_g واقعی است یعنی دمایی که به عنوان دمای T_g گزارش شده است در محدوده پایین منطقه انتقال شیشه ای شدن قرار دارد که خیلی حساس به نرخ گرم کردن نمی باشد.

۲-۳- فاکتور شکنندگی:

فاکتور شکنندگی m به منظور ارزیابی پایداری حرارتی و قابلیت شیشه ای شدن BMG استفاده می شود. تحقیقات Angell و همکارانش نشان داد که آلیاژهای آمورف در سه دسته مستحکم، میانی و شکننده با توجه به مقدار ضریب m تقسیم بندی می شوند. مواد مستحکم، تقریباً "هیچ استحاله ای در ساختار اتمی موضعی ندارند و یک رفتار فعال شده با دما از خود نشان می دهند و در این حالت $30 \leq m \leq 16$ ، مواد شکننده ساختاری حساس به حرارت دارند که در این حالت $m \geq 70$ است. تغییرات دمایی جزئی به سادگی ساختار اتمی این دسته از مواد را تغییر می دهد. BMG های میانی در بین دو گروه قبلی قرار داشته و $30 < m < 70$ قرار دارد. تئوری Angell به صورت رابطه میانی تساوی زیر است. با جایگزینی (T) با (T_g) (زمان نهفتگی) با ویسکوزیته برشی $\eta(T)$ و فرض رابطه آرنیوسی بین ویسکوزیته و دما، فاکتور شکنندگی m به شکل سمت راست رابطه ۳ تعریف می شود [۱۱]:

$$m = \frac{d \log_{10} \tau(T)}{d(T_g/T)} = \frac{E_g}{RT_g \ln 10} \quad (3)$$

که در رابطه فوق، E_g و T_g به ترتیب انرژی فعال سازی استحاله شیشه ای شدن و دمای انتقال شیشه ای شدن در نرخ گرم کردن مشخص می باشد. مقدار m برای آلیاژ مورد بررسی عدد ۱۷ محاسبه شد که معرف مستحکم بودن آلیاژ می باشد.

۳-۳- تغییرات ساختاری در نتیجه آنیل کردن آلیاژ $(\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{Fe}_6)_3\text{Cu}_7$

در نتیجه حضور عناصر مختلف در ترکیب م واد BMG، تشکیل فازهای بلورین مختلف طی حرارت دهی پیوسته تا دماهایی بالاتر از دمای شروع بلورینگی امکان پذیر می باشد. شکل ۳ الف الگوی XRD نمونه های آنیل شده تا دماهای مختلف را نشان می دهد. با توجه به شکل نمونه های آنیل شده در دمایی زیر T_g و در محدوده مذاب تحت تبرید ساختار آمورف خود را حفظ کرده و پیک پهنی را در زاویه $2\theta = 38^\circ$ که ویژه آلیاژهای آمورف پایه تیتانیوم است [۱۲]، نشان می دهند. با توجه به شکل، فاز $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ در پایان مرحله اول، فازهای CuTi_2 و $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ در پایان مرحله دوم بلورینگی، فازهای CuTi ، $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ، $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ و FeTi در پایان مرحله چهارم بلورینگی و فازهای FeTi ، CuZr_2 و Zr_2Cu در پایان مرحله پنجم بلورینگی پدیدار می باشند. نتایج تغییرات سختی نمونه های آنیل شده در شکل ۳ ب و جدول ۴ ارائه شده است. در مورد تغییرات سختی

نمونه‌ها می‌توان گفت با آنیل نمونه تا دمایی زیر دمای T_g به دلیل پدیده آزادسازی ساختاری سختی افزایش می‌یابد. حذف حجم آزاد اضافی تشکیل شده در ضمن کوئنچ در طول آزادسازی ساختاری اتفاق می‌افتد [۱۳]. در مورد نمونه آنیل شده در محدوده مایع تحت تبرید افت سختی تا مقداری پایین تر از آلیاژ اولیه مشاهده می‌شود. می‌توان گفت در این شرایط تغییرات ساختاری در آلیاژ BMG به دنبال ایجاد حجم آزاد تعادلی با توجه به دما می‌باشد [۱۴-۱۵] و این افزایش حجم آزاد منجر به افت سختی می‌گردد. بعد از این مرحله در نتیجه تشکیل فازهای بلورین که اغلب ترکیبات بین فلزی هستند که در زمی نه آمورف پخش شده اند سختی افزایش می‌یابد [۱۶]. در نمونه آنیل شده در دمای 635°C افت سختی در نتیجه درشت شدن فازهای بلورین تشکیل شده مشاهده می‌گردد. با توجه به اهمیت بالای مرحله اول بلورینگی، در ادامه مکانیزم بلورینگی مرحله اول مورد مطالعه قرار می‌گیرد زیرا به محض تشکیل اولین فاز/فازهای بلورین در زمینه خواص BMG دست‌خوش تغییر می‌شود.

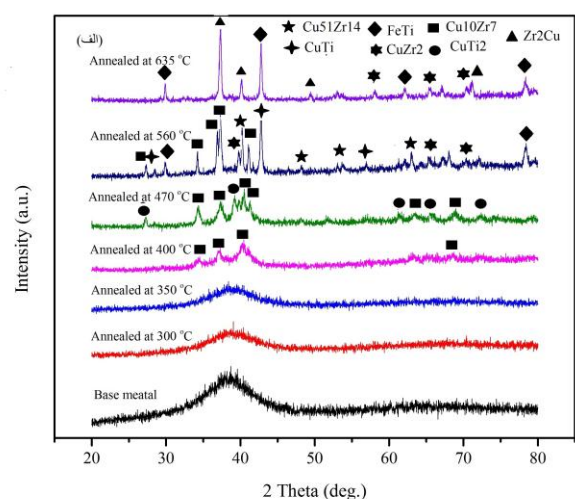
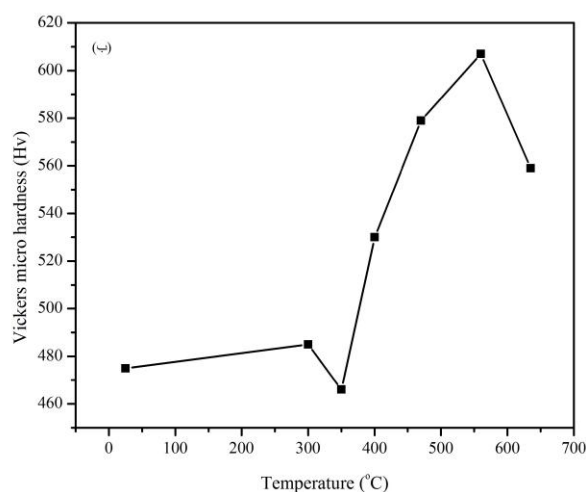
۳-۴- کنتیک بلورینگی غیرهم‌دما

۳-۴-۱- کسر حجمی فاز بلورینه

کسر حجمی فاز بلورینه از محاسبات DSC با استفاده از فرضیه Borchardt با معادله (۴) بدست می‌آید [۱۷]:

جدول ۴: میانگین میکروسختی ویکرز نمونه‌های آنیل شده و نمونه اولیه

۶۳۵	۵۶۰	۴۷۰	۴۰۰	۳۵۰	۳۰۰	آلیاژ اولیه	دمای آنیل (C)
۵۵۹	۶۰۷	۵۷۹	۵۳۰	۴۶۶	۴۸۵	۴۷۵	میانگین میکروسختی ویکرز (HV)



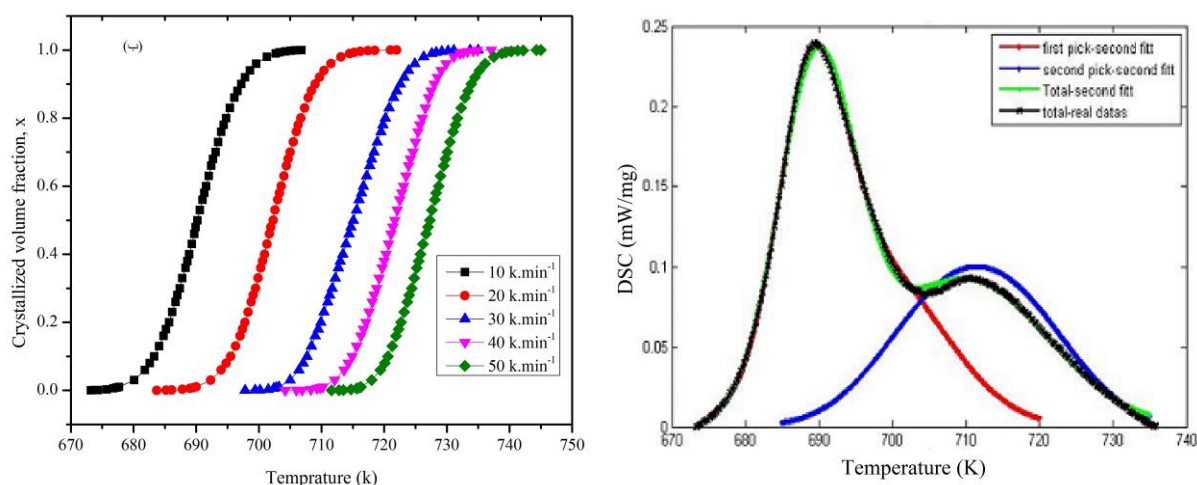
شکل ۳. الف) الگوی XRD نمونه اولیه و نمونه‌های آنیل شده، ب) منحنی تغییرات سختی با دمای آنیل.

$$x(T) = \frac{\int_{T_i}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT}{\int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT} \quad (4)$$

که انتگرال مخرج کسر، کل مساحت تحول گرمازا بین دمای T_i که بلورینگی در همان لحظه شروع می شود و دمای T_f که بلورینگی تمام می شود، را نتیجه می دهد و انتگرال صورت، مساحت بین دمای شروع و دمای T را نشان می دهد که T دمایی بین T_i و T_f است. با توجه به شکل ۱، مراحل اول و دوم بلورینگی با هم هم پوشانی دارند، به عبارتی بعد از جوانه زنی و آغاز رشد فاز اولیه شرایط جهت جوانه زنی فاز دوم فراهم می شود. به منظور مشخص کردن پیک گرمازای هر مرحله به طور کامل و جداگانه، از روش انطباق گوسین و به کمک نرم افزار مطلب استفاده شد (شکل ۴ الف). منحنی های کسر حجمی فاز بلورینه بر حسب دما در نرخ های گرمایش مختلف در شکل ۴ ب ارائه شده اند. الگوی S مانند منحنی ها نشان دهنده بلورینگی توده ماده می باشد. با توجه به شکل، بلورینگی در نرخ های گرمایش بالاتر در دماهای بالاتر و در نرخ های گرمایش کم تر، در دماهای پائین تر اتفاق می افتد. در حقیقت در نرخ های گرمایش کم تر، زمان کافی برای فعال شدن جوانه زنی در دماهای پائین تر وجود دارد. به عبارتی با افزایش نرخ گرمایش منحنی X-T به سمت راست انتقال می یابد.

۲-۴-۳- انرژی فعال سازی موضعی

انرژی فعال سازی ظاهری که برای دماهای مشخصه به روش Kissinger محاسبه شد معمولاً مقدار متوسط را نشان می دهد. در این مرحله 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. از روش OFW (Ozawa-Flynn-Wall) برای محاسبه انرژی فعال سازی موضعی استفاده می شود [۱۸]:

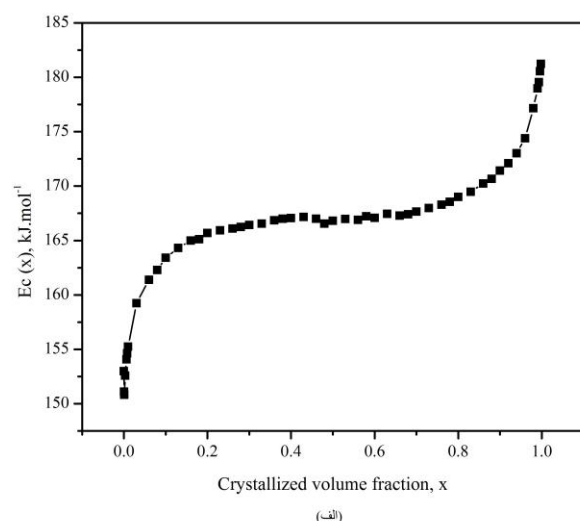
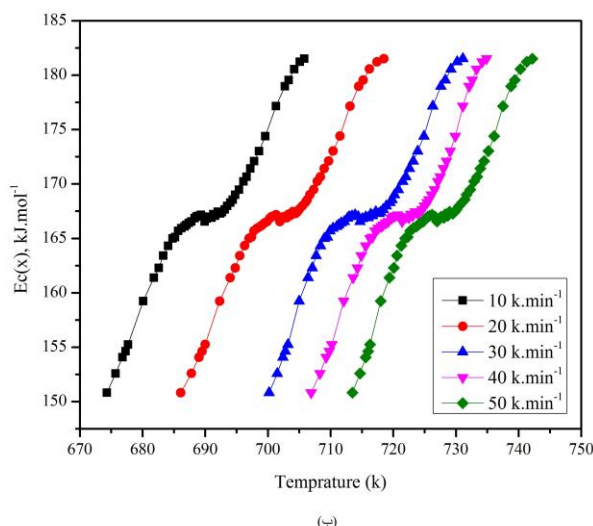


شکل ۴: الف) تصویر انطباق گوسین و جدا کردن پیک بلورینگی مراحل اول و دوم. ب) منحنی های کسر حجمی فاز بلورینه (x) بر حسب دما در نرخ های گرمایش مختلف.

$$\ln \beta = -1.0516 \frac{E_c(X)}{RT_X} + \text{Const.} \quad (5)$$

که T_X دمایی منطبق بر مقادیر ثابت کسر حجمی فاز بلورینه (X) از آزمایشاتی در نرخ‌های گرمایش (β) مختلف است. مشابه قبل شیب منحنی $\ln \beta - 1000/RT$ ضریبی از انرژی فعال‌سازی موضعی در کسر حجمی فاز بلورینه X را به دست می‌دهد. شکل ۵ الف تغییرات انرژی فعال‌سازی موضعی پیک اول با تغییر کسر حجمی فاز بلورینه و شکل ۵ ب تغییرات انرژی فعال‌سازی موضعی با تغییرات دما در نرخ‌های گرم کردن مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۵ الف انرژی فعال‌سازی مورد نیاز در اولین مراحل بلورینگی پایین بوده و به تدریج افزایش می‌یابد. پایین بودن اولیه انرژی را می‌توان به احتمال وجود کلاسترهای اولیه با نظم با دامنه متوسط در زمینه مرتبط دانست که می‌توانند به عنوان نطفه اولیه جهت جوانه‌زنی عمل کنند. برای رشد جوانه‌های اولیه انرژی افزایش می‌یابد تا بر موانع نفوذ غلبه کند. در محدوده $0.45 < X < 0.1$ روند افزایش بسیار آهسته بوده و می‌توان مقدار انرژی را ثابت فرض کرد در این مرحله جوانه‌ها در حال رشد می‌باشند. در محدوده $0.65 < X < 0.45$ انرژی فعال‌سازی موضعی نوساناتی را نشان می‌دهد که احتمال می‌رود این نوسانات در نتیجه جوانه‌زنی فاز دوم باشد. بعد از آن روند افزایش انرژی فعال‌سازی با شدت بیش‌تری ادامه می‌یابد که می‌توان گفت این افزایش شدید در نتیجه رشد هم‌زمان فاز دوم و فاز اول می‌باشد که باعث می‌شود موانع جهت نفوذ اتم‌های فاز اول بیش‌تر شود. این روند در نرخ گرم کردن‌های مختلف مشاهده می‌شود (شکل ۵ ب).

۳-۴-۳- تعیین توان بلورینگی به روش JMAK



شکل ۵ الف) تغییرات انرژی فعال‌سازی موضعی با کسر حجمی فاز بلورینه. ب) تغییرات انرژی فعال‌سازی موضعی با دما در نرخ گرم کردن‌های مختلف.

توان اورامی موضعی (توان بلورینگی) که معمولاً "برای تعریف مکانیزم حاکم بر فرایند جوانه زنی و رشد در طول بلورینگی استفاده می شود در شرایط هم دما از رابطه معروف Johnson-Kolmogorov) JMAK (Mehl-Avrami استخراج می شود [۱۹]:

$$n(x) = \frac{dLn[-Ln(1-x)]}{dLn(t-\tau)} \quad (۶)$$

Nakamura و همکارانش رابطه JMAK را برای شرایط غیر هم دما توسعه داده و مقدار توان اورامی موضعی را طبق رابطه ۷ ارائه دادند [۲۰]:

$$n(x) = \frac{AdLn[-Ln(1-x)]}{dLn[\frac{T-T_0}{\beta}]} \quad (۷)$$

$$A = \frac{1}{1 + \frac{E}{RT} (1 - \frac{T_0}{T})} \quad (۸)$$

که x کسر حجمی فاز بلورینه، T دما، T_0 دمای شروع پیک بلورینگی (همان T_x)، β نرخ گرم کردن در آزمون غیرهم دما و E انرژی فعال سازی موضعی می باشد. شکل ۶ الف منحنی های $Ln[-Ln(1-x)]$ بر حسب $Ln[(T-T_0)/\beta]$ در نرخ های گرم کردن مختلف را نشان می دهد. شیب این منحنی ها معادل $n(x)/A$ می باشد. شکل ۶ ب تغییرات توان موضعی اورامی با کسر حجمی فاز بلورینه برای نرخ های گرم کردن مختلف و جدول ۵ نیز مقادیر توان بلورینگی موضعی در نرخ های گرم کردن مختلف را نشان می دهند.

همان طور که گفته شد توان اورامی n توان کنتیکی است که مکانیزم های حاکم بر جوانه زنی و رشد را نشان می دهد طبق رابطه ۹ که توسط Ranganathan-Heimendahl ارائه شده است [۲۱-۲۲]:

$$n = a + b\omega \quad (9)$$

که a شاخص جوانه زنی، b بعدپذیری رشد دانه و ω معرف انواع رشد می باشد. در مورد شاخص جوانه زنی a می توان گفت اگر $a=0$ به معنای این است که نرخ جوانه زنی صفر است. $0 < a < 1$ به مفهوم کاهش نرخ جوانه زنی با زمان است. $a=1$ به معنای نرخ جوانه زنی ثابت می باشد. $a > 1$ مربوط به افزایش نرخ جوانه زنی با زمان می باشد. بعدپذیری رشد دانه یعنی ۱، ۲ و ۳ b مربوط به رشد یک، دو و سه بعدی می باشد. شاخص رشد $W=1$ برای رشد کنترل شونده بلفصل مشترک و $W=0.5$ برای رشد کنترل شونده با نفوذ مطرح می شوند. با توجه به شکل ۶ ب و جدول ۵، در نرخ های گرم کردن مختلف تغییرات $n(x)-x$ سه منطقه را به شرح زیر نشان می دهد:

- در $x \leq 0.05$ ، مقادیر $n(x)$ بیش از ۲.۵ می باشد. در این محدوده جوانه های اولیه در حال تشکیل می باشند

و می توان گفت هنوز رشد بلورها به طور قابل توجهی آغاز نشده است. لذا در رابطه ۹ با در نظر گرفتن رشد یک بعدی و تحت کنترل نفوذ ($b=1$ ، $\omega=0.5$) نتیجه می شود که نرخ جوانه زنی با زمان افزایش می یابد ($a > 1$).

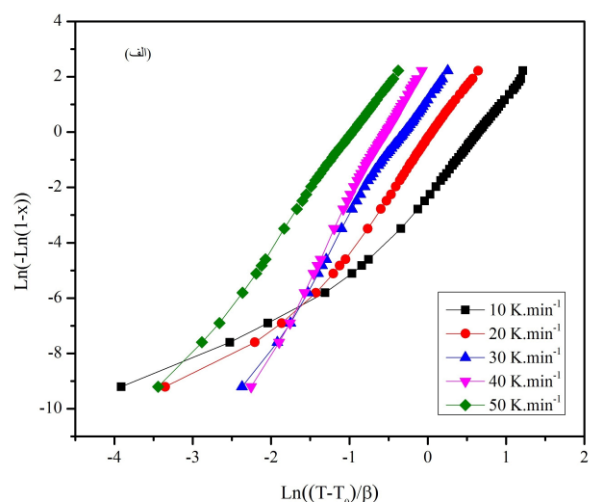
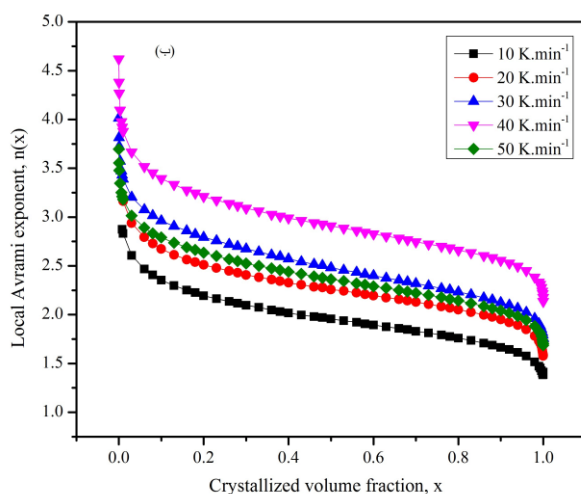
– در $0.95 > x > 0.05$ مقادیر $n(x)$ به جز نرخ ۴۰ کم‌تر از ۲.۵ می‌باشد (که در جدول ۵ ارائه شده است). در این محدوده رشد بلورها با شدت زیادی ادامه دارد. بنابراین در رابطه ۹ با در نظر گرفتن رشد سه بعدی و تحت کنترل نفوذ ($w=0.5$, $b=3$)، کاهش نرخ جوانه‌زنی با زمان نتیجه می‌شود ($0 < a < 1$).

– در $x \geq 0.95$ ، در این محدوده که آخرین مراحل بلورینگی مرحله اول می‌باشد مقادیر $n(x)$ با شدت بیش‌تری کاهش می‌یابد. می‌توان گفت رشد سه بعدی تحت کنترل نفوذ با نرخ جوانه‌زنی تقریباً "صفر مکانیزم" غالب در این مرحله می‌باشد (a تقریباً برابر صفر می‌باشد).

لازم به ذکر است برای تعیین شاخص جوانه‌زنی a در مرحله قبل، دو اصل در نظر گرفته شد [۱۱]: الف)

جدول ۵: مقادیر میانگین توان موضعی اورامی در نرخ گرم کردن‌های مختلف

نرخ گرم کردن (K.min ⁻¹)	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰
مقدار توان موضعی اورامی n(x)	$1.4 < n < 2.9$	$1.6 < n < 3.3$	$1.8 < n < 4$	$2.1 < n < 4.6$	$1.7 < n < 3.7$
میانگین در n(x)	۲	۲.۳	۲.۵	۲.۹	۲.۴
$0.05 < x < 0.95$					



شکل ۶ الف: منحنی $\ln[-\ln(1-x)]$ بر حسب $\ln[(T-T_0)/\beta]$ با استفاده از روش JMAK برای بلورینگی غیرهمدمای آلیاژ آمورف در نرخ‌های گرمایش مختلف. ب. تغییرات توان موضعی اورامی با کسر حجمی فاز بلورینه در نرخ گرم کردن‌های مختلف.

ضریب نوع رشد w ثابت و معادل ۰.۵ در نظر گرفته شد (شکل S مانند تغییرات x با دما معرف وقوع استحاله تحت کنترل نفوذ می باشد). ب) ضریب بعد پذیری رشد b در طول فرآیند بلورینگی به تدریج افزایش می یابد.

۴- نتیجه گیری

- پایداری حرارتی و رفتار بلورینگی آلیاژ آمورف توده ای $(\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{-Fe}_6)_3\text{Cu}_7$ که به ضخامت ۲ cm به روش ریخته گری در قالب مسی تولید شده بود مورد بررسی قرار گرفته و نتایج زیر استخراج شد:
- ۱- فرآیند بلورینگی آلیاژ فوق پیچیده بوده و تحت تاثیر نرخ گرم کردن می باشد. کلیه دماهای مشخصه با افزایش نرخ افزایش می یابند. در نرخ های زیر 20 K.min^{-1} پنج پیک بلورینگی و در نرخ های بالاتر چهار پیک بلورینگی مشاهده می شود. به عبارتی پیک چهارم در نرخ های پایین به دو پیک تجزیه می شود.
 - ۲- انرژی فعال سازی دماهای مشخصه و فاکتور فرکانس به روش Kissinger، و حساسیت به نرخ گرم کردن به روش Lasocka محاسبه شدند. دمای شروع مرحله چهارم بلورینگی از کم ترین انرژی فعال سازی و بیش ترین حساسیت به نرخ و دمای پیک مرحله چهارم از بیش ترین انرژی فعال سازی برخوردار بودند. به این مفهوم است که در این مرحله جوانه زنی به راحتی و رشد بلور به سختی اتفاق می افتد. انرژی فعال سازی در نقطه T_g نسبتاً پایین و فاکتور فرکانس بیش ترین مقدار می باشد. به این مفهوم است که به محض این که انرژی فعال سازی با افزایش دما فراهم شود، مایع تحت تبرید به سرعت پایدار می شود.
 - ۳- فاکتور شکنندگی به کمک تئوری Angell محاسبه و عدد ۱۷ به دست آمد که نشان دهنده مستحکم بودن آلیاژ و حساسیت پایین آن به حرارت می باشد.
 - ۴- با آنیل نمونه هایی تا دمایی بالاتر از پایان تحول هر مرحله بلورینگی مشاهده شد که فاز $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ در پایان مرحله اول، فازهای $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ و CuTi_2 در پایان مرحله دوم بلورینگی، فازهای $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ، $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ، CuTi ، CuZr_2 و FeTi در پایان مرحله چهارم بلورینگی و فازهای FeTi ، CuZr_2 و Zr_2Cu در پایان مرحله پنجم بلورینگی پایدار می باشند.
 - ۵- تغییرات سختی نمونه های آنیل شده تا دماهای مختلف نشان داد که سختی نمونه آنیل شده تا زیر T_g در نتیجه آزادسازی ساختاری افزایش، سختی نمونه آنیل شده در $T_g < T < T_{X1}$ (محدوده دمایی پایداری مایع تحت تبرید) در نتیجه افزایش حجم آزاد کاهش و با آنیل نمونه در $T_{F1} \leq T < T_{F5}$ در نتیجه تشکیل فازهای بلورین در زمینه آمورف سختی افزایش و بعد از آن در نتیجه بلورینگی کامل و درشت شدن بلورهای تشکیل شده سختی کاهش می یابد.
 - ۶- انرژی فعال سازی موضعی به روش OFW محاسبه و تغییرات آن با کسر حجمی فاز بلورینه x بررسی شد.

۷- توان موضعی اورامی و تغییرات آن با کسر حجمی فاز بلورینه استخراج شد و مشاهده شد در محدوده $0.95 < x < 0.05$ مکانیزم رشد سه بعدی تحت کنترل نفوذ و نرخ جوانه‌زنی در حال کاهش حاکم می‌باشد.

۵-مراجع:

- 1- M.X. Xia, C.L. Ma, H.X. Zheng and J.G. Li, "Preparation and Crystallization of $Ti_{53}Cu_{27}Ni_{12}Zr_3Al_7Si_3B_1$ Bulk Metallic Glass with Wide Supercooled Liquid Region", Journal of Material Science and Engineering A, 390, 2005, 372-375.
- 2- P. Gong, K.F. Yao, X. Wang, Y. Shao, "Centimeter-Sized Ti-Based Bulk Metallic Glass with High Specific Strength, Journal of Progress in Natural Science: Materials International, 22 -5, 2012, 401-406.
- 3- D. Makhanlall, G. Wang, Y.J. Huang, D.F. Liu, J. Shen, "Joining of Ti-Based Bulk Metallic Glasses using Resistance Spot Welding Technology", Journal of Materials Processing Technology, 212, 2012, 1790-1795.
- 4- W. H. Wang, C. Dong, C. Shek, "Bulk Metallic Glasses", Journal of Material Science and Engineering R: Reports, 44, 2004, 45-89.
- 5- J. Cui, J.S. Li, J. Wang, H.C. Kou, J.C. Qiao, S. Gravier, J.J. Blandin, "Crystallization Kinetics of $Cu_{38}Zr_{46}Ag_8Al_8$ Bulk Metallic Glass in Different Heating Conditions", Journal of Non-Crystalline Solids, 404, 2014, 7-12.
- 6- H.E. Khalifa and K.S. Vecchio, "Thermal stability and crystallization phenomena of low cost Ti-based bulk metallic glass", Journal of Non-Crystalline Solids, 357, 2011, 3393-3398.
- 7- Y.X. Zhuang, T.F. Duan, H.Y. Shi, "Calorimetric Study of Non-Isothermal Crystallization Kinetics of $Zr_{60}Cu_{20}Al_{10}Ni_{10}$ Bulk Metallic Glass", Journal of Alloys and Compounds, 509, 2011, 9019-9025.
- 8- P. Gong, X. Wang, Y. Shao, N. Chen, X. Liu, K.F. Yao, "A TiZrBeFeCu Bulk Metallic Glass with Superior Glass-Forming Ability and High Specific Strength", Journal of Intermetallics, 43, 2013, 177-181.
- 9- Z.Z. Yuan, X.D. Chen, B.X. Wang, Y.J. Wang, "Kinetics Study on Non-Isothermal Crystallization of the Metallic $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ Glass", Journal of Alloys and Compounds, 407, 2006, 163-169.
- 10- M. Zhu, J.J. Li, L.J. Yao, Z.Y. Jian, F. Chang, G.C. Yang, "Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Fragility of $(Cu_{46}Zr_{47}Al_7)_{97}Ti_3$ Bulk Metallic Glass Investigated by Differential Scanning Calorimetry", Journal of Thermochimica Acta, 565, 2013, 132-136.
- 11- S. Cheng, C.J. Wang, M.Z. Ma, D. Shan, B. Guo, "Non-Isothermal Crystallization Kinetics of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Amorphous Alloy", Journal of Thermochimica Acta, 587, 2014, 11-17.
- 12- S. Zhu, X. Wang, F. Qin, M. Yoshimura, A. Inoue, "New TiZrCuPd Quaternary Bulk Glassy Alloys with Potential of Biomedical Applications", Journal of Materials Transaction, 48, 2007, 2445-2448.
- 13- W. Dmowski, C. Fan, M.L. Morrison, P.K. Liaw, T. Egami, "Structural Changes in Bulk Metallic Glass After Annealing Below the Glass Transition Temperature", Journal of Materials Science and Engineering A, 471, 2007, 125-129.
- 14- Y.L. Xu, J.X. Fang, H. Gleiter, H. Hahn and J.G. Li, "Quantitative Determination of Free Volume in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ Bulk Metallic Glass", Journal of Scripta Materialia, 62, 2010, 674-677.
- 15- R. Bhowmick, R. Raghavan, K. Chattopadhyay, U. Ramamurty, "Plastic Flow Softening in a Bulk Metallic Glass", Journal of Acta Materialia, 54, 2006, 4221-4228.

- 16- M. Stolpe, J.J. Kruzic, R. Busch, "Evolution of Shear bands, Free Volume and Hardness During Cold Rolling of Zr-Based Bulk Metallic Glass", Journal of Acta materialia, 64, 2014, 231-240.
- 17- J. Qiao, J. Pelletier, "Crystallization Kinetics in $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Y}_2$ Bulk Metallic Glass by Differential Scanning Calorimetry (DSC)", Journal of Non-Crystalline Solids, 357, 2011, 2590-2594.
- 18- J.H. Flynn and L.A. Wall, "A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 4, 1966, 323-328.
- 19- J.C. Qiao, J.M. Pelletier, "Crystallization Kinetics in $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Y}_2$ Bulk Metallic Glass by Differential Scanning Calorimetry (DSC)", Journal of Non-Crystalline Solids, 357, 2011, 2590-2594
- 20- L.H. Kong, Y.L. Gao, T.T. Song, G. Wang, Q.J. Zhai, "Non-Isothermal Crystallization Kinetics of FeZrB Amorphous Alloy", Journal of Thermochimica Acta, 522, 2011, 166-172.
- 21- S. Ranganathan, M. Von Heimendahl, "The Three Activation Energies with Isothermal Transformations: Applications to Metallic Glasses", Journal of Material Science, 16, 1981, 2401-2404.
- 22- M. Starink, "On the Meaning of the Impingement Parameter in Kinetic Equations for Nucleation and Growth Reactions", Journal of Material Science, 36, 2001, 4433-4441.

Investigation of Crystallization Behavior of $(\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{Fe}_6)_{93}\text{Cu}_7$ Bulk Metallic Glass

Z. Jamili-Shirvan*, J. Vahdati-Khaki, M. Haddad-Sabzevar, K.F. Yao

Corresponding Author Address: Department of Metallurgy and Materials Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Zahrajamili30@gmail.com

Abstract

The thermal behavior and non-isothermal crystallization kinetics of $(\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{Fe}_6)_{93}\text{Cu}_7$ bulk metallic glass were investigated. The thermal behavior was studied by continuous heating of the alloy using Differential Scanning Calorimetry (DSC) with the heating rates of $10\text{-}50\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ to $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (upper than the composition melting point). DSC curves revealed five crystallization steps at the heating rates lower than $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. The alloy was crystallized during four steps at the heating rates higher than $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. The characterized temperatures were extracted and the heating rate dependency of the extracted temperatures using Lasocka's equation was revealed. The fourth crystallization peak temperature was the most sensitive to the heating rate. The fragility index was calculated about 17. It was concluded that the $(\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{Fe}_6)_{93}\text{Cu}_7$ bulk metallic glass is a "strong glass former". Apparent activation energy and frequency factor at characterized temperatures obtained using Kissinger equation. The lowest activation energy pertained to the nucleation of the fourth crystallization step. The growth stage of the fourth crystallization step had the lowest activation energy. The revised Johnson-Mehl-Avrami-Kolomogrov (JMAK) for a non-isothermal condition was applied to identify the nucleation and growth mechanisms of the crystal of the first crystallization step. The crystal phase(s) which have formed after each exothermic crystallization peak were characterized using XRD. The non-isothermal heating of the samples to the temperatures at $300\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ was applied for formation of stable phase(s). The crystallization of the $(\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{Fe}_6)_{93}\text{Cu}_7$ bulk metallic glass started with the $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ precipitation. The micro hardness of annealed samples was measured and analyzed.

Keywords: Ti-based bulk metallic glass, non-isothermal kinetics, crystallization, fragility index, activation energy.