

## АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACSnumbers: 61.20.Gy, 61.25.Mv, 61.43.Bn, 61.43.Dg, 64.70.dg, 81.05.Kf, 81.07.Bc

### Условия аморфизации металлических расплавов

А. Б. Лысенко, И. В. Загорулько, Т. В. Калинина, Н. А. Кугай

*Днепропетровский государственный технический университет,  
ул. Днепростроевская, 2,  
51918 Каменское, Украина*

Предложен алгоритм расчётного анализа критических значений толщины и скорости охлаждения слоёв металлических расплавов, которые обеспечивают формирование условно аморфных структур, типичных для металлических стёкол, а также истинно аморфных состояний, лишённых включений кристаллической составляющей. Показано, что реальную перспективу полного подавления кристаллизации при закалке из жидкого состояния имеют лишь сплавы с высокой стеклообразующей способностью. Сделан вывод, что основными факторами, повышающими склонность материалов к формированию истинно аморфных структур, являются относительно низкие максимальные значения стационарной частоты образования кристаллических зародышей и выявленная расчётами тенденция замедления процессов зарождения с увеличением скорости охлаждения расплава.

**Ключевые слова:** закалка расплава, скорость охлаждения, кинетика кристаллизации, металлические стёкла, истинно аморфные состояния.

Запропоновано алгоритм розрахункової аналізи критичних значень товщини та швидкості охолодження шарів металевих розтопів, які забезпечують формування умовно аморфних структур, типових для металевих стекол, а також істинно аморфних станів, позбавлених включень кристалічної складової. Показано, що реальну перспективу повного пригнічення кристалізації при гартуванні з рідкого стану мають лише стопи з висо-

Corresponding author: Oleksandr Borysovych Lysenko  
E-mail: ablysenko@ukr.net

*Dniprovsk State Technical University,  
2 Dniprobudivska Str., 51918 Kamianske, Ukraine*

Citation: O. B. Lysenko, I. V. Zagorulko, T. V. Kalinina, and N. O. Kugai, Conditions of Amorphization of Metal Melts, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 1: 1–21 (2018) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.40.01.0001.

кою схильністю до склоутворення. Зроблено висновок про те, що основними чинниками, які підвищують схильність матеріалів до формування істинно аморфних структур, є відносно низькі максимальні значення стаціонарної частоти утворення кристалічних зародків і виявлена розрахунками тенденція уповільнення процесів зародкування зі збільшенням швидкості охолодження розтопу.

**Ключові слова:** гартування розтопу, швидкість охолодження, кінетика кристалізації, металеві стекла, істинно аморфні стани.

Algorithm is proposed for computational analysis of critical values of thickness and cooling rate for the layers of metal melts, which provide formation of both the conditionally amorphous structures, which are typical for metallic glasses, and the truly amorphous states without any inclusions of crystalline constituent. As shown, a real prospect of total suppression of crystallization during a quenching from the liquid state has only alloys with a high glass-forming ability. As concluded, the main factors, which increase the propensity of materials to formation of truly amorphous structures, are relatively low maximum values of the steady-state frequency of the crystal nuclei formation and the tendency of moderating processes of nucleation at the increasing of melt-cooling rate that is revealed by calculations.

**Key words:** quenching of the melt, cooling rate, kinetics of crystallization, metallic glasses, true amorphous states.

*(Получено 2 октября 2017 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для прогнозирования возможности получения сплавов в аморфном состоянии в современной литературе используется широкий спектр критериев, в которых стеклообразующая способность (СОС) материала тестируется либо с помощью эмпирических соотношений термодинамических [1, 2] или структурных (топологических) [3, 4] характеристик компонентов, либо путём учёта физико-химических особенностей взаимодействия атомов разных сортов [5]. Общим недостатком упомянутых подходов является их применимость только для определённых классов сплавов. Помимо этого, критерии, основанные на соотношениях температур перехода к стеклообразованию  $T_g$  и кристаллизации аморфной фазы  $T_x$ , нельзя использовать для прогнозирования склонности к аморфизации, поскольку значения  $T_g$  и  $T_x$  могут быть определены только после получения сплава в аморфном состоянии.

Особое место в исследованиях физической природы СОС занимает кинетический подход, согласно которому аморфное состояние фиксируется вследствие подавления кристаллизации и «замораживания» атомной конфигурации, характерной для переохла-

ждённого расплава.

Задача о подавлении процессов кристаллизации решается в рамках двух приближений. В модели, получившей наиболее широкое распространение [6–10], определяют критическую скорость охлаждения расплава  $v_c$ , при которой в единице объёма фиксируется лишь ничтожно малая доля кристаллической фазы  $x$ , соизмеримая с пределами чувствительности методов просвечивающей электронной микроскопии ( $\sim 10^{-6}$ ) или рентгенофазового анализа ( $\sim 10^{-2}$ ). Величину  $v_c$  оценивают либо с помощью предварительно построенных диаграмм «температура–время–превращение» [6, 7], либо путём согласованного решения тепловой и кинетической задач для тонких слоёв расплава, затвердевающих на массивном теплоприемнике [8–10]. Согласно данным работы [10], основным фактором, определяющим долю превращённого объёма  $x$ , является скорость роста кристаллов. Отсюда следует, что параметр  $v_c$  характеризует термический режим, при котором рост кристаллов становится практически невозможным, в то время как действие механизма зародышеобразования не прекращается.

Более строгая постановка задачи впервые была предложена авторами работы [11]. Она предполагает определение условий, обеспечивающих полное подавление не только процессов роста, но и зарождения кристаллов, вследствие чего фиксируются истинно аморфные структуры без включений кристаллической фазы. Созданный на основе этой модели алгоритм расчёта критической скорости закалки расплавов  $v_c^*$  применён к материалам различных классов: оксидам, галоидам, молекулярным жидкостям и ряду металлов. Показано, что в целом предложенный метод позволяет оценить относительную склонность исследуемых веществ к аморфизации. Однако, как некоторые допущения, используемые в расчётах физических параметров модели, так и полученные оценки величины  $v_c^*$ , в частности, касающиеся чистых металлов, нуждаются в уточнении и проверке.

В настоящей работе предложена комбинированная модель аморфизации металлических расплавов, в которой предусмотрено последовательное определение двух критических параметров  $v_c$  и  $v_c^*$ . Это позволяет выполнять сравнительный анализ термических режимов, обеспечивающих формирование аморфно-нанокристаллических структур, характерных для металлических стёкол, и истинно аморфных состояний, вопрос о принципиальной возможности получения которых все ещё остаётся дискуссионным.

## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Предлагаемая модель отражает особенности массовой кристаллизации в неравновесных условиях закалки из жидкого состояния

(ЗЖС). Для материалов с низким ( $\upsilon_c \geq 10^9$  К/с) и средним ( $\upsilon_c \geq 10^5$  К/с) уровнями СОС термический режим процесса моделировали, основываясь на одномерной схеме отвода тепла из слоя расплава толщиной  $l$  в полубесконечную медную подложку [12]. Эта схема справедлива для получивших широкое распространение методов «выстрела» (gun techniques) и спиннингования расплава (melt spinning) [7], с помощью которых изготавливают быстрозакалённые фольги, чешуи и длинномерные ленты толщиной от  $\cong 10^{-7}$  до  $\cong 5 \cdot 10^{-5}$  м. Для легко аморфизирующихся сплавов ( $\upsilon_c \leq 10^3$  К/с) использовали схему, соответствующую технологии литья расплава в металлическую изложницу со стенками конечной толщины  $l'$  [13]. В обоих случаях тепловую задачу решали с учётом эффекта выделения в затвердевающем расплаве скрытой теплоты кристаллизации.

Принимая во внимание данные высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии относительно размеров, морфологии и характера распределения включений кристаллической фазы в структуре металлических стёкол [14–16], полагали, что они являются результатом действия механизмов самопроизвольного зарождения и последующего изотропного роста кристаллов. При построении комбинированной модели подавления кристаллизации исходили из того, что по мере увеличения скорости охлаждения  $\upsilon$  последовательно создаются условия, при которых становятся невозможными процессы роста ( $\upsilon = \upsilon_c$ ,  $x \cong 10^{-2}$ ), а затем и зарождения кристаллов ( $\upsilon = \upsilon_c^*$ ,  $N_e^V < 1$ , где  $N_e^V$  — общее число центров кристаллизации, возникающих в исследуемом объёме за время охлаждения расплава от температуры плавления  $T_m$  до температуры стеклования  $T_g$ ). В связи со сказанным в настоящей работе выполнили две серии расчётов.

В расчётах первой серии определяли критические значения скорости охлаждения  $\upsilon_c$  и толщины слоя расплава (или полутолщины кокильных отливок)  $l_c$ , при которых объёмная доля включений кристаллической фазы  $x \cong 10^{-2}$  не превышает предела чувствительности рентгенофазового анализа и, следовательно, не может быть выявлена этим методом в структуре быстрозакалённых материалов. Вычисления проводили с использованием алгоритмов согласованного численного решения кинетического уравнения массовой кристаллизации с одномерными дифференциальными уравнениями теплопроводности для расплава и теплоприёмника, а также крайевыми условиями, формализующими постановочные допущения модели. При построении модели учитывали технологические особенности получения продуктов ЗЖС малой ( $l \leq 10^{-4}$  м) толщины [17] и плоскопараллельных отливок сечениями более  $10^{-3}$  м [13].

Долю объёма, закристаллизовавшегося на любой заданный момент времени  $t$ , рассчитывали в рамках приближения эффективных скоростей зарождения и роста кристаллов [18] с помощью ин-

тегрального уравнения:

$$x(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t (1 - x(t')) I(t') \left[ R_c(t') + \int_{t'}^t (1 - x(t'')) u(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (1)$$

где  $I$  — частота зародышеобразования,  $R_c$  — радиус критического зародыша,  $u$  — скорость роста кристаллов,  $t_m$  — время достижения расплавом температуры плавления  $T_m$ , а  $t, t', t''$  — текущие моменты времени ( $t' \leq t'' \leq t$ ).

Значения параметров  $I, R_c, u$  определяли по формулам классической теории кристаллизации [19] для механизмов гомогенного зарождения и нормального роста кристаллов. Все детали вычислительных алгоритмов, с помощью которых рассчитывали критические значения  $v_c$  и  $l_c$ , изложены в работах [13, 17].

Расчётный анализ условий полного подавления кристаллизации выполняли, исходя из того, что аморфные структуры, лишённые «вмороженных» центров кристаллизации, могут быть получены только в слоях толщиной  $l < l_c$ , скорость охлаждения которых превышает критический уровень  $v_c$ . Поэтому во втором блоке расчётов для слоёв расплава, имеющих различную толщину  $l < l_c$ , определяли число кристаллических зародышей  $N_e^V$ , образующихся за время прохождения температурного интервала  $T_m - T_g$  в заданном объёме  $V = Sl$ , где  $S = 10^{-4} \text{ м}^2$  — площадь поверхности образцов, используемых в структурных исследованиях. Расчёты проводили по соотношению:

$$N_e^V = Sl \int_{T_g}^{T_m} \frac{I(T)}{v(T)} dT. \quad (2)$$

Температурные зависимости частоты гомогенного зарождения  $I(T)$  рассчитывали по методике работы [11] с учётом поправки на нестационарный характер распределения гетерофазных флуктуаций по размерам в условиях быстрого охлаждения расплавов:

$$I(T) = I_0(T) \exp(-\tau / t), \quad (3)$$

$$I_0(T) = \frac{N_V D(T)}{a_0^2} \exp \left[ -\frac{16}{3} \pi \frac{V_m^2 \sigma^3}{\Delta G_m^2(T) k_b T} \right], \quad (4)$$

$$\tau = \pi (2R_c)^2 / 16D(T) = \frac{\pi V_m^2 \sigma^2}{D(T) \Delta G_m^2(T)}, \quad (5)$$

$$t = \int_T^{T_m} \frac{dT}{v(T)}, \quad (6)$$

где  $I_0$  — стационарная частота образования центров кристаллизации,  $\tau$  — время запаздывания при установлении стационарного распределения гетерофазных флуктуаций по размерам,  $t$  — время охлаждения расплава от  $T_m$  до  $T$ ,  $N_V$  — число атомов в единице объёма,  $D$  — коэффициент диффузии атомов на межфазной границе,  $a_0$  — толщина межфазной границы (атомный диаметр),  $V_m$  — молярный объём,  $\sigma$  — удельная свободная энергия границы кристалл–расплав,  $\Delta G_m$  — молярная разность свободных энергий жидкой и кристаллической фаз,  $k_b$  — постоянная Больцмана.

Коэффициент диффузии выражали через динамическую вязкость расплава  $\eta$  с помощью соотношения Стокса–Эйнштейна:

$$ND(T) = \frac{k_b T}{3\pi a_0 \eta(T)}. \quad (7)$$

С учётом выражений (3)–(7) уравнение (2) преобразовали к виду:

$$N_e^V = V \int_{T_g}^{T_m} \frac{K_1 T}{\eta(T) \upsilon(T)} \exp\left[-\frac{K_2}{T \Delta G_m^2(T)}\right] \exp\left[-\frac{K_3 \eta(T)}{T \Delta G_m^2(T) \int_T^{T_m} \frac{dT}{\upsilon(T)}}\right] dT, \quad (8)$$

где

$$K_1 = \frac{N_V k_b}{3\pi a_0^3}, \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3k_b}, \quad (10)$$

$$K_3 = \frac{3\pi^2 a_0 V_m^2 \sigma^2}{k_b}. \quad (11)$$

В качестве количественной характеристики склонности материалов к подавлению процесса зарождения рассматривали критическую толщину слоя расплава  $l_c^*$ , которая обеспечивает выполнение неравенства  $N_e^V < 1$ . Соответствующую этой толщине критическую скорость охлаждения  $\upsilon_c^*$  определяли путём совместного анализа зависимостей  $\upsilon(T)$  и  $I(T)$ , придавая параметру  $\upsilon_c^*$  значение функции  $\upsilon(T)$  при температуре максимума частоты зародышеобразования.

Представленную выше математическую модель использовали для расчётного анализа кинетики кристаллизации в условиях быстрого охлаждения металлических расплавов. Объектами исследований служили материалы с существенно различной склонностью к стеклообразованию, которые по уровню критической скоро-

сти охлаждения  $v_c$  условно могут быть отнесены к одной из четырёх групп:

1) металлы (Al, Cu), кристаллизующиеся при всех достижимых современными методами ЗЖС скоростях охлаждения вплоть до  $\sim 10^{11}$  К/с;

2) металлы (Ni, Ge), затвердевающие с образованием ничтожно малой ( $\leq 10^{-2}$ ) объёмной доли кристаллической фазы в слоях субмикронной толщины ( $v_c \cong 10^{10}$  К/с), полученных методом «выстрела» [20, 21];

3) сплав  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  со средним уровнем СОС, который получают в виде аморфных лент толщиной  $\cong 30\text{--}45$  мкм ( $v_c \cong 10^3$  К/с) методом спиннингования расплава [22];

4) сплавы  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$  и  $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$  с высокой стеклообразующей способностью, аморфизирующиеся при литье в металлическую изложницу в сечениях более 1 мм ( $v_c < 10^6$  К/с) [23, 24].

При выборе материалов исходили из того, чтобы их перечень, несмотря на ограниченность, охватывал весь спектр технологических режимов, обеспечивающих получение металлических стёкол известными методами ЗЖС. Другим обязательным условием являлось наличие справочной информации, касающейся экспериментальных значений критических параметров  $l_c$ ,  $v_c$ , а также температурных зависимостей термодинамических и кинетических параметров, определяющих скорость кристаллизации. К их числу относятся разность свободных энергий Гиббса жидкой и кристаллической фаз  $\Delta G_m$ , динамическая вязкость расплава  $\eta$  и удельная свободная энергия поверхности кристалл–расплав  $\sigma$ .

Величину энергетического стимула кристаллизации  $\Delta G_m$  для чистых металлов рассчитывали в предположении линейных температурных зависимостей удельных теплоёмкостей расплава  $C_p^L(T) = a_L + b_L T$  и кристаллизующейся фазы  $C_p^S(T) = a_S + b_S T$  с помощью соотношения:

$$\Delta G_m(T) = \Delta H_m \Delta T / T_m - \Delta a [\Delta T - T \ln(T_m / T)] - \Delta b (\Delta T)^2 / 2, \quad (12)$$

где  $\Delta H_m$  — молярная теплота плавления,  $\Delta T = T_m - T$  — переохлаждение расплава,  $\Delta a = a_L - a_S$ ,  $\Delta b = b_L - b_S$ ,  $a_L$ ,  $a_S$ ,  $b_L$ ,  $b_S$  — постоянные [25, 26].

Для сплава  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  использовали приближение Томпсона–Спейпена [27]:

$$\Delta G_m(T) = 2\Delta H_m T \Delta T / [T_m (T_m + T)]. \quad (13)$$

Значения молярной теплоты  $\Delta H_m = 13,76 \cdot 10^3$  Дж/моль и температуры плавления  $T_m = 1543$  К брали из работы [22].

Для сплава  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  параметр  $\Delta G_m(T)$  определяли из соотношения:

$$\Delta G = \Delta H_m \frac{\Delta T}{T_m} + \int_{T_m}^T \Delta C_p(T') dT' - T \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p(T')}{T'} dT', \quad (14)$$

где  $\Delta C_p(T)$  — разность удельных теплоёмкостей жидкой и кристаллической фаз. При этом использовали эмпирические значения  $\Delta H_m = 8,65 \cdot 10^3$  Дж/моль,  $T_m = 730$  К и температурную зависимость  $\Delta C_p(T)$  из работы [23]:

$$\Delta C_p(T) = 0,01752T + 1,8 \cdot 10^6 T^{-2} - 1,02 \cdot 10^{-5} T^2. \quad (15)$$

Для объёмно-аморфизирующегося сплава на основе Zr значения  $\Delta G_m(T)$  рассчитывали с помощью эмпирического соотношения, представленного в работе [28]:

$$\Delta G_m = 5798,62 - 7,97T - 4,09 \cdot 10^6 T^{-1} - 7,76 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,46 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (16)$$

Температурные зависимости вязкости аппроксимировали эмпирическим уравнением Фогеля–Фулчера–Таммана [29]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(D^* T_0 / [T - T_0]), \quad (17)$$

где  $\eta_0$ ,  $D^*$ ,  $T_0$  — постоянные, зависящие от природы материала.

Зависимости  $\eta(T)$  однокомпонентных расплавов рассчитывали, используя экспериментальные значения вязкости при двух температурах выше  $T_m$  [25] и значение  $\eta = 10^{12}$  Па·с, соответствующее температуре стеклования  $T_g$ . В результате получали систему трёх уравнений, решением которой определяли параметры  $\eta_0$ ,  $D^*$  и  $T_0$ .

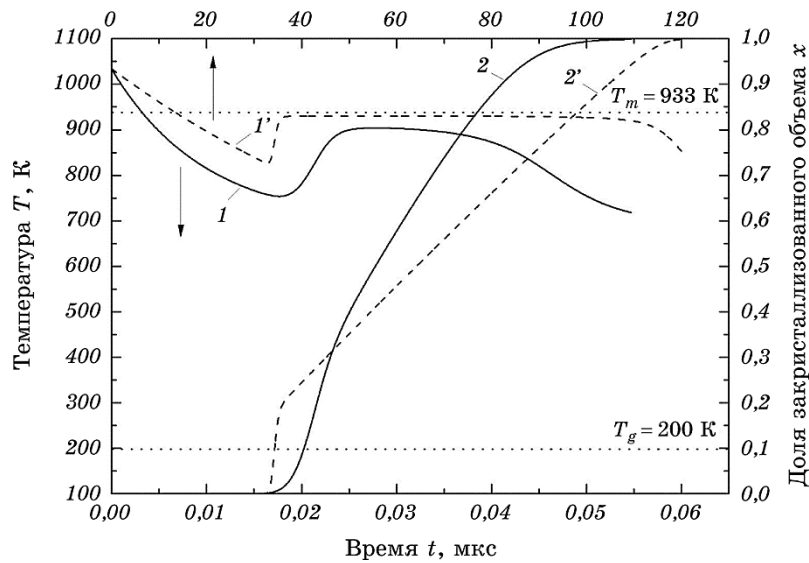
Вычисления вязкости расплава  $Fe_{80}B_{20}$  выполняли с использованием постоянных  $\eta_0$ ,  $D^*$ ,  $T_0$ , приведённых в [30] для сплава близкого химического состава  $Fe_{83}B_{17}$ . Для легко стеклющихся композиций на основе Mg и Zr значения вязкости переохлаждённых расплавов определяли с помощью экспериментальных зависимостей  $\eta(T)$ , представленных в работах [23] и [31] соответственно.

Удельную свободную энергию границы раздела между кристаллической фазой и расплавом принимали не зависящей от температуры и для всех исследуемых материалов оценивали по методике работы [32].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось в постановочной части работы, главной целью первого блока модельных исследований было определение критиче-



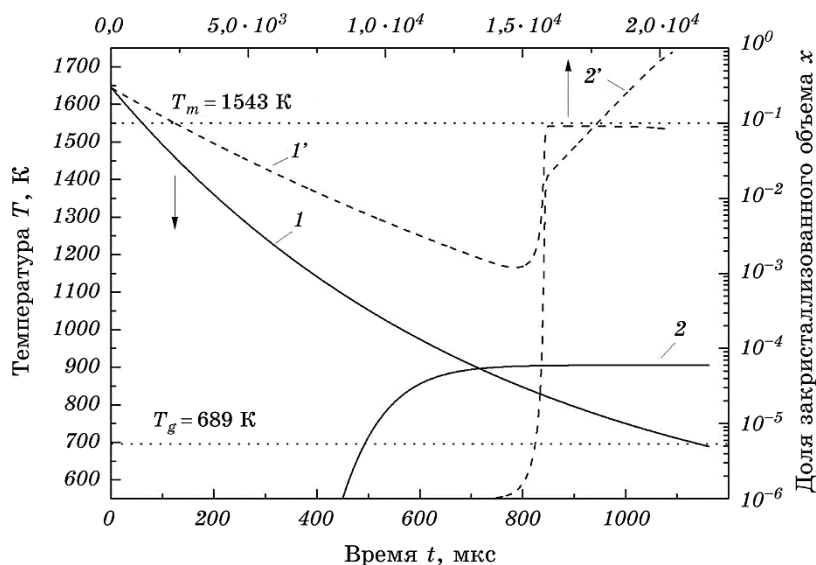


**Рис. 1.** Графики изменения со временем температуры ( $1, 1'$ ) и доли закристаллизованного объема ( $2, 2'$ ) для слоёв Al толщиной  $6 \cdot 10^{-9}$  м ( $1, 2$ ) и  $10^{-5}$  м ( $1', 2'$ ).

**Fig. 1.** Graphs of the time variation of the temperature ( $1, 1'$ ) and the fraction of the crystallized volume ( $2, 2'$ ) for layers of Al with thickness of  $6 \cdot 10^{-9}$  m ( $1, 2$ ) and  $10^{-5}$  m ( $1', 2'$ ).

ских параметров  $l_c, v_c$ , обеспечивающих выполнение условия  $x_e \cong \cong 10^{-2}$  для металлов и сплавов с различной стеклообразующей способностью. Результаты расчётов получали в виде графиков изменения со временем температуры и доли закристаллизованного объема для слоёв исследуемых материалов разной толщины (рис. 1, 2).

Анализ представленных расчётных данных показывает, что слои расплава Al во всем заданном интервале значений  $l$  полностью кристаллизуются ( $x_e = 0,99$ ), что согласуется с отсутствием справочной информации о возможности получения металла в аморфном состоянии методами ЗЖС. Характер зависимостей  $T(t)$  свидетельствует, что на различных стадиях процесса затвердевание расплава осуществляется в различных термических условиях. На ранней стадии поток тепла  $Q_1$ , отводимый из расплава в закалочный блок, превышает поток  $Q_2$ , выделяющийся в объёме слоя в виде скрытой теплоты превращения, вследствие чего его температура снижается. Однако по достижении объёмной доли кристаллической фазы  $x \cong 10^{-2}$  соотношение конкурирующих тепловых потоков изменяется на обратное ( $Q_1 < Q_2$ ) [12]. Это приводит к появлению на зависимостях  $T(t)$  рекалесцентных участков, свидетельствующих о резком самоподогреве частично закристаллизованных слоёв.

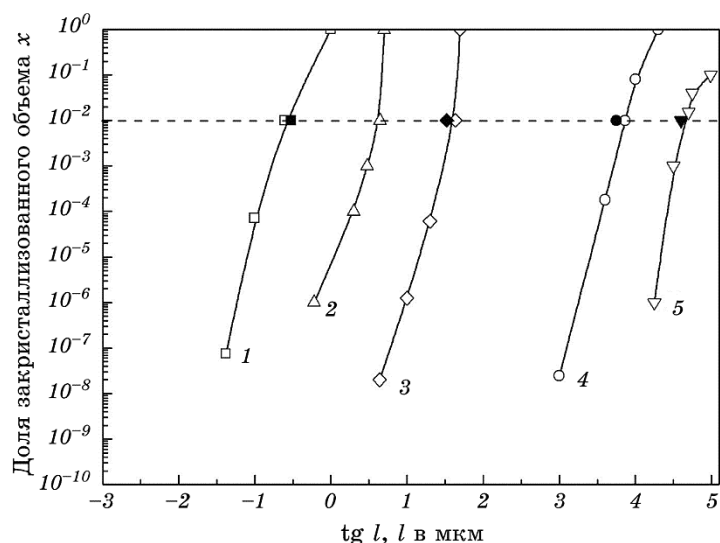


**Рис. 2.** Расчётные зависимости от времени температуры (1, 1') и доли закристаллизованного объёма (2, 2') для слоёв сплава  $\text{Fe}_{20}\text{B}_{20}$  толщиной  $2 \cdot 10^{-5}$  м (1, 2) и  $10^{-4}$  м (1', 2').

**Fig. 2.** Calculated temperature (1, 1') and the fraction of the crystallized volume (2, 2') time dependences for the  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  alloy layers with thickness of  $2 \cdot 10^{-5}$  m (1, 2) and  $10^{-4}$  m (1', 2').

В свою очередь, качественное изменение температурного режима процесса от охлаждения до нагрева приводит к изменениям значений температурно-зависящих параметров  $I$  и  $u$ , контролирующих кинетику кристаллизации. Например, согласно полученным расчётным данным, в слоях Al толщиной  $10^{-5}$  м на рекалесцентном участке кривой  $T(t)$  частота зародышеобразования скачкообразно снижается от  $\cong 2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  до ничтожно малых значений, при которых образование новых центров кристаллизации прекращается. При этом скорость роста кристаллов уменьшается незначительно (от  $4 \cdot 10^{-5}$  до  $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ). В результате подобных изменений параметров  $I$  и  $u$  на заключительной стадии кристаллизация осуществляется исключительно путём роста ранее образовавшихся центров, что приводит к огрублению микроструктуры металла. Аналогичные особенности кинетики кристаллизации характерны также для условно «толстых» слоёв материалов 2–4 групп, которые при закалке из жидкого состояния приобретают поликристаллическое строение (пунктирные кривые на рис. 3).

При уменьшении толщины слоёв ниже некоторого критического уровня  $l_c$  термический режим и кинетика кристаллизации рассматриваемых стеклюющихся материалов качественно изменяются



**Рис. 3.** Зависимости конечной доли закристаллизованного объема  $x$  от толщины  $l$  затвердевающих слоёв для материалов с различной стеклообразующей способностью: 1 — Ni, 2 — Ge, 3 —  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ , 4 —  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ , 5 —  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ . Тёмными символами показаны экспериментальные оценки критической толщины слоёв  $l_c$ , затвердевающих с образованием структуры металлических стёкол.

**Fig. 3.** Dependences of final fraction of the crystallized volume  $x$  on the thickness of the solidifying layers  $l$  for materials with different glass-forming ability: 1—Ni, 2—Ge, 3— $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ , 4— $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ , 5— $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ . Dark symbols indicate experimental estimations of the critical thickness of the layers  $l_c$  solidifying with formation of structure of metallic glasses.

(сплошные кривые на рис. 3). Совместный анализ расчётных зависимостей  $T(t)$  и  $x(t)$  приводит к заключению, что в условно «тонких» слоях величина теплового эффекта кристаллизации на протяжении всего периода охлаждения от  $T_m$  до  $T_g$  ничтожно мала в сравнении с отводимым тепловым потоком. По этой причине кристаллизация не оказывает заметного влияния на ход зависимостей  $T(t)$ , которые демонстрируют непрерывное охлаждение расплавов с уменьшающейся скоростью. При достижении температуры стеклования, переохлаждённые расплавы затвердевают с образованием структуры металлических стёкол, состоящей из аморфной матрицы и наномасштабных включений так называемых «закалочных зародышей».

Согласно расчётным данным, доля объёма, занятая кристаллической фазой, не превышает  $\sim 10^{-2}$ . Однако общее количество центров кристаллизации, образующихся в единице объёма за время про-

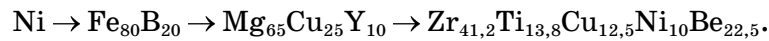
**ТАБЛИЦА 1.** Параметры микроструктуры поликристаллических и условно аморфных продуктов ЗЖС.**TABLE 1.** Parameters of the microstructure of polycrystalline and conditionally amorphous products of QLS.

Материал	Группа	Толщина слоя расплава $l$ , м	Конечная доля превращённого объёма $x_e$	Объёмная плотность кристаллов $N_e$ , м <sup>-3</sup>	Средний размер кристаллов $\bar{R}$ , м
Al	1	$6 \cdot 10^{-9}$	0,99	$5,7 \cdot 10^{23}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$
		$10^{-5}$	0,99	$5,7 \cdot 10^{21}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ni	2	$10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{18}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
		$10^{-6}$	0,99	$1,8 \cdot 10^{17}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	3	$2 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{20}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$
		$10^{-4}$	0,99	$1,1 \cdot 10^{17}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Y <sub>10</sub>	4	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$
		$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,99	$1,8 \cdot 10^{12}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$

хождения температурного интервала  $T_m - T_g$ , достигает весьма высоких значений вплоть до  $\sim 10^{18} - 10^{20}$  м<sup>-3</sup> (табл. 1). Отсюда следует, что при непрерывном охлаждении стеклующихся расплавов преобладающий вклад в приращение доли закристаллизованного объёма вносит механизм зародышеобразования, который действует в условиях существенного подавления роста кристаллов.

С целью определения критических значений толщины слоёв расплава  $l_c$  и соответствующей скорости охлаждения  $v_c$ , при которых в исследуемых материалах фиксируется условно-аморфная структура, типичная для металлических стёкол, для слоёв различной толщины рассчитывали конечное значение доли закристаллизованного объёма  $x_e$  и далее строили зависимости  $x_e(l)$ , которые приведены на рис. 3. Пунктиром на рисунке выделено значение  $x_e = 10^{-2}$ , имеющее смысл максимальной объёмной доли кристаллической составляющей, которая не выявляется в картинах рентгеновской дифракции металлических стёкол. По точкам пересечения зависимостей  $x_e(l)$  с пунктирной прямой определяли критические значения толщины слоёв расплава  $l_c$ . Соответствующие значения  $v_c$  рассчитывали при помощи соотношений [3], связывающих скорость охлаждения с толщиной слоёв расплава.

Как видно из взаимного расположения зависимостей  $x_e(l)$ , значения  $l_c$ , а, следовательно, и стеклообразующая способность исследуемых материалов увеличиваются в такой последовательности:



**ТАБЛИЦА 2.** Критические значения параметров, обеспечивающих формирование условно и истинно аморфных структур.**TABLE 2.** Critical values of the parameters ensuring the formation of conditionally and truly amorphous structures.

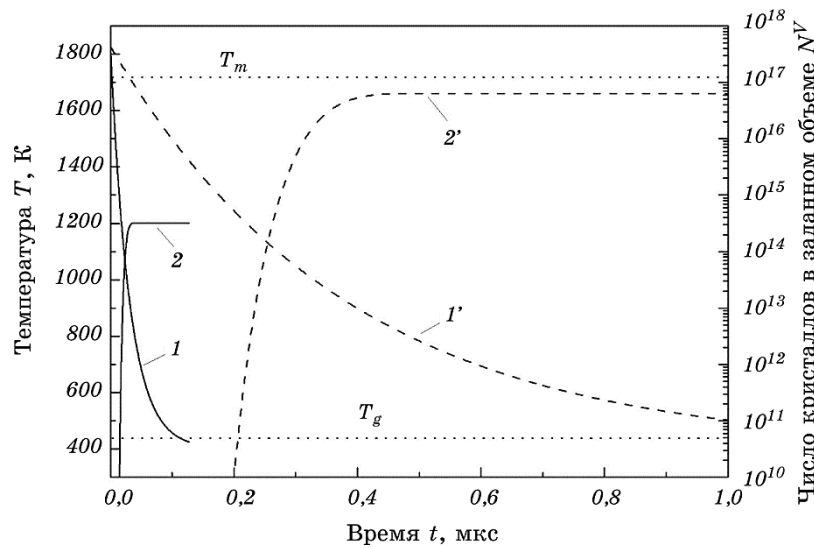
Материал	Толщина (мкм) и скорость охлаждения (К/с) слоёв расплава					
	$l_c$	$l_c^{\text{exp}}$	$v_c$	$v_c^{\text{exp}}$	$l_c^*$	$v_c^*$
Ni	0,25	< 1 [20]	$1,7 \cdot 10^9 \sim 10^{10}$ [20]	–	–	–
Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	43	40 [9]	$5,5 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^5$ [9]	0,09	$6,3 \cdot 10^9$
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Y <sub>10</sub>	$7,4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$ [32] $7 \cdot 10^3$ [23]	34	50 [32]	10	$1,3 \cdot 10^7$
Zr <sub>41,2</sub> Ti <sub>13,8</sub> Cu <sub>12,5</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>22,5</sub>	$50 \cdot 10^3$	$50 \cdot 10^3$ [32]	1,3	1,0 [32] 1,8 [33]	550	$2,7 \cdot 10^3$

Этот вывод, полученный обобщением результатов первого блока модельных расчётов, согласуется с известными экспериментальными оценками относительной склонности металлов и сплавов к аморфизации в условиях закалки из жидкого состояния, о чём свидетельствует близость расчётных и приведённых в литературе экспериментальных значений критической толщины и скорости охлаждения слоёв расплава (рис. 3, табл. 2).

Достигнутая корреляция результатов согласованного численного решения тепловой и кинетической задач с экспериментальными данными свидетельствует об адекватности используемой математической модели и корректности полученных с её помощью значений критических параметров  $l_c$  и  $v_c$ .

Во втором блоке модельных исследований анализировали условия полного подавления процессов кристаллизации. Критерием выполнения этих условий считали неравенство  $N_e^V \leq 1$ , означающее, что при охлаждении расплава от  $T_m$  до  $T_g$  в исследуемом объёме не возникает ни одного центра кристаллизации. Расчёты проводили для слоёв стеклющихся расплавов 2–4 групп толщиной  $l < l_c$ , в которых увеличение объёмной доли кристаллической фазы обусловлено множественным образованием новых центров кристаллизации при ничтожно низких значениях скорости их последующего роста. Результаты получали в виде зависимостей от времени температуры расплава  $T(t)$  и числа кристаллических зародышей, образующихся в заданном объёме  $N^V(t)$ . В качестве примера на рис. 4, 5 представлены анализируемые зависимости для материалов с минимальной (Ni) и максимальной (сплав на основе Zr) стеклообразующей способностью.

Видно, что в обоих случаях затвердевание слоёв расплава проис-

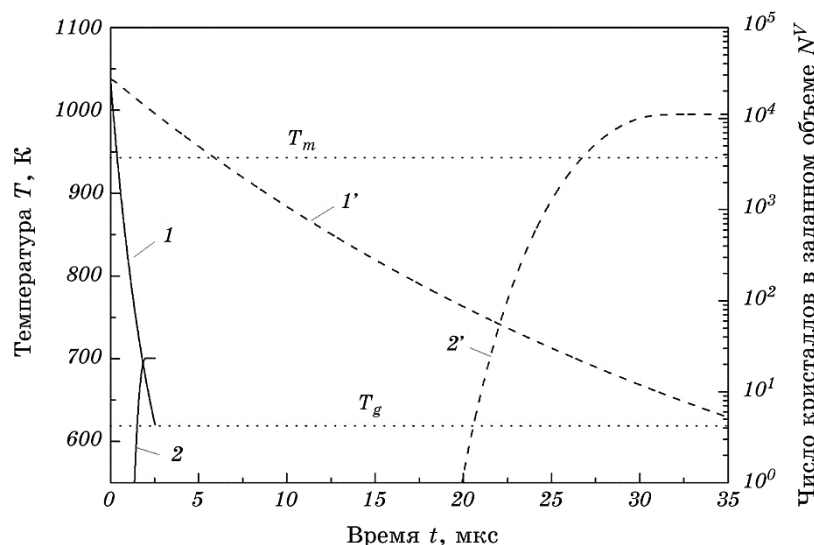


**Рис. 4.** Расчётные зависимости от времени температуры (1, 1') и числа кристаллов, образующихся в заданном объёме  $V$  (2, 2'), для слоёв Ni разной толщины  $l < l_c$ : 1,  $2 \cdot 10^{-8}$  м; 1', 2' —  $10^{-7}$  м.

**Fig. 4.** Calculated time dependences of the temperature (1, 1') and the number of crystals formed in a given volume  $V$  (2, 2') for Ni layers with different thickness  $l < l_c$ : 1,  $2 \cdot 10^{-8}$  m; 1', 2' —  $10^{-7}$  m.

ходит в условиях непрерывного снижения температуры от  $T_m$  до  $T_g$ . Процессы зарождения кристаллов начинаются при глубоких переохлаждениях расплава  $\Delta T_r \cong 0,2$  ( $\Delta T_r = (T_m - T) / T_m$ ) и практически прекращаются при температурах  $T_{en}$ , близких к  $T_g$  (например, для Zr-сплава  $T_{en} = T_g + (40-90)$  К). Сравнительный анализ конечных значений числа центров кристаллизации  $N_e^V$ , которые фиксируются в слоях разной толщины, показывает, что, во-первых, при уменьшении толщины слоёв расплава величина  $N_e^V$  существенно уменьшается, а, во-вторых, для сплава на основе Zr она несоизмеримо (приблизительно на 13 порядков величины) меньше, чем для Ni. Это позволяет предположить, что для полного подавления гомогенной кристаллизации наиболее перспективными являются легко стеклующиеся сплавы четвертой группы.

С целью проверки данного предположения для исследуемых сплавов с низким, средним и высоким уровнями СОС рассчитывали зависимости  $N_e^V(l)$ . Толщину слоёв расплава варьировали в пределах от  $l_c$  ( $x_e = 10^{-2}$ ) до  $l_c^*$  ( $N_e^V \leq 1$ ). В случае невыполнения последнего условия нижнюю границу интервала изменения толщины слоёв расплава принимали равной  $10^{-9}$  м. Результаты расчётов суммированы на рис. 6. Пунктирная прямая в нижней части рисунка соот-



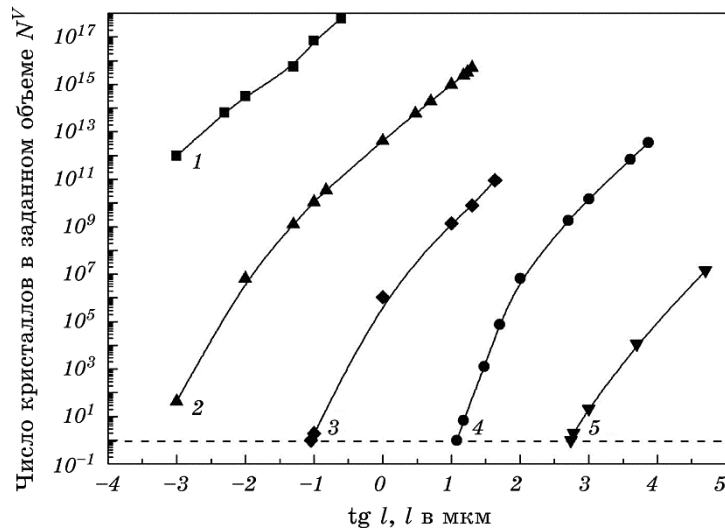
**Рис. 5.** Расчётные зависимости  $T(t)$  (1, 1') и  $N^V(t)$  (2, 2') для слоёв сплава  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  толщиной  $l < l_c$ : 1, 2 —  $10^{-3}$  м, 1', 2' —  $5 \cdot 10^{-3}$  м.

**Fig. 5.** Calculated dependences of  $T(t)$  (1, 1') and  $N^V(t)$  (2, 2') for the layers of the alloy  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  with a thickness  $l < l_c$ : 1, 2 —  $10^{-3}$  м, 1', 2' —  $5 \cdot 10^{-3}$  м.

ветствует значению  $N_e^V = 1$ , а точки пересечения этой прямой с зависимостями  $N_e^V(l)$  — значениям критической толщины слоёв расплава  $l_c^*$ , при которых подавляется действие механизма зарождения кристаллов.

Как видно из рис. 6, для всех стеклующихся металлов и сплавов зависимости  $N_e^V(l)$  носят качественно подобный характер, демонстрируя снижение числа центров кристаллизации, образующихся в заданном объёме за время прохождения температурного интервала  $T_m - T_g$ , при уменьшении толщины слоёв расплава. В металлах с низкой стеклообразующей способностью (Ni, Ge) даже в предельно тонких ( $l = 10^{-9}$  м) слоях фиксируются достаточно высокие значения параметра  $N_e^V$  ( $\sim 10^{12}$  для Ni и  $\sim 10^3$  для Ge), что свидетельствует о невозможности получения этих металлов в истинно аморфном состоянии. В отличие от чистых металлов, зависимости  $N_e^V(l)$ , соответствующие сплавам 3–4 групп, пересекаются с пунктирной прямой при критических значениях толщины слоёв  $l_c^*$ , которые приведены в табл. 2.

Следовательно, согласно результатам выполненного расчётного анализа, принципиальная возможность полного подавления процессов кристаллизации выявлена лишь в материалах со средним и высоким уровнями СОС. Причём, если в сплаве  $Fe_{80}B_{20}$  эта возмож-



**Рис. 6.** Зависимости общего числа кристаллов  $N_e^V$ , образующихся в заданном объёме, от толщины слоёв  $l < l_c$  для стеклющихся материалов 2–4 групп: 1 — Ni, 2 — Ge, 3 —  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ , 4 —  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ , 5 —  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ .

**Fig. 6.** Dependences of the total number of crystals  $N_e^V$  formed in a given volume on the thickness of the layers  $l < l_c$  for glassy materials of 2 to 4 groups: 1—Ni, 2—Ge, 3— $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ , 4— $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ , 5— $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ .

ность реализуется в слоях субмикронной толщины ( $l_c^* = 9 \cdot 10^{-8}$  м), гарантированное получение которой проблематично, то для объёмно-аморфизующихся сплавов на основе Mg и Zr значения параметра  $l_c^*$  ( $10^{-5}$  м и  $5,5 \cdot 10^{-4}$  м соответственно) могут быть достигнуты с помощью современных методов ЗЖС.

Расчёты критических скоростей охлаждения  $v_c^*$ , которые обеспечивают получение истинно аморфных структур без включений «закалочных зародышей», показывают, что в сплаве  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  процессы гомогенного зарождения подавляются при скорости охлаждения  $6,3 \cdot 10^9$  К/с, в то время как в сплавах на основе Mg и Zr значения  $v_c^*$  существенно снижаются и составляют, соответственно,  $1,3 \cdot 10^7$  и  $2,7 \cdot 10^3$  К/с. Это означает, что сплав  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$  может быть переведён в истинно аморфное состояние методом спиннингования расплава, а сплав  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  — методом литья в металлическую изложницу. Как известно, данными методами получают продукты ЗЖС в виде тонких лент, плоскопараллельных отливок или прутков, которые пригодны для структурных исследований и измерений структурно-чувствительных свойств.

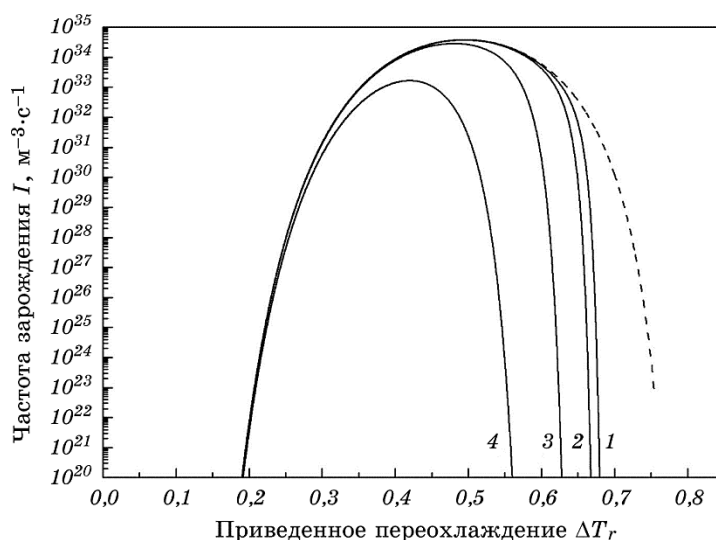
В соответствии с используемым в работе критерием абсолютного подавления кристаллизации, за время охлаждения расплава от  $T_m$



до  $T_g$  в заданном объёме  $V$  процессы гомогенного зарождения кристаллов не реализуются, вследствие чего фиксируются истинно аморфные структуры. Следовательно, склонность материалов к формированию подобных структур определяется кинетикой зародышеобразования, что требует детального анализа влияния природы материала и динамического режима закалки из жидкого состояния на частоту возникновения в переохлаждённом расплаве центров кристаллизации.

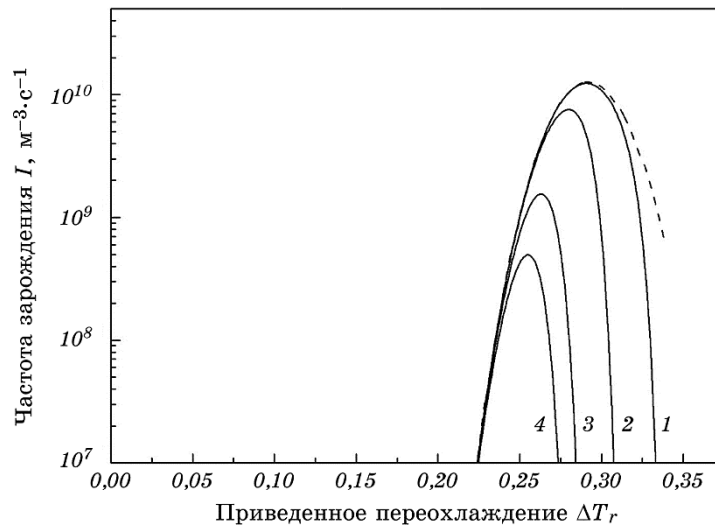
С этой целью по уравнениям (3)–(6) рассчитывали зависимости скорости зарождения кристаллов от приведённого переохлаждения расплавов  $\Delta T_r$ . Расчёты зависимостей  $I(\Delta T_r)$  проводили для различных скоростей охлаждения, которые варьировали в интервале значений  $v_c \leq v \leq v_c^*$ . Результаты расчётов выборочно отражены на рис. 7, 8, где представлены зависимости  $I_0(\Delta T_r)$  и  $I(\Delta T_r)$  для материалов с минимальной (Ni) и максимальной (сплав на основе Zr) стеклообразующей способностью.

Как видно из графиков  $I_0(\Delta T_r)$ , сравниваемые материалы характеризуются кардинально различными значениями максимальной



**Рис. 7.** Зависимости частоты стационарного  $I_0$  (пунктир) и нестационарного  $I$  (сплошные линии) зарождения от приведённого переохлаждения для слоёв Ni, закалённых из жидкого состояния с различными скоростями охлаждения  $v \geq v_c$ : 1 —  $1,7 \cdot 10^9$  К/с; 2 —  $5,5 \cdot 10^9$  К/с; 3 —  $1,1 \cdot 10^{11}$  К/с; 4 —  $2,3 \cdot 10^{12}$  К/с.

**Fig. 7.** Dependences of the stationary  $I_0$  (dashed line) and nonstationary  $I$  (solid lines) nucleation frequencies on the reduced supercooling  $\Delta T_r$  for Ni layers quenched from the liquid state with different cooling rates  $v \geq v_c$ : 1 —  $1,7 \cdot 10^9$  К/с; 2 —  $5,5 \cdot 10^9$  К/с; 3 —  $1,1 \cdot 10^{11}$  К/с; 4 —  $2,3 \cdot 10^{12}$  К/с.



**Рис. 8.** Зависимости частоты стационарного  $I_0$  (пунктир) и нестационарного  $I$  (сплошные линии) зарождений от приведённого переохлаждения для слоёв сплава  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ , закалённых из жидкого состояния с различными скоростями охлаждения  $v \geq v_c$ : 1 — 1,3 К/с; 2 — 64,4 К/с; 3 —  $9,8 \cdot 10^{-2}$  К/с; 4 —  $2,7 \cdot 10^3$  К/с.

**Fig. 8.** Dependences of frequency of the stationary  $I_0$  (dashed line) and nonstationary  $I$  (solid lines) nucleations from the reduced supercooling  $\Delta T_r$  for the  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$  alloy layers quenched from the liquid state with different cooling rates  $v \geq v_c$ : 1—1.3 K/s; 2—64.4 K/s; 3— $9.8 \cdot 10^{-2}$  K/s; 4— $2.7 \cdot 10^3$  K/s.

частоты стационарного зарождения  $I_0^{\max}$  и соответствующих приведённых переохлаждений расплавов. Для Ni анализируемые параметры составляют, соответственно,  $\cong 4 \cdot 10^{34} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и 0,5, в то время как для сплава Zr их значения снижаются до  $\cong 10^{10} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и 0,29. Анализ зависимостей  $I_0(\Delta T_r)$  приводит к заключению, что одной из вероятных причин невозможности получения никеля, а также других чистых металлов, в истинно аморфном состоянии являются очень высокие ( $> 10^{29} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) значения параметра  $I_0^{\max}$ .

Важно также, что максимальные значения частоты стационарного зарождения в чистых металлах достигаются при глубоких переохлаждениях расплава. Это увеличивает продолжительность периода высокоскоростного зарождения кристаллов и, следовательно, снижает склонность материалов к некристаллическому затвердеванию.

В рамках предложенной выше аргументации объёмно-аморфизирующиеся сплавы, в том числе и сплав  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ , вследствие несоизмеримо меньших в сравнении с чистыми метал-

лами значений  $I_0^{\max}$  и смещения зависимостей  $I_0(\Delta T_r)$  в сторону меньших переохлаждений, относятся к материалам, наиболее предрасположенным к подавлению процессов зарождения кристаллов. Тем не менее, согласно расчётным данным, даже наименьшие значения параметров  $I_0^{\max}$  и  $\Delta T_r^{\max}$  для анализируемого в работе сплава на основе Zr не обеспечивают формирование истинно аморфной структуры без включений «закалочных зародышей».

Помимо параметров  $I_0^{\max}$  и  $\Delta T_r^{\max}$ , важным показателем склонности материалов к полному подавлению кристаллизации является восприимчивость кинетики зарождения кристаллов к динамическому режиму закалки из жидкого состояния. Для иллюстрации эффективности названного критерия, задавая различные скорости охлаждения расплавов из интервала  $v_c - v_c^*$ , рассчитывали зависимости частоты нестационарного зародышеобразования от приведённого переохлаждения, которые совмещали с графиками  $I_0(\Delta T_r)$ . Как видно из рис. 7, 8, с ростом скорости охлаждения максимальные значения частоты нестационарного зарождения  $I$  уменьшаются, графики  $I(\Delta T_r)$  сужаются и смещаются в область меньших значений  $\Delta T_r$ . Описанные изменения зависимостей  $I(\Delta T_r)$  способствуют увеличению вероятности некристаллического затвердевания в условиях быстрого охлаждения металлических расплавов. Однако в материалах с низкой стеклообразующей способностью тенденция замедления процессов зарождения обнаруживается только при экстремально высоких ( $> 10^{11}$  К/с) скоростях охлаждения (рис. 7), которые превышают предельный уровень значений  $v$  для известных способов ЗЖС. При этом материалы рассматриваемой группы во всем интервале варьирования скорости охлаждения сохраняют высокие ( $> 10^{19}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>) значения частоты зарождения, что делает невозможным получение истинно аморфных состояний. Наоборот, для объёмно-аморфизирующихся сплавов на основе Mg и Zr максимум зависимостей  $I(\Delta T_r)$  снижается до значений  $\cong 10^8 - 10^{11}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> (рис. 8), которые обеспечивают реальные условия для подавления процессов зарождения.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. С использованием предложенного алгоритма согласованного численного решения тепловой и кинетической задач для металлов и сплавов с различной стеклообразующей способностью вычислены критические значения толщины и скорости охлаждения слоёв расплава, при которых фиксируется типичная для металлических стёкол условно аморфная структура с незначительной ( $\cong 10^2$ ) объёмной долей нанокристаллической составляющей. Достигнута корреляция результатов расчётного анализа с соответствующими экспериментальными оценками, приведёнными в литературе.

2. Показано, что в реальных условиях закалки из жидкого состояния критерий полного подавления кристаллизации  $N_e^V < 1$  выполняется лишь для объёмно-аморфизирующихся сплавов на основе Mg и Zr, которые могут быть получены в истинно аморфном состоянии в слоях толщиной  $10^{-5}$  и  $5,5 \cdot 10^{-4}$  м соответственно.

3. Установлено, что основными факторами, повышающими склонность расплавов к полному подавлению кристаллизации, являются относительно низкие ( $\leq 10^{10} - 10^{18} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) значения стационарной частоты образования кристаллических зародышей и ярко выраженная тенденция замедления процессов зарождения с увеличением скорости охлаждения расплава.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. Inoue, *Acta Mater.*, **48**: 279 (2000).
2. Z. P. Lu and C. T. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, **1–4**: 115505 (2003).
3. T. Egami, *Mater. Sci. Eng. A*, **226–228**: 261 (1997).
4. P. K. Gupta and D. B. Miracle, *Acta Mater.*, **55**: 4507 (2007).
5. Yu. K. Kovneristy, E. K. Osipov, and Ye. A. Trofimova, *Fiziko-Khimicheskie Osnovy Sozdaniya Amorfnykh Metallicheskih Splavov* (Moscow: Nauka: 1983) (in Russian).
6. D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Sol.*, **7**, No. 2: 337 (1972).
7. H. A. Davies, *Rapidly Quenched Metals* (Moscow: Metallurgiya: 1983) (Russian translation).
8. R. Sellger and W. Loser, *Acta Metall.*, **34**, No. 5: 831 (1986).
9. V. I. Tkatch, S. N. Denisenko, and B. I. Selyakov, *Acta Metallurg. Mater.*, **43**, No. 6: 2485 (1995).
10. A. B. Lysenko, O. L. Kravets, and A. A. Lysenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **31**, No. 10: 1311 (2009) (in Russian).
11. J. C. A. Vreswijk, R. G. Gossink, and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Sol.*, **16**: 15 (1974).
12. A. B. Lysenko, G. V. Borisova, and O. L. Kravets, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*, **14**, No. 1: 44 (2004) (in Russian).
13. A. B. Lysenko, O. L. Kosynska, S. V. Gubarev, and T. V. Kalinina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 10: 1411 (2014) (in Russian).
14. N. F. Gadzyra, Ye. I. Khar'kov, and I. A. Yakubtsov, *Metallofizika*, **11**, No. 1: 88 (1989).
15. A. V. Romanova and A. G. Il'inskiy, *Amorfnye Metallicheskie Splavy* (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
16. J. Z. Jianga, J. Saida, H. Kato, T. Ohsuna, and A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, No. 23: 4041 (2003).
17. A. B. Lysenko, G. V. Borisova, O. L. Kravets, and A. A. Lysenko, *Phys. Met. Metallogr.*, **106**, No. 5: 435 (2008).
18. A. B. Lysenko, *Visnyk Dnipropetrovs'kogo Universytetu. Seriya: Fizyka. Radioelektronika*, **19**, No. 2: 3 (2011) (in Russian).
19. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Moscow: Mir: 1978) (Russian translation).

20. H. A. Davies and J. B. Hull, *J. Mater. Sci.*, **11**: 215 (1976).
21. H. A. Davies and J. B. Hull, *Scr. Metall.*, **7**: 637 (1973).
22. L. A. Davis, R. Ray, C. P. Chou, and R. C. O'Handley, *Scr. Met.*, **10**: 541 (1976).
23. R. Busch, *Appl. Phys.*, **83**, No. 8: 4134 (1998).
24. Y. J. Kim, R. Busch, and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **65**: 2136 (1994).
25. A.-H. Cai, H. Wong, and X.-S. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **435–436**: 478 (2006).
26. G. V. Samsonov, *Svoystva Elementov: Spravochnik. Ch. 1. Fizicheskie Svoystva* (Moscow: Metallurgiya: 1976) (in Russian).
27. V. A. Ryabin, M. A. Ostroumov, and T. F. Svift, *Termodinamicheskie Svoystva: Spravochnik* (Leningrad: Khimiya: 1977) (in Russian).
28. C. V. Thompson and F. Spaepen, *Acta Metallurg. Mater.*, **22**, No. 12: 1855 (1979).
29. A. Felts, *Amorphous and Vitreous Inorganic Solids* (Moscow: Mir: 1986) (Russian translation).
30. T. A. Waniuk, R. Busch, A. Masuhr, and W. L. Johnson, *Acta Mater.*, **46**, No. 15: 5229 (1998).
31. K. Mondal and B. S. Murty, *Mater. Sci. Eng. A*, **454–455**: 654 (2007).
32. Z. P. Lu, H. Tan, S. C. Ng, and Y. Li, *Scr. Mater.*, **42**, No. 7: 667 (2000).
33. Y. J. Kim, R. Bush, W. L. Johnson, A. J. Rulison, and W. K. Rhim, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, No. 8: 1057 (1996).