

СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

© 2016 г. Д.В. Лузгин, В.И. Полькин

WPI-AIMR, Университет Тохоку, Япония

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 04.02.16 г., подписана в печать 12.02.16 г.

За последние несколько десятилетий открыто относительно небольшое число революционных материалов в области металлургии и физики металлов, и объемные металлические стекла одни из них. Их прочность и твердость значительно выше, а модуль упругости ниже, чем кристаллических сплавов, что приводит к высокой энергии запасенной упругой деформации. Эти материалы также имеют очень хорошую устойчивость к коррозии. В настоящей работе исследованы свойства объемных металлических стекол, в частности тепловые, механические, магнитные, электрические показатели и коррозионная стойкость, а также приводятся области применения данных сплавов.

Ключевые слова: объемные металлические стекла, прочность, пластичность, применение.

Лузгин Д.В. – докт. техн. наук, профессор Университета Тохоку (2-1-1 Катахира, Аоба-ку, Сендай, 980-8577, Япония). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

Полькин В.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология и оборудование трубного производства» МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр., 4). E-mail: vipolkin@gmail.com.

Для цитирования: Лузгин Д.В., Полькин В.И. Свойства объемных металлических стекол // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 71–85. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-71-85.

Louzguine-Luzgin D.V., Pol'kin V.I.

Properties of bulk metallic glasses

A relatively small number of revolutionary discoveries were made in the field of metallurgy and metal physics in the last few decades, and bulk metallic glasses are one of them. The strength and hardness of bulk metallic glasses are much higher while moduli of elasticity are lower than those of crystalline alloys which results in high stored elastic strain energy. These alloys also have very good corrosion resistance. This article covers various properties of bulk metallic glasses, in particular thermal, mechanical, magnetic, electrical properties and corrosion resistance as well as applications of these alloys.

Keywords: bulk metallic glasses, strength, ductility, application.

Louzguine-Luzgin D.V. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University (2-1-1 Katahira, Aoba-Ku, Sendai, 980-8577, Japan). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

Pol'kin V.I. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). E-mail: vipolkin@gmail.com.

Citation: Louzguine-Luzgin D.V., Pol'kin V.I. Svoystva ob'emykh metallicheskih stekol. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 71–85. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-71-85.

Введение

Металлические стекла, получаемые в виде тонких чешуек или лент, известны со второй половины прошлого века [1]. Объемные металлические стекла (ОМС) с минимальным размером порядка 100–102 мм в каждом из 3 пространственных измерений [2] изначально были получены в системах Pd–Cu–Si и Pd–Ni–P, но ввиду исключительной дороговизны основного компонента (палладия) долгое время не представляли особого интереса для ученых и инженеров. Впоследствии ОМС, полученные во многих других системах, включая технологически важные — на основе Fe, Mg, Ti и

др. [3, 4], стали объектом пристального изучения металлургов и физиков разных стран, в том числе и в России. В данной работе, которая является логическим продолжением [2], рассмотрены основные свойства ОМС, двухфазных материалов (типа металлическое стекло/кристалл) на их основе, а также области их применения.

Общезначимые свойства

Физические и химические свойства объемных металлических стекол существенно отличаются от

сплавов такого же состава, но в кристаллическом состоянии [1]. Эти материалы обладают меньшей плотностью, чем кристаллические сплавы, — примерно на 0,5—1,0 %. Тем не менее плотность ОМС очень близка к их плотности в кристаллическом состоянии, что говорит о формировании плотноупакованной атомной структуры, как было указано в предыдущей обзорной работе по получению и структуре ОМС [2].

Также они обладают более высокой прочностью, значения которой примерно в 2 раза превосходят прочность соответствующих кристаллических сплавов (например, сплавы ОМС на основе Ti имеют предел прочности около 2,2 ГПа, в то время как кристаллические титановые сплавы — только 1,1—1,3 ГПа) [3, 4]. При этом вязкость расплава при охлаждении до температуры стеклования [5] меняется от $\sim 10^{-3}$ до 10^{12} Па·с. Процесс структурной релаксации [6, 7] при нагреве до температуры стеклования/расстекловывания приводит к повышению плотности и вязкости металлического стекла [8], его охрупчиванию (с некоторыми исключениями [9]) и изменению многих других свойств.

Коэффициент термического расширения (КТР) ОМС близок к таковому соответствующих кристаллических структур, образующихся при кристаллизации. Он составляет около $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для сплавов на основе палладия и циркония и превышает его для сплавов с более низкой температурой ликвидуса, например на основе магния.

Из-за некристаллической структуры объемные металлические стекла обладают значительно более высоким удельным электрическим сопротивлением ($\sim 1\div 3 \text{ мОм}\cdot\text{м}$), чем кристаллические сплавы. Типичные значения электропроводности (κ) [10—12] приведены в табл. 1. Большинство ОМС показывают умеренно отрицательную температурную зависимость электропроводности, хотя и демонстрируют металлический тип связи. Тем не менее было показано, что температурный коэффициент сопротивления стеклообразных сплавов $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40-x}\text{Cu}_x\text{P}_{20}$ меняется с отрицательного на по-

ложительный при увеличении содержания Cu [13]. Значения температуропроводности (a) и теплопроводности (λ) ОМС при комнатной температуре также представлены в табл. 1.

Удельная теплоемкость (C_p) металлических стекол при комнатной температуре близка к таковой кристаллических сплавов ($\sim 3R$, где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К) и растет с увеличением температуры [14, 15]. Однако при этом происходит выделение тепла ввиду структурной релаксации стекла, что влияет на результаты измерений (рис. 1, а). В целях сведения к минимуму кинетических эффектов, связанных с процессом структурной релаксации [16, 17] при непрерывном нагреве, температурную зависимость теплоемкости лучше оценивать в пошаговом режиме с наличием изотермических выдержек для устранения влияния теплоты структурной релаксации.

Рис. 1, а показывает изменение значений C_p сплава $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ в зависимости от температуры при постоянной скорости нагрева в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) $v = 0,67 \text{ K/c}$ (40 K/мин). Начальная величина теплоемкости сплава в стеклообразном состоянии несколько ниже 25 Дж/(моль·К) и возрастает более или менее монотонно с температурой. В жидком состоянии материала наклон кривой кардинально меняется начиная примерно с 670 К, а значение C_p достигает максимума (38 Дж/(моль·К)) около 700 К. При последующем нагреве переохлажденная жидкость кристаллизуется с образованием кристаллических фаз, и ее удельная теплоемкость становится близка к таковой стекловидной фазы.

В отличие от кривых, снятых при непрерывном нагреве, линия C_p^{20} при пошаговом сканировании изменяет угол наклона несколько раз, что видно на рис. 1, б. Можно выделить несколько точек разрыва на кривой, которые могут быть обозначены как точки перегиба $T_{g,s-1}$, $T_{g,s-2}$, $T_{g,s-av}$ (как средняя) и $T_{g,f}$ — температуры начала и окончания процесса расстекловывания при нагреве соответственно. Существование по крайней мере двух точек изменения наклона кривой в интервале стеклования между $T_{g,s}$ и $T_{g,f}$

указывает на два процесса, происходящих в стекле в диапазоне стеклования/расстекловывания.

Можно также отметить интервал нестабильности C_p на рис. 1, б при $T = 600\div 640 \text{ K}$. Это может свидетельствовать о нача-

Таблица 1
Электро-, температур- и теплопроводность ОМС

Сплав	κ , (мкОм·м) ⁻¹	a , мм ² /с	λ , Вт/(м·К)	Лит. источник
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	0,826	2,16	7,03	[10]
$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$	0,53	2,2	5,02	[11]
$\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{23}$	0,438	2	4,59	[12]

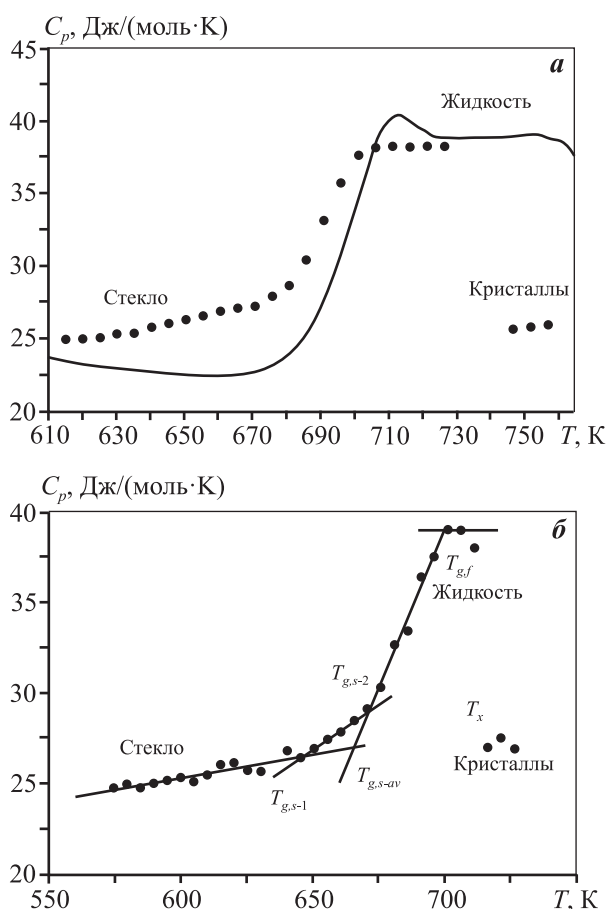


Рис. 1. Изменение значений теплоемкости сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ в зависимости от температуры

а – сплошная кривая получена при непрерывном нагреве со скоростью 0,67 К/с; символы обозначают значения C_p^1 , измеренные при $t_{отж} = 1$ мин и $v = 83$ мК/с, полученные путем пошагового (5 К) сканирования
б – значения C_p^{20} при $t_{отж} = 20$ мин и $v = 83$ мК/с, полученные способом пошагового (5 К) сканирования
 Перепечатано с разрешения «Elsevier» [15]

ле потери избыточного объема при структурной релаксации, что приводит к уплотнению стекла. В работе [18] было отмечено значительное уменьшение объема сплавов на основе Zr в указанном интервале температур.

Как известно, есть некоторые пробелы в получении четкого представления о природе явления стеклования, особенно для металлических жидкостей. Как показано на рис. 1, б, наличие по крайней мере двух областей изменения C_p в области стеклования возможно связано с двумя процессами стеклования: одного при низкой, а другого при высокой температурах. Это может быть объяснено различиями в коэффициентах диффузии элементарных компонентов сплава.

Известно, что при низких температурах диф-

фузионный механизм атомного кооперативного сдвига работает на несколько порядков медленнее, и поэтому атомы движутся преимущественно за счет отдельных перескоков. При более высоких температурах скорость коллективной диффузии атомов (вначале никеля и, вероятно, меди) становится сравнимой с таковой для единичных атомов [19]. Это объясняется тем, что, например при $T = 650$ К, никель имеет значительно более высокий коэффициент диффузии в Zr ($D \sim 10^{-18}$ м²/с), чем алюминий ($D \sim 5 \cdot 10^{-20}$ м²/с), и следовательно, время коллективного сдвига для атомов Ni становится сопоставимым со временем диффузии отдельных атомов. Длину диффузионного пути можно определить по формуле $L = 2\sqrt{Dt}$, где t – время. Таким образом, длина диффузионного пути в течение 100 с при $T = 650$ К равна 60 нм, что для Ni составляет около 200 межатомных расстояний, в то время как для Al $L = 4$ нм, или около 10 межатомных расстояний.

На основании приведенных выше расчетов значение 650 К можно рассматривать как температуру «замерзания» (при охлаждении) для атомов Ni (и, возможно, также для Cu, так как оба этих металла очень похожи по многим характеристикам), в то время как атомы Al становятся подвижными только при $T > 670$ К, когда величина D составляет около 10^{-18} м²/с [20]. Авторы [21] также предположили, что процесс стеклования в многокомпонентной системе происходит не равномерно, но постепенно, в диапазоне температур вблизи интервала стеклования, что отражает структурную неоднородность на атомном уровне.

Механические свойства

Механические свойства ОМС при комнатной температуре

Атомная структура стекол определяет их свойства, в частности механические, по величине которых, например прочности, они значительно превосходят кристаллические сплавы. Условный предел текучести (σ_y) для ОМС на основе Cu, Ti и Zr достигает ~2 ГПа, на основе Ni ~ 3 ГПа, на основе Fe ~ 4 ГПа, на основе Fe и Co ~ 5 ГПа, для сплавов Co–Ta–V ~ 6 ГПа. Металлические стекла обладают не только большой прочностью, но и высокими показателями твердости, износостойкости и упругой деформации (ϵ) до 2 %, что вместе с повышенным условным пределом текучести приводит к высоким значениям запасенной энергии упру-

гой деформации ($W = E\epsilon^2/2 = \sigma_y/2E$). Однако отсутствие традиционных механизмов пластической деформации, например дислокационного или двойникового типа, присущих кристаллическим сплавам, обуславливает низкую пластичность аморфных сплавов [22].

При этом металлические стекла все же далеко не так хрупки, как оксидные, и в целом занимают промежуточное положение по значению вязкости разрушения между керамикой и кристаллическими сплавами. Более того, следует заметить, что недавно были разработаны сплавы ОМС $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ [23] и $Pd_{79}Ag_{3,5}P_6Si_{9,5}Ge_2$ [24], обладающие рекордно высокой вязкостью разрушения — порядка $100 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$. Была также обнаружена неупругая однородная деформация в аморфной матрице после снятия упругой [25] и пластической [26, 27] деформаций.

При относительно низкой гомологической температуре пластическая деформация ОМС происходит путем распространения полос сдвига, имеющих 10–20 нм в ширину [28], которые типично формируют ступени на поверхности образца до нескольких микрометров в высоту [29] и даже более. В ранних работах [30, 31] предложена концепция локального сдвигового механизма деформации в небольших объемах в качестве основного микроскопического механизма пластичности в ОМС. Тем не менее многие из них разрушаются до начала макропластической деформации при образовании одной полосы сдвига. Это происходит

из-за разупрочнения образца в локальных полосах сдвига и дальнейшей локализации деформации, в отличие от кристаллических сплавов, в которых деформационное упрочнение приводит к макроскопически более однородной деформации. Однако если зарождаются несколько полос сдвига с попеременной локализацией деформации в каждой из них, то до определенного момента (1-я стадия деформации, см. рис. 2, а) может иметь место макроскопически однородная деформация образца, которая является предпочтительной для получения более пластичных ОМС [32]. В связи с этим исследование процесса зарождения полос сдвига в ОМС (который еще мало изучен, хотя некоторые успехи имеются [33]) и их распространения представляет большой интерес.

В ходе испытаний на сжатие при комнатной температуре и достаточно малых скоростях деформации образцы ОМС с относительно высокой пластичностью демонстрируют кривые «зубчатого» течения с чередующимися сбросами нагрузки («зубчатое» течение исчезает при высоких скоростях деформации), но примерно постоянным максимальным истинным напряжением (σ) деформации на начальной стадии (рис. 3), а также с приблизительно макроскопически однородной деформацией образца, когда он в целом сохраняет исходную геометрию (см. рис. 2, а). При определенном значении относительной деформации ($\epsilon \sim 1,5 \%$, см. рис. 3) происходит переход (см. рис. 2, б) от образования множественных полос сдвига к концентрации деформации в доминантной полосе (2-я стадия деформации, см. рис. 2, в и рис. 4), что приводит к уменьшению напряжения течения (см. рис. 3)

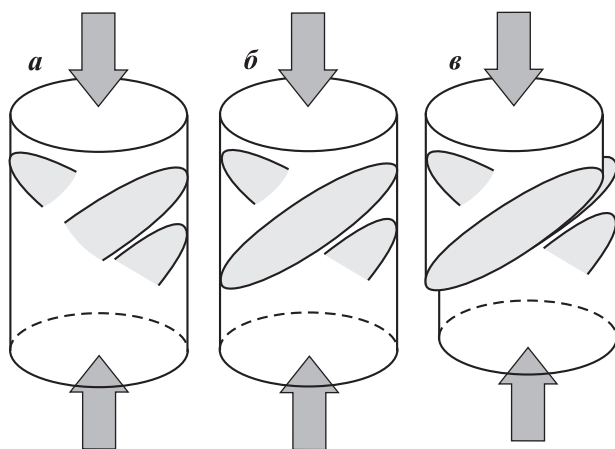


Рис. 2. Схематическое изображение полос сдвига
 а — начальная стадия деформации (1-я стадия, на которой, как правило, обнаруживается образование не одной, а нескольких полос сдвига, многие из которых не пересекают образец насквозь); б — установившееся течение в одной из доминантных полос сдвига (переходный этап); в — сдвиг одной части образца по отношению к другой (2-я стадия)

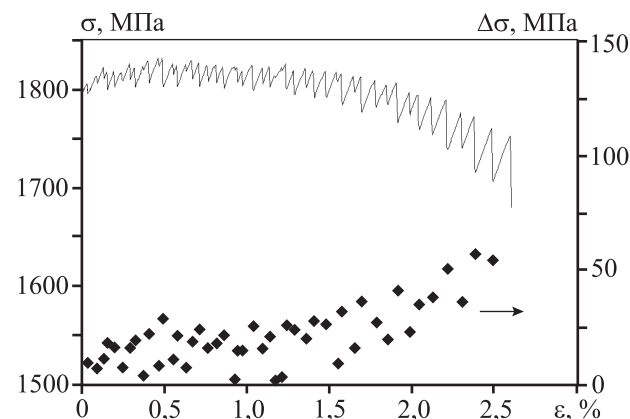


Рис. 3. Кривая деформации ОМС системы Zr–Cu–Fe–Al в пластической области и соответствующие сбросы напряжения за один акт движения существующей полосы сдвига или генерации новой полосы

и увеличению величины падения напряжения ($\Delta\sigma$) за один акт сброса нагрузки при продвижении полосы сдвига. В некоторых ОМС макроскопически однородная деформация (с приблизительно постоянным истинным напряжением деформации) может достигать 5 % [34].

Формирование полос сдвиговой деформации [35, 36] приводит к появлению ступенек на боковой поверхности образца, что показано на рис. 4. В зависимости от условий нагружения может иметь место локальный нагрев в полосах сдвига [37, 38]. В случае, когда сдвиг обусловлен релаксацией упругой энергии образца, значительное повышение температуры может возникнуть в результате локализованного течения. Локальный нагрев в полосах сдвига, в зависимости от температуры, напряжения и скорости деформации, может стимулировать переход от неоднородной деформации образца под нагрузкой к однородному течению [35, 40]. И тем не менее есть основания полагать, что значительный нагрев образца происходит только в местах концентрации полос сдвига — вблизи микротрещин или у поверхности разрушения [39]. Кроме того, представляет интерес изучение влияния размера образца, приводящего к хрупкому разрушению при больших его величинах [41].

На поверхности разрушения образцов отмечается характерный для металлических стекол рисунок типа «венозной сетки», порожденный неустойчивостью поверхности, когда воздух проникает в слой жидкости (рис. 5 [42]), что означает локальное расплавление материала на поверхности разрушения [43]. Однако такой узор проявляется только в тех местах, где скорость распространения трещины была достаточно высока [44].

Образец ОМС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_5\text{P}_{15}$, вырезанный из малой части пирамидального слитка, где скорость охлаждения была выше, показал гораздо большую пластичность с относительной деформацией 27 % по сравнению с ее величиной 2,5 % для образца, полученного из большей части слитка [45]. Скорость охлаждения в образцах диаметром 1 и 5 мм различается в несколько раз, что подразумевает большую разницу в строении стекловидной фазы [46], которая проявляется в повышенной энтальпии релаксации малого образца перед достижением температуры стеклования (T_g) при нагреве. Роль молярного объема в хрупкости стекловидных сплавов также обсуждалась в [9, 47].

Также следует помнить, что пластичность ОМС зависит не только от абсолютного размера образ-

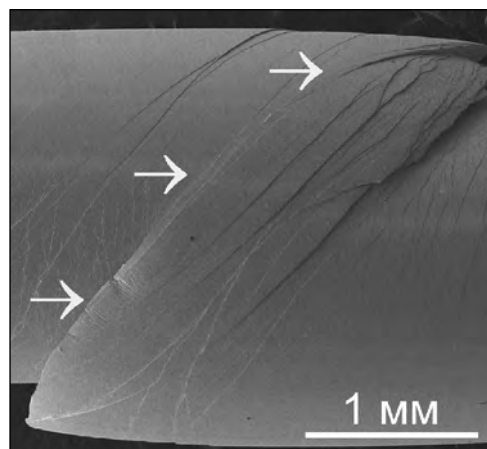


Рис. 4. СЭМ-изображение боковой поверхности пластичного образца ОМС системы Zr-Cu-Fe-Al , деформированного при комнатной температуре

Наблюдаются множественные полосы сдвига, образовавшиеся на начальной стадии. Стрелками показано формирование доминантной полосы сдвига, приводящей к прерывистому скольжению

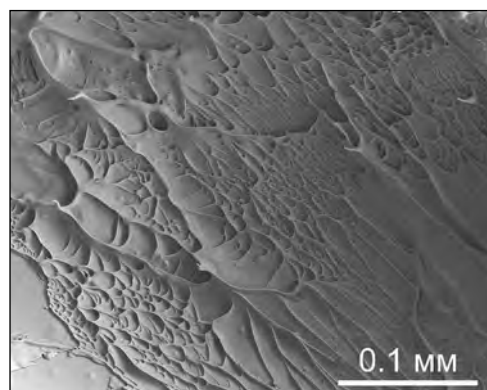


Рис. 5. Поверхность разрушения образца ОМС на основе циркония, деформированного на сжатие при комнатной температуре (СЭМ)

Типичный рисунок в виде «венозной сетки», образующийся при проникновении воздуха в канал развития трещины

ца, но и от геометрического соотношения ширины (или диаметра) к высоте [48, 49], которое оказывает влияние на формирование полос сдвига и деформационные процессы [50, 51]. Образцы с соотношением высоты к диаметру ≤ 1 показывают высокую пластичность [27, 52] из-за влияния пуансонов машины на процесс пластической деформации.

Вязкость разрушения образца ОМС состава $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ и размером 7 мм с введением усталостных трещин равна $K_{Ic} = 55 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ [53], а термообработка приводит к частичной или полной кристаллизации и 50-кратному снижению значения K_{Ic} до 1,21 и 1,04 $\text{МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ соответственно. По другим источникам, вязкость разрушения

образцов Zr—Ti—Ni—Cu—V с надрезом при введении усталостных трещин была значительно ниже — $18,4 \pm 1,4$ МПа· $\sqrt{\text{м}}$ [54]. Это свидетельствует о высокой чувствительности ОМС к микроскопическим дефектам и концентраторам напряжений. В то же время усталостные характеристики сплавов ОМС на основе циркония сопоставимы со свойствами высокопрочных кристаллических сплавов [55, 56].

Для большинства ОМС [57, 58] были получены отрицательные значения показателя скоростной чувствительности (ПСЧ) при испытаниях на одноосное сжатие. Данный факт, возможно, объясняется тем, что количество избыточного объема, порожденного деформацией [59], увеличивается с ростом ее скорости до тех пор, пока она не станет так высока, что время релаксации оказывается недостаточным для того, чтобы соответственно поднять напряжение течения. Положительный ПСЧ, обнаруживаемый при наноиндентировании, может быть связан с типом напряженного состояния [60], которое ближе к трехосному сжатию при испытаниях на твердость. Сплав $\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10,0}\text{Ti}_{5,0}$ при сжатии демонстрирует отрицательное значение ПСЧ [61], но становится нечувствительным к скорости деформации при вдавливании индентора [62].

Тем не менее металлические стекла деформируются более однородно на наноуровне. Исследования образцов на растяжение с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), проводившиеся *in-situ*, показали, что в отличие от ОМС систем Zr—Ni—Cu—Al—Pd и Zr—Ni—Al—Pd [63], в которых наблюдалась динамическая нанокристаллизация путем формирования наноразмерных частиц кубической фазы в пределах полос сдвига, стекловидные образцы $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_5\text{Al}_{7,5}\text{Pd}_{12,5}$ не показали каких-либо следов нанокристаллизации независимо от наличия или отсутствия облучения электронами при деформации [64]. Также области локализованной деформации в образцах, испытанных в колонне ПЭМ, не похожи на классические полосы сдвига (рис. 6): они значительно шире по сравнению с полосами высоколокализованной деформации в объемных стеклах [65].

Близкие результаты были получены при деформации образцов сплава $\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14,6}\text{Ti}_5$ толщиной около 200 нм [66], полученных утонением сфокусированным ионным пучком, а также для субмикронных столбиков стеклообразного сплава $\text{Pd}_{77}\text{Si}_{23}$ [67].



Рис. 6. Трещина при деформации аморфного сплава $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_5\text{Al}_{7,5}\text{Pd}_{12,5}$ в колонне ПЭМ (светлопольное изображение). Заметно наличие области пластической деформации перед трещиной

Согласно тепловым расчетам энергосодержание в полосе сдвига и, соответственно, рост температуры образца зависят от скорости деформации и величины сдвига (δ) в дополнение к теплопроводности стекловидной фазы [68—71].

В последнее время ряд экспериментальных и расчетных исследований показал, что внутренняя структура металлических стекол играет ключевую роль в определении их механических характеристик. Было, например, отмечено, что разные истории обработки объемных металлических стеклообразных сплавов (режимы отжига и скорости охлаждения) приводят к изменению химического и топологического атомных порядков и, следовательно, к изменению механических свойств [72—74]. Такие структурные изменения были объяснены с точки зрения свободного объема и конфигурационной потенциальной энергии [75, 76]. Компьютерное моделирование показало, что изменения скорости охлаждения сплава Cu—Zr сопровождались изменением доли икосаэдрических кластеров и их влиянием на пластичность [77].

Было также отмечено, что, в то время как объемный модуль упругости (B) независим от структурных преобразований, модуль сдвига (G) и, следовательно, коэффициент Пуассона (ν), или G/B -соотношение, зависят от истории получения и обработки сплава (например, от скорости охлаждения). Также добавление элемента, повышающего ν , обуславливает образование потенциально пластичного ОМС [78]. Изменение состава ОМС $\text{Zr}_{63-x}\text{Cu}_{24}\text{Al}_x\text{Ni}_{10}\text{Co}_3$, приводящее к соответствующим изменениям модуля упругости, объясняет вариации механических свойств с точки зрения внутренних структурных изменений [77], которые могут быть весьма значительными [79]. Влияние малой концентрации алюминия на упругие и пласти-

ческие свойства ОМС состава $Zr_{63-x}Cu_{24}Al_xNi_{10}Co_3$ показали заметное увеличение значений пластической деформации в случае сплавов с повышенным коэффициентом Пуассона.

Когда пространственно-однородное изменение температуры происходит в образце, имеющем в составе более одной фазы, или поликристаллическом образце некубической фазы (с сильной анизотропией теплового расширения—сжатия), то деформация неоднородна. Термоциклирование при криогенной температуре вызывает «омоложение» металлических стекол [80] с достижением состояния с повышенной энергией, что приводит к росту их пластичности. Это объясняется внутренней неоднородностью структуры стекла [81], что предполагает неравномерное значение коэффициента теплового расширения.

Механические свойства ОМС при криогенной температуре

Образцы ОМС $Zr-Ni-Cu-Al$, испытанные при температуре, близкой к 77 К — температуре кипения жидкого азота (LN_2), показывают, как правило, более высокую прочность на сжатие по сравнению с образцом, исследованным при комнатной температуре [82]. При этом во время тестирования при криогенных температурах на кривой деформации не наблюдаются сбросы напряжения. Диаграмма напряжение—деформация для ОМС $Zr_{64,13}Ni_{10,12}Cu_{15,75}Al_{10}$ при температуре, близкой к температуре кипения LN_2 , показана на рис. 7, а.

Образец, испытанный при LN_2 , показал более высокую прочность на сжатие по сравнению с ОМС, исследованным при комнатной температуре. В обоих случаях пластичность различается от образца к образцу. И при криогенной температуре разрушение объемных металлических стекол тоже очень чувствительно к макроскопическим дефектам [83], что объясняет большой разброс в значениях пластичности. Также при криогенной температуре в образцах обнаружено образование локализованных полос сдвиговой деформации (рис. 7, б). Если диаграммы напряжение—деформация при комнатной температуре (см. рис. 3) показывают регулярные сбросы нагрузки, которые характерны для многих ОМС [84], то во время тестирования при криогенных температурах зубцы на кривой не появляются (по крайней мере в пределах чувствительности используемой экспериментальной установки). Отсутствие или наличие скачков нагрузки на деформационной кривой объясняется соотно-

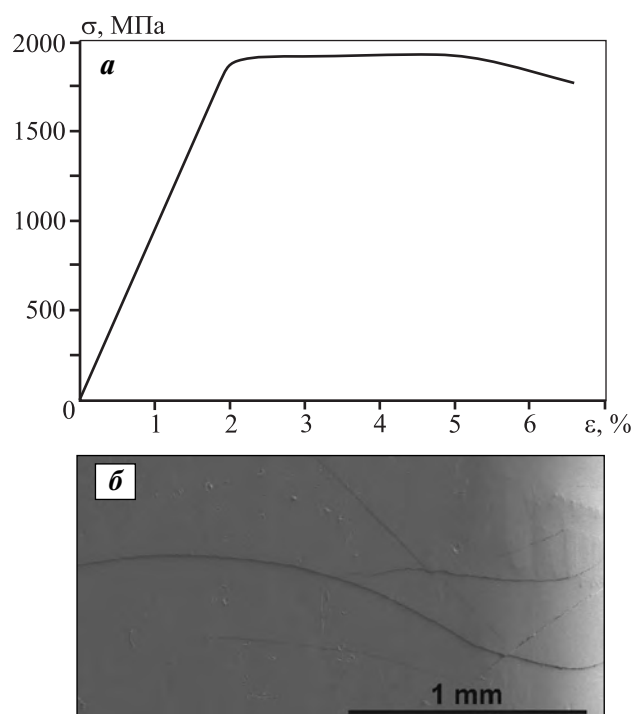


Рис. 7. Диаграмма напряжение—деформация для ОМС $Zr_{64,13}Ni_{10,12}Cu_{15,75}Al_{10}$ при температуре, близкой к температуре кипения жидкого азота LN_2 , (а) и СЭМ-изображение боковой поверхности после разрушения образца (видны полосы сдвига) (б)

шением конкурирующих процессов: сдвиговыми смещениями в образце за счет образования и распространения зон избыточного объема в полосах скольжения и диффузионными перестройками искаженной структуры как внутри этих полос, так и на их фронте. При понижении температуры эти процессы замедляются, что приводит к исчезновению скачков на деформационных кривых.

Методы повышения механических свойств

Микротвердость стержней из сплава $Zr_{60+x}Cu_{25-x}Fe_3Al_{10}$ ($x = 0; 2,5; 5; 7,5; 10$) диаметром 2 мм в литом состоянии линейно уменьшается от 480 до 435 HV с увеличением концентрации Zr с 60 до 67,5 ат. % [34]. Это означает, что повышенное содержание Zr, особенно при переходе в область доэвтектических составов, приводит к образованию более мягкой стекловидной фазы. При увеличении содержания Zr пластичность до разрушения (ϵ_f) увеличивается до определенного предела, а условный предел текучести и напряжение течения уменьшаются. Такой подход позволяет получать ОМС, демонстрирующие пластичность на растяжение в тонких образцах при достаточно высоких скоростях деформации [85, 86]. Некоторые мно-

гокомпонентные ОМС тоже показали улучшение пластических свойств [87].

Обработка ОМС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$ флюсом (B_2O_3) увеличивает не только его стеклообразующую способность, но и пластичность [88]. Если необработанные литые образцы показывают относительную деформацию около 3 % (по данным 3 измерений), то после обработки этот показатель становится порядка 52 %. Вероятным объяснением является влияние включений оксидов, которые могут служить как центрами гетерогенного зарождения кристаллов при затвердевании, так и местами появления трещин при деформации.

Пористые ОМС являются весьма перспективными для определенных приложений из-за их низкой плотности, повышенной пластичности и пониженного значения модуля нормальной упругости [89, 90]. Так, сплавы $\text{Pd}_{42,5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7,5}\text{P}_{20}$ с пористостью $P = 3,7$ об.% имеют $\sigma_{0,2} = 1520$ МПа и $\epsilon_f = 18$ %. Наблюдаемые значения пластичности намного превосходят таковую монолитного объемного образца стеклообразного сплава без пор, который разрушается сразу после достижения предела упругости деформации. Сплавы $\text{Pd}_{42,5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7,5}\text{P}_{20}$ с $P > 40$ об.% не разрушаются при испытании на сжатие, хотя и напряжение течения составляет менее 1000 МПа.

Как показано на рис. 8, образование нанокристаллов в результате деформации ОМС $\text{Ti}_{44,1}\text{Zr}_{9,8}\text{Pd}_{9,8}\text{Cu}_{30,38}\text{Sn}_{3,92}\text{Nb}_2$ диаметром 3 мм наблюдалось в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) [91].

Помимо возможного местного повышения температуры при деформации кристаллизация в по-

лосе сдвига обусловлена чрезвычайно высокой концентрацией избыточного объема. Это приводит к значительному увеличению коэффициента диффузии и снижению энергии активации кристаллизации [92]. В то же время в ОМС $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{30}\text{P}_{20}$ образование фазы *cF4* размером 5–7 нм было обнаружено только около трещины, в то время как отсутствие нанокристаллизации наблюдалось в полосах деформации.

Кристаллизация ОМС — это способ производства двухфазных материалов [93]. Кристаллы действуют как сильные барьеры для распространения полос сдвиговой деформации, способствуя их ветвлению и формированию нескольких групп сдвигообразования, увеличивая тем самым пластичность и предотвращая преждевременное хрупкое разрушение. Также сплав $\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{17}$, полученный литьем в медную изложницу, имеет превосходное сочетание прочности и пластичности не только за счет эффекта от двухфазной структуры (металлическое стекло и аустенитная фаза *cP2*), но и за счет деформационного мартенситного превращения (*cP2* → *mP4*) [94]. Высокий предел прочности (2000 МПа) сочетается с повышенной пластичностью (до 15 %) относительной деформации на сжатие. Недавно было разработано большое количество подобных многокомпонентных сплавов на основе этой системы с хорошими механическими свойствами [95, 96].

Двухфазные композиции типа ОМС—кристалл не демонстрируют сбросы нагрузки, а показывают однородное течение даже при комнатной температуре (рис. 9), хотя локализованные полосы сдвига формируются и в данных материалах.

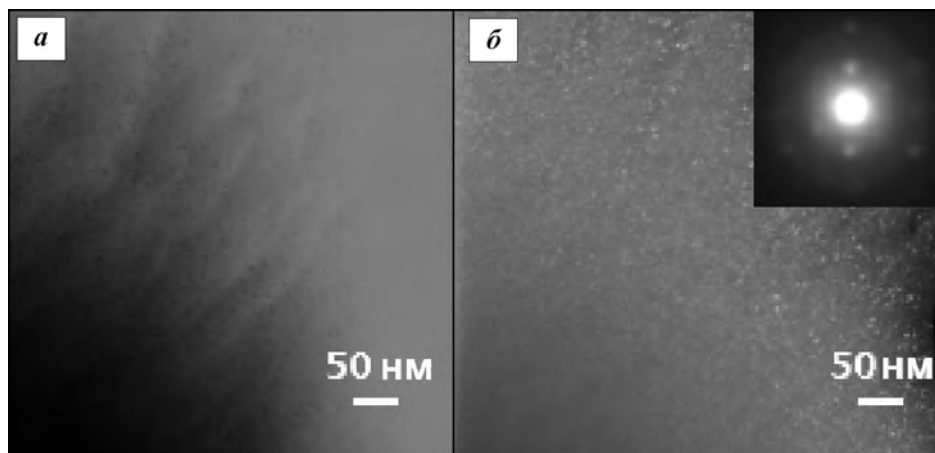


Рис. 8. Структура ОМС $\text{Ti}_{44,1}\text{Zr}_{9,8}\text{Pd}_{9,8}\text{Cu}_{30,38}\text{Sn}_{3,92}\text{Nb}_2$ диаметром 3 мм после деформации при $T = 298$ К (ПЭМ)

a — светлопольное изображение; *b* — темнопольное изображение, вставка — картина нанолучевой дифракции

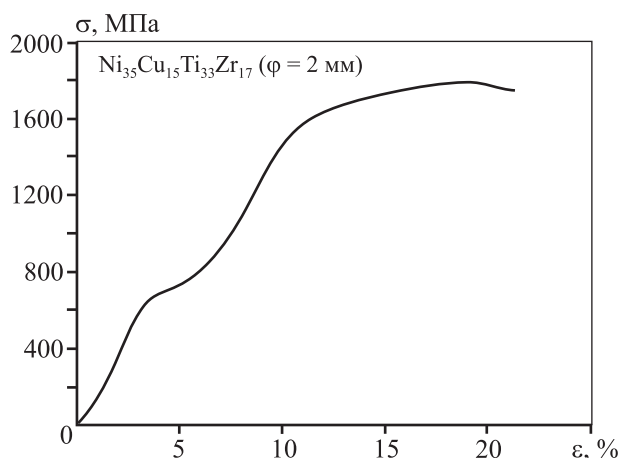


Рис. 9. Кривая деформации сплава типа ОМС–кристалл *cP2*

При $\sigma = 635$ МПа начинается мартенситное превращение, приводящее к повышению пластичности образца

Сплавы Cu–Zr–Al–Co [97, 98] и Cu–Zr–Al [99] показывают деформационное упрочнение вследствие мартенситного превращения при деформации. Наиболее успешные результаты получены в сплавах на основе Zr , содержащих бериллий — элемент с низкой технологичностью (может образовывать токсичный оксид), который затрудняет формирование интерметаллических соединений и обуславливает получение граничного твердого раствора в дендритной форме [100]. Данные сплавы показали высокую пластичность на растяжение.

Механические свойства и деформация при нагреве

При нагреве выше температуры стеклования (T_g), но ниже температуры кристаллизации (T_x) металлические стекла, как и полимеры, показывают пластическое течение при относительно малом напряжении течения. Это позволяет проводить формовку в переохлажденной жидкости с получением изделий разной формы и наблюдать высокое относительное удлинение в тысячи процентов.

Объемные металлические стекла могут подвергаться термомеханической обработке или сварке [101] в состоянии переохлажденной жидкости. Они демонстрируют сверхпластичность [102] (хорошую текучесть в состоянии переохлажденной жидкости с относительным удлинением до тысяч процентов), в том числе и при высокой скорости деформации. При этом последующее охлаждение возвращает ОМС аморфную структуру. Термопластическое формование отпечатков микро- и наноразмерных рельефов высокого качества легко осу-

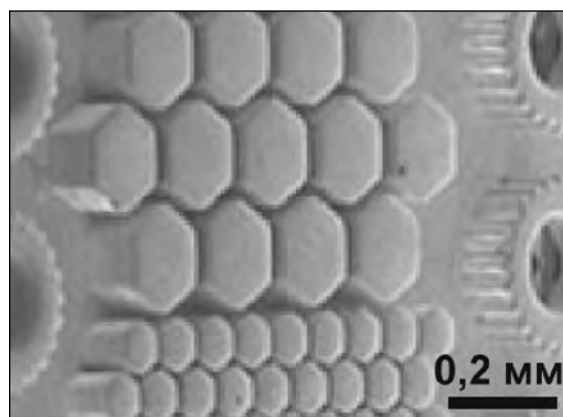


Рис. 10. Отпечаток на поверхности стеклообразного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$, полученный вдавливанием пресс-формы

ществляется на поверхности ОМС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$ из-за высокой термической стабильности данного стекловидного сплава и низкой вязкости переохлажденной жидкости при нагреве выше T_g [103].

Вдавливание плоских кремниевых пластин ($R_q = 1$ нм) в образец произведено в температурном интервале переохлажденной жидкости. При $T = 643$ К инкубационный период для зарождения и роста кристаллических колоний, определенный по кривым изотермической калориметрии, достигает 40 мин, что достаточно долго для успешного завершения процесса формовки. Используя низкую вязкость переохлажденной жидкости (относительно стекла) и ее благоприятные поверхностные свойства типа смачивания, на поверхности ОМС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$ были получены различные структуры (рис. 10).

Коррозионные свойства

Одним из важных преимуществ ОМС является их высокая коррозионная стойкость, включая пассивацию в некоторых растворах [104]. Основная причина этого заключается в наличии однофазной структуры и отсутствии специфических дефектов кристаллической решетки — дислокаций и границ между зернами. Например, сплав ОМС ($\text{Ti}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{Cu}_{0,31}\text{Sn}_{0,4}\text{Nb}_2$) показал хорошую коррозионную стойкость и низкую плотность тока в 1 %-ном растворе молочной кислоты, растворе PBS (состав, г/л: 8 NaCl , 0,2 KCl , 1,15 Na_2HPO_4 и 0,2 KH_2PO_4) и растворе HBSS (8 NaCl , 0,4 KCl , 0,09 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,06 KH_2PO_4 , 0,35 NaHCO_3 и 1,0 глюкозы) при комнатной температуре в атмосфере [105]. Как будет сказано ниже, высокая кор-

розионная стойкость позволяет применять ОМС в качестве биоматериалов.

Магнитные свойства

Магнитные свойства, хотя и являются частью физических свойств, вынесены в особый раздел ввиду их важности для практического применения. Сплавы на основе железа и кобальта являются отличными магнитомягкими материалами (см. табл. 2 и рис. 11) с исключительно низкой величиной коэрцитивной силы (или коэрцитивного поля) (H_c), достаточно высокими намагниченностью насыщения (или магнитной индукцией насыщения) (B_s) и магнитной проницаемостью. Кроме того, небольшая проводимость электрического тока уменьшает тепловые потери на вихревых то-

ках Фуко. Выдерживание образцов металлических стекол при криогенной температуре (77 К) показало изменение их магнитных свойств [106].

Применение

Объемные металлические стекла имеют важные области применения в связи с высокими механическими свойствами [114, 115], а также хорошими литейными показателями и текучестью в области переохлажденной жидкости (и даже в двухфазном аморфно-кристаллическом состоянии до кристаллизации большего объема [116]). Эти материалы уже используются для изготовления спортивных товаров, часов, экранов от электромагнитных волн, оптических приборов, движущихся частей микромашин, датчиков давления, расходомеров Кориолиса [117], медицинских инструментов, биоимплантатов (особенно в случае наноструктурированных металлических стекол [118]), биоразлагаемых имплантатов [119, 120] и т.д. Кроме того, они могут использоваться в качестве износо- и коррозионно-стойких покрытий [121]. Основная же область применения ОМС в трансформаторах, особенно при высокой частоте, связана с их отличными магнитными свойствами.

Сплавы ОМС обладают высокой растворимостью водорода (например, на основе палладия) и при насыщении им демонстрируют значительное сопротивление охрупчиванию. Они оказались перспективными для применения в сепараторах для топливных элементов вследствие хорошей пропускающей способности водорода через мембраны сплавами Zr—Hf—Ni [122] и Ni—Nb—Zr [123].

Порошки металлических стекол на основе Mg и Fe демонстрируют превосходную эффективность в реакции разложения азокрасителей по сравнению с порошками на основе железа, их кристаллическими аналогами и кристаллическим магнетом [124, 125]. Тонкие аморфные оксиды на поверхности ОМС могут быть использованы для изготовления электронных приборов [126], а тонкие пленки ОМС Fe—Cr—Zr имеют коэффициент оптического пропускания до 0,9 при сохранении электрической проводимости и ферромагнетизма [127].

Шарики металлических стекол на основе железа имеют высокие механические свойства, такие как твердость по Виккерсу (900 НВ), прочность на излом (3000 МПа) и упругая деформация (2 %), что в сочетании с высокой коррозионной стойкостью и гладкой внешней поверхностью де-

Таблица 2
Состав, магнитные свойства типичных ферромагнитных ОМС и их критический диаметр

Состав ОМС	B_s , Тл	H_c , А/м	D_{cr} , мм	Лит. источник
$Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$	1,51	0,8	2,5	[107]
$Fe_{77}Ga_3P_{9,5}C_4B_4Si_{2,5}$	1,36	4,25	2,5	[108]
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$	0,49	0,25	3	[109]
$Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_8Ti_2B_{20}$	0,82	1,9	1	[110]
$Fe_{74}Nb_6Y_3B_{17}$	0,81	15	2	[111]
$Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$	1,51	0,8	2,5	[112]
$(Fe_{0,75}B_{0,15}Si_{0,1})_{96}Nb_4$	1,2	3,7	1,5	[113]

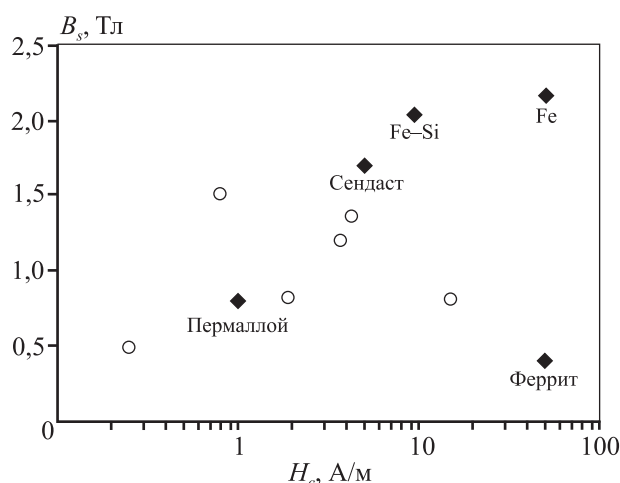


Рис. 11. Магнитные свойства типичных ОМС (○) в сравнении с широко используемыми кристаллическими материалами (◆) Составы и свойства приведены в табл. 2

лает их эффективным инструментом для упрочнения различных материалов при пескоструйной обработке.

Заключение

В работе проведен обзор литературы по объемным металлическим стеклам с описанием их различных свойств. Эти необычные материалы имеют большой потенциал к применению в различных областях техники как высокопрочные, износостойкие и коррозионно-устойчивые материалы. Они представляют широкий интерес для исследований их необычных свойств и структуры. Двухфазные материалы типа стекло—кристалл очень перспективны для практического применения в качестве высокопрочных конструкционных материалов в тех областях, где их относительно высокая стоимость не имеет большого значения.

Не стоит ожидать, что ОМС и двухфазные материалы даже при удешевлении составов заменят собой конструкционные стали или алюминиевые сплавы в строительстве и тяжелом машиностроении, однако они уже находят все более широкое применение в определенных областях человеческой деятельности, превосходя по многим показателям материалы-конкуренты. Кроме того, они могут привести к изобретению революционных технологий, потенциально вытесняя традиционные методы обработки металлов для инновационных областей применения.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (№ К2-2014-013 и № К2-2015-075).

Литература/References

1. Глезер А.М., Шурьгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: Физматлит, 2013; Glezer A.M., Shurygina N.A. Amorfno-nanokristallicheskie splavy [Amorphous and nanocrystalline alloys]. Moscow: Fizmatlit, 2013.
2. Лузгин Д.В., Полькин В.И. Объемные металлические стекла: Получение, структура, структурные изменения при нагреве // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. С. 43—52; Louzguine D.V., Pol'kin V.I. Bulk metallic glasses: Fabrication, structure, and structural changes under heating. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 1. P. 25—32.
3. Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates. *Mater. Trans. JIM.* 1995. Vol. 36. P. 866—875.
4. Johnson W.L. Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology. *Mater. Res. Bull.* 1999. Vol. 24. P. 42—56.
5. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Зверькова И.И. Фазовые превращения при кристаллизации аморфных сплавов Al—Ni—Re // ФММ. 2002. Т. 94. С. 1—6; Abrosimova G.E., Aronin A.S., Zver'kova I.I. Fazovye prevrashcheniya pri kristallizatsii amorfnykh splavov Al—Ni—Re [Phase transformations at crystallization of amorphous alloys of Al—Ni—RE]. *Fizika metallov i metallovedenie.* 2002. Vol. 94. P.1—6.
6. Angell C.A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science.* 1995. Vol. 2. P. 1924—1935.
7. Debenedetti P.G., Stillinger F.H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature.* 2001. Vol. 410. P. 259—267.
8. Лысенко А.В., Ляхов С.А., Хоник В.А., Язвickий М.Ю. Сдвиговая вязкость металлического стекла Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ в условиях изохронного нагрева ниже температуры стеклования // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. С. 209; Lysenko A.V., Ljahov S.A., Honik V.A., Jazvickij M.Ju. Sdvigovaya vjzskost' metallichesкого стекла Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ v uslovijah izohronnogo nagreva nizhe temperatury steklovaniya [Shift viscosity of metal Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ glass in the conditions of isochronous heating is lower than vitrification temperature]. *Fizika tverdogo tela.* 2009. Vol. 51. P. 209.
9. Aljerf M., Georgarakisa K., Yavari A.R. Shaping of metallic glasses by stress-annealing without thermal embrittlement. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 3817—3824.
10. Harms U., Shen T.D., Schwarz R.B. Thermal conductivity of Pd₄₀Ni_{40-x}Cu_xP₂₀ metallic glasses. *Scripta Mater.* 2002. Vol. 47. P. 411—414.
11. Yamasaki M., Kagao S., Kawamura Y. Thermal diffusivity and conductivity of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 63—67.
12. Yamasaki M., Kagao S., Kawamura Y., Yoshimura K. Thermal diffusivity and conductivity of supercooled liquid in Zr₄₁Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀Be₂₃ metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. P. 4653—4655.
13. Kimura H.M., Inoue A., Nishiyama N., Sasamori K., Haruyama O., Masumoto T. Thermal, mechanical, and physical properties of supercooled liquid in Pd—Cu—Ni—P amorphous alloy. *Sci. Rep.* 1997. Vol. 43. P. 101—106.
14. Busch R. The thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids. *JOM.* 2000. Vol. 52. P. 39—42.
15. Louzguine-Luzgin D.V., Seki I., Yamamoto T., Kawaji H., Suryanarayana C., Inoue A. Double-stage glass transition in a metallic glass. *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. No. 144202.
16. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Асадчиков В.Е., Серебряков А.В. Эволюция структуры аморфных сплавов Co—Fe—Si—В и Fe—В при натреве ниже температуры

- кристаллизации // ФММ. 1986. No. 3. С. 496—502; *Abrosimova G.E., Aronin A.S., Asadchikov V.E., Serebrjakov A.V.* Jevoljucija struktury amorfnih splavov Co—Fe—Si—B i Fe—B pri natreve nizhe temperaturny kristallizacii [Evolution of the structure of amorphous alloys Co—Fe—Si—B and Fe—B in native below crystallization temperature]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1986. No. 3. P. 496—502.
17. *Калошкин С.Д., Томилин И.А.* Термодинамическое описание превращений аморфных твердых растворов в системе железо—кремний—бор // Журн. физ. химии. 1996. No. 1. С. 27—32; *Kaloshkin S.D., Tomilin I.A.* Termodinamicheskoe opisaniye prevrashhenij amorfnykh tverdykh rastvorov v sisteme zhelezo—kremnij—bor [Thermodynamic description of the transformations of amorphous solid solutions in the system iron—silicon—boron]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 1996. No. 1. P. 27—32.
 18. *Yavari A.R., Moulec A. Le, Inoue A., Nishiyama N., Lupu N., Matsubara E., Botta W.J., Vaughan G., Michiel M.Di., Kvick A.* Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 1611—1619.
 19. *Zöllmer V., Rätzke K., Faupel F., Rehmert A., Geyer U.* Evidence of diffusion via collective hopping in metallic supercooled liquids and glasses. *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65. No. 220201.
 20. *Knorr M.P., Freitag M.K., Mehrer H.J.* Self-diffusion in the amorphous and supercooled liquid state of the bulk metallic glass $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$. *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. Vol. 250—252. P. 669—673.
 21. *Egami T.* Nano-glass mechanism of bulk metallic glass formation. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. P. 510—517.
 22. *Поздняков В.А., Глезер А.М.* Структурные механизмы разрушения аморфных металлических сплавов // Доклады РАН. 2002. Т. 387. No. 4. С. 471—474; *Pozdnyakov V.A., Glezer A.M.* Strukturnye mehanizmy razrusheniya amorfnykh metallicheskikh splavov [Structural mechanisms of fracture in amorphous metallic alloys]. 2002. *Doklady Physics*. 2002. Vol. 47. P. 852—855.
 23. *He Q., Cheng Y.Q., Ma E., Xu J.* Locating bulk metallic glasses with high fracture toughness: chemical effects and composition optimization. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 202—215.
 24. *Demetriou M.D., Launey M.E., Garrett G., Schramm P.J., Hofmann D.C., Johnson W.L., Ritchie R.O.* A damage tolerant glass. *Nature Mater.* 2011. Vol. 10. P. 123—128.
 25. *Ke H.B., Wen P., Peng H.L., Wang W.H., Greer A.L.* Homogeneous deformation of metallic glass at room temperature reveals large dilatation. *Scripta Mater.* 2011. Vol. 64. P. 966—969.
 26. *Abrosimova G.E., Aronin A.S., Afonikova N.S., Kobelev N.P.* Influence of deformation on the structural transformation of the $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ amorphous phase. *Phys. Solid State*. 2010. Vol. 52. P. 1892—1898.
 27. *Louzguine-Luzgin D.V., Ketov S.V., Wang Z., Miyama M.J., Tsarkov A.A., Churyumov A.Yu.* Plastic deformation studies of Zr-based bulk metallic glassy samples with a low aspect ratio. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 616. P. 288—296.
 28. *Conner R.D., Li Y., Nix W.D., Johnson W.L.* Shear band spacing under bending of Zr-based metallic glass plates. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 2429—2434.
 29. *Donovan P.E., Stobbs W.M.* The structure of shear bands in metallic glasses. *Acta Metall.* 1981. Vol. 29. P. 1419—1436.
 30. *Spaepen F.* A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall.* 1977. Vol. 25. P. 407—415.
 31. *Argon A.* Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall.* 1979. Vol. 27. P. 47—58.
 32. *Louzguine-Luzgin D.V., Zadorozhnyy V.Yu., Chen N., Ketov S.V.* Evidence of the existence of two deformation stages in bulk metallic glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. Vol. 396—397. P. 20—24.
 33. *Perepezko J.H., Imhoff S.D., Chen M.W., Wang J.Q., Gonzalez S.* Nucleation of shear bands in amorphous alloys. *PNAS*. 2014. Vol. 111. P. 3938—3942.
 34. *Zhang Q.S., Zhang W., Xie G.Q., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A.* Stable flowing of localized shear bands in soft bulk metallic glasses. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 904—909.
 35. *Schuh C.A., Lund A.C., Nieh T.G.* New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses: elevated temperature nanoindentation experiments and mechanistic modeling. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 5879—5891.
 36. *Xi K.K., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., Wu Y., Lewandowski J.J.* Fracture of Brittle Metallic Glasses: Brittleness or Plasticity. *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94. No. 125510.
 37. *Lewandowski J.J., Greer A.L.* Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nat. Mater.* 2006. Vol. 5. P. 15—18.
 38. *Cheng Y.Q., Han Z., Li Y., Ma E.* Cold versus hot shear banding in bulk metallic glass. *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 80. No. 134115.
 39. *Ketov S.V., Louzguine-Luzgin D.V.* Localized shear deformation and softening of bulk metallic glass: stress or temperature driven. *Sci. Reports*. 2013. Vol. 3. P. 1—6.
 40. *Xi K.K., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., Wu Y., Lewandowski J.J.* Fracture of brittle metallic glasses: brittleness or plasticity. *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94. P. 1—4.
 41. *Conner R.D., Johnson W.L., Paton N.E., Nix W.D.* Shear bands and cracking of metallic glass plates in bending. *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94. P. 904—911.
 42. *Schuh C.A., Hufnagel T.C., Ramamurty U.* Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 4067—4109.
 43. *Yang B., Morrison M.L., Liaw P.P.K., Buchanan R.A., Wang G., Liu C.T., Denda M.* Dynamic evolution of nanoscale shear bands in a bulk-metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 4—7.
 44. *Chen N., Louzguine-Luzgin D.V., Xie G.Q., Inoue A.* Nanoscale wavy fracture surface of a Pd-based bulk metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. No. 131906.

45. Louzguine-Luzgin D.V., Chen N., Zadorozhnyy V.Yu., Seki I., Inoue A. Pd₄₀Ni₄₀Si₅P₁₅ bulk metallic glass properties variation as a function of sample thickness. *Intermetallics*. 2013. Vol. 33. P. 67–72.
46. Louzguine-Luzgin D.V., Seki I., Ketov S.V., Louzguina-Luzgina L.V., Polkin V.I., Chen N., Fecht H., Vasiliev A.N., Kawaji H. Glass-transition process in an Au-based metallic glass. *J. Non-Cryst. Solids*. 2015. Vol. 419. P. 12–15.
47. Глезер А.М., Бетехтин В.И. Свободный объем и механизмы микроразрушения аморфных сплавов // Физика твердого тела. 1996. Т. 38. No. 6. С. 1784–1790; Glezer A.M., Betehtin V.I. Svobodnyj objom i mehanizmy mikrorazrusheniya amorfnykh splavov [Free volume and mechanisms of microfractures amorphous alloys]. *Fizika tverdogo tela*. 1996. Vol. 38. No. 6. P. 1784–1790.
48. Liu F.X., Liaw P.K., Wang G.Y., Chiang C.L., Smith D.A., Rack P.D., Chu J.P., Buchanan R.A. Specimen-geometry effects on mechanical behavior of metallic glasses. *Intermetallics*. 2006. Vol. 14. P. 1014–1018.
49. Sunny G., Lewandowski J., Prakash V. Effects of annealing and specimen geometry on dynamic compression of a Zr-based bulk metallic glass. *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. P. 389–401.
50. Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов // ФТТ. 1998. Т. 40. С. 1–5; Betehtin V.I., Glezer A.M., Kadomtsev A.G., Kipyatkova A.Yu. Izbytochnyi svobodnyi ob'em i mekhanicheskie svoystva amorfnykh splavov [Excess free volume and mechanical properties of amorphous alloys]. *Fizika tverdogo tela*. 1998. Vol. 40. P. 1–5.
51. Uchic M.D., Dimiduk D.M., Florando N., Nix W.D. Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science*. 2004. Vol. 305. P. 986–989.
52. Gu L., Xu L., Zhang Q.S., Pan D., Chen N., Louzguine-Luzgin D. V., Yao K.-F., Wang W.H., Ikuhara Y. Direct in situ observation of metallic glass deformation by real-time nano-scale indentation. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. No. 9122.
53. Gilbert C.J., Ritchie R.O., Johnson W.L. Fracture toughness and fatigue-crack propagation in a Zr–Ti–Ni–Cu–Be bulk metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71. P. 476–478.
54. Lowhaphandu P., Lewandowski J.J. Fracture toughness and notched toughness of bulk amorphous alloy: Zr–Ti–Ni–Cu–Be. *Scripta Mater.* 1998. Vol. 38. P. 1811–1817.
55. Zhang Z. F., Eckert J., Schultz L. Fatigue and fracture behavior of bulk metallic glass. *Metall. Mater. Trans. A*. 2004. Vol. 35. P. 3489–3498.
56. Wang G.Y., Liaw P.K., Peter W.H., Yang B., Yokoyama Y., Benson M.L., Green B.A., Kirkham M., White S.A., Saleh T.A., McDaniels R.L., Steward R.V., Buchanan R.A., Liu C.T., Brook C.R. Fatigue behavior of bulk-metallic glasses. *Intermetallics*. 2004. Vol. 12. P. 885–892.
57. Dalla Torre F.H., Dubach A., Nelson A. Löffler J.F. Temperature, strain and strain rate dependence of serrated flow in bulk metallic glasses. *Mater. Trans.* 2007. Vol. 48. P. 1774–1780.
58. Gonzalez S., Xie G.Q., Louzguine-Luzgin D.V., Perepezko J.H., Inoue A. Deformation and strain rate sensitivity of a Zr–Cu–Fe–Al metallic glass. *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. Vol. 528. P. 3506–3512.
59. Heggen M., Spaepen F., Feuerbacher M. Creation and annihilation of free volume during homogeneous flow of a metallic glass. *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. No. 033506.
60. Rene L., Bruno P. Rodrigues., Wondraczek L. Strain-rate sensitivity of glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. Vol. 404. P. 124–134.
61. Dalla Torre F.H., Dubach A., Siegrist M., Löffler J.F. Negative strain rate sensitivity in bulk metallic glass and its similarity ties with dynamic strain aging effect during deformation. *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. No. 091918.
62. Trichy G.R., Scattergood R.O., Koch C.C., Murty K.L. Ball indentation tests for a Zr-based bulk metallic glass. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 1461–1465.
63. Saida J., Setyawan A. D., Kato H., Matsushita M., Inoue A. Improvement of Plasticity in Pd Containing Zr–Al–Ni–Cu Bulk Metallic Glass by Deformation-Induced Nano Structure Change. *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49. P. 2732–2736.
64. Louzguine-Luzgin D.V., Yavari A.R., Xie G., Madge S., Li S., Saida J., Greer A.L., Inoue A. Tensile deformation behaviour of Zr-based glassy alloys. *Philos. Mag. Lett.* 2010. Vol. 90. No. 2. P. 139–148.
65. Yavari A.R., Lewandowski J.J., Eckert J. Mechanical properties of bulk metallic glasses. *MRS Bull.* 2007. Vol. 32. P. 635–638.
66. Guo H., Yan P.F., Wang Y.B., Tan J., Zhang Z.F., Sui M.L., Ma E. Tensile ductility and necking of metallic glass. *Nature Mater.* 2007. Vol. 6. P. 735–738.
67. Volkert C.A., Donohue A., Spaepen F. Effect of sample size on deformation in amorphous metals. *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 15. P. 1–6.
68. Lewandowski J.J., Greer A.L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nat. Mater.* 2006. Vol. 5. P. 15–18.
69. Zhang Y., Stelmashenko N.A., Barber Z.H., Wang W.H., Lewandowski J.J., Greer A.L. Local temperature rises during mechanical testing of metallic glasses. *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. P. 419–427.
70. Georgarakis K., Aljerf M., Li Y., Lemoulec A., Charlot F., Yavari A.R., Chornokhvostenko K., Tabachnikova E., Evangelakis G.A., Miracle D.B., Greer A. L., Zhang T. Shear band melting and serrated flow in metallic glasses. *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93. No. 031907.
71. Lewandowski J.J., Shazly M., Shamimi A., Nouri. Intrinsic and extrinsic toughness of bulk metallic glasses. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 54. P. 337–341.

72. *Khonik S.V., Granato A.V., Joncich D.M., Pompe A., Khonik V.A.* Evidence of distributed interstitialcy-like relaxation of the shear modulus due to structural relaxation of metallic glasses. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 100. No. 065501.
73. *Lind M.L., Duan G., Johnson W.L.* Isoconfigurational elastic constants and liquid fragility of a bulk metallic glass forming alloy. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. No. 015501.
74. *Lewandowski J.J.* Effects of annealing and changes in stress state on fracture toughness of bulk metallic glass. *Mater. Trans. JIM.* 2001. Vol. 42. P. 633–637.
75. *Johnson W.L., Samwer K.A.* Universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ temperature dependence. *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. No. 195501.
76. *Demetriou M.D., Harmon J.S., Tao M., Duan G., Samwer K., Johnson W.L.* Cooperative shear model for the rheology of glass-forming metallic liquids. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. No. 065502.
77. *Cheng Y.Q., Cao A.J., Ma E.* Correlation between the elastic modulus and the intrinsic plastic behavior of metallic glasses: The roles of atomic configuration and alloy composition. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. P. 3253–3267.
78. *Lewandowski J.J., Wang W.H., Greer A.L.* Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philos. Mag. Lett.* 2005. Vol. 85. P. 77–87.
79. *Aronin A., Budchenko A., Matveev D., Pershina E., Tkatch V., Abrosimova G.* Nanocrystal formation in light metallic glasses at heating and deformation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016. Vol. 46. P. 53–69.
80. *Ketov S.V., Sun Y.H., Nachum S., Lu Z., Checchi A., Beraldin A.R., Bai H.Y., Wang W.H., Louzguine-Luzgin D.V., Carpenter M.A., Greer A.L.* Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain. *Nature.* 2015. Vol. 524. P. 200–203.
81. *Ding J., Patinet S., Falk M. L., Cheng Y., Ma E.* Soft spots and their structural signature in a metallic glass. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2014. Vol. 111. P. 14052–14056.
82. *Vinogradov A., Lazarev A., Louzguine-Luzgin D.V., Yokoyama Y., Li S., Yavari A.R., Inoue A.* Propagation of shear bands in metallic glasses and transition from serrated to non-serrated plastic flow at low temperatures. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. No. 20. P. 6736–6743.
83. *Yu H.B., Wang W.H., Zhang J.L., Hong Shek C.H., Bai Y.* Statistic analysis of the mechanical behavior of bulk metallic glasses. *Adv. Eng. Mater.* 2009. Vol. 11. P. 370–375.
84. *Wright W.J., Schwarz R.B., Nix W.D.* Localized heating during serrated plastic flow in bulk metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 319–321. P. 229–232.
85. *Yokoyama Y., Fujita K., Yavari A.R., Inoue A.* Malleable hypoeutectic Zr–Ni–Cu–Al bulk glassy alloys with tensile plastic elongation at room temperature. *Philos. Mag. Lett.* 2009. Vol. 89. P. 322–334.
86. *Yokoyama Y., Tokunaga H., Yavari A.R., Kawamata T., Yamasaki T., Fujita K., Sugiyama K., Liaw P.K., Inoue A.* Tough hypoeutectic Zr-based bulk metallic glasses. *Metall. Mater. Trans. A.* 2011. Vol. 42. P. 1468–1475.
87. *Inoue A., Wang Z., Louzguine-Luzgin D.V., Han Y., Kong F.L., Shalaan E., Al-Marzouki F.* Effect of high-order multi-component on formation and properties of Zr-based bulk glassy alloys. *J. Alloys and Comp.* 2015. Vol. 638. P. 197–203.
88. *Chen N., Louzguine-Luzgin D.V., Xie G.Q., Wada, Inoue A.* Influence of minor Si addition on the glass-forming ability and mechanical properties of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ alloy. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. P. 2775–2780.
89. *Brothers A.H., Dunand D.C.* Plasticity and damage in cellular amorphous metals. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 4427–4440.
90. *Inoue A., Wada T., Louzguine-Luzgin D.V.* Improved mechanical properties of bulk glassy alloys containing spherical pores. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 471. P. 144–150.
91. *Oak J.J., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A.* Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based BMG alloys designed for application as dental implants. *Mater. Sci. Eng. C.* 2009. Vol. 29. P. 322–327.
92. *Glezer A.M., Zaichenko S.G., Plotnikova M.R.* Nature of nanocrystallization in shear bands created by megaplastic deformation in amorphous alloys. *Bull. RAS. Physics.* 2012. Vol. 76. P. 54–60.
93. *Inoue A., Zhang T., Chen M. W., Sakurai T., Saida J., Matsushita M.* Ductile quasicrystalline alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 76. P. 967–969.
94. *Louzguine-Luzgin D.V., Vinogradov A., Xie G., Li S., Lazarev A., Hashimoto S., Inoue A.* High-strength and ductile glassy-crystal Ni–Cu–Zr–Ti composite exhibiting stress-induced martensitic transformation. *Philos. Mag. Lett.* 2009. Vol. 89. P. 2887–2901.
95. *Churyumov A.Yu., Bazlov A.I., Solonin A.N., Zadorozhnyi V.Yu., Xie G.Q., Li S., Louzguine-Luzgin D.V.* Structure and mechanical properties of Ni–Cu–Ti–Zr composite materials with amorphous phase. *Phys. Met. Metallograph.* 2013. Vol. 114. P. 773–778.
96. *Tsarkov A.A., Churyumov A.Y., Zadorozhnyi V.Y., Louzguine-Luzgin D.V.* High-strength and ductile (Ti–Ni) – (Cu–Zr) crystalline/amorphous composite materials with superelasticity and TRIP effect. *J. Alloys Comp.* 2016. Vol. 658. P. 402–407.
97. *Wu Y., Xiao Y., Chen G., Liu C.T., Lu Z.* Bulk metallic glass composites with transformation-mediated work-hardening and ductility. *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 2270–2273.
98. *Hofmann D.C.* Shape memory bulk metallic glass composites. *Science.* 2010. Vol. 329. P. 1294–1295.
99. *Pauly S., Gorantla S., Wang G., Kühn U., Eckert J.* Transformation-mediated ductility in CuZr-based bulk metallic glasses. *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9. P. 473–477.
100. *Hofmann D.C., Suh J.Y., Wiest A., Duan G., Lind M.L., Demetriou M.D., Johnson W.L.* Designing metallic glass

- matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature*. 2008. Vol. 451. P. 1085—1090.
101. Louzguine-Luzgin D.V., Yokoyama Y., Xie G., Abe N., Inoue A. Transmission electron microscopy investigation of the structure of a welded $Zr_{50}Cu_{30}Ni_{10}Al_{10}$ glassy alloy sample. *Philos. Mag. Lett.* 2007. Vol. 87. P. 549—554.
 102. Kawamura Y., Shibata T., Inoue A. and Masumoto T. Superplastic deformation of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ metallic glass. *Scripta Mater.* 1997. Vol. 37. P. 431—436.
 103. Chen N., Yang H.A., Caron A., Chen P.C., Lin Y.C., Louzguine-Luzgin D.V., Yao K.F., Esashi M., Inoue A. Glassforming ability and thermoplastic formability of a $Pd_{40}Ni_{40}Si_4P_{16}$ glassy alloy. *J. Mater. Sci.* Vol. 46. No. 7. P. 2091—2096.
 104. Pang S., Zhang T., Asami K. Inoue A. Bulk glassy Ni(Co—)Nb—Ti—Zr alloys with high corrosion resistance and high strength. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 375. P. 368—371.
 105. Oak J.J., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based BMG alloys designed for application as dental implants. *Mater. Sci. Eng. C*. 2009. Vol. 29. P. 322—327.
 106. Zaichenko S.G., Perov N.S., Glezer A.M. Low-temperature thermo-cycling of FINEMET and metglas amorphous alloys: last achievements in theory and experiments. *J. ASTM Int. Amer. Soc. Test. Mater.* 2010. Vol. 7. No. 102479.
 107. Makino A., Kubota T., Chang C., Makabe M., Inoue A. Fe-metalloids bulk glassy alloys with high Fe content and high glass-forming ability. *J. Mater. Res.* 2008. Vol. 23. P. 1339.
 108. Shen B., Inoue A. Bulk Glassy Fe—Ga—P—C—B—Si Alloys with high glass-forming ability, high saturation magnetization and good soft magnetic properties. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. P. 1235—1239.
 109. Inoue A., Shen B., Koshiba H., Kato H., Yavari A.R. Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties. *Nature Mater.* 2003. Vol. 2. P. 661—663.
 110. Makino A., Inoue A., Mizushima T. Soft magnetic properties of Fe-based bulk amorphous alloys. *Mater. Trans.* 2000. Vol. 41. P. 1471—1477.
 111. Song D.S., Kim J.H., Fleury E., Kim W.T., Kim D.H. Synthesis of ferromagnetic Fe-based bulk glassy alloys in the Fe—Nb—B—Y system. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 389. P. 159—164.
 112. Makino A., Kubota T., Chang C.T., Makabe M., Inoue A. FeSiBP bulk metallic glasses with high magnetization and excellent magnetic softness. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. Vol. 320. P. 2499—2503.
 113. Shen B.L., Chang C.T., Inoue A. Formation, ductile deformation behavior and soft-magnetic properties of (Fe,Co,Ni)—B—Si—Nb bulk glassy alloys. *Intermetallics*. 2007. Vol. 15. P. 9—16.
 114. Ashby M.F., Greer A.L. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 321—326.
 115. Nishiyama N., Amiya K., Inoue A. Recent progress of bulk metallic glasses for strain-sensing devices. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 79. P. 449—451.
 116. Ketov S.V., Inoue A., Kato H., Louzguine-Luzgin D.V. Viscous flow of $Cu_{55}Zr_{30}Ti_{10}Co_5$ bulk metallic glass in glass-transition and semi-solid regions. *Scripta Mater.* 2013. Vol. 68. P. 219—222.
 117. Nishiyama N., Amiya K., Inoue A. Recent progress of bulk metallic glasses for strain-sensing products. *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. Vol. 353. P. 3615—3621.
 118. Chen N., Shi X., Witte R., Nakayama K.S., Ohmura K., Wu H.K., Takeuchi A., Hahn H., Esashi M., Gleiter H., Inoue A., Louzguine D.V. A novel Ti-based nanoglass composite with submicron—nanometer-sized hierarchical structures to modulate osteoblast behaviors. *J. Mater. Chem. B*. 2013. Vol. 1. P. 2568—2574.
 119. Zberg B., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants. *Nature Mater.* 2009. Vol. 8. P. 887—891.
 120. Yu H.J., Wang J.Q., Shi X.T., Louzguine-Luzgin D.V., Wu H.K., Perepezko J.H. Ductile biodegradable Mg-based metallic glasses with excellent biocompatibility. *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23. P. 4793—4800.
 121. Petrzhik M.I., Vakaev P.V., Chueva T.R., Sviridova T.A., Molokanov V.V., Kovneristy Yu.K., Levashov E.A. From bulk metallic glasses to amorphous metallic coatings. *J. Metast. Nanocryst. Mater.* 2005. Vol. 24–25. P. 101—104.
 122. Hara S., Hatakeyama N., Itoh N., Kimura H.M., Inoue A. Hydrogen permeation through amorphous- $Zr_{36-x}Hf_xNi_{64}$ alloy membranes. *J. Membr. Sci.* 2003. Vol. 211. P. 149—156.
 123. Yamaura S., Shimpo Y., Okouchi H., Nishida M., Kajita O., Kimura H.M., Inoue A. Hydrogen permeation characteristics of melt-spun Ni—Nb—Zr amorphous alloy membranes. *Mater. Trans.* 2003. Vol. 44. P. 1885—1890.
 124. Wang J.-Q., Liu Y.-H., Chen M.-W., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A., Perepezko J.H. Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders. *Sci. Rep.* 2012. Vol. 2. 418.
 125. Wang J.-Q., Liu Y.-H., Chen M.-W., Xie G.-Q., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A., Perepezko J.H. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder. *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 2567—2570.
 126. Trifonov A.S., Lubenchenko A.V., Polkin V.I., Pavolotsky A.B., Ketov S.V., Louzguine-Luzgin D.V. Difference in charge transport properties of Ni—Nb thin films with native and artificial oxide. *J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 117. No. 125704.
 127. Louzguine-Luzgin D.V., Ketov S.V., Orava J., Mizukami S. Optically transparent magnetic and electrically conductive Fe—Cr—Zr ultra-thin films. *Phys. Status Sol. A*. 2014. Vol. 211. No. 5. P. 999—1004.