

УДК 539.2

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ СИСТЕМЫ Co–Fe–Cr–Si ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© В.А. Федоров, И.В. Ушаков, И.Е. Пермякова, А.Е. Калабушкин

Feodorov V.A., Ushakov I.V., Permyakova I.J., Kalabushkin A.J. Features of structural transformations in metallic glass of the system Co–Fe–Cr–Si, subjected to thermal treatment. The research work is devoted to investigation of morphology of surface layers, character of crystal's growth from an amorphous matrix and features of structure evolution of metallic glass Co–Fe–Cr–Si at crystallization in process of thermal treatment.

ВВЕДЕНИЕ

Металлические стекла (МС) привлекают внимание в связи с решением научных проблем по влиянию многокомпонентного взаимодействия на повышение аморфизующих способностей и процессы наноструктурирования [1]. Особенности этого взаимодействия могут быть выявлены, в частности, при исследовании структуры метастабильных фаз, близких по составу к исходному, образующихся на начальных стадиях кристаллизации МС.

Изучение и подробный анализ структурных состояний, реализующихся при переходе из аморфного в кристаллическое состояние, а также их влияние на физико-механические свойства МС относятся к ряду наиболее интересных проблем физики неупорядоченных систем [2, 3]. При интерпретации экспериментальных данных по процессам кристаллизации необходимо учитывать два важных обстоятельства. Во-первых, при использовании определенных типов термообработки можно пропустить некоторые стадии эволюции структуры и наблюдать лишь определенные этапы ее развития. Во-вторых, в зависимости от условий термообработки, а также внутренних параметров системы характер изменения структуры МС может сильно различаться, а кристаллизация будет приводить к образованию существенно различных структурных состояний. Поскольку свойства материалов в своем большинстве являются структурно-чувствительными, знания об особенностях эволюции структуры и возможностях создания того или иного структурного состояния оказываются чрезвычайно важными.

Известно, что кристаллизация из неупорядоченной фазы в упорядоченную может идти по механизму зарождения и роста или путем спиноидального распада [4]. Механизм кристаллизации может в свою очередь определяться как условием термообработки, так и состоянием аморфной фазы непосредственно перед кристаллизацией.

Отжиг МС приводит к стабилизации исходной аморфной структуры за счет процессов релаксации и кристаллизации. Понимание природы и микроскопических механизмов этих процессов открывает возможность обоснованного выбора условий (режимов получения, соотношений элементов в химическом составе) для создания стабильных по отношению к кристаллизации МС.

Целью работы являлось изучение морфогенеза поверхностных слоев, характера роста кристаллов из аморфной матрицы и особенностей эволюции структуры МС при кристаллизации, вызванной термической обработкой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на металлическом стекле, полученном методом спиннингования. Толщина ленты 30 мкм, состав: 75,4 % Co + 3,5 % Fe + 3,3 % Cr + 17,8 % Si (вес.%). Перед испытанием образцы подвергали отжигу в печи при $T_{an} = 373\text{--}888\text{ К}$ с выдержкой $t = 10$ мин при каждой температуре.

Рентгенографические исследования аморфности структуры и фазовые превращения в исследуемом МС проводили методом Дебая – Шеррера с использованием рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda_{CoK\alpha} = 1,7888\text{ \AA}$ при напряжении $U = 14\text{ кВ}$ и током в трубке $I = 10\text{ мА}$. Фазовый анализ проводили по общепринятой методике [5].

Рентгеновские дифракционные картины регистрировались в рентгеновской камере (РКУ-114), позволяющей фиксировать линии с углами отражения от 4 до 85°, на пленке при асимметричной закладке [6]. Асимметричная съемка позволяет повысить точность определения углов θ , а значит и межплоскостных расстояний.

Поверхность ленты МС до и после термической обработки исследовалась оптической микроскопией.

Дифференциально-сканирующую калориметрию проводили с помощью калориметра Rigaku-Denki DSC-8230. По данным ДСК, экзотермический пик соответствует температуре кристаллизации исследуемого МС, которая составила 829 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Морфология кристаллов, выделяющихся на поверхности отожженного металлического стекла. Фрактальный анализ дендритной кристаллизации. Изучен морфогенез поверхностных слоев и характер роста кристаллов из аморфной фазы. После отжига при $688\text{ К} < T < T_{crys}$ на поверхности наблюдается локальная дендритная кристаллизация (рис. 1а), не распро-

страняющаяся вглубь аморфных фольг, а также выделение кристаллов кубической формы (рис. 1б) [7].

Первичными кристаллами являются дендриты ($T_{an} \approx 613$ К). Дендритная кристаллизация расценивается как еще одно свидетельство отсутствия первоначальной микрокристаллической структуры, поскольку при ее наличии можно было бы ожидать механизм роста кристаллов более правильных форм с евклидовой размерностью. При приближении температуры отжига к температуре кристаллизации МС обнаружены кубические кристаллы с плоскими гранями и прямыми ребрами.

Система с ближним порядком, который лежит в основе структуры металлических стекол, является метастабильной системой. Рост двух видов кристаллов на поверхности – это альтернативный выбор перехода системы в равновесное состояние при сложных процессах самоорганизации в исследуемом материале, предшествующих объемным перестройкам. Данный выбор реализуется в двух формах упорядочения – дендритах и кубических кристаллах, с фрактальной и евклидовой размерностями, соответственно [8].

Для первичных дендритов (рис. 1а) проведен расчет фрактальной размерности (рис. 2).

Методика состояла в выполнении дискретной аппроксимации области, содержащей дендрит, путем разбиения цифрового изображения микрофотографии равномерной сеткой с длиной стороны квадрата δ [9]. Далее проводился анализ полученных компьютерных изображений, позволяющий вычислить фрактальную характеристику. Прямая в двойных логарифмических координатах (рис. 2) соответствует зависимости $N(\delta) = a\delta^{1-D}$ и построена по результатам измерений.

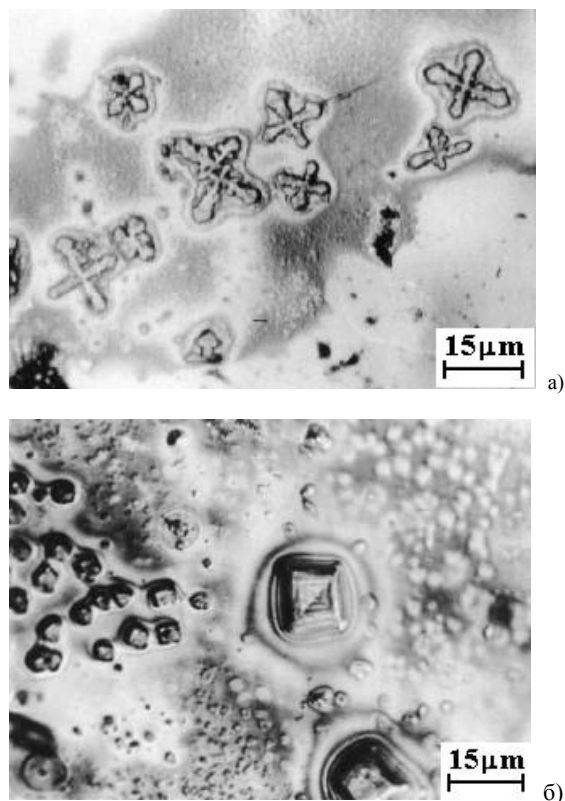


Рис. 1. Типичный вид кристаллов, выделяющихся на контактной стороне ленты МС в преддверии объемной кристаллизации

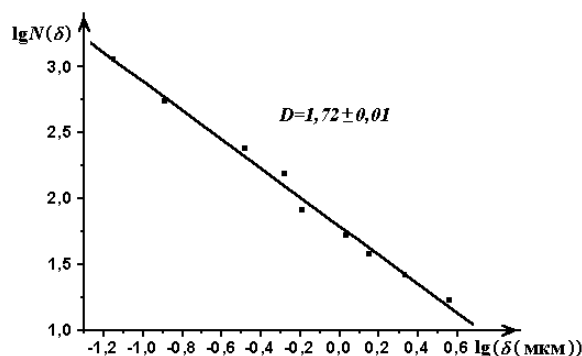


Рис. 2. Число ячеек N размером $\delta \times \delta$, необходимых для покрытия границ дендрита, как функция шага δ (мкм) в логарифмических координатах

Фрактальная размерность, определенная по углу наклона прямой, составила: $D = 1,72 \pm 0,01$. Оценка фрактальной размерности при иных условиях обработки МС позволит говорить о механизмах и кинетике роста кристаллов.

По мере увеличения температуры отжига изменяется морфология дендритов. Отдельные дендриты объединяются в скопления, обрастают ветвями (рис. 3а, 3б). Кубические кристаллы также образуют колонии (рис. 3в, 3г).

Причины раннего появления кристаллических областей обусловлены рядом факторов. Во-первых, известно, что переход МС из метастабильного в стабилизированное состояние сопровождается уменьшением избыточного свободного объема. Изменение объема ведет к уменьшению упругой энергии [10], причем вблизи поверхности это уменьшение происходит более интенсивно. Повышенная субмикropористость поверхности исследуемых образцов МС должна способствовать ее ускоренному процессу кристаллизации. Во-вторых, происходит перераспределение химических элементов, которое вблизи поверхности протекает более интенсивно, чем в объеме МС. Возникновение концентрационных градиентов, обусловленных избирательным окислением и сегрегацией легирующих элементов в поверхностных слоях лент МС, приводит к локальному уменьшению температуры кристаллизации на поверхности [11].

2. Особенности процессов окисления и сегрегации химических элементов термически обработанных лент металлического стекла. В настоящее время установлено, что многие свойства МС в значительной степени зависят от соотношения концентраций легирующих элементов и их химического состояния в поверхностных слоях аморфных лент. Формирование состава поверхности, который, как правило, отличается от объемного элементного состава ленты, происходит непосредственно в процессе получения МС.

Отжиг в пределах аморфного состояния приводит к перераспределению и сегрегации компонентов в объеме и на поверхности МС. При рассмотрении механизма образования сегрегационных зон необходимо учитывать роль процессов окисления.

Известно, что уже при комнатной температуре на поверхности многих металлов при соприкосновении с воздухом образуется тончайший слой окислов. Чтобы окисная пленка имела защитные свойства от дальнейшего

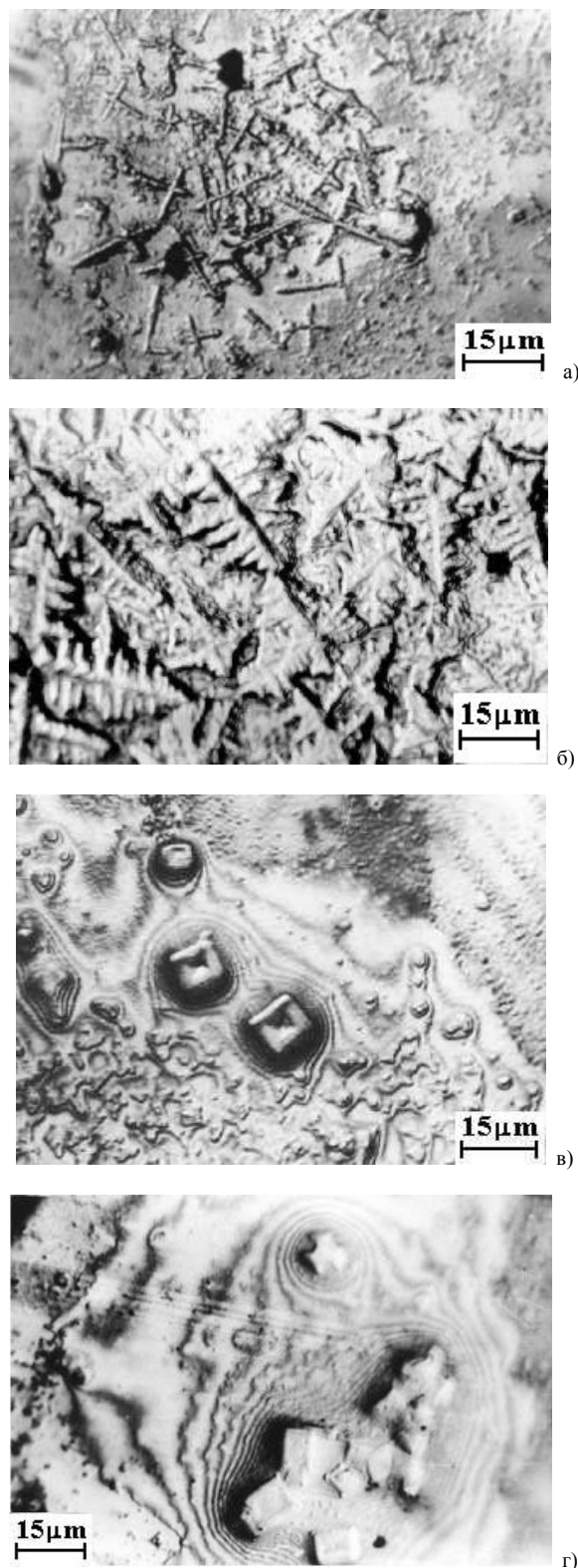


Рис. 3. Поверхность МС, содержащая локальные области с кристаллами, $T_{an} = 823$ К: а, б) дендриты; в, г) кристаллы правильных форм

окисления, она должна быть сплошной, хорошо сцепляющейся с основным металлом и имеющей близкий к нему коэффициент теплового расширения, а также не разрушаться в агрессивной среде.

Толщина пленок, образовавшихся при взаимодействии металла с сухим воздухом или окислителями, зависит от рода металла, характера среды, температуры и других факторов. По толщине пленки можно разделить на следующие три группы: а) тонкие невидимые, обнаруживаются косвенными методами (толщина менее 40 нм); б) средней толщины, дающие цвета побежалости (толщина 40–500 нм); в) толстые видимые (толщина выше 500 нм).

Повышение температуры является важным фактором, влияющим на скорость окисления металла. С повышением температуры, скорость газовой коррозии, как правило, увеличивается [12].

Исследуемые ленточные образцы МС отжигались вплоть до предплавильных температур. Вследствие чего они были подвержены коррозии, которая проявлялась в появлении на поверхности цветов побежалости при температурах отжига выше температуры кристаллизации: $T_{an} \approx 943$ К – желтый, $T_{an} \approx 1053$ К – голубой, $T_{an} \approx 1088$ К – фиолетовый, $T_{an} \approx 1143$ К – зеленый, $T_{an} \approx 1183$ К – серебристо-матовый цвет [8].

Анализируя концентрационные профили распределения химических элементов в поверхностных слоях, полученные с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии для различных МС [13–16], установлено, что поверхность МС обогащена атомами металлоида, причем их содержание в 2–3 раза больше, чем в объеме. По-видимому, данная тенденция в распределении легирующего элемента – кремния сохраняется и в исследуемом сплаве.

Наблюдаемая опережающая кристаллизация поверхности исследуемого МС связана с пониженной устойчивостью сегрегационных образований атомов кремния, локализованных в приповерхностных слоях аморфной ленты. Релаксация аморфной атомной структуры приводит к уменьшению термодинамической активности металла – кобальта, основы изучаемого МС. Этот факт подтверждается исследованиями [17, 18], из которых следует, что термообработка способствует снижению химического потенциала кобальта в аналогичном МС системы Co–Fe–Si–B, по отношению к другим компонентам сплава вследствие релаксации структуры. В процессе отжига диффузионный «распад» сегрегаций кремния под действием градиента химического потенциала приводит к уменьшению концентрации атомов аморфизатора до значений ниже предельных, определяющих возможность аморфизации, и к появлению зародышей кристаллизации [13, 19, 20]. Миграция атомов Si в более глубокие слои должна, по-видимому, способствовать дальнейшему распространению фронта кристаллизации в поверхности МС. Наличие областей, обедненных атомами аморфизатора, приводит к образованию при увеличении температуры термической обработки некоторой элементарной конфигурации атомов основного компонента МС, неизбежно переходящей в кристаллическое состояние (выделение фаз кобальта).

3. Структурные изменения при отжиге металлического стекла. При нагреве аморфные сплавы кристаллизуются при определенной температуре и, хотя в результате кристаллизации образуются равновесные фазы, процесс кристаллизации крайне сложен, в ходе него происходит выделение нескольких метастабильных фаз [11, 21].

Первые кристаллы на поверхности МС – это выпадение не кристаллической фазы чистого металла или его химических соединений с металлоидами, а окислы: CoO , Fe_2O_3 , так как отжиг проводился в воздушной атмосфере.

Образование, укрупнение фаз и дальнейшую кристаллизацию можно объяснить процессами перераспределения элементов сплава на поверхности. Процессы диффузионной гомогенизации аморфных фольг способствуют завершению релаксации внутрифазового расщепления на поверхности лент, порождая тонкий защитный слой, подвергающийся взрывной кристаллизации.

Отжиг при $T_{an} = 373\text{--}653\text{ K}$ не приводит к нарушению рентгеноаморфности исследуемого МС. С увеличением температуры происходит лишь изменение ширины характерного для аморфной структуры диффузионного максимума интенсивности (аморфного гало), что соответствует структурным перестройкам, связанным с изменениями степени регулярности ближнего порядка МС.

Отжиг при $T_{an} = 688\text{ K}$ приводит к началу постепенного распада исходной аморфной структуры. Появление первой рентгеновской линии свидетельствует об образовании первых кристаллов в объеме матрицы МС, идентифицируемых с фазой $\alpha\text{-Co}$ с ГПУ решеткой ($a = b = 2,514\text{ \AA}$, $c = 4,105\text{ \AA}$), межплоскостным расстоянием $d/n = 1,066\text{ \AA}$ и индексами интерференции $HKL = 201$.

С увеличением температуры термической обработки до 723 K на дифрактограммах исследуемых образцов МС происходит увеличение числа дифракционных линий, принадлежащих кристаллическим фазам, что говорит об увеличении интенсивности протекания процессов кристаллизации. Кроме $\alpha\text{-Co}$ появляются кристаллические фазы $\beta\text{-Co}$ с ГЦК решеткой ($a = b = c = 3,554\text{ \AA}$), межплоскостное расстояние $d/n = 1,021\text{ \AA}$, индексы интерференции $HKL = 222$, а также соединения CoSi с гексагональной решеткой ($a = b = 5,136\text{ \AA}$, $c = 6,280\text{ \AA}$), $d/n = 1,112\text{ \AA}$, $HKL = 400$.

При приближении температуры отжига к температуре кристаллизации ($T_{an} = 829\text{ K}$) на рентгенограмме удалось идентифицировать восемь линий (см. табл. 1), имеющих различную интенсивность.

Для расчета углов и повышения точности замеряли расстояния между парами линий L , симметрично расположенных относительно выходного отверстия на пленке. Значение углов ϑ рассчитывали по формуле:

$$\vartheta = 2L \frac{114}{2D_{кэф}}, \quad (1)$$

где $D_{кэф}$ – эффективный диаметр камеры. После уточнения расчетов по приводимой в [5] схеме вычислены значения $\sin\vartheta$, которые приведены в таблице 1.

В условиях съемки без селективного фильтра возникает необходимость разделить линии, полученные за счет β -излучения, от линий, полученных за счет α -излучения. В кристаллитах, ориентированных таким образом, что угол скольжения по отношению к плоскости с индексами (hkl) определяется из соотношения Вульфа – Брэгга

$$\sin\vartheta_\alpha = \frac{n\lambda_\alpha}{2d_{hkl}}, \quad (2)$$

плоскости (hkl) окажутся в отражающем положении для $\lambda_{K\alpha}$ -излучения. В то же время, для других кристаллитов условия дифракции для тех же плоскостей могут выполняться для $\lambda_{K\beta}$ -излучения. В этом случае

$$\sin\vartheta_\beta = \frac{n\lambda_\beta}{2d_{hkl}}. \quad (3)$$

$$\text{Из (2) и (3) следует, что } \frac{\sin\vartheta_\alpha}{\sin\vartheta_\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} \approx 1,09, \text{ та-}$$

ким образом

$$\sin\vartheta_\beta \approx \sin\vartheta_\alpha / 1,09. \quad (4)$$

При этом β -линии должны быть слабее по интенсивности, чем α -линии, образовавшиеся при отражении от аналогичных плоскостей. Кроме того, они должны быть расположены под меньшими углами ϑ , так как $\lambda_\beta < \lambda_\alpha$. Все перечисленные условия выполняются для третьей линии на дифрактограмме: 1) она имеет среднюю интенсивность; 2) при делении значения $\sin\vartheta_7$ седьмой линии сильной интенсивности на 1,09 получаются значения $\sin\vartheta_3$, соответствующие именно третьей линии; 3) третья линия расположена под меньшим углом ϑ (3 линия – 49° ; 7 линия – $55^\circ 45'$). Согласно [5], первая линия рентгенограммы, снятой без фильтра, чаще всего оказывается β -отражением.

Тем не менее, не стоит исключать тот факт, что первая и третья линии, кроме β -излучения, могут быть обусловлены влиянием кристаллитов, т. к. исследуемое МС многокомпонентное, и возможно образование многих вариантов разнообразных соединений, входящих в его состав, интенсивности линий которых пропорциональны количеству фаз в системе. Таким образом, достоверная идентификация кристаллических фаз, дающих множество дифракционных линий слабой интенсивности на рентгенограммах отожженных МС, при температурах объемной кристаллизации осложнена.

Таблица 1

Интенсивности линий на рентгенограммах при температуре отжига МС 829 K и соответствующие им расчетные углы, их синусы и межплоскостные расстояния

Номер линии	I	ϑ	$\sin\vartheta$	D_{HKL}
1	Очень слабая	31°	0,515	1,7366
2	Слабая	42°	0,669	1,3367
3	Средняя	49°	0,754	1,1851
4	Средняя	$50^\circ 30'$	0,772	1,1591
5	Сильная	52°	0,788	1,1351
6	Очень сильная	$53^\circ 15'$	0,801	1,1163
7	Сильная	$55^\circ 45'$	0,827	1,0821
8	Средняя	$60^\circ 30'$	0,870	1,0277

Таблица 2

Кристаллические фазы, выделяющиеся при температуре $T_{an} = 829$ К, их тип, параметры решетки и межплоскостное расстояние

Кристаллические фазы	Тип решетки	Параметры решетки	Межплоскостное расстояние
Cr_5Si_3	тетрагональная	$a = b = 9,128 \text{ \AA}$, $c = 4,654 \text{ \AA}$	$1,326 \text{ \AA}$
$CrSi$	гексагональная	$a = b = 5,335 \text{ \AA}$, $c = 2,065 \text{ \AA}$	$1,155 \text{ \AA}$
		$a = b = 5,335 \text{ \AA}$, $c = 2,667 \text{ \AA}$	$1,089 \text{ \AA}$
$\alpha-Co$	ГПУ	$a = b = 2,514 \text{ \AA}$, $c = 4,105 \text{ \AA}$	$1,066 \text{ \AA}$
$\beta-Co$	ГЦК	$a = b = c = 3,554 \text{ \AA}$	$1,021 \text{ \AA}$
$CoSi$	гексагональная	$a = b = 5,136 \text{ \AA}$, $c = 6,280 \text{ \AA}$	$1,112 \text{ \AA}$

Дифракционные линии 1 и 3 имеют одинаковые табличные значения межплоскостного расстояния d/n с точностью $\pm 0,01 \text{ \AA}$ [5] и могут соответствовать кристаллическим фазам следующего состава: 1 линия – Fe_3Si , $CoCr$, $FeCr$, Cr_5Si_3 ; 3 линия – Co_2Si , $CoSi$, Fe_5Si_3 , $FeCr$.

Дифракционные линии 2, 4, 5–8 однозначно определены (см. табл. 2).

Интенсивность рентгеновских линий α - и β -Co при $T_{an} = 829$ К еще более увеличивается по сравнению с более низкими температурами, что указывает на возрастание объемной доли этих фаз в МС.

При $T_{an} \geq 829$ К происходит кристаллизация всего объема исследуемого металлического стекла.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что процесс кристаллизации в лентах МС на основе кобальта обнаруживается вначале в тонком поверхностном слое. Причинами являются: повышенная дефектность поверхности МС, уменьшение полной поверхностной энергии, более легкое протекание процессов диффузии и релаксации напряжений в поверхностном слое, локальное изменение химического состава.

2. Рост кристаллов двух форм упорядочения (дендритной и кубической) при поверхностной кристаллизации МС системы $Co-Fe-Cr-Si$ – это альтернативный выбор перехода системы в равновесное состояние при сложных процессах самоорганизации в исследуемом материале, предшествующих объемным перестройкам.

3. Процесс кристаллизации исследуемого МС можно разделить на два этапа. На первом этапе фазовых превращений при переходе из аморфного в равновесное кристаллическое состояние происходит выделение фаз ко-

бальта (ГЦК и ГПУ). На втором этапе – образование комплексов фаз: металл-металлоид исследуемого сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 224 с.
2. Аморфные металлические сплавы: Сб. науч. тр. / Под ред. Ф.Е. Любурского. М.: Металлургия, 1987. 584 с.
3. Металлические стекла. Вып. 1: Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация: Сб. науч. тр. / Под ред. Г. Гюнтеродта и Г. Бека. М.: Мир, 1983. 376 с.
4. Кришнан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. Т. 1. 806 с.
5. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Распоргуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСиС, 2002. 360 с.
6. Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
7. Ушаков И.В., Федоров В.А., Пермякова И.Е., Зенякова Н.А., Потапова О.А. Характер кристаллизации металлического стекла 82K3XCP, подвергнутого термической обработке // Десятая национ. конф. по росту кристаллов. НКРК-2002: Тез. докл. (24–29 нояб. 2002 г., Москва). М., 2002. С. 34.
8. Федоров В.А., Ушаков И.В., Пермякова И.Е. Особенности изменения механических свойств и кристаллизация отожженного металлического стекла на основе кобальта // Металлы. 2004. № 3. С. 108–113.
9. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогов А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 382 с.
10. Бетехтин В.И., Кадошцев А.Г., Толочко О.В. Врожденная субмикрорпористость и кристаллизация аморфных сплавов // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 10. С. 1815–1820.
11. Кёстер У., Герольд У. Кристаллизация металлических стекол // Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация: Сб. науч. тр. / Под ред. Г.-И. Гюнтеродта и Г. Бека. М.: Мир, 1983. С. 325–371.
12. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионно-стойкие материалы. М.: Машиностроение, 1967. 468 с.
13. Пустов Ю.А., Балдохин Ю.В., Опара Б.К., Колотыркин П.Я., Овчаров В.П., Кислогубов И.А. О термической стабильности аморфного сплава $Fe-Cr-B$ // Физика металлов и материаловедение. 1988. Т. 65. Вып. 1. С. 159–167.
14. Пустов Ю.А., Балдохин Ю.В., Лабутин В.Ю., Опара Б.К., Овчаров В.П., Колотыркин П.Я., Кислогубов И.А. Процессы окисления и сегрегации элементов при изотермическом отжиге аморфного сплава $Fe-Cr-B$ // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 11. С. 130–138.
15. Лабутин В.Ю., Нефедов В.И., Макогина К.И., Юдина Л.А., Юдин В.В. Рентгеноэлектронное и электронно-микроскопическое исследование аморфных сплавов $Fe_{67}Ni_6Si_{11}B_{16}$ и $Fe_{57}Co_{70}Si_{15}B_{10}$ // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. № 12. С. 95–101.
16. Круткина Т.Г., Решетников С.М., Самойлович С.С. Изучение сопротивления коррозии магнитомягких аморфных сплавов на основе кобальта // Вестн. Удмуртского ун-та. 1994. № 6. С. 61–70.
17. Куценко И.Б., Соломонова И.В., Томили И.А. Термодинамическая стабильность аморфных металлических сплавов // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3198–3204.
18. Васильева О.Я., Куценко И.Б., Томили И.А. Термодинамические свойства аморфной металлической системы $Co-Fe-Si-B$ // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1153–1155.
19. Baldokhin Yu.V., Goldanskii V.I., Kolotyrykin P.Ya., Opара B.K., Pustov Yu.A. Application of Mossbauer spectroscopy for studies of the effect of structural relaxation processes on the electrochemical behaviour of $Fe-Cr-B$ amorphous alloys // The fourth Japan – USSR corrosion seminar. Tokyo. Japan. 1985. P. 309–318.
20. Патанинский А.З., Якуб И.С. Релаксационное состояние вблизи точек расслоения // ФТТ. 1976. Т. 18. № 12. С. 3630–3636.
21. Скаков Ю.А. Фазовые превращения при нагреве и изотермических выдержках в металлических стеклах // Итоги науки и техники. Сер. Металловедение и термическая обработка. 1987. Т. 21. С. 53–96.

БЛАГОДАРНОСТИ: Авторы выражают благодарность профессору В.А. Хонику (Воронежский государственный педагогический университет) за предоставленные для исследований образцы МС и данные ДСК.

Поступила в редакцию 23 августа 2004 г.