

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'296'71:539.213

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ
Cu–Zr–Al-ОБЪЕМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ С Cu–Zr-ОСНОВОЙ

© 2019 г. Айлон Чжан^а, *, Дин Чень^б, Чженьхуа Чень^б, Йонфу Лон^а, Янь Ли^а,
Шенхуи Ван^а, Лей Ма^а, Цзинпин Чжан^а

^аФакультет физики и электроники, Хунаньский университет искусств и наук, Чандэ, Хунань, 415000 Китай

^бФакультет материаловедения и технологии материалов, Центральный Южный университет,
Чанша, Хунань, 410082 Китай

*e-mail: islandwithfire@hotmail.com

Поступила в редакцию 14.09.2017 г.

После доработки 09.07.2018 г.

Принята к публикации 30.01.2019 г.

Выполнены расчеты химической энтальпии ΔH^c образования жидких Cu–Zr–Al-объемных металлических стекол (ОМС) на основе системы Cu–Zr. Результаты получены в широком интервале варьируемых ОМС-составов, в рамках модели их эффективной кластерной упаковки (ЕСР). Расчет был проведен с целью изучения влияния химической связи между разными компонентами указанных ОМС на их термостабильность. Установлено, что химическая связь между Al- и Zr-составляющими более существенно, нежели Cu–Zr-связь, сказывается на термической стабильности Cu–Zr–Al ОМС на основе системы Cu–Zr с таким же соотношением компонентов Cu/Zr. При этом для данных ОМС характерна жесткая корреляция между их термической и химической стабильностью. Полученные результаты могут быть полезны для понимания механизмов, лежащих в основе процессов кристаллизации металлических стекол.

Ключевые слова: металлические стекла, термическая стабильность, микроструктура, физические свойства

DOI: 10.1134/S0015323019070027

ВВЕДЕНИЕ

Металлические стекла метастабильны с точки зрения термодинамики и релаксируют при нагревании до более стабильных, кристаллических состояний. Важно рассчитать или предсказать саму термическую стабильность металлических стекол, которая в общем случае может быть охарактеризована либо величиной температуры кристаллизации T_x , либо степенью переохлаждения расплавленной области материала, $\Delta T_x = T_x - T_g$ (T_g – температура стеклования).

Для установления взаимосвязи между указанными параметрами и термической стабильностью металлических стекол, неоднократно проводили теоретический (модельный), либо полуэмпирический анализ соответствующих экспериментальных данных. Авторы [1] нашли линейную зависимость между T_x и энтальпией образования незаполненного узла элементарной ячейки (ΔH_h) для $Zr_{1-x}Ni_x$ металлических стекол. Авторы [2] установили линейную зависимость между ΔT_x и энтальпией образования аморфной фазы (ΔH^{am}) в

типичных объемных металлических стеклах (ОМС). Авторы [3] и [4] посредством статистического регрессионного анализа для оценки термической стабильности металлических стекол получили похожие полуэмпирические уравнения. Авторы [5], используя аналогичный статистический подход, нашли линейную связь между T_x и энергией образования полости соответствующих размеров приблизительно в девятистах случаях металлических стекол.

В наших предыдущих работах мы установили линейную зависимость отрицательного значения разницы между величинами термодинамического потенциала Гиббса ΔG^a аморфного и кристаллического состояний от температуры кристаллизации T_x для многих типичных ОМС, хотя и в узкой области их составов [6–8]. Линейная взаимосвязь между T_x и ΔG^a представляется весьма полезной для предсказания термической стабильности металлических стекол иных многокомпонентных систем и новых составов. Кроме того, мы обнаружили, что Cu–Zr кластеры играют далеко не последнюю роль в определении тер-

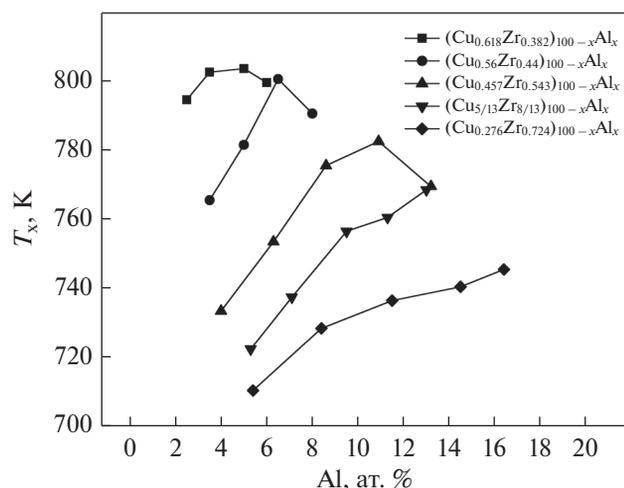


Рис. 1. Зависимость T_x от содержания Al, для пяти групп Cu–Zr–Al ОМС.

мической стабильности Cu–Zr–Al ОМС на Cu–Zr-основе, и указанная линейная зависимость верна для ОМС указанного класса только с тем же самым весовым соотношением компонентов Cu/Zr [8]. Система Cu–Zr–Al является идеально подходящей для проведения анализа термической стабильности Cu–Zr–Al ОМС благодаря относительной простоте своих химических составляющих, причем сама система является объектом изучения уже несколько десятилетий. ОМС как системы Cu–Zr–Al в целом, так и системы Cu–Zr с небольшими добавками Al в частности, можно рассматривать как отличные структурные материалы благодаря своим превосходным механическим свойствам. Вместе с тем широкое признание получило то обстоятельство, что учет химической стабильности (прочности химической связи) не менее важен при прогнозировании термической стабильности металлических стекол. Это делает необходимым также проанализировать влияние указанной химической связи на термическую стабильность выбранных для исследования Cu–Zr–Al ОМС на основе системы Cu–Zr.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Символом $\Delta H^{c,1}$ будем обозначать химическую энтальпию образования сплава в жидком состоянии. В общем виде она представляет величину химической связи между атомами-компонентами и химической стабильности многокомпонентных систем и в рамках подхода Кёхлера может быть записана в следующем виде [9]:

$$\Delta H^{c,1} = \sum_{i \neq j} (x_i x_j / x_i^* x_j^*) \Delta H_{ij}^c(x_i^*, x_j^*), \quad (1)$$

где $x_i^* = x_i / (x_i + x_j)$, $\Delta H_{ij}^c(x_i^*, x_j^*)$ — соответствующий химический вклад в случае бинарного сплава, который может быть представлен как

$$\Delta H_{ij}^c(x_i^*, x_j^*) = \Delta H^{\text{amp}} x_i^* [V_i(\text{alloy})]^{2/3} f_{ij}, \quad (2)$$

$$f_{ij} = x_j^S [1 + \eta(x_i^S x_j^S)^2], \quad (3)$$

$$x_j^S = \frac{x_j V_j^{2/3}}{x_i V_i^{2/3} + x_j V_j^{2/3}}. \quad (4)$$

Здесь ΔH^{amp} — некая амплитуда, обусловленная перераспределением плотности электронных состояний в процессе легирования компонент с номерами i и j , $V_i(\text{alloy})$ — атомный объем i -ой компоненты сплава, f_{ij} — фактор, введенный для учета степени окружения атомов сорта i в рассматриваемом сплаве атомами сорта j . Подгоночный параметр η в (3) для фактора f_{ij} выбирали равным 0, 5 и 8 для случаев твердого раствора, аморфной фазы и фазы химического соединения, соответственно, как было предложено Уйбером в [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментальные значения T_x [12] в зависимости от содержания Al для $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Al}_x$, $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Al}_x$, $(\text{Cu}_{0.457}\text{Zr}_{0.543})_{100-x}\text{Al}_x$, $(\text{Cu}_{5/13}\text{Zr}_{8/13})_{100-x}\text{Al}_x$ и $(\text{Cu}_{0.276}\text{Zr}_{0.724})_{100-x}\text{Al}_x$, богатых медью и цирконием Cu–Zr–Al ОМС. В большинстве случаев считается, что такие определяющие термостабильность факторы, как температура плавления [13], скорость нагрева и тип выбираемых для производства технологических процедур, управляют величиной T_x . Получение экспериментальных значений T_x мы осуществляли при одинаковых условиях с целью исключить влияние перечисленных факторов на T_x . Показано, что T_x непрерывно возрастает с увеличением содержания Al в случаях $(\text{Cu}_{5/13}\text{Zr}_{8/13})_{100-x}\text{Al}_x$ и $(\text{Cu}_{0.276}\text{Zr}_{0.724})_{100-x}\text{Al}_x$ ОМС. Однако в случаях $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Al}_x$, $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Al}_x$ и $(\text{Cu}_{0.457}\text{Zr}_{0.543})_{100-x}\text{Al}_x$ ОМС такое увеличение было только сначала, а затем имело место слабое уменьшение с ростом содержания Al. Аналогичный результат был получен для аморфных $\text{Zr}_{65}\text{Al}_x\text{Cu}_{35-x}$ сплавов [14].

Значения $\Delta H^{c,1}$, рассчитанные для этих ОМС, и экспериментальные значения T_x представлены в табл. 1 и в виде графиков на рис. 2. Ясно, что для случаев $(\text{Cu}_{5/13}\text{Zr}_{8/13})_{100-x}\text{Al}_x$ и $(\text{Cu}_{0.276}\text{Zr}_{0.724})_{100-x}\text{Al}_x$ ОМС величина T_x монотонно возрастает с уменьшением $\Delta H^{c,1}$. Однако для случаев $(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Al}_x$, $(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Al}_x$ и $(\text{Cu}_{0.457}\text{Zr}_{0.543})_{100-x}\text{Al}_x$ ОМС, первоначальное воз-

Таблица 1. Значения $\Delta H^{c,1}$ и T_x для пяти групп Cu–Zr–Al ОМС

Группа ОМС	Базовый кластер [12]	ΔE^{act} кластера, эВ [15]	Состав	$\Delta H^{c,1}$, кДж/моль	T_x , К [12]
$(\text{Cu}_{0.618}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Al}_x$	Cu_8Zr_5	≈ 5.37	$\text{Cu}_{60.3}\text{Zr}_{37.2}\text{Al}_{2.5}$	-33.7	794
			$\text{Cu}_{59.6}\text{Zr}_{36.9}\text{Al}_{3.5}$	-35.3	802
			$\text{Cu}_{58.7}\text{Zr}_{36.3}\text{Al}_5$	-37.6	803
			$\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$	-39.1	799
$(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Al}_x$	Cu_6Zr	5.40	$\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{42.5}\text{Al}_{3.5}$	-35.6	765
			$\text{Cu}_{53.2}\text{Zr}_{41.8}\text{Al}_5$	-37.9	781
			$\text{Cu}_{52.4}\text{Zr}_{41.1}\text{Al}_{6.5}$	-39.3	800
			$\text{Cu}_{51.5}\text{Zr}_{40.5}\text{Al}_8$	-42.5	790
$(\text{Cu}_{0.457}\text{Zr}_{0.543})_{100-x}\text{Al}_x$	Cu_5Zr_6	≈ 3.87	$\text{Cu}_{43.9}\text{Zr}_{52.1}\text{Al}_4$	-34.3	733
			$\text{Cu}_{42.8}\text{Zr}_{50.9}\text{Al}_{6.3}$	-37.9	753
			$\text{Cu}_{41.8}\text{Zr}_{49.6}\text{Al}_{8.6}$	-40.4	775
			$\text{Cu}_{40.7}\text{Zr}_{48.4}\text{Al}_{10.9}$	-44.9	782
			$\text{Cu}_{39.7}\text{Zr}_{47.1}\text{Al}_{13.2}$	-48.3	769
$(\text{Cu}_{5/13}\text{Zr}_{8/13})_{100-x}\text{Al}_x$	Cu_5Zr_8	≈ 3.98	$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{58.7}\text{Al}_{5.3}$	-33.3	722
			$\text{Cu}_{35.3}\text{Zr}_{57.6}\text{Al}_{7.1}$	-36.1	737
			$\text{Cu}_{34.4}\text{Zr}_{51.6}\text{Al}_{9.5}$	-39.6	756
			$\text{Cu}_{33.7}\text{Zr}_{55}\text{Al}_{11.3}$	-42.7	760
			$\text{Cu}_{33.1}\text{Zr}_{53.9}\text{Al}_{13}$	-45.3	768
$(\text{Cu}_{0.276}\text{Zr}_{0.724})_{100-x}\text{Al}_x$	—		$\text{Cu}_{26.1}\text{Zr}_{68.5}\text{Al}_{5.4}$	-27.9	710
			$\text{Cu}_{25.3}\text{Zr}_{66.3}\text{Al}_{8.4}$	-32.9	728
			$\text{Cu}_{24.4}\text{Zr}_{64.1}\text{Al}_{11.5}$	-37.9	736
			$\text{Cu}_{23.6}\text{Zr}_{61.9}\text{Al}_{14.5}$	-42.6	740
			$\text{Cu}_{23.1}\text{Zr}_{60.5}\text{Al}_{16.4}$	-45.6	745

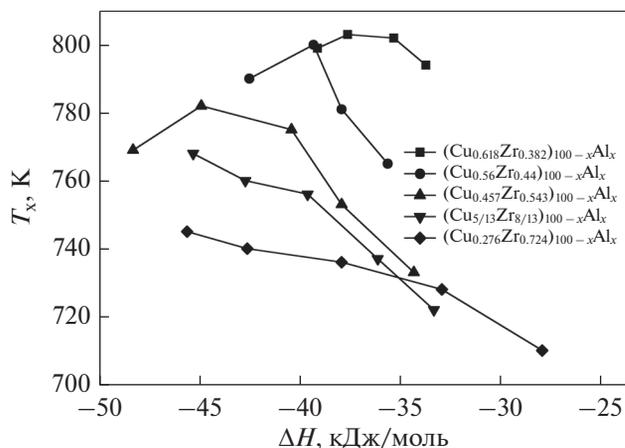
растание температуры кристаллизации T_x затем сменяется некоторым снижением, с одновременным падением $\Delta H^{c,1}$.

На рис. 3 представлена зависимость T_x от атомного содержания Cu и Zr в ОМС. В сравнении с рис. 1, имеет место противоположная ситуация.

Недавно Миракл (Miracle), автор работ [16–18], предложил рассматривать модель эффективной кластерной упаковки (ЕСР-модель) для объяснения некоторых экспериментальных наблюдений, касающихся микроструктуры металлических стекол, таких как ближний атомный порядок (БАП), средний атомный порядок (САП) и удивительно высокую плотность в сравнении с их кристаллическими аналогами. В ЕСР-модели полагается, что атомы растворителя Ω и атомы растворенных элементов α в пределах первой координационной сферы образуют кластеры, а атомы растворенных элементов β и γ занимают в этих кластерах октаэдрические и тетраэдрические позиции атомов внедрения соответственно. В этой модели по соглашению принято, что самыми крупными по

размеру являются атомы сорта α , атомы сорта β и сорта γ полагаются меньших размеров.

В системе Zr–Cu–Al атомный радиус составляющих сплав компонентов Cu, Zr и Al равен

**Рис. 2.** Зависимость T_x от $\Delta H^{c,1}$, для пяти групп Cu–Zr–Al ОМС.

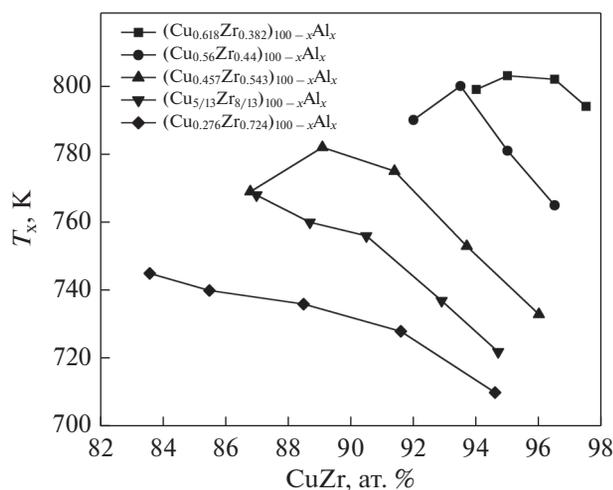


Рис. 3. Зависимость T_x от содержания Cu и Zr, для пяти групп Cu–Zr–Al ОМС.

0.127, 0.158 и 0.143 нм соответственно [16]. Значения химической энтальпии смешения компонентов по данным [19] оказываются равными 44 (Zr–Al), 23 (Zr–Cu) и 1 кДж/моль (Cu–Al). Мы выбираем атомы циркония как растворителя для занятия ими узлов Ω -типа. В нашей модели в α -узлах мы располагаем атомы Al, для того чтобы организовать эффективно упакованные α -кластеры с сильной химической связью атомов, их составляющих. При этом каждый атом Al оказывается в окружении шести атомов Zr. Атомы растворенной меди могут занимать как β , так и γ -узлы, причем одновременно; или занимать β -узлы при незаполненных γ -узлах; или занимать γ -узлы при незаполненных β -узлах. Перечисленным вариантам заполнения подрешетки соответствуют рассчитанные составы с высокой стеклообразующей способностью: $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$, $Zr_{75}Cu_{12.5}Al_{12.5}$ и $Zr_{67}Cu_{22}Al_{11}$ [20, 21].

Составы $(Cu_{5/13}Zr_{8/13})_{100-x}Al_x$ и $(Cu_{0,276}Zr_{0,724})_{100-x}Al_x$ ОМС близки к $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ и $Zr_{67}Cu_{22}Al_{11}$ соответственно. Это указывает на то, что α -кластеры с крепкой Al–Zr связью преобладают в кластерной структуре этих ОМС. В то же время оказывается, что антиструктурные дефекты (например, медь, заполняющая Ω -узлы) реализуются в этих ОМС при соотношении атомов Zr/Al меньше 6. А в 175 случаях бинарных металлических стекол обнаружено, что атомы аналогичных растворенных элементов занимают узлы и подрешетки растворителя [22]. При этом α -кластеры с наличием Al–Zr связанных пар и антиструктурных дефектов – кластеры, в которых химическая связь между атомами Al и Cu характеризуется значительно меньшими отрицательными значениями химической энтальпии смешения (–1 кДж/моль). Они не только демон-

стрируют значительно меньший темп увеличения своей химической стабильности в сравнении с бездефектными (в указанном смысле) α -кластерами с наличием Al–Zr-связей, но и проявляют снижение эффективности своей упаковки. Таким образом, обеспечивается увеличение как подвижности составляющих их атомов, так и термической стабильности Cu–Zr–Al ОМС во время протекания процесса кристаллизации. В ОМС с отношением числа атомов Zr/Al больше 6 возникает необходимость рассматривать добавление другого кластера, в котором атом Cu окружен атомами Zr. Такие кластеры появляются также и в $(Cu_{0,618}Zr_{0,382})_{100-x}Al_x$, $(Cu_{0,56}Zr_{0,44})_{100-x}Al_x$ и $(Cu_{0,457}Zr_{0,543})_{100-x}Al_x$ ОМС. Но вследствие такой обогащенности по меди во всех указанных ОМС приходится учитывать наличие дополнительного типа кластера, в котором атомы Zr окружены атомами Cu.

Из рис. 1, 2 и табл. 1 можно видеть, что α кластер с наличием крепких Al–Zr-связей играет положительную роль в увеличении термической стабильности $(Cu_{5/13}Zr_{8/13})_{100-x}Al_x$ и $(Cu_{0,276}Zr_{0,724})_{100-x}Al_x$ ОМС. Такой α кластер является фактором стабилизации соответствующих жидких сплавов, таким образом, улучшая термическую стабильность этих ОМС. Рост силы Al–Zr-связи, имеющий место как результат увеличения содержания Al, приводит к прогрессирующему уменьшению силы химической связи ($\Delta H^{c,1}$). Это ведет к росту химической стабильности, таким образом увеличивая термическую стабильность этих ОМС в той же группе составов.

Нелинейность корреляции между T_x и содержанием Al, а также между T_x и $\Delta H^{c,1}$ ОМС составов $(Cu_{5/13}Zr_{8/13})_{100-x}Al_x$ и $(Cu_{0,276}Zr_{0,724})_{100-x}Al_x$, можно объяснить относительно слабым влиянием антиструктурных дефектов на термическую стабильность ОМС. Усиление Al–Zr-связи, имеющей большую (по абсолютной величине) отрицательную химическую энтальпию смешения (–23 кДж/моль), вносит положительный вклад в химическую стабильность ОМС. Таким образом, происходит быстрый рост термической стабильности ОМС с увеличением содержания алюминия. Для ОМС с соотношением содержания Zr/Al больше или равным 6, из-за увеличения числа антиструктурных дефектов характерна тенденция к замедленному росту химической стабильности и, как следствие, термической стабильности самих ОМС, при дальнейшем увеличении в них содержания алюминия.

Аналогичная ситуация имеет место в случае $(Cu_{0,618}Zr_{0,382})_{100-x}Al_x$, $(Cu_{0,56}Zr_{0,44})_{100-x}Al_x$ и $(Cu_{0,457}Zr_{0,543})_{100-x}Al_x$ ОМС. Сначала усиливается Al–Zr-связь, соответствующая растущему содержанию Al, что приводит к прогрессивному

уменьшению величины химической связи (ΔH^c). В свою очередь, это ведет к росту химической стабильности, таким образом увеличивая и термическую стабильность рассматриваемых ОМС. При дальнейшем увеличении содержания Al наблюдается снижение термической стабильности ОМС, что является также следствием присутствия антиструктурных дефектов, в которых большее число атомов Zr оказывается замененным на атомы Cu вследствие большего содержания меди в сравнении со случаем $(\text{Cu}_{5/13}\text{Zr}_{8/13})_{100-x}\text{Al}_x$ и $(\text{Cu}_{0.276}\text{Zr}_{0.724})_{100-x}\text{Al}_x$ ОМС. Как отмечено выше, и медленное увеличение химической стабильности, и резкое снижение эффективности рассматриваемой упаковки (случай, отвечающий увеличению числа антиструктурных дефектов) ведут к уменьшению термической стабильности данных ОМС.

На основании данных рис. 1, 2 и табл. 1 можно прийти к заключению, что элементные составы ОМС, для которых соотношение Zr/Al равно 6, знаменуют собой поворотные точки для всех пяти групп Cu–Zr–Al ОМС на основе системы Cu–Zr. Кластеры α с совершенной Al–Zr-связью составляют основную часть кластерной структуры и вносят положительный вклад в термическую стабильность соответствующих ОМС (стекло, для которых соотношение Zr/Al равно или превышает 6). В то же время α -кластеры с Al–Zr-связями, содержащие антиструктурные дефекты, при своем появлении приводят к противоположному эффекту, оказываемому на термическую стабильность соответствующих ОМС (стекло, для которых Zr/Al-соотношение меньше 6). Сказанное подразумевает, что реализация различных микроструктур, соответствующих различному соотношению содержания Zr/Al, в процессе кристаллизации ведет к образованию различных кристаллических фаз. Авторы [23] также отметили, что в $\text{Zr}_{65}\text{Al}_x\text{Cu}_{35-x}$ ($x = 0-7.5$ ат. %) аморфных сплавах (где Zr/Al отношение больше 8.7) образующаяся кристаллическая фаза оказывается иной, нежели чем в случае $\text{Zr}_{65}\text{Al}_x\text{Cu}_{35-x}$ ($x = 10-20$ ат. %) аморфных сплавов (где Zr/Al-отношение меньше 6.5).

Из данных рис. 1–3 и табл. 1 следует, что ОМС с большей энергией активации Cu–Zr-кластеров, ΔE^{act} , обнаруживают и относительно более высокую термическую стабильность. Это говорит о том, что наличие кластеров на Cu–Zr-основе оказывает важное влияние на термическую стабильность для различных групп ОМС.

Авторы [12] отметили, что структуру тройных Cu–Zr–Al ОМС можно рассматривать как состоящую из кластеров на Cu–Zr основе и атомов Al, выполняющих связующую функцию. При этом следует ожидать, что в основе термической стабильности Cu–Zr–Al ОМС на Cu–Zr основе всегда будет лежать химическая стабильность Cu–Zr-связи. Однако для одной и той же ОМС груп-

пы величина T_x уменьшается с увеличением числа Cu/Zr пар; это можно видеть на рис. 3. Как уже обсуждали, указанное обстоятельство свидетельствует о том, что в пределах одной и той же группы ОМС Al–Zr-связь оказывает более существенное влияние на термическую стабильность Cu–Zr–Al ОМС именно на Cu–Zr-основе. Резкое снижение числа Al–Zr-кластеров с характерными для них большими (по абсолютной величине) отрицательными значениями химической энтальпии смешения в сравнении со случаем Cu–Zr-кластеров, с ростом числа Cu/Zr-пар ведет к снижению химической стабильности и как следствие, к снижению термической стабильности.

4. ВЫВОДЫ

1. Al–Zr химическая связь существенным образом сказывается на термической стабильности Cu–Zr–Al ОМС на Cu–Zr-основе с одинаковым соотношением Cu/Zr.

2. Антиструктурные дефекты оказывают относительно слабое влияние на термическую стабильность Cu–Zr–Al ОМС на Cu–Zr-основе с одинаковым соотношением Cu/Zr.

3. Термическая стабильность Cu–Zr–Al ОМС на Cu–Zr-основе обнаруживает тесную корреляцию с их химической стабильностью.

4. Полученные результаты доказывают, что ЕСР-модель адекватно описывает микроструктуру Cu–Zr–Al ОМС на Cu–Zr-основе.

Это исследование было поддержано грантом (№ 13101009) Хунаньского университета искусств и наук, Китай.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buschow K.H.J., Beekman N.M.* Thermal stability and electronic properties of amorphous Zr–Co and Zr–Ni alloys // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 19. P. 3843–3849.
2. *Xia M., Zhang S., Li J., Ma C.* Thermal stability and its prediction of bulk metallic glass systems // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. 261913.
3. *Fang S.S., Xiao X.S., Xia L., Wang Q., Li W.H., Dong Y.D.* Effects of bond parameters on the widths of supercooled liquid regions of ferrous BMGs // *Intermetallics.* 2004. V. 12. P. 1069–1072.
4. *Liu W.Y., Zhang H.F., Wang A.M., Li H., Hu Z.Q.* New criteria of glass forming ability, thermal stability and characteristic temperatures for various bulk metallic glass systems // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 459. P. 196–203.
5. *Takeuchi A., Inoue A.* Calculations of Crystallization Temperature of Multicomponent Metallic Glasses // *Mater. Trans.* 2002. V. 43. P. 2275–2284.
6. *Zhang A., Chen D., Chen Z.* Thermodynamic analysis of Gd–Ni(Co)–Al bulk metallic glasses // *Phil. Mag. Lett.* 2009. V. 89. P. 59–65.

7. Zhang A., Chen D., Chen Z. Predicting the thermal stability of RE-based bulk metallic glasses // *Intermetallics*. 2010. V. 18. P. 74–76.
8. Zhang A., Chen D., Chen Z. Effect of Cu/Zr content ratio on the thermal stability of Cu–Zr-rich Cu–Zr–Al BMGs // *Philos. Mag. Lett.* 2013. V. 93. P. 283–291.
9. Rodríguez C., Barbiric D.A., Pepe M.E., Kovacs J.A., Alonso J.A., Hojvat de Tendler R. Metastable phase stability in the ternary Zr–Fe–Cr system // *Intermetallics*. 2002. V. 10. P. 205–216.
10. Weeber A. Application of the Miedema model to formation enthalpies and crystallization temperatures of amorphous alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1987. V. 17. P. 809–813.
11. De Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K. Cohesion in metals. Amsterdam, North-Holland, 1998.
12. Wang Q., Dong C., Qiang J., Wang Y. Cluster line criterion and Cu–Zr–Al bulk metallic glass formation // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V. 449–451. P. 18–23.
13. Cui X., Zhang Q.D., Li X.Y., Zu F.Q. On crystallization behavior and thermal stability of Cu₆₄Zr₃₆ metallic glass by controlling the melt temperature // *J. Non-Cryst. Solids*. 2016. V. 452. P. 336–341.
14. Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates // *Mater. Trans.* 1995. V. 36. P. 866–875.
15. Buschow K.H.J. Short-range order and thermal stability in amorphous alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1984. V. 14. P. 593–607.
16. Miracle D.B. The efficient cluster packing model—An atomic structural model for metallic glasses // *Acta. Mater.* 2006. V. 54. P. 4317–4336.
17. Miracle D.B. A structural model for metallic glasses // *Nature. Mater.* 2004. V. 3. P. 697–702.
18. Miracle D.B., Sanders W.S., Senkov O.N. The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses // *Phil. Mag.* 2003. V. 83. P. 2409–2428.
19. Takeuchi A., Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element // *Mater. Trans.* 2005. V. 46. P. 2817–2829.
20. Zhang A., Chen D., Chen Z. Predicting the eutectic compositions of four multicomponent alloy systems by a simple approach // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 648–650.
21. Zhang A., Chen D., Chen Z. Bulk metallic glass-forming region of Cu–Zr binary and Cu–Zr based multicomponent alloy systems // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 477. P. 432–435.
22. Miracle D.B., Louzguine-Luzgin D.V., Louzguina-Luzgina L.V., Inoue A. An assessment of binary metallic glasses: correlations between structure, glass forming ability and stability // *Inter. Mater. Rev.* 2010. V. 55. P. 218–256.
23. Inoue A., Kawase D., Tsai A.P., Zhang T., Masumoto T. Stability and transformation to crystalline phases of amorphous Zr–Al–Cu alloys with significant supercooled liquid region // *Mater. Sci. Eng. A*. 1994. V. 178. P. 255–263.