

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.213.2:539.531

### ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОКАТКИ И ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

© 2021 г. А. Г. Фирсова<sup>а, \*</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>а</sup>, А. И. Базлов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: annagfirsova@gmail.com

Поступила в редакцию 11.01.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 16.03.2021 г.

Металлические стекла на основе циркония являются новым перспективным семейством материалов, обладающих высокой прочностью и сравнительно большой пластичностью при испытаниях на сжатие. В последние годы большое внимание уделяется применению различных режимов обработки металлических стекол с целью формирования неомогенной аморфной структуры для повышения пластичности данных материалов. В настоящей работе методом закалки на вращающемся медном диске получены аморфные ленты сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ . Исследовано влияние горячей прокатки и последующего отжига при температуре  $300^\circ C$  в течение 15 мин на структуру и свойства данных лент. Для изучения изменений, происходящих в их структуре в результате термомеханической обработки, использовали методы просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Для исследования влияния термомеханической обработки на механические свойства лент была измерена микротвердость по Виккерсу. На основании полученных результатов сделаны выводы о влиянии микроструктуры лент на микротвердость сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ . В работе наблюдается резкое увеличение микротвердости после термомеханической обработки, связанное с образованием в структуре наноразмерных равномерно распределенных областей.

*Ключевые слова:* аморфные сплавы, металлические стекла, цирконий, прокатка, отжиг, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323021080064

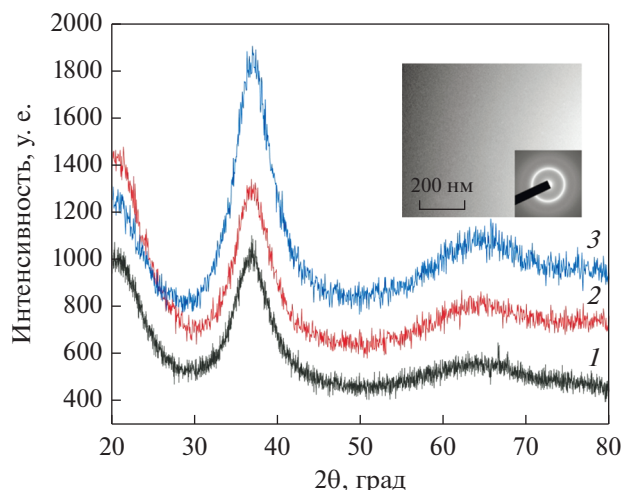
#### ВВЕДЕНИЕ

Металлические стекла являются особым классом материалов, которые обладают привлекательными механическими свойствами: высокой прочностью и твердостью. Однако большинство металлических стекол имеет очень низкую пластичность, с чем и связано их неширокое распространение в промышленности [1–3].

Аморфные сплавы на основе циркония имеют высокую пластичность при испытаниях на сжатие и могут подвергаться холодной прокатке [4]. Такой вид деформации является одним из способов повышения пластичности данных материалов [5, 6]. Пластическая деформация металлических стекол при комнатной температуре сильно локализована в так называемых полосах сдвига [7]. Поэтому для повышения пластичности аморфного сплава необходимо добиться образования большого количества полос сдвига [8, 9] и их равномерно-

го распределения в материале [10, 11], что приводит к протеканию квазигомогенной деформации. Пластичность металлических стекол чрезвычайно чувствительна к структуре материала и количеству свободного объема. Отжиг металлического стекла ниже температуры его расстеклования ( $T_g$ ) приводит к структурной релаксации (уменьшению свободного объема) и охрупчиванию [12, 13].

Известно, что образование большого числа дефектов [14, 15] на поверхности и неоднородностей внутри материала приводит к равномерному зарождению новых полос сдвига. Многие металлические стекла на основе циркония подвергаются фазовому расслоению и нанокристаллизации при нагреве [16–19], а также при деформации [20, 21], что приводит к образованию неоднородной структуры. Кроме того, введение однородно распределенных механических [22], структурных [23, 24] или химических [25] неоднородностей яв-



**Рис. 1.** Дифрактограммы сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$  в закаленном состоянии (1), после прокатки при температуре  $300^\circ C$  с обжатием 30% (2) и последующего отжига при температуре  $300^\circ C$  в течение 15 минут (3). Вставка: микроструктура сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$  в исходном состоянии (ПЭМ) с микроэлектронной выбранной областью.

ляется эффективным способом повышения пластичности металлических стекол [26, 27]. Частичная кристаллизация в температурной области существования переохлажденной жидкости выше  $T_g$  является еще одним способом повышения пластичности металлических стекол за счет формирования пластичной кристаллической фазы [27], однако данный процесс трудно контролируем.

Применение комбинированной обработки, включающей в себя деформацию и отжиг ниже температуры расстеклования, может способствовать формированию в структуре материала наноструктурных неоднородностей. Ранее авторами показана возможность формирования неомогенной структуры при сочетании прокатки при комнатной температуре и последующего отжига ниже температуры расстеклования [28]. Данная работа посвящена исследованию влияния прокатки при повышенной температуре и последующего отжига на структуру и механические свойства сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплав состава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$  (ат. %) выплавляли в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона (давление  $10^{-3}$  Па). Исследуемый сплав получали путем сплавления циркония, алюминия и меди (чистотой 99.99%), железа (99.9%). В результате быстрой закалки расплава (БЗР) на вращающемся со скоростью 30 м/с (тангенциальная скорость поверхности) медном диске полу-

чали ленты толщиной  $40 \pm 1$  мкм. Толщину лент измеряли цифровым микрометром с точностью  $\pm 1$  мкм. Структура образцов была исследована методами рентгеновской дифрактометрии, в монохроматическом  $CuK_\alpha$ -излучении на дифрактометре Bruker D8 Advance, и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Прокатку образцов проводили следующим образом: ленты были предварительно зажаты между двумя стальными листами толщиной 1 мм; собранный пакет нагревали в муфельной печи до температуры  $300^\circ C$  в течение 5 мин; затем пакет незамедлительно прокатывали с обжатием  $\sim 0.1$  мм; после каждого прохода пакет помещали в муфельную печь на 1 мин. Суммарная деформация составила 5, 15 и 30%. Термическую обработку деформированного сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$  проводили при температуре  $300^\circ C$  в течение 15 мин в вакууме при давлении  $10^{-3}$  Па. Отжигали образцы, деформированные с максимальным обжатием 30%, так как наблюдаемые эффекты проявляются тем больше, чем выше степень обжатия. Микротвердость лент измеряли с помощью микротвердомера марки Wilson & Wolpert 402 MVD с использованием нагрузки, равной 245 мН. Плотность полос сдвига определяли как количество ступеней, образованных при выходе полос сдвига на поверхность шлифа, приходящееся на единицу длины в направлении параллельном направлению прокатки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Структура БЗР лент сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$  в исходном состоянии была полностью аморфной. На дифрактограмме сплава наблюдается широкий диффузный максимум (рис. 1), микроструктура сплава однородна (рис. 1, вставка), имеет характерный для аморфной фазы контраст, на дифракционной картине наблюдается широкое гало, что позволяет утверждать о формировании гомогенной аморфной структуры в процессе быстрой закалки.

Термомеханическую обработку сплава проводили при температуре ниже температуры расстеклования сплава ( $T_g$ ), равной  $375^\circ C$ . После горячей прокатки с обжатием 30% при температуре  $300^\circ C$  (рис. 1) и последующего отжига при температуре  $300^\circ C$  в течение 15 мин (рис. 1) ленты остаются полностью аморфными, после всех видов обработки на дифрактограммах наблюдается широкий диффузный максимум.

На рис. 2 представлены результаты измерения микротвердости сплава в различных состояниях. После горячей прокатки наблюдается снижение твердости сплава, похожие результаты уже наблюдались авторами [29]. Последующий отжиг ниже

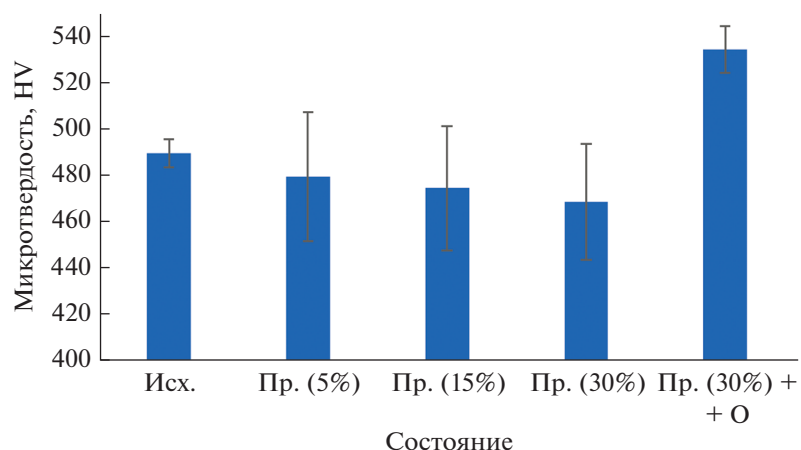


Рис. 2. Микротвердость сплава в различных состояниях.

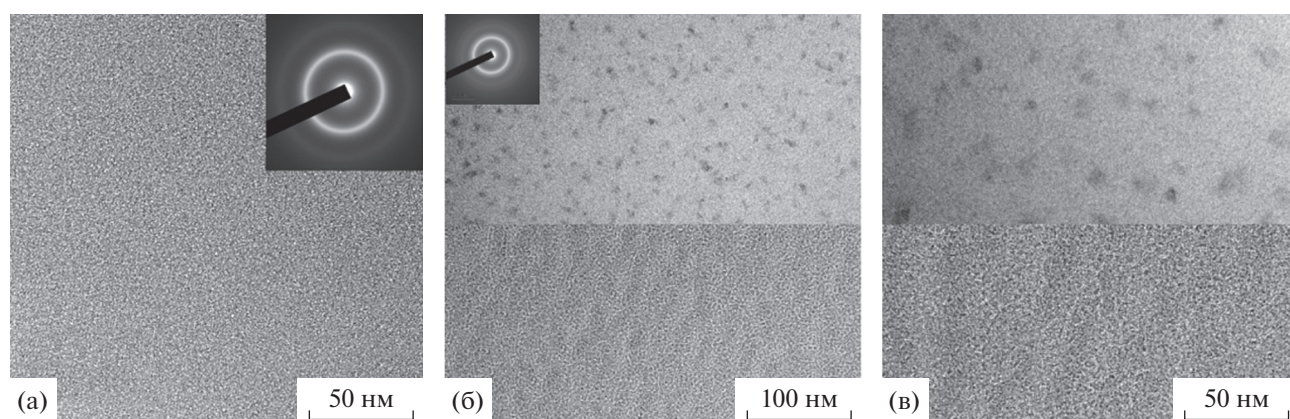


Рис. 3. Микроструктура лент в различных состояниях: а – прокатка 30% при 300°C; б, в – прокатка 30% при 300°C и последующий отжиг при температуре 300°C в течение 15 мин (вставка – микроэлектроннограмма выбранной области). Размерный маркер на рис. б и в, 100 и 50 нм, является общим для верхней и нижней части рисунка, которые иллюстрируют разные участки ленты. ПЭМ.

температуры расстеклования приводит к резкому возрастанию твердости материала.

Образцы после прокатки при 300°C и последующего отжига при температуре 300°C в течение 15 мин не становились хрупкими и не разрушались при изгибе на 180°.

Для установления природы наблюдаемых изменений было проведено исследование микроструктуры с использованием ПЭМ. На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры образцов после горячей прокатки со степенью деформации 30% (рис. 3а) и последующего отжига при 300°C в течение 15 мин (рис. 3б, 3в). После горячей прокатки в структуре лент не наблюдается изменений, ленты остаются полностью гомогенными и аморфными (рис. 3а). Отжиг при 300°C после прокатки приводит к существенным изменениям в структуре аморфной фазы (рис. 3б, 3в). Структура сплава после термомеханической об-

работки неоднородна – присутствуют области с разным типом структуры: структура с шарообразными аморфными частицами второй фазы (верхняя часть рис. 3б и 3в) и структура с фазовым расслоением (нижняя часть рис. 3б и 3в), часто наблюдающаяся при отжиге аморфных сплавов. При этом фазовое расслоение наблюдается на наноуровне, размеры областей фазового расслоения не превышают 10 нм, что сопоставимо с толщиной полос сдвига (около 20 нм). Наблюдаемые изменения свойств и структуры в результате термомеханической обработки связаны с формированием при прокатке большого количества полос сдвига [30]. Полосы сдвига – области с сильно отличающейся структурой [31] по сравнению с исходной аморфной матрицей. В полосах сдвига наблюдается повышенное количество свободного объема по сравнению с недеформированной матрицей [32]. Ранее было показано, что твердость

аморфной фазы снижается в полосе сдвига и на небольшом расстоянии вокруг нее [33] (до нескольких сотен нанометров). Наблюдаемое в настоящей работе снижение твердости сплава после горячей прокатки связано с наличием в структуре сплава большого количества полос сдвига, значительно увеличивающих величину свободного объема в сплаве.

Известно, что склонность аморфных сплавов к пластической деформации сильно зависит от их состояния (литое, деформированное, отожженное) и величины свободного объема [34]. Также избыточный свободный объем, внесенный в материал, ускоряет протекание диффузионных процессов, так было показано, что скорость диффузии в полосе сдвига в несколько раз превышает скорость диффузии в недеформированной матрице [35]. Горячая деформация не приводит к изменениям в структуре сплава, наблюдается однородная аморфная структура. Отсутствие изменений в структуре, вероятно, связано с недостаточным для протекания диффузионных процессов временем выдержки при температуре 300°C при прокатке. Последующий отжиг после горячей деформации способствует протеканию фазового превращения в сплаве. Наблюдаемые изменения в структуре являются причиной резкого возрастания твердости материала. Формирующаяся в процессе отжига структура остается полностью аморфной. Зафиксированные в настоящей работе различные типы структуры в материале ранее уже наблюдались: при отжиге данного сплава ниже температуры расстеклования [16, 18] – структура фазового расслоения, и после термомеханической обработки, включающей в себя прокатку при комнатной температуре и отжиг ниже температуры расстеклования [28] – шарообразные аморфные частицы. Стоит отметить, что упорядоченности в распределении областей с разным типом структуры не наблюдается. Ранее было показано [18, 28], что наблюдаемые изменения структуры сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$  связаны с протеканием фазового расслоения при нагреве. При этом наблюдаемые темные области обогащены медью по сравнению с основной матрицей [18, 28]. Значительный рост твердости при сохранении пластичности стекла идет в разрез с классической моделью деформации кристаллических металлов, но при этом легко объясним с точки зрения теории сдвиговой деформации. Пластическая деформация аморфных металлов негетерогенна и сосредоточена в тонких областях – полосах сдвига. В общем случае процесс зарождения и развития полосы сдвига – стохастический. При этом локализация деформации в одной – главной полосе сдвига приводит к развитию трещины и разрушению [36]. Для увеличения пластичности материала необходимо равномерное образование и развитие полос сдвига по всему сечению образца. В таком случае можно говорить о

переходе от чистого сдвига к квазидислокационному процессу деформации, когда расстояние между полосами сдвига становится сопоставимо с размером областей с измененной структурой (десятые доли микрометров) [37]. Наблюдаемые области фазового расслоения являются препятствием для продвижения полосы сдвига в теле материала. Это возможно по двум причинам: первая – создание упругих растягивающих напряжений в аморфной матрице, так как формирующиеся области, богатые медью, обладают большей плотностью и, соответственно, меньшим удельным объемом [38] по сравнению с исходной аморфной матрицей, вторая причина – при увеличении содержания меди в сплаве системы  $Zr-Cu-Al$  наблюдается увеличение прочностных свойств материала [39]. Таким образом, эффект от областей фазового расслоения можно сравнить с эффектом, наблюдаемым при старении алюминиевых сплавов – образованием зон Гинье–Престона (зоны ГП) [40], формирование которых приводит к существенному искажению кристаллической решетки и формированию упругих напряжений в ней. В данном случае данные области затрудняют продвижение полос сдвига при вдавливании индентора, что приводит к росту твердости сплава. Отсутствие охрупчивания при отжиге в процессе термической релаксации можно объяснить тем, что в данном сплаве активный процесс структурной релаксации при отжиге реализуется при температурах примерно на 10–20°C градусов ниже температуры расстеклования [10, 11, 18]. Сравнительно небольшое время выдержки при отжиге не приводит к существенному снижению свободного объема в материале, а предельная прокатка даже при относительно высокой температуре приводит к увеличению свободного объема в материале при формировании в нем большого количества полос сдвига.

## ВЫВОДЫ

Показано, что термомеханическая обработка аморфного сплава  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$  существенно влияет на его структуру и свойства. В процессе горячей прокатки и последующего отжига ниже температуры расстеклования наблюдается формирование структуры наноразмерного фазового расслоения. В структуре сплава образуются области, отличные по химическому составу от исходной матрицы. Формирование таких зон приводит к резкому увеличению твердости материала на 9% без охрупчивания материала. Предлагаемая схема обработки аморфных сплавов может быть применена и к другим аморфным сплавам, в которых возможно протекание фазового расслоения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-33-90224 и № 19-33-60078.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Louzguine-Luzgin D.V., Zadorozhnyy M.Yu., Ketov S.V., Jiang J., Golovin I.S., Aronin A.S. Influence of cyclic loading on the structure and double-stage structure relaxation behavior of a Zr–Cu–Fe–Al metallic glass // Mater. Sci. & Engineering A. 2019. V. 742. P. 526–531.
2. Чурюмов А.Ю., Базлов А.И., Царьков А.А., Стародуб К.Ф., Лузгин Д.В. Исследование и моделирование процессов кристаллизации объемных металлических стекол на основе циркония // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2013. № 6. С. 23–27.
3. Чурюмов А.Ю., Базлов А.И., Солонин А.Н., Задорожный В.Ю., Кси Г.К., Лу С., Лузгин Д.В. Структура и механические свойства композиционных материалов системы Ni–Cu–Ti–Zr, содержащих аморфную фазу // ФММ. 2013. Т. 114. № 9. С. 841–847.
4. Lee M.H., Lee K.S., Das J., Thomas J., Ku'hndan U., Eckert J. Improved plasticity of bulk metallic glasses upon cold rolling // Scripta Mater. 2010. V. 62. P. 678–681.
5. Stolpe M., Kruzic J.J., Busch R. Evolution of shear bands, free volume and hardness during cold rolling of a Zr-based bulk metallic glass // Acta. Mater. 2014. V. 64. P. 231–240.
6. Pan J., Wang Y.X., Guo Q., Zhang D., Greer A.L., Li Y. Extreme rejuvenation and softening in a bulk metallic glass // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 560.
7. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. Shear bands in metallic glasses // Mater. Sci. Eng. 2013. V. 74. P. 71–132.
8. Ketov S.V., Trifonov A.S., Ivanov Y.P., Churyumov A.Y., Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Jiang J., Louzguine-Luzgin D.V., Eckert J., Orava J., Greer A.L. On cryothermal cycling as a method for inducing structural changes in metallic glasses // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. P. 137–145.
9. Guo W., Yamada R., Saida J. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment // Intermetallics. 2018. V. 93. P. 141–147.
10. Das J., Tang M.B., Kim K.B., Theissmann R., Baier F., Wang W.H., Jürgen Eckert. "Work-Hardenable" Ductile Bulk Metallic Glass // Phys Rev Lett. 2005. V. 94. P. 205501.
11. Hays C.C., Kim C.P., Johnson W.L. Microstructure Controlled Shear Band Pattern Formation and Enhanced Plasticity of Bulk Metallic Glasses Containing in situ Formed Ductile Phase Dendrite Dispersions // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 2901–2904.
12. Wang W.H., Yang Y., Nieh T.G., Liu C.T. On the source of plastic flow in metallic glasses: concepts and models // Intermetallics. 2015. V. 67. P. 81–86.
13. Xie S.H., Zeng X.R., Qian H.X., Hu Q., Zheng Z.Y. Unusual plastic deformability in a Zr-based bulk metallic glass after structural relaxation // J. Alloys Compd. 2010. V. 504. P. 86–90.
14. Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C.T., Ruan H.H., Lu J. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 4757
15. Scudino S., Jerliu B., Surreddi K.B., Kühn U., Eckert J. Effect of cold rolling on compressive and tensile mechanical properties of  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{18}Ni_{14.5}Al_{10}$  bulk metallic glass // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 128–130.
16. Louzguine-Luzgin D.V., Xie G., Zhang Q., Inoue A. Effect of Fe on the glass-forming ability, structure and devitrification behavior of Zr–Cu–Al bulk glass-forming alloys // Philos. Mag. A. 2010. V. 90. P. 1955–1968.
17. Caron A., Zhang Q.S., Minkow A., Zadorozhnyy V.A., Fukuhara M., Fecht H.J., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Mesostructural effects on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glasses // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 555. P. 57–62.
18. Louzguine-Luzgin D.V., Jiang J., Bazlov A.I., Zolotarevsky V.S., Mao H., Ivanov Y.P., Greer A.L. Phase separation process preventing thermal embrittlement of a Zr–Cu–Fe–Al bulk metallic glass // Scripta Mater. 2019. V. 167. P. 31–36.
19. Inoue A., Wang Z., Louzguine-Luzgin D.V., Han Y., Kong F.L., Shalaan E., Al-Marzouki F. Effect of high-order multicomponent on formation and properties of Zr-based bulk glassy alloys // J. Alloys Compd. 2015. V. 638. P. 197–203.
20. He J., Kaban I., Mattern N., Song K., Sun B., Zhao J., Kim D.H., Eckert J., Greer A.L. Local microstructure evolution at shear bands in metallic glasses with nanoscale phase separation // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 25–32.
21. Wang Z., Ketov S.V., Sun B., Chen C., Churyumov A.Y., Louzguine-Luzgin D.V. Eutectic crystallization during fracture of Zr–Cu–Co–Al metallic glass. // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 657. P. 210–214.
22. Dong J., Gao M., Huan Y., Feng Y.H., Liu W., Wang W.H. Enhanced tensile plasticity of Zr based bulk metallic glasses by a stress induced large scale flow // J. Alloys Compd. 2017. V. 727. P. 297–303.
23. Cheng J., Wang J., Yun Y., Rui J., Zhao W., Li F. A novel core-shell structure reinforced Zr-based metallic glass composite with combined high strength and good tensile ductility // J. Alloys Compd. 2019. V. 803. P. 413–416.
24. Churyumov A.Y., Bazlov A.I., Tsarkov A.A., Solonin A.N., Louzguine-Luzgin D.V. Microstructure, mechanical properties, and crystallization behavior of Zr-based bulk metallic glasses prepared under a low vacuum // J. Alloys Compd. 2016. V. 654. P. 87–94.
25. Wang Z., Ketov S.V., Chen C.L., Shen Y., Ikuhara Y., Tsarkov A.A., Louzguine-Luzgin D.V., Perepezko J.H. Nucleation and thermal stability of an icosahedral nanophase during the early crystallization stage in Zr–Co–Cu–Al metallic glasses // Acta Mater. 2017. V. 132. P. 298–306.
26. Qiao J., Jia H., Liaw P.K. Metallic glass matrix composites // Mater. Sci. Eng. R: Rep. 2016. V. 100. P. 1–69.
27. Kim D.H., Kim W.T., Park E.S., Mattern N., Eckert J. Phase separation in metallic glasses // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. P. 1103–1172.
28. Bazlov A.I., Igrevskaia A.G., Tabachkova N.Yu., Chen C., Cheverikin V.V., Pozdniakov A.V., Jiang J., Louzguine-Luzgin D.V. Thermo-mechanical processing of a  $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$  glassy alloy as a way to obtain tensile ductility // J. Alloys Compd. 2021. V. 853. P. 157138.
29. Игревская А.Г., Базлов А.И. Эволюция полос сдвига в структуре аморфного сплава на основе циркония при прокатке при различных температурах // ФММ. 2021. Т. 122. № 2. С. 131–137.

30. *Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V.* On nanovoids formation in shear bands of an amorphous Al-based alloy // *Mech. Mater.* 2017. V. 113. P. 19–23.
31. *Li B., Scudino S., Gludovatz B., Kruzic J.J.* Role of pre-existing shear band morphology in controlling the fracture behavior of a Zr–Ti–Cu–Ni–Al bulk metallic glass // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2020. V. 786. P. 139396.
32. *Bo Shi, Yuanli Xu, Chao Li, Wentao Jia, Zhaoqing Li, Jiantong Li.* Evolution of free volume and shear band intersections and its effect on hardness of deformed  $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$  bulk metallic glass // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 669. P. 167–176.
33. *Fucheng Li, Min Song, Song Ni, Shengfeng Guo, Xiaozhou Liao.* Correlation between hardness and shear banding of metallic glasses under nanoindentation // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2016. V. 657. P. 38–42.
34. *Yue Zhang, Horst Hahn.* Quantification of the free volume in  $Zr_{45.0}Cu_{39.3}Al_{7.0}Ag_{8.7}$  bulk metallic glasses subjected to plastic deformation by calorimetric and dilatometric measurements // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 488. № 1. P. 65–71.
35. *Dai L.H, Bai Y.L.* Basic mechanical behaviors and mechanics of shear banding in BMGs // *Intern. J. Impact Eng.* 2008. V. 35. № 8. P. 704–716.
36. *Brennhaugen D.D.E., Georgarakis K., Yokoyama Y., Nakayama K.S., Arnberg L., Aune R.E.* Tensile properties of  $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_{18}$  BMG at room and cryogenic temperatures // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 742. P. 952–957.
37. *Scudino S., Surreddi K.B.* Shear band morphology and fracture behavior of cold-rolled  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{18}Ni_{14.5}Al_{10}$  bulk metallic glass under tensile loading // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 708. P. 722–727.
38. *Louzguine-Luzgin D.V., Chen C.L., Lin L.Y., Wang Z.C., Ketov S.V., Miyama M.J., Trifonov A.S., Lubchenko A.V., Ikuhara Y.* Bulk metallic glassy surface native oxide: Its atomic structure, growth rate and electrical properties // *Acta Mater.* 2015. V. 97. P. 282–290.
39. *Idriss M., Celarie F., Yokoyama Y., Tessier F., Rouxel T.* Evolution of the elastic modulus of Zr–Cu–Al BMGs during annealing treatment and crystallization: Role of Zr/Cu ratio // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 421. P. 35–40.
40. *Guinier A.* Structure of age-hardened aluminium-copper alloys // *Nature.* 1938. V. 142. P. 569–570.