

PACS numbers: 61.43.Dq, 61.46.Hk, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 68.60.Dv, 81.40.Ef, 81.70.Pg

## **Влияние замены никеля кобальтом на термическую устойчивость и микротвёрдость сплавов $Al_{86}Ni_8Gd_6$ и $Al_{86}Ni_8Y_6$ с аморфной и нанокompозитной структурой**

В. К. Носенко, Е. А. Сегидя, А. А. Назаренко, Т. Н. Моисеева\*,  
С. А. Костыря\*, Е. А. Свирдова\*\*, В. И. Ткач\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев, Украина*

*\*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
ул. Р. Люксембург, 72,  
83114 Донецк, Украина*

*\*\*Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
пл. Гоголя, 1,  
92703 Старобельск, Луганская обл., Украина*

Методами рентгеновской дифрактометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и измерения микротвёрдости исследовано влияние частичной и полной замены никеля кобальтом в аморфных сплавах  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$  и  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ) на структуру, термическую устойчивость, характер первой стадии кристаллизации и на микротвёрдость в аморфном и нанокompозитном состояниях. Установлено, что повышение концентрации кобальта приводит к повышению температур начала кристаллизации и микротвёрдости аморфных фаз от 477 до 573 К и от 2,97 до 3,11 ГПа в сплавах  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$ , от 496 до 577 К и от 3,23 до 3,4 ГПа в сплавах  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$  соответственно и изменению механизма первой стадии кристаллизации от однофазного к двухфазному. Показано, что формирование аморфно-нанокристаллических структур на первой стадии кристаллизации приводит к существенному повышению твёрдости до  $5,98 \pm 0,07$  ГПа в сплавах  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$  и  $5,0 \pm 0,03$  ГПа в сплавах  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$ . Высказано предположение о том, что изменения термической устойчивости и микротвёрдости исследованных аморфных сплавов обусловлены различиями электронного строения атомов переходных и редкоземельных легирующих элементов.

Методами Рентгенівської дифрактометрії, диференційної сканувальної калориметрії та міряння микротвердості досліджено вплив часткової й повної заміни Нікелю Кобальтом в аморфних стопах  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$  і

$\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ) на структуру, термічну стійкість, характер першої стадії кристалізації і на мікротвердість в аморфному та нанокompозитному станах. Встановлено, що підвищення концентрації Кобальту приводить до підвищення температур початку кристалізації та мікротвердості аморфних фаз від 477 до 573 К і від 2,97 до 3,11 ГПа в стопах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$ , від 496 до 577 К і від 3,23 до 3,4 ГПа в стопах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  відповідно та зміни механізму першої стадії кристалізації від однофазного до двофазного. Показано, що формування аморфно-нанокристалічних структур на першій стадії кристалізації приводить до істотного підвищення твердості до  $5,98 \pm 0,07$  ГПа в стопах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  і  $5,0 \pm 0,03$  ГПа в стопах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$ . Висловлено припущення про те, що зміни термічної стабільності і мікротвердості досліджуваних аморфних стопів зумовлені відмінностями електронної будови атомів перехідних і рідкісноземельних легувальних елементів.

The effect of partial and full substitution of Ni by Co in the amorphous  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  and  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ) alloys on structure, thermal stability, mechanism of first stage of crystallization and on microhardness in both amorphous state and nanocomposite one is studied by X-ray diffractometry, differential scanning calorimetry, and microhardness measurement methods. As determined, the increase in the Co content leads to increasing of the onset crystallization temperatures and microhardness of amorphous phases from 477 to 573 K and from 2.97 to 3.11 GPa in  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  alloys, from 496 to 577 K and from 3.23 to 3.4 GPa in  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  alloys, respectively, and to changing of first stage of crystallization mechanism from one-phase mechanism to two-phase one. As shown, the formation of amorphous–nanocrystalline structures at the first stage of crystallization results in an essential increase of microhardness up to  $5.98 \pm 0.07$  GPa in  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  alloys and up to  $5.0 \pm 0.03$  GPa in  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  alloys. As suggested, the observed changes in thermal stability and microhardness of the amorphous alloys may be caused by the differences in the electronic structure of the alloying rare-earth elements.

**Ключевые слова:** механизм кристаллизации, микротвёрдость, термическая устойчивость, легирование, нанокристаллы, аморфные сплавы на основе Al.

*(Получено 22 июля 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес исследователей к аморфным сплавам на основе Al (80–90 ат.%), легированных добавками редкоземельных (РЗМ) и переходных (ПМ) металлов, впервые полученным в 1998 г. [1, 2], и формирующимся в этих системах нанокompозитным структурам [3, 4] обусловлен, прежде всего, исключительно высоким уровнем предела прочности этих материалов, значения которого могут достигать 1,0 и 1,5 ГПа в аморфном и нанокompозитном состояниях соот-

ветственно. Основной практической задачей этих исследований является разработка высокопрочных сплавов с малым удельным весом для использования в качестве конструкционных материалов, прежде всего, в аэрокосмическом комплексе и автомобилестроении.

Основным методом получения алюминиевых сплавов с аморфной структурой является закалка из жидкого состояния, в то время как нанокompозитные состояния в этих сплавах, представляющие собой нанокристаллы Al с размерами 15–25 нм и объёмной плотностью  $10^{21}$ – $10^{23}$  м<sup>-3</sup>, распределённые в аморфной матрице, формируются путём контролируемой кристаллизации предварительно полученной аморфной фазы. Ввиду того, что для изготовления элементов конструкций и деталей необходимы материалы в объёмной форме, работы по созданию алюминиевых сплавов с аморфной и нанокompозитной структурой ведутся в двух основных направлениях — поиск сплавов с высокой склонностью к стеклообразованию и разработка методов консолидации быстроохлаждённых продуктов заковки из расплава (порошков, лент, чешуек). Безусловно, первый подход представляется технологически более удобным, однако максимальная толщина отливок с аморфной структурой из сплавов на основе Al, достигнутая до настоящего времени, не превышает 1 мм ( $Al_{85.5}Ni_{9.5}La_5$  [5] и  $Al_{86}(Ni, Co)_8(Y, La)_6$  [6]). В то же самое время, эксперименты по консолидации быстроохлаждённых порошков  $Al_{89}Gd_7Ni_3Fe_1$  с аморфно-кристаллической структурой [7] и аморфных лент  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$  [8] с использованием методов интенсивной пластической деформации показали принципиальную возможность получения объёмных образцов с нанокompозитной структурой с размерами сантиметрового масштаба. С другой стороны, из результатов этих и других экспериментов по компактированию быстроохлаждённых материалов [9] следует, что полная консолидация достигается при повышенных температурах, при которых в аморфных материалах происходят процессы частичной или полной кристаллизации.

Из сказанного следует, что для разработки высокопрочных Al сплавов с аморфной и нанокompозитной структурами важную роль играют исследования термической устойчивости аморфных фаз и характер их кристаллизации, который определяет структуру и, следовательно, механические свойства частично закристаллизованных образцов. Из результатов многочисленных работ, опубликованных в последнее десятилетие, следует, что большинство аморфных сплавов Al–PЗМ–ПМ переходит в кристаллическое состояние в несколько стадий, на первой из которых формируются либо исключительно нанокристаллы Al (первичная нанокристаллизация), либо нанокристаллы Al и интерметаллических соединений. Последний (двухфазный) тип превращения, трактовался в литературе как эвтектическая кристаллизация [9], однако подробные

исследования структуры частично закристаллизованного сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_{5,8}\text{Gd}_{5,7}\text{Si}_{0,5}$  показали [10], что двухфазная кристаллизация носит сложный характер и протекает путём одновременного формирования нанокристаллов Al и эвтектических колоний. Следует отметить, что появление кристаллов интерметаллидов в структуре частично закристаллизованных образцов приводит к резкому снижению пластичности [11] и, следовательно, аморфные сплавы на основе Al с двухфазным характером кристаллизации не относятся к перспективным для получения объёмных образцов. Как правило, склонность к формированию интерметаллических соединений на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов на основе Al возрастает при увеличении концентрации РЗМ (например, [12]), однако, как показано в ряде работ [11–14], аналогичный эффект может быть также обусловлен частичной заменой никеля кобальтом.

Отличительной особенностью аморфных сплавов на основе Al является также сильная зависимость термической устойчивости от химического состава [13–16]. В частности, как установлено в работах [13–15], небольшие изменения соотношений содержания Ni и Co или Gd и Y в аморфных сплавах  $\text{Al}_{86}(\text{Ni}, \text{Co})_8(\text{Y}, \text{Gd})_6$  приводят к изменениям температуры начала кристаллизации на десятки градусов. Отметим, что сплавы систем Al–Ni–Y и Al–Ni–Gd с добавками кобальта представляют интерес с практической точки зрения, поскольку обладают высокой склонностью к стеклообразованию [17, 18], высоким уровнем прочностных свойств в аморфном (3,0–3,5 ГПа) и в нанокompозитном (4,5–5,5 ГПа) состояниях [13–15, 18]. Учитывая сказанное, в настоящей работе была поставлена цель изучить влияние частичной и полной замены никеля кобальтом в сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$  на термическую устойчивость и характер кристаллизации аморфных фаз, а также на изменения микротвёрдости, обусловленные формированием нанofазных композитов.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Слитки исходных сплавов  $\text{Al}_{86}(\text{Ni}/\text{Co})_8\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}(\text{Ni}/\text{Co})_8\text{Gd}_6$ , составы которых приведены в табл., готовились из химически чистых компонентов (Al – 99,99% масс., Ni, Co, Gd и Y чистотой не ниже 99,95% масс.) сплавлением предварительно приготовленных лигатур с составами  $\text{Al}_3\text{РЗМ}$ , с Al и ПМ в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Закалка из жидкого состояния осуществлялась методом спиннингования ограниченной струи расплава из кварцевого сопла на медный закалочный диск в атмосфере гелия. Расплав в кварцевом тигле с соплом щелевидной формы перегревался до температуры  $T = 1423 \text{ K}$ , выдерживался в течение 1 минуты, затем охлаждался до температуры 1253 K, от которой эжектировался

**ТАБЛИЦА.** Химический состав сплавов, толщина лент, параметры структуры и термической устойчивости аморфных фаз

Состав сплава, ат. %	Толщина ленты, мкм	$S_{кр}/S_{общ}$	Число стадий кристаллизации	$T_{нач}$ , К	$T_x$ , К	$E_a$ , кДж/моль
$Al_{86}Ni_8Y_6$	$38,2 \pm 6,7$	0	3	477	492,4	$304,9 \pm 14,8$
$Al_{86}Ni_6Co_2Y_6$	$35,4 \pm 2,9$	0,026	3	506	517,0	$320,3 \pm 14,0$
$Al_{86}Ni_4Co_4Y_6$	$46,4 \pm 5,4$	0,077	3	512	522,3	$283,5 \pm 14,8$
$Al_{86}Ni_2Co_6Y_6$	$35,5 \pm 4,8$	0,094	3	548	555,8	$474,9 \pm 6,2$
$Al_{86}Co_8Y_6$	$30,1 \pm 4,1$	0,142	2	573	582,3	$509,3 \pm 20,5$
$Al_{86}Ni_8Gd_6$	$22,4 \pm 2,1$	0,041	3	496	506,4	$277,5 \pm 6,7$
$Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$	$51,4 \pm 3,3$	0,007	3	509	522,1	$315,4 \pm 5,5$
$Al_{86}Ni_4Co_4Gd_6$	$29,5 \pm 3,1$	0,032	3	545	553,4	$448,5 \pm 7,3$
$Al_{86}Ni_2Co_6Gd$	$44,7 \pm 4,8$	0,034	2	556	561,9	$487,7 \pm 12,1$
$Al_{86}Co_8Gd_6$	$50,8 \pm 10,6$	0,157	2	577	584,6	$399,5 \pm 17,8$

сжатым гелием под давлением  $\geq 25$  кПа на поверхность вращающегося медного вала, линейная скорость которого составляла 25 м/с. Несмотря на то, что режим литья различных сплавов был одинаковым, толщина полученных лент лежала в пределах 22–51 мкм (табл.), что, вероятно, обусловлено различиями вязкости расплавов. Все быстро охлаждённые ленты в исходном состоянии имели качественную поверхность и выдерживали испытания на полный загиб. Отклонения химического состава полученных таким образом ленточных образцов от номинального по результатам рентгеновского флуоресцентного анализа не превышали  $\pm 0,25$  ат. %.

Структура быстроохлаждённых лент в исходном и термообработанном состоянии изучалась методом рентгенографического анализа. Исследования выполняли на автоматизированном стандартном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в  $CoK_{\alpha}$ -излучении (длина волны  $\lambda = 0,179$  нм). Для обработки дифракционных картин образцов с нанокompозитной структурой использовалась специальная программа, с помощью которой вычитался фон, дифракционные профили раскладывались на составляющие от аморфной и кристаллической фаз и определялись угловые положения максимумов  $\theta_m$  и их полуширина  $B$ . По этим параметрам рассчитывались кратчайшие межатомные расстояния  $r_{ат} = 0,615 \lambda / \sin(\theta_m)$  (соотношение Эренфеста) [19] и средние размеры нанокристаллов  $L = \lambda / B \cos(\theta_m)$  [19].

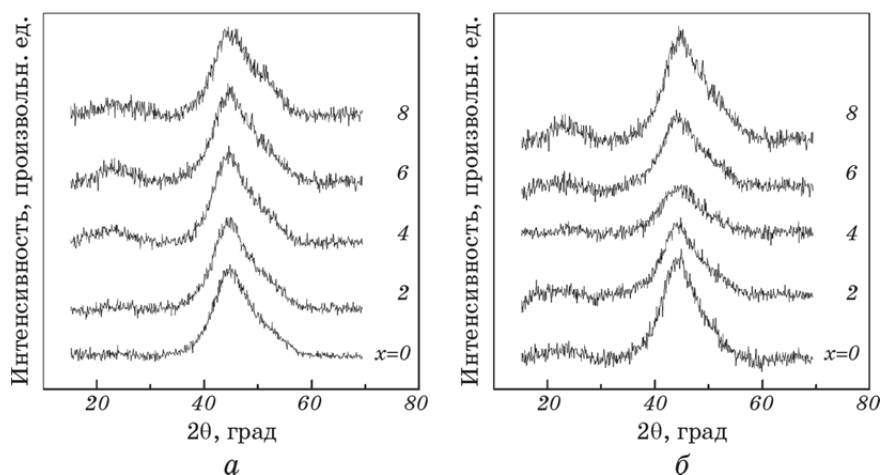
Термическая устойчивость аморфных фаз в быстроохлаждённых образцах и характер их кристаллизации изучались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в условиях нагрева с постоянной скоростью. Термограммы ДСК ленточных образцов

массой  $\cong 10$  мг регистрировались с помощью калориметра DSC 404 F1 Netzsch в защитной атмосфере гелия в диапазоне температур 300–823 К при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 К/мин. Для повышения точности анализа выполнялась повторная съёмка полностью закристаллизованного образца, термограмма которого использовалась в качестве базовой линии. По полученным таким образом термограммам ДСК определялась температура начала кристаллизации  $T_{\text{нач}}$ , которая использовалась в качестве характеристики термической устойчивости аморфного состояния, и температура максимума скорости первой стадии кристаллизации  $T_x$ . Погрешность определения этих параметров составляла  $\pm 1$  К и  $\pm 0,3$  К соответственно.

Для оценки уровня прочностных свойств образцов с аморфной и нанокompозитной структурами в работе использовались значения микротвёрдости  $H_{\mu}$ , измеренные на приборе ПМТ-3 под нагрузкой 0,29 Н с погрешностью  $\leq 1,5\%$ .

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

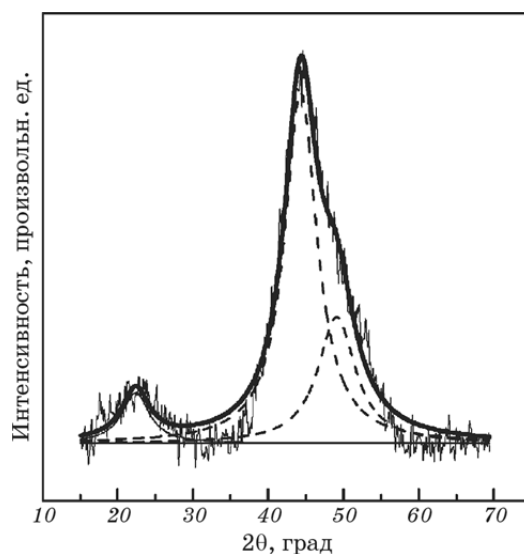
Из результатов рентгенографических исследований, приведённых на рис. 1, следует, что быстроохлаждённые ленты всех исследованных в работе сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ), имеют аморфную структуру, поскольку на дифракционных картинах присутствуют только диффузные максимумы, полуширина которых соответствует средним размерам областей когерентного рассеяния 1,2–1,4 нм, что является типичным для металлических стёкол. Однако, более подробный анализ приведённых на рис. 1



**Рис. 1.** Дифрактограммы быстроохлаждённых лент (свободные поверхности) сплавов: *а* —  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и *б* —  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ).

данных показывает, что профили диффузных максимумов имеют несимметричную форму, которая проявляется в форме «плеча» со стороны больших углов рассеяния, как схематично показано на рис. 2. Следует отметить, что аналогичную особенность формы диффузного гало, которая наблюдалась в аморфных сплавах Al–Y–Ni–Co с добавками Pd, авторы работы [20] трактовали как признак наличия в аморфной матрице «закалённых» нанокристаллов алюминия с размерами 2–3 нм, хотя электронно-микроскопические исследования, выполненные непосредственно в этой работе, это предположение не подтвердили. Из результатов разложения профилей несимметричных диффузных максимумов на дифрактограммах исследованных в работе аморфных сплавов следует, что средние кратчайшие межатомные расстояния  $r_{at}$ , соответствующие основному гало, составляют 0,289–0,295, а «плечу» — 0,265–0,269 нм. Первый интервал значений близок к средневзвешенному атомному диаметру сплава  $Al_{86}(Ni/Co)_8(Y/Gd)_6$  ( $r_{Al} = 0,143$  нм,  $r_{Ni,Co} = 0,124–0,125$  нм,  $r_{Gd,Y} = 0,180$  нм [21]), в то время как  $r_{at}$  «плеча» практически совпадает с суммой радиусов атомов Al и переходных элементов.

Ещё одной особенностью дифракционных картин большинства исследованных в работе аморфных сплавов является наличие «пре-



**Рис. 2.** Разложение экспериментальной дифракционной картины быстроохлаждённой ленты сплава  $Al_{86}Ni_4Co_4Y_6$  (тонкая линия). Штриховыми линиями показаны составляющие спектра (препик и компоненты диффузного максимума), сплошной плавной линией — суммарная расчётная картина.

пигов» — относительно слабых максимумов под углом  $2\theta \cong 22^\circ$  (рис. 1, 2). Оценённое по соотношению Эренфеста кратчайшее межатомное расстояние в структурных элементах, соответствующих препикам, составляет 0,575 нм, что свидетельствует о существовании в аморфной структуре ближнего порядка на расстояниях, превышающих межатомные. Следует отметить, что аналогичные особенности (асимметричная форма основного максимума и наличие препиков) дифракционных картин являются характерными для целого ряда аморфных сплавов на основе Al (например, Al–Ni–Y [22] и Al–Co–Ce [23]). Выполненный в этих работах анализ влияния концентрации на характер дифрактограмм показал, что увеличение относительной доли атомов ПМ приводит к увеличению интенсивности «плеча», в то время как интенсивность препика растёт при увеличении содержания РЗМ. На основании отмеченных тенденций в работах [22, 23] было высказано предположение, что наличие «плеча», вероятно, обусловлено ближним упорядочением атомов ПМ, а префик связан с кластерами Al–РЗМ, в которых крупные атомы редкоземельных элементов не находятся в непосредственном контакте друг с другом [22]. Учитывая, что энтальпии смешения пар Al–(Ni, Co) и Al–(Y, Gd) отрицательны [24], это предположение представляется физически разумным и, вероятнее всего, отмеченные особенности дифракционных картин обусловлены неоднородностями аморфной структуры.

Следует отметить, что в исследованных в работе аморфных сплавах соотношения концентраций ПМ и РЗМ сохраняются неизменными, тем не менее, обработка дифрактограмм, приведённых на рис. 1, показала (см. табл.), что относительная интенсивность препика (отношение его площади к суммарной площади гало и препика  $S_{pp}/S_{tot}$ ) несколько выше в сплавах, легированных гадолинием, и возрастает по мере увеличения содержания Co. В то же самое время, анализ дифракционных картин не позволил однозначно установить влияние замены никеля кобальтом на степень кластеризации Al–ПМ, хотя асимметрия диффузного максимума меньше в лентах меньшей толщины и практически отсутствует на дифрактограммах лент сплавов  $Al_{86}Ni_8Gd_6$  и  $Al_{86}Ni_4Co_4Gd_6$  толщиной 22,4 и 29,5 мкм соответственно (рис. 1). Эти экспериментально установленные факты указывают на то, что возрастание скорости охлаждения способствует формированию более однородной структуры.

Термографические исследования при непрерывном нагреве быстроохлаждённых лент сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$  и  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ), показали (рис. 3), что переход аморфных фаз в кристаллическое состояние происходит в несколько чётко разделённых стадий, а замена Ni на Co приводит к смещению  $T_{нач}$  в область повышенных температур, изменению профиля первого максимума на кривой ДСК (механизма кристаллизации) и уменьше-



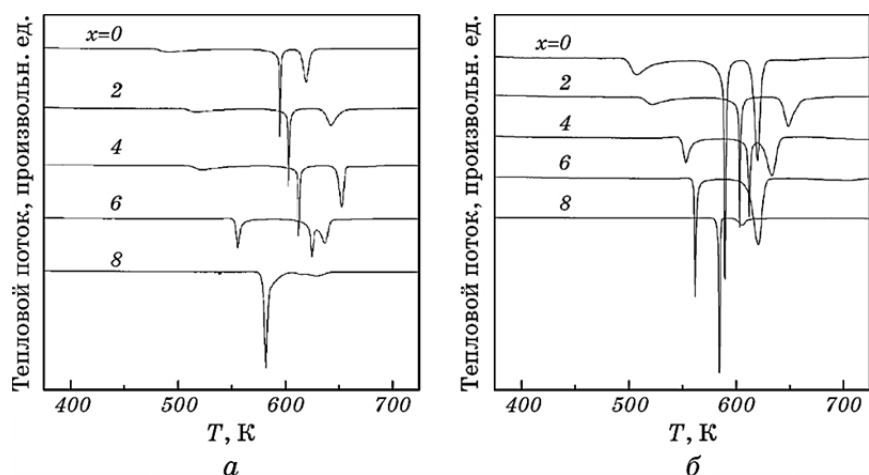
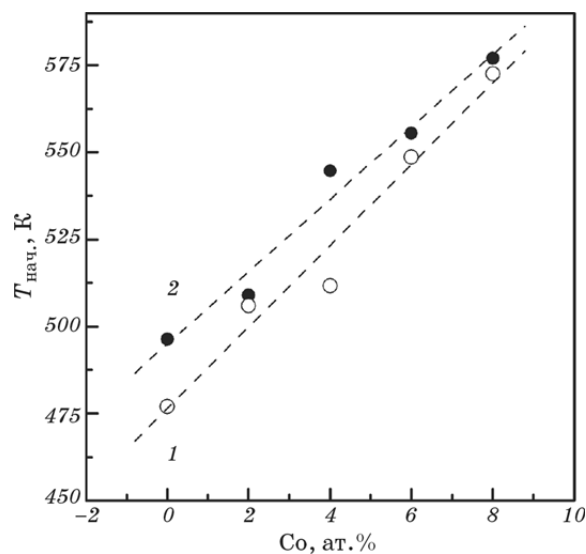


Рис. 3. Термограммы ДСК аморфных лент сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  (а) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  (б) при нагреве с постоянной скоростью 10 К/мин.

нию количества стадий с 3 до 2. Анализ данных, приведённых на рис. 3, показал, что замена никеля кобальтом приводит к существенному возрастанию температур начала кристаллизации аморфных фаз от 477 К до 573 К в сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и от 496 К до 577 К в сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  (табл., рис. 4). Как следует из приведённых данных, значения  $T_{\text{нач}}$  аморфных фаз в сплавах, легированных Gd, несколько выше, чем в сплавах, содержащих Y, однако в последней группе сплавов замена никеля кобальтом более эффективно повышает термическую устойчивость. Примечательно, что значения  $T_{\text{нач}}$  возрастают монотонно от содержания кобальта, а оценённые для первой стадии кристаллизации эффективные энергии активации, хотя и имеют тенденцию к возрастанию в сплавах, обогащённых кобальтом, но не коррелируют непосредственно с температурами начала кристаллизации. Это означает, что термическая устойчивость аморфных фаз в исследованных сплавах не зависит от характера первой стадии кристаллизации и не характеризуется значениями  $E_a$ , даже для одного и того же механизма кристаллизации.

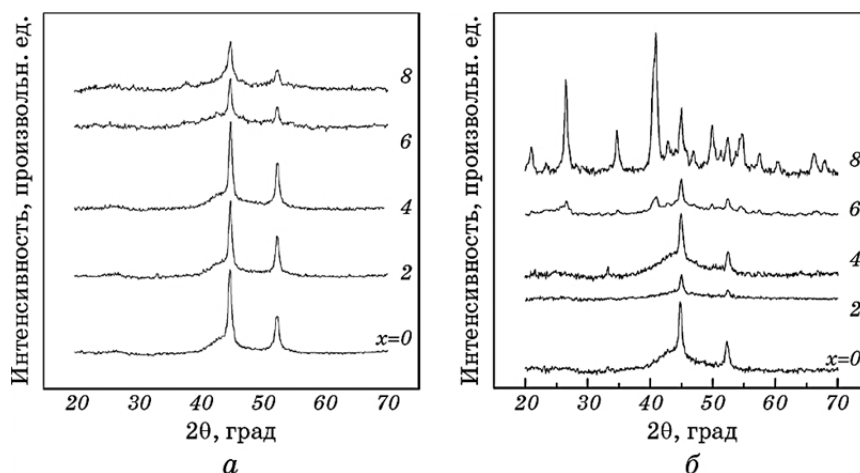
Основное отличие формы термограмм ДСК первых стадий превращения аморфных сплавов на рис. 3, которые характеризуют непосредственно скорость формирования кристаллических фаз в сплавах, обогащённых Co, состоит в резком увеличении скорости кристаллизации в относительно небольшом интервале температур выше  $T_{\text{нач}}$ . С целью установления связи между характером изменения скорости кристаллизации на первых стадиях превращения и структурой образцы быстроохлаждённых лент были нагреты со скоростью 10 К/мин до температур начала вторых стадий кристал-



**Рис. 4.** Зависимость температур начала кристаллизации аморфных сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$  (1) и  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$  (2) от содержания кобальта при нагреве с постоянной скоростью 10 К/мин.

лизации. Рентгенографические исследования термообработанных таким образом лент сплавов  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$  и  $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$  показали, что в аморфных сплавах, содержащих не более 4 ат. % Co, на первой стадии кристаллизации формируются нанокристаллы Al, средние размеры которых составляют 15–19 нм, в то время как на дифрактограммах образцов с более высоким содержанием кобальта присутствуют дополнительно линии от наномасштабных кристаллов интерметаллических соединений (рис. 5). Из приведённых данных следует, что замена никеля кобальтом в сплавах  $Al_{86}Ni_8Y_6$  и  $Al_{86}Ni_8Gd_6$  приводит к изменению механизма кристаллизации от однофазного, типичного для большинства аморфных сплавов на основе Al, к двухфазному. Как обсуждалось выше, аналогичные изменения характера кристаллизации аморфных фаз наблюдались во многих системах сплавов на основе Al [11–14], и, как показано в работе [10], двухфазная структура в сплаве  $Al_{86}Ni_2Co_{5.8}Gd_{5.7}Si_{0.5}$  представляет собой нанокристаллы Al с размерами 16 нм и эвтектические колонии со средним размером 200 нм, состоящие из пластин Al и метастабильной фазы. Учитывая близость химических составов сплавов, исследованных в настоящей работе и работе [10], и аналогичный характер термограмм ДСК, можно предположить, что в исследованных аморфных сплавах, содержащих 6 и 8 ат. % Co, также формируются эвтектические колонии.

Из сопоставления дифрактограмм частично закристаллизован-

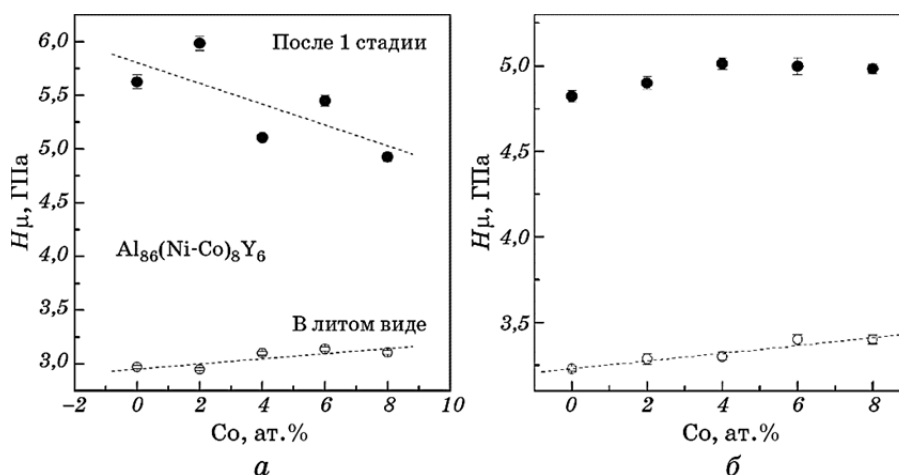


**Рис. 5.** Дифрактограммы аморфных лент сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  (а) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  (б) ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ), нагретых со скоростью 10 К/мин до температур окончания первых стадий кристаллизации (6, 8).

ных образцов (рис. 5) также следует, что в сплавах, легированных Gd, относительное количество кристаллов интерметаллических фаз выше, чем в сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$ . Это свидетельствует о том, что замена иттрия гадолинием, как и замена никеля кобальтом, также повышает склонность аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  к образованию интерметаллидов. Примечательно, что тенденция к усложнению процесса кристаллизации коррелирует с возрастанием относительной интенсивности препикув на дифрактограммах аморфных сплавов (табл.). Сами препикув сохраняются на дифракционной картине большинства образцов, подвергнутых нагреву до завершения первых стадий кристаллизации, лишь на дифрактограммах сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{Gd}_6$  на месте препикув появляются линии интерметаллической фазы.

Влияние замены никеля кобальтом на прочностные свойства аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  изучалось путём измерения микротвёрдости быстроохлаждённых лент  $H_\mu$ , значения которой пропорциональны пределу текучести ( $\sigma_y \cong 0,33H_\mu$ ) [7]. Как следует из результатов измерений, приведённых на рис. 6, увеличение содержания кобальта в обеих группах сплавов приводит к возрастанию микротвёрдости исследованных сплавов аморфных лент от  $2,97 \pm 0,02$  до  $3,11 \pm 0,02$  ГПа ( $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$ ) и от  $3,23 \pm 0,02$  до  $3,40 \pm 0,03$  ГПа ( $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$ ).

Прочностные свойства однофазных твёрдых тел обусловлены, прежде всего, уровнем сил межатомной связи, поэтому возрастание твердости аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$ , обусловленное заменой никеля кобальтом, и более высокий уровень



**Рис. 6.** Зависимость микротвёрдости сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  (а) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  (б) от содержания кобальта в исходном (аморфном) состоянии (открытые символы) и после нагрева до температур завершения первой стадии кристаллизации.

значений  $H_{\mu}$  сплавов, легированных Gd, свидетельствует об усилении межатомного взаимодействия. Ввиду того, что атомы Ni и Co, Y и Gd соответственно имеют практически одинаковые атомные размеры [21] и близкие энтальпии смешения с атомами Al и атомами других легирующих элементов [24], наиболее вероятная причина изменений сил межатомного взаимодействия заключается в различиях электронного строения. В случае замены никеля кобальтом, атомы которого имеют менее заполненную  $d$ -оболочку, усиление межатомного взаимодействия может быть связано с увеличением степени гибридизации  $sp$ -орбиталей атомов Al и  $d$ -орбиталей атомов переходных элементов [25]. Атомы Y и Gd, имеют по одному электрону на  $d$ -уровнях, и, следовательно, различия микротвёрдости аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  могут быть обусловлены участием в межатомном взаимодействии  $4f$ -электронов атомов гадолиния. Возможность вклада  $4f$ -электронов в химическую связь между атомами Al и РЗМ была недавно установлена в работе [26] на примере сплава  $\text{Al}_{92}\text{Ce}_8$ .

Примечательно, что с изменениями микротвёрдости аморфных сплавов, обусловленными заменой никеля кобальтом и иттрия гадолинием, коррелирует и термическая устойчивость. Действительно, как показано выше (табл., рис. 3), температуры начала кристаллизации возрастают по мере увеличения концентрации кобальта, а их значения в сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  выше, чем в  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$ . Аналогичная корреляция  $T_{\text{нач}}$  и  $H_{\mu}$  наблюдалась для ряда аморфных сплавов на основе Fe [27] и Al [13] и предполага-

лось, что основу корреляции между термической устойчивостью и твёрдостью аморфных сплавов определяют изменения сил межатомного взаимодействия [13]. С другой стороны, в работе [28] было установлено, что термическая устойчивость аморфных сплавов на основе Al и Fe определяется коэффициентами диффузии, значения которых примерно одинаковы ( $\cong 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с) при температурах начала кристаллизации. Несмотря на то, что механизмы диффузии в аморфных сплавах до настоящего времени остаются предметом дискуссии [29], очевидно, что подвижность атомов зависит от сил межатомного взаимодействия, что может служить качественным подтверждением высказанного в работе [28] предположения о природе связи между микротвёрдостью аморфных сплавов и их термической устойчивостью.

Нанокристаллизация всех изученных в работе аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  приводит к значительному возрастанию микротвёрдости (рис. 6). В отличие от образцов с аморфной структурой микротвёрдость сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$ , подвергнутых нагреву до температур завершения первых стадий превращения, имеет тенденцию к снижению с ростом концентрации кобальта (от  $5,62 \pm 0,06$  ГПа в сплаве  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$  до  $4,92 \pm 0,04$  ГПа в сплаве  $\text{Al}_{86}\text{Co}_8\text{Y}_6$ ) (рис. 6, а), хотя максимальный уровень  $H_\mu = 5,98 \pm 0,07$  ГПа наблюдался в сплаве  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Y}_6$ . Концентрационная зависимость  $H_\mu$  частично закристаллизованных образцов сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  может быть обусловлена уменьшением доли остаточной аморфной фазы в частично закристаллизованных образцах с повышенным содержанием кобальта (рис. 5, а), что свидетельствует о доминирующем вкладе обогащённой аморфной матрицы в упрочнение нанокompозитных структур [30]. Уровень микротвёрдости сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  с нанокompозитной структурой несколько ниже ( $4,82$ – $5,0$  ГПа) и не имеет чёткой концентрационной зависимости (рис. 6, б), несмотря на существенное увеличение доли интерметаллидов в структуре образцов с повышенным содержанием кобальта (рис. 5, б).

Значения микротвёрдости нанофазных композитов, полученные для двух изученных групп сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ), находятся на уровне и даже несколько превышают соответствующие характеристики частично закристаллизованных сплавов на основе Al, известные из литературных источников:  $5,3$ – $5,5$  ГПа (сплавы  $\text{Al}_{86}(\text{Ni}, \text{Y})_{14}$  [30]),  $5,4$  ГПа (сплав  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{La}_6$  [31]).

Более детальный анализ связи между структурными параметрами нанофазных композитов и их прочностными свойствами требует дополнительных исследований, однако из сравнения данных, приведённых на рис. 6, следует, что сплавы  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  с нанокompозитными структурами имеют повышенный уровень микротвёрдости по сравнению со сплавами  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$ . Отметим также, что

наиболее высокие значения микротвёрдости, достигнутые в сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$ , составляют соответственно  $5,98 \pm 0,07$  и  $5,0 \pm 0,03$  ГПа, что отвечает значениям предела текучести [7] 1970 МПа и 1650 МПа соответственно. Учитывая, что плотность иттрия ( $4,47 \text{ г/см}^3$ ) заметно ниже, чем гадолиния ( $7,895 \text{ г/см}^3$ ), первая группа сплавов является более привлекательной с точки зрения разработки на их основе материалов с повышенной удельной прочностью.

#### 4. ВЫВОДЫ

Выполненные в работе систематические исследования влияния замены переходных и редкоземельных металлов на структуру, термическую устойчивость и прочностные свойства сплавов Al–ПМ–РЗМ в аморфном и нанокompозитном состояниях позволяют сделать следующие выводы.

1. Установлено, что быстроохлаждённые ленты двух групп сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ) имеют неоднородную аморфную структуру, содержащую кластеры, обогащённые легирующими элементами. Уровень кластеризации выше в сплавах, легированных Gd, и возрастает с увеличением концентрации кобальта. Наиболее вероятной причиной существования кластеров являются отрицательные теплоты смешения Al с переходными и редкоземельными металлами.

2. Установлено, что замена никеля кобальтом приводит к росту температур начала кристаллизации аморфных фаз от 477 до 573 К в сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и от 496 до 577 К в сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$ .

3. Показано, что повышение концентрации Co до 6 ат. % приводит к изменению механизма первой стадии кристаллизации от однофазного (формирование нанокристаллов Al) к двухфазному (образование нанокристаллов Al и интерметаллидов), однако это обстоятельство не влияет на характер концентрационных зависимостей термической устойчивости.

4. Показано, что замена никеля кобальтом приводит к практически линейному возрастанию микротвёрдости аморфных сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  от  $2,97 \pm 0,02$  до  $3,11 \pm 0,02$  ГПа и от  $3,23 \pm 0,02$  до  $3,40 \pm 0,03$  ГПа соответственно.

5. Установлено, что формирование аморфно-нанокристаллических структур на первой стадии кристаллизации приводит к существенному повышению твердости, максимальные значения которой составляют  $5,98 \pm 0,07$  ГПа в сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Y}_6$  и  $5,0 \pm 0,03$  ГПа в сплавах  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$  и соответствуют значениям предела текучести приблизительно 1970 и 1650 МПа, в 3–4 раза превосходящих прочностные характеристики высокопрочных промышленных сплавов на основе Al.

6. Показано, что значения микротвёрдости аморфных фаз и температуры начала кристаллизации имеют аналогичные концентрационные зависимости, в основе которых лежат изменения сил химической связи, обусловленные различиями электронного строения атомов переходных и редкоземельных легирующих элементов.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (проект № 23-14-Н).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai, and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**: L280 (1998).
2. G. J. Shiflet, Y. He, and S. J. Poon, *J. Appl. Phys.*, **64**, No. 12: 6863 (1988).
3. Y.-H. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **31**, No. 8: 747 (1990).
4. H. Chen, Y. He, G. J. Shiflet, and S. J. Poon, *Scr. Met. Mater.*, **25**, No. 6: 1421 (1991).
5. J. Mu, H. Fu, Zh. Zhu, A. Wang, H. Li, Zh. Hu, and H. Zhang, *Adv. Eng. Mater.*, **11**, No. 7: 530 (2009).
6. B. J. Yang, J. H. Yao, J. Zhang, H. W. Yang, J. O. Wang, and E. Ma, *Scr. Mater.*, **61**: 423 (2009).
7. O. N. Senkov, S. V. Senkova, J. M. Scott, and D. B. Miracle, *Mater. Sci. Eng. A*, **393**: 12 (2005).
8. K. B. Surreddi, S. Scudino, H. V. Nguyen, K. Nikolowski, M. Stoica, M. Sakaliyska, J. S. Kim, T. Gemming, J. Vierke, M. Wollgarten, and J. Eckert, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **144**: 012079 (2009).
9. Y. X. Zhuang, J. Z. Jiang, Z. G. Lin, M. Mezouar, W. Crichton, and A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, No. 6: 743 (2001).
10. V. I. Tkatch, S. G. Rassolov, V. V. Popov, V. V. Maksimov, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, A. S. Aronin, G. E. Abrosimova, and O. G. Rybchenko, *J. Non-Cryst. Sol.*, **357**: 1628 (2011).
11. Z. H. Huang, J. F. Li, Q. L. Rao, and Y. H. Zhou, *Intermetallics*, **16**: 727 (2008).
12. Zh. Huang, J. Li, Q. Rao, and Y. Zhou, *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**: 1671 (2008).
13. В. В. Маслов, В. К. Носенко, В. А. Машира, В. И. Ткач, С. Г. Рассолов, В. В. Попов, В. И. Крысов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 7: 935 (2005).
14. В. К. Носенко, Е. А. Сегиды, А. А. Назаренко, В. В. Максимов, Е. А. Свиридова, С. А. Костыря, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, **11**, № 1: 57 (2013).
15. В. В. Маслов, В. И. Ткач, В. К. Носенко, С. Г. Рассолов, В. В. Попов, В. В. Максимов, Е. С. Сегиды, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 5: 663 (2011).
16. A. Inoue, *Progr. Mater. Sci.*, **43**: 365 (1998).

17. S. J. Poon, G. J. Shiflet, F. Q. Guo, and V. Ponnambalam, *J. Non-Cryst. Solids*, **317**: 1 (2003).
18. B. J. Yang, J. H. Yao, J. Zhang, H. W. Yang, J. O. Wang, and E. Ma, *Scr. Mater.*, **61**: 423 (2009).
19. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 2002).
20. D. V. Louzguine-Luzgin and A. Inoue, *J. Alloys Compd.*, **399**: 78 (2005).
21. O. N. Senkov and D. B. Miracle, *Mater. Res. Bull.*, **36**: 2183 (2001).
22. R. Sabet-Sharghi, Z. Altounian, and W. B. Muir, *J. Appl. Phys.*, **75**, No. 9: 4438 (1994).
23. B. Sun, X. Bian, J. Guo, J. Zhang, and T. Mao, *Mater. Lett.*, **61**: 111 (2007).
24. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, **41**, No. 11: 1372 (2000).
25. W. Zalewski, J. Antonowicz, R. Bacewicz, and J. Latuch, *J. Alloys Compd.*, **468**: 40 (2009).
26. S. Uporov, Y. Zubavichus, A. Yaroslavtsev, N. Trofimova, V. Bykov, R. Ryltsev, S. Pryanichnikov, V. Sidorov, K. Shunyaev, S. Mudry, S. Zhovneruk, and A. Murzakaev, *J. Non-Cryst. Solids*, **402**: 1 (2014).
27. A. Lovas, L. F. Kiss, and F. Sommer, *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**: 608 (1995).
28. V. I. Tkatch, S. G. Rassolov, V. K. Nosenko, V. V. Maksimov, T. N. Moiseeva, and K. A. Svyrydova, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**: 2727 (2012).
29. F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Ratzke, H. R. Shrober, S. K. Sharma, and H. Teichler, *Rev. Mod. Phys.*, **75**: 237 (2003).
30. Z. C. Zhong, X. Y. Jiang, and A. L. Greer, *Mater. Sci. Eng. A*, **226–228**: 531 (1997).
31. K. L. Sahoo, M. Wollgarten, J. Haug, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **53**: 3861 (2005).

## REFERENCES

1. A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai, and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**: L280 (1998).
2. G. J. Shiflet, Y. He, and S. J. Poon, *J. Appl. Phys.*, **64**, No. 12: 6863 (1988).
3. Y.-H. Kim, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM.*, **31**, No. 8: 747 (1990).
4. H. Chen, Y. He, G. J. Shiflet, and S. J. Poon, *Scr. Met. Mater.*, **25**, No. 6: 1421 (1991).
5. J. Mu, H. Fu, Zh. Zhu, A. Wang, H. Li, Zh. Hu, and H. Zhang, *Adv. Eng. Mater.*, **11**, No. 7: 530 (2009).
6. B. J. Yang, J. H. Yao, J. Zhang, H. W. Yang, J. O. Wang, and E. Ma, *Scr. Mater.*, **61**: 423 (2009).
7. O. N. Senkov, S. V. Senkova, J. M. Scott, and D. B. Miracle, *Mater. Sci. Eng. A*, **393**: 12 (2005).
8. K. B. Surreddi, S. Scudino, H. V. Nguyen, K. Nikolowski, M. Stoica, M. Sakaliyska, J. S. Kim, T. Gemming, J. Vierke, M. Wollgarten, and J. Eckert, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **144**: 012079 (2009).
9. Y. X. Zhuang, J. Z. Jiang, Z. G. Lin, M. Mezouar, W. Crichton, and A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, No. 6: 743 (2001).
10. V. I. Tkatch, S. G. Rassolov, V. V. Popov, V. V. Maksimov, V. V. Maslov,



- V. K. Nosenko, A. S. Aronin, G. E. Abrosimova, and O. G. Rybchenko, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**: 1628 (2011).
11. Z. H. Huang, J. F. Li, Q. L. Rao, and Y. H. Zhou, *Intermetallics*, **16**: 727 (2008).
  12. Zh. Huang, J. Li, Q. Rao, and Y. Zhou, *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**: 1671 (2008).
  13. V. V. Maslov, V. K. Nosenko, V. O. Mashira, V. I. Tkach, S. G. Rassolov, V. V. Popov, and V. I. Krysov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **27**, No. 7: 935 (2005) (in Russian).
  14. V. K. Nosenko, E. A. Segida, A. A. Nazarenko, V. V. Maksimov, E. A. Sviridova, and S. A. Kostyrya, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 1: 57 (2013) (in Russian).
  15. V. V. Maslov, V. I. Tkach, V. K. Nosenko, S. G. Rassolov, V. V. Popov, V. V. Maksimov, and O. O. Segida, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 5: 663 (2011) (in Russian).
  16. A. Inoue, *Progr. Mater. Sci.*, **43**: 365 (1998).
  17. S. J. Poon, G. J. Shiflet, F. Q. Guo, and V. Ponnambalam, *J. Non-Cryst. Sol.*, **317**: 1 (2003).
  18. B. J. Yang, J. H. Yao, J. Zhang, H. W. Yang, J. O. Wang, and E. Ma, *Scr. Mater.*, **61**: 423 (2009).
  19. S. S. Gorelik, U. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz [X-Ray and Electron-Optical Analysis]* (Moscow: MISiS: 2002) (in Russian).
  20. D. V. Louzguine-Luzgin and A. Inoue, *J. Alloys Compd.*, **399**: 78 (2005).
  21. O. N. Senkov and D. B. Miracle, *Mater. Res. Bull.*, **36**: 2183 (2001).
  22. R. Sabet-Sharghi, Z. Altounian, and W. B. Muir, *J. Appl. Phys.*, **75**, No. 9: 4438 (1994).
  23. B. Sun, X. Bian, J. Guo, J. Zhang, and T. Mao, *Mater. Lett.*, **61**: 111 (2007).
  24. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, **41**, No. 11: 1372 (2000).
  25. W. Zalewski, J. Antonowicz, R. Bacewicz, and J. Latuch, *J. Alloys Compd.*, **468**: 40 (2009).
  26. S. Uporov, Y. Zubavichus, A. Yaroslavtsev, N. Trofimova, V. Bykov, R. Ryltsev, S. Pryanichnikov, V. Sidorov, K. Shunyaev, S. Mudry, S. Zhovneruk, and A. Murzakaev, *J. Non-Cryst. Solids*, **402**: 1 (2014).
  27. A. Lovas, L. F. Kiss, and F. Sommer, *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**: 608 (1995).
  28. V. I. Tkatch, S. G. Rassolov, V. K. Nosenko, V. V. Maksimov, T. N. Moiseeva, and K. A. Svyrydova, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**: 2727 (2012).
  29. F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Ratzke, H. R. Shrober, S. K. Sharma, and H. Teichler, *Rev. Mod. Phys.*, **75**: 237 (2003).
  30. Z. C. Zhong, X. Y. Jiang, and A. L. Greer, *Mater. Sci. Eng. A*, **226–228**: 531 (1997).
  31. K. L. Sahoo, M. Wollgarten, J. Haug, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **53**: 3861 (2005).