

УДК 536.425:539.213.1

О КИНЕТИКЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ И КОНТАКТНОЙ СТОРОН ЛЕНТ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ

© 2024 г. М. С. Коновалов^{а, *}, В. И. Ладьянов^а, М. И. Мокрушина^а, А. А. Суслов^а,
А. И. Шиляев^а, С. А. Терешкина^а, В. Б. Иванов^а

^аНаучный центр металлургической физики и материаловедения Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail maksim.kov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 23.02.2024 г.

Принята к публикации 23.02.2024 г.

Рассмотрены различия между кинетикой кристаллизации свободной и контактной сторон ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ при 400°C. В результате рентгенофазового анализа обнаружено, что на контактной стороне уже при отжиге в течение 5 мин образуются кристаллы на основе α -Fe. В случае свободной стороны рефлекс, относящийся к кристаллам α -Fe, удается зафиксировать только после отжига в течение 30 мин. Относительное содержание кристаллической фазы определяли по данным рентгенодифракционных исследований при использовании связи между интегральной интенсивностью рефлекса анализируемой фазы и ее объемной долей. Рассмотрены возможные причины обнаруженных различий в кристаллизации. Показано, что кристаллизация в приповерхностных слоях как контактной, так и свободной стороны ленты проходит в две стадии (изотропный рост имеющихся зародышей при снижающейся скорости зарождения кристаллов и замедленный анизотропный рост уже образовавшихся кристаллов). Первая стадия удовлетворительно описывается в рамках термодинамического формализма Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова, а для второй кинетическое уравнение применять неправомерно.

Ключевые слова: структура, аморфная лента, сплав $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, кинетика кристаллизации, уравнение Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова, рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, отжиг, контактная поверхность, свободная поверхность, доля кристаллической фазы.

DOI: 10.31857/S1028096024100149, EDN: SGVMYC

ВВЕДЕНИЕ

Ленты аморфных сплавов на основе железа представляют большой интерес в связи с возможностью их широкого технологического применения [1, 2]. Это обусловлено тем, что подобные сплавы характеризуются уникальным сочетанием магнитных свойств и механических характеристик [3, 4]. Среди широкого разнообразия аморфных сплавов на основе Fe особенный интерес вызывает металлическое стекло $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ [3, 5, 6]. В частности, это обусловлено его высокой тер-

мической стабильностью. В [3] показано, что при длительном низкотемпературном отжиге (при 240°C в течение 6 ч) ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в объеме остаются аморфными, а в приповерхностных слоях образуются нанокристаллы. На свободной и контактной (прилегающей к диску-холодильнику при закалке из расплава) сторонах ленты формируются кристаллы разных фаз, а именно на свободной (неконтактной) поверхности образуются кристаллы боридов вследствие ее обогащения бором [3].

В связи с тем, что обнаруженные в [3] структурные различия поверхностных и приповерхностных слоев лент могут быть использованы для формирования материалов со специальными свойствами, целесообразна задача исследования кинетики структурно-фазовых превращений в аморфном сплаве $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ при отжиге во всем интервале температур снятия напряжений (200–400°C). При описании кинетики кристаллизации лент для прогнозирования их структурного состояния при термообработке необходимо также учитывать состояние исходного аморфного материала. В частности, в [7] показано, что на поверхности ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ существуют структурные элементы, которые можно рассматривать как зародыши кристаллизации. Такое их расположение термодинамически более выгодно, чем если бы они появлялись в объеме материала.

В настоящее время распространены две модели кинетики кристаллизации, происходящей в твердом теле [8, 9]: первая из них выражена уравнением Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова (ДМАК), а вторая — эмпирическая автокаталитическая модель Шестака–Берггрена. Эти модели связаны между собой [9, 10]. Для описания кинетики изотермической кристаллизации аморфных сплавов, в частности на основе железа, наиболее популярен подход на основе уравнения ДМАК [2, 8]. Однако для его применения имеется ряд ограничений [8, 11]. В частности, в [11] отмечено, что с помощью уравнения ДМАК можно правильно предсказать долю закристаллизованной фазы только в случае, когда количество растущих зародышей в наблюдаемом объеме велико. Авторы [8] указывают, что уравнение ДМАК справедливо, только если зародыши образуются беспорядочно во всей аморфной фазе (отсутствует локализация зародышей кристаллической фазы в каких-либо участках наблюдаемого объема образца).

В связи с этим можно предположить, что вследствие обнаруженных [3] особенностей кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ для описания ее кинетики, применяя термодинамический формализм ДМАК, необходимо отдельно определить показатели степени Аврами и кинетические коэффициенты для свободной и контактной сторон, что и было целью настоящей работы.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходный слиток $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ получали сплавлением карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 ТУ 6-09-05808009-262-92, никеля мар-

ки Н-1 ГОСТ 849-97, бора аморфного марки Б-99Б ТУ 1-92-154-90, кремния технического марки Кр00 ГОСТ 2169-69 в вакуумной печи при 1600°C в атмосфере очищенного гелия после предварительного вакуумирования до 10^{-2} Па.

Ленты для исследований получали методом спиннингования расплава на вращающемся медном диске в проточной атмосфере аргона при использовании установки для быстрой закалки, подробно описанной в [12]. Изотермическое выдерживание расплава перед разливкой осуществляли при 1450°C в течение 20 мин. Применяли корундовые тигли с щелевидным соплом. Скорость вращения медного закалочного диска диаметром 300 мм составляла 2000 об./мин. Толщина полученной ленты 25 ± 1.5 мкм.

Химический состав лент контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием установки Spectroflame Module S, которая обеспечивает высокие стабильность и воспроизводимость результатов анализа в широком диапазоне определяемых концентраций элементов [13, 14].

Процессы кристаллизации в исходной ленте аморфного сплава в интервале температур 50–700°C исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Perkin Elmer Diamond DSC со скоростью нагрева 10°C/мин. Методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-6 изучали кинетику кристаллизации в приповерхностных слоях свободной и контактной сторон ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, отожженной при температуре 400°C в течение 5, 15, 30, 60, 120, 180 и 300 мин. Поскольку необходимо было определить структурно-фазовый состав только поверхностных и приповерхностных слоев ленты, было использовано монохроматическое рентгеновское $\text{CuK}\alpha$ -излучение (графитовый монохроматор). В этом случае расчетный слой половинного поглощения для железа составляет 3 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ДСК при нагреве образцов исходной аморфной ленты были зафиксированы три стадии кристаллизации, начинающиеся при 530, 560 и 620°C (рис. 1). В соответствии с литературными данными [15] известно, что при непрерывном нагреве на первой стадии кристаллизации лент таких аморфных сплавов (в данном случае после достижения 530°C) выделяются кристаллы $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ и метастабильного тетрагонального борида Fe_3B . На второй стадии (после 560°C)

происходит реакция с образованием кристаллов α -Fe(Si) и стабильного борида Fe_2B при сохранении Fe_3B . На третьей стадии (после 620°C) Fe_3B распадается на α -Fe и Fe_2B .

Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствовали о том, что приповерхностные слои контактной и свободной сторон образцов исходной ленты аморфные (рис. 2, 3). Дифрактограммы образцов после отжига при 400°C (на 130°C ниже температуры начала первой предварительной стадии кристаллизации в соответствии с данными ДСК при непрерывном нагреве) в течение различного времени также представлены на рис. 2 (контактная сторона) и рис. 3 (свободная сторона).

Из рис. 2 видно, что на контактной стороне уже при отжиге в течение 5 мин в аморфной матрице формируются кристаллы ОЦК-фазы на основе железа. На дифрактограмме свободной стороны подобные рефлексы, относящиеся к кристаллам α -Fe, удастся зафиксировать только после отжига в течение 30 мин (рис. 3). Увеличение времени выдерживания при 400°C вплоть до 300 мин не обеспечивает полную кристаллизацию контактной и свободной сторон ленты. Так, дифрактограммы всех образцов (рис. 2, 3) свидетельствуют о наличии либо только аморфной фазы, либо о совместном присутствии кристаллов на основе α -Fe и аморфной фазы.

Для определения содержания кристаллической фазы в аморфной структуре лент можно

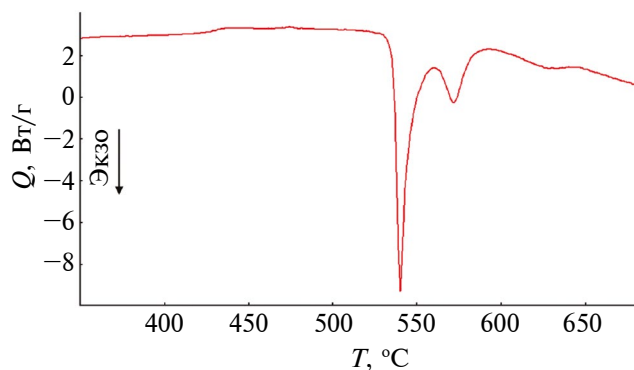


Рис. 1. Кривая ДСК исходной ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

использовать экспериментально измеренные интегральные интенсивности рассеяния рентгеновского излучения с применением эталонов исследуемых сплавов либо без них. К эталонным методам можно отнести применение градуировочных графиков (сравнительный анализ рентгеновских дифрактограмм образцов с неизвестным содержанием кристаллов и с известной долей кристаллической фазы), а также использование формулы Хуанга [16]:

$$V_{\text{cr}} = \frac{I_{\text{cr}}}{I_{\text{cr}} + \alpha I_{\text{am}}}, \quad (1)$$

где V_{cr} — объемная доля кристаллической фазы, I_{cr} и I_{am} — интегральные интенсивности отраже-

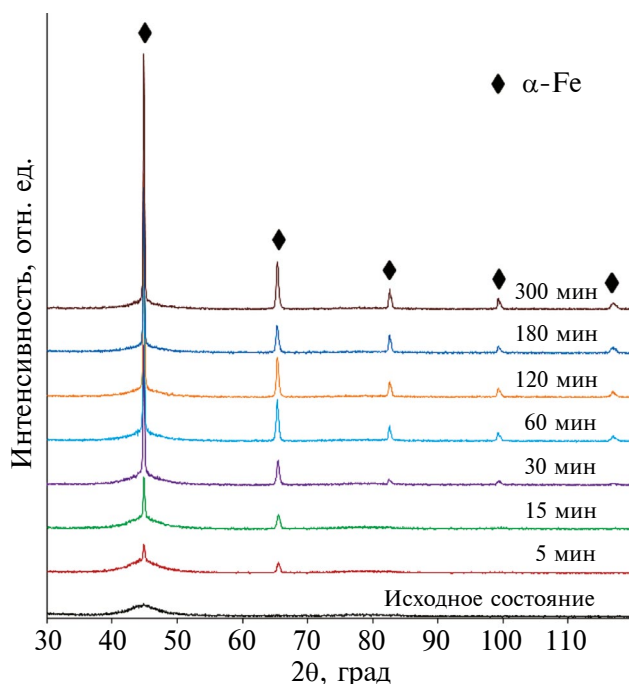


Рис. 2. Дифрактограммы контактной стороны образцов ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

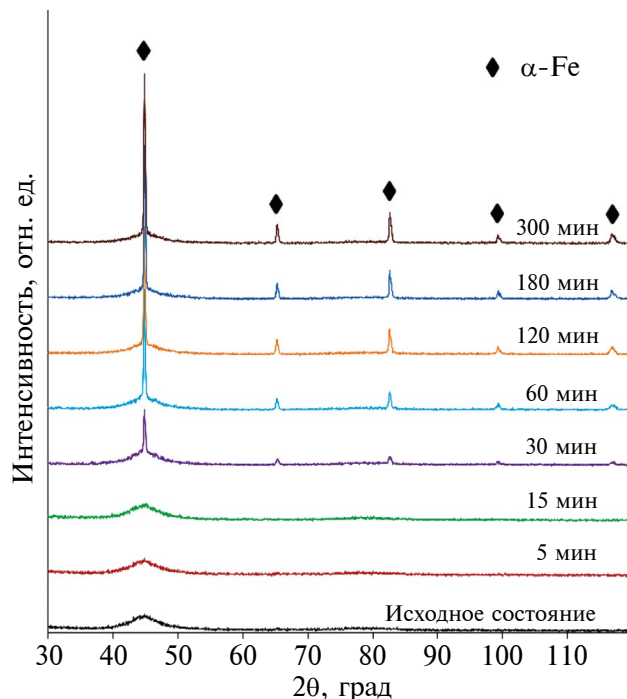


Рис. 3. Дифрактограммы свободной стороны образцов ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

ний от кристаллической и аморфной фаз (в исследуемом угловом интервале) соответственно, α — параметр Хуанга. Значения параметра α могут сильно отличаться в разных системах [16]. Отсутствует достоверная информация о его величине для сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

К безэталонным методам определения доли кристаллической фазы в частично закристаллизованных образцах аморфных сплавов можно отнести применение специальных программных продуктов, таких как, например, TOPAS 4.2 [17]. В нем для расчета доли кристаллической фазы определяют вклады интенсивностей кристаллической и аморфной частей образца. В работе кристаллическую фазу α -Fe моделировали методом Ритвелда, а профиль аморфной составляющей задавали функцией псевдо-Войта. В результате проведения анализа полученных рентгеновских дифрактограмм при помощи программы TOPAS 4.2 была определена концентрация кристаллической фазы в области контактной и свободной сторон ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в зависимости от времени отжига при 400°C (рис. 4). Каждое значение на гистограмме является результатом усреднения по 20–30 измерениям. Наблюдается различная кинетика кристаллизации поверхностных и приповерхностных слоев контактной и свободной сторон лент аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в процессе отжига при температуре 400°C .

В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что на контактной стороне ленты кристаллизация начинается раньше, чем на свободной, а не наоборот. Это можно объяснить тем, что на контактной стороне исходной ленты может находиться некоторое количество зародышей кристаллитов [7], которые не удается обнаружить методом рентгеновской дифракции из-за их малого количества и чрезвычайно высокой дисперсности. Преимущественное появление такой кристаллической составляющей именно на контактной стороне вызвано совместным влиянием технологических и физических факторов. Один заключается в ухудшении условий теплоотвода между расплавом и диском-охладителем в локальных областях поверхности вследствие образования воздушных каверн [18–21]. Другой же обусловлен суперпозицией тепловых потоков при получении ленты [22]. На рис. 5 схематично изображены кривые временной зависимости температуры слоев расплава на диске при спиннинговании [22]. Из рисунка следует, что на каждой стороне ленты в приповерхностных слоях одинаковой толщины имеются условия для распространения фронта кристаллизации в интервале от времени t_c до достижения на поверхности температуры кристал-

лизации T_c до времени t_g достижения на границе соседнего слоя температуры стеклования T_g . При определенных условиях интервал времени между t_g и t_c , в течение которого возможен рост кристаллитов, для контактной стороны может оказаться больше, чем для свободной. Иными словами, при одинаковых скоростях распространения фронта кристаллизации от обеих сторон ленты глубина прорастания кристаллитов с поверхности в объем от контактной стороны может быть больше, чем от свободной стороны.

Для оценки границ применимости термодинамического формализма ДМАК к полученным

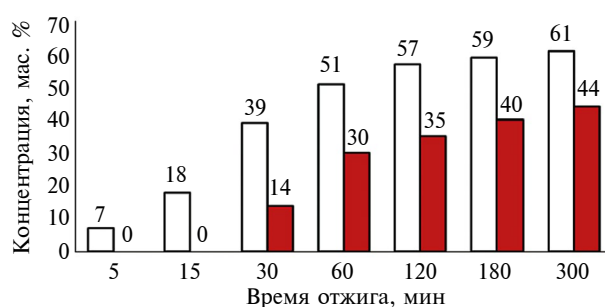


Рис. 4. Содержание кристаллической фазы в области контактной (пустые гистограммы) и свободной (закрашенные гистограммы) сторон ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в зависимости от времени отжига при 400°C .

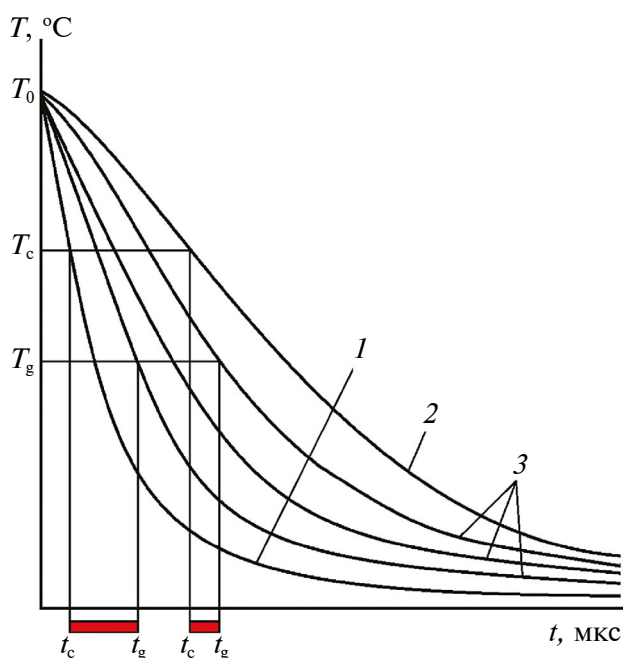


Рис. 5. Временная зависимость температуры разных слоев расплава при контакте с охлаждающим диском при спиннинговании: 1 — охлаждение контактной стороны; 2 — свободной стороны; 3 — промежуточных слоев.

экспериментальным данным о зарождении и росте кристаллитов (рис. 4) в первую очередь было проведено двойное логарифмирование уравнения ДМАК [8]:

$$V_{cr} = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (2)$$

где K — кинетический коэффициент, зависящий от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса, n — показатель степени Аврами, характеризующий природу зарождения и роста кристаллов, t — время, за которое сформировалась доля кристаллической фазы V_{cr} .

Построенные для контактной и свободной сторон ленты кинетические анаморфозы второго порядка процесса, где оси ординат соответствует $\ln(-\ln(1 - V_{cr}))$, а абсцисс — $\ln(t)$, представлены на рис. 6 (кривые 1 и 2 соответственно).

Аппроксимация полученных зависимостей $\ln(-\ln(1 - V_{cr}))$ от $\ln(t)$ линейным соотношением показывает их неудовлетворительный характер, а именно достоверность аппроксимации R^2 для значений, относящихся к контактной стороне, составила 0.8920, а относящихся к свободной — 0.8768. На графиках зависимости $\ln(-\ln(1 - V_{cr}))$ от $\ln(t)$ обеих сторон ленты можно выделить по два участка, каждый из которых удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой линии (рис. 7). Вычисленное значение n для контактной стороны в промежутке времени отжига от 5 до 30 мин составило 1.06 ($R^2 = 0.990$), а от 60 до 300 мин — 0.17 ($R^2 = 0.958$). Величина n для свободной стороны в интервалах 30–60 и 60–600 мин составила 1.24 ($R^2 = 1$) и 0.31 ($R^2 = 0.992$) соответственно.

По данным [23] значения n , близкие к единице (в рассматриваемом случае 1.06 и 1.24), свидетельствуют о том, что при 400°C кристаллизация происходит в основном за счет роста уже имеющихся зародышей в виде игл и пластинок конечной длины. Скорость зарождения кристаллов снижается в результате уменьшения количества уже существующих (скрытых) зародышей. В процессе роста кристаллитов в окружающей их аморфной матрице нарастает неоднородность содержания химических элементов. В результате достижения критических количеств и размеров кристаллов дальнейшее образование новых центров кристаллизации практически прекращается, а рост уже имеющихся кристаллитов значительно замедляется и становится анизотропным. В этот момент начинается вторая стадия кристаллизации, которая в соответствии с рис. 7 характеризуется чрезвычайно низкими значениями n (0.17

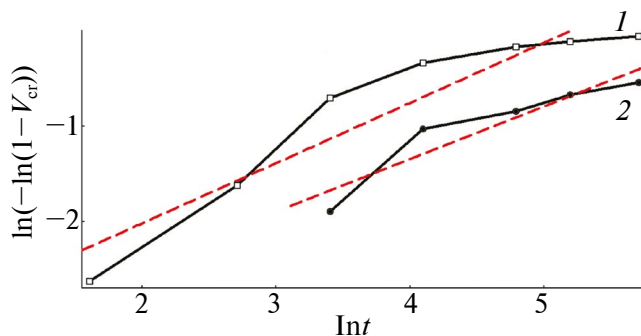


Рис. 6. Зависимости $\ln(-\ln(1 - V_{cr}))$ от $\ln(t)$, построенные для контактной (1) и свободной (2) сторон ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

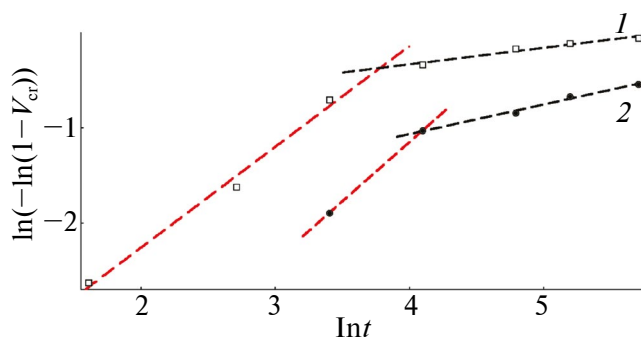


Рис. 7. Анализ зависимостей $\ln(-\ln(1 - V_{cr}))$ от $\ln(t)$, построенных для контактной (1) и свободной (2) сторон ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

и 0.31) для контактной и свободной сторон ленты. Образовавшиеся на первой стадии кристаллиты на основе $\alpha\text{-Fe}$, которые в силу высокой дисперсности и малого количества не фиксировались в результате рентгеноструктурного анализа, при более длительном отжиге увеличиваются в размере. В результате наблюдается повышение интегральной интенсивности отражений кристаллической фазы на дифрактограммах (рис. 2, 3). Таким образом, вторая стадия кристаллизации представляет собой замедленный анизотропный рост уже существующих кристаллитов, который определяется локальной концентрационной неоднородностью химических элементов в окружающей аморфной матрице. Оцененные при помощи программы TOPAS 4.2 размеры формирующихся кристаллитов в зависимости от длительности отжига при температуре 400°C (рис. 8) свидетельствуют о том, что скорость роста кристаллитов замедляется после отжига в течение 30 мин (на контактной стороне) и 60 мин (на свободной стороне).

Таким образом, исходя из условий вывода уравнения ДМАК [8] следует, что использование термодинамического формализма ДМАК для

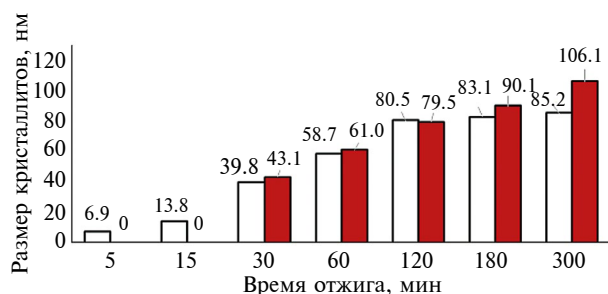


Рис. 8. Размер кристаллитов в области контактной (пустые гистограммы) и свободной (закрашенные гистограммы) сторон ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в зависимости от времени отжига при 400°C .

описания кинетики кристаллизации на второй стадии для обеих сторон лент, строго говоря, неправомерно. Размеры кристаллитов с обеих сторон ленты при отжиге от 30 до 120 мин сопоставимы. Однако их количество на свободной стороне меньше (в силу описанных выше структурных особенностей имеет место запаздывание кристаллизации). Также в слоях вблизи свободной стороны существует избыточный свободный объем [3], поэтому имеются энергетические предпосылки к получению в приповерхностных слоях со свободной стороны ленты кристаллитов большего размера, чем в области контактной стороны. В результате в приповерхностных слоях контактной стороны ленты после отжига при 400°C в течение 5 ч доля кристаллической фазы в 1.4 раз больше по сравнению со свободной стороной, а характерный размер кристаллитов меньше в 0.8 раз.

ВЫВОДЫ

Установлено, что кристаллизация в приповерхностных слоях как свободной, так и контактной сторон ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в процессе отжига при температуре 400°C происходит в две стадии. Первая стадия удовлетворительно описывается в рамках термодинамического формализма Джонсона—Мела—Аврами—Колмогорова, а для второй такое согласие отсутствует.

В процессе отжига при 400°C кристаллизация в приповерхностных слоях свободной и контактной сторон ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ происходит неодинаково. Различия выражены в доле образующейся кристаллической составляющей и характерных размерах кристаллитов. В области контактной стороны ленты уже после 5 мин отжига при 400°C появляются кристаллиты, выявляемые рентгеновской дифракцией, в то время как в области свободной стороны ленты такие кристаллиты формируются только после 15 мин отжига.

Показано, что на протяжении всего времени отжига (до 5 ч) при температуре 400°C в приповерхностных слоях с контактной стороны ленты доля кристаллической фазы больше, чем со свободной стороны.

Установлено, что после отжига образцов при 400°C в течение 30–120 мин наблюдаемые на обеих сторонах ленты кристаллиты имеют сопоставимые размеры. Однако в процессе дальнейшего отжига при данной температуре характерный размер кристаллитов в приповерхностных слоях свободной стороны ленты становится больше, чем в области контактной стороны, примерно в 1.4 раза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП “Поверхность и новые материалы” УдмФИЦ УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peixoto E.B., Mendonça E.C., Mercena S.G., Jesus A.C.B., Barbosa C.C.S., Meneses C.T., Duque J.G.S., Silva R.A.G. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 731. P. 1275.
<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.062>
2. Wang X., Pang J., Guo L.Y., Ma H.J., Kim K.B., Wang W.M. // *Thermochimica Acta.* 2018. V. 661. P. 67.
<http://doi.org/10.1016/j.tca.2018.01.004>
3. Бетехин В.И., Бутенко П.Н., Кадомцев А.Г., Корсуков В.Е., Корсукова М.М., Обидов Б.А., Толочко О.В. // *Физика твердого тела.* 2007. Т. 49. Вып. 12. С. 2118.
4. Чубраева Л.И., Андреев Е.Н., Волков Д.А., Орлов А.Р., Тимофеев С.С., Шишлаков В.Ф. // *Перспективные материалы.* 2010. № 9. С. 63.
5. Skulkina N.A., Ivanov O.A., Stepanova E.A., Shubina L.N., Kuznetsov P.A., Mazeeva A.K. // *Phys. Proc.* 2016. V. 82. P. 69.
<http://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.05.013>
6. Пустовалов Е.В., Захаров Н.Д., Плотников В.С., Грудин Б.Н. // *Физика металлов и металловедение.* 2004. Т. 97. № 6. С. 91.
7. Спивак Л.В., Лунегов И.В. // *Вестн. Пермского ун-та. Сер. Физика.* 2013. № 2 (24). С. 33.
8. Svoboda R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 15. P. 7862.
<http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.026>
9. Arshad M.A., Maaroufi A. // *J. Non-Crystalline Solids.* 2015. V. 413. P. 53.
<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.01.012>

10. Кутын А.М., Плехович А.Д., Суханов М.В., Балуева К.В. // Неорганич. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1101.
<http://doi.org/10.1134/S0002337X19080050>
11. Todinov M.T. // Acta Materialia. 2000. V. 48. № 17. P. 4217.
[http://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00280-9](http://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00280-9)
12. Усатюк И.И., Новохатский И.А., Каверин Ю.Ф. // Металлы. 1994. № 2. С. 127.
13. Шишалова Г.В., Кулакова М.А., Варлашова Е.Е. // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. № 2. С. 186.
14. Пупышев А.А., Данилова Д.А. // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2–3. С. 131.
15. Харламов Д.Н., Волков В.А., Ладьянов В.И., Дьяконов Б.П. // Металлы. 2002. № 2. С. 111.
16. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холстинина Н.Н. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 417.
17. DIFFRACplus: TOPAS.Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
18. Волков В.А., Пахомов С.В., Ладьянов В.И., Кулагин А.В. // Расплавы. 1997. № 5. С. 88.
19. Золотарев С.Н., Шумаков А.Н. // Физика металлов и металловедение. 1987. Т. 64. № 2. С. 349.
20. Volkov V.A., Suslov A.A. // Russ. Metallurgy (Metally). 2008. № 5. P. 434.
<http://doi.org/10.1134/S0036029508050121>
21. Суслов А.А., Ладьянов В.И. // Металлы. 2016. № 6. С. 21.
22. Волков В.А., Ладьянов В.И., Цепелев В.С. // Металлы. 1998. № 6. С. 37.
23. Репников Н.И., Груднев С.А., Бирюков А.В., Лебедев Ю.П. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 4. С. 266.

On the Kinetics of Crystallization of the Free and Contact Sides of $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ Amorphous Alloy Ribbons at Low-Temperature Annealing

M. S. Konovalov^{1,*}, V. I. Lad'yanov¹, M. I. Mokrushina¹, A. A. Suslov¹, A. I. Shilyaev¹,
S. A. Tereshkina¹, V. B. Ivanov¹

¹Scientific Center for Metallurgical Physics and Materials Science
of Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch RAS, Izhevsk, 426067 Russia

*e-mail: maksim.kov@mail.ru

The differences between the kinetics of crystallization of the free and contact sides of the ribbon of the amorphous $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy at 400°C were considered. As a result of X-ray phase analysis, it was found that crystals based on α -Fe were formed on the contact side even after annealing for 5 min. In the case of the free side, reflections related to α -Fe crystals could be detected on the free side only after annealing for 30 min. The relative content of the crystalline phase was determined from X-ray diffraction data using the relationship between the integral intensity of the reflection of the analyzed phase and its volume fraction. Possible reasons for the observed differences in crystallization were considered. Crystallization in the near-surface layers of both the contact and free sides of the ribbon was shown to occur in two stages (isotropic growth of existing nuclei at a decreasing rate of crystal nucleation and slow anisotropic growth of already formed crystals). The first stage was satisfactorily described within the framework of the Johnson–Mel–Avrami–Kolmogorov thermodynamic formalism, but for the second stage it was unlawful to apply the kinetic equation.

Keywords: structure, amorphous ribbon, $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy, crystallization kinetics, Johnson–Mel–Avrami–Kolmogorov equation, X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry, annealing, contact surface, free surface, crystalline phase fraction.