

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

**Шарма Адит**

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ И  
АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ**

Специальность 2.6.17 - материаловедение

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
к.т.н. Задорожный Владислав Юрьевич

Москва - 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1.1 История создания аморфных металлических материалов .....	9
1.1.2 Биосовместимые композиты из металлического стекла .....	12
1.1.2.1 Биоматериал на основе Ti металлического стекла.....	13
1.1.2.2 Биоматериал на основе Zr металлического стекла .....	16
1.1.2.3 Биомедицинское металлическое стекло на основе магния .....	18
1.1.2.4 Металлическое стекло на основе железного биомедицинского сплава .....	21
1.1.3.1 Армированные волокном металлические стекла .....	22
1.1.4. Композит на основе металлического стекла и полимера.....	26
1.1.5 Композит из металлического стекла Ex-situ.....	26
1.1.6 Композиты из металлического стекла.....	29
1.1.6.1 Кристаллические/нанокристаллические металлические композиты .....	29
1.1.6.2 Композит из дендритного и квазикристаллического металлического стекла.....	33
1.2 Двухфазные композиционные материалы на основе металлического стекла и полимера.....	36
1.3 Изготовление дендритного композита.....	38
1.4. Термическая обработка металлического стекла .....	39
1.4.1 Термодинамика и кинетика металлического стекла.....	41
1.4.2 Преобразование температуры во времени (ТТТ).....	43
1.4.3 Изотермический отжиг металлического стекла.....	43
1.5 Заключение по первой главе .....	55
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	57
2.1 Исходные материалы .....	57
2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	57
2.3 Тесты на окисление.....	58

2.4 Рентгенографический анализ состава и структуры реакционных смесей.....	59
2.5 Растровая электронная микроскопия .....	61
2.6 Консолидация порошков .....	62
2.7 Механические испытания .....	62
2.8 Механохимический синтез. Общее описание метода .....	65
2.9 Анализ температуропроводности.....	69
2.10 Силанирование .....	70
2.11 Спекание в плазме искрового разряда .....	72
2.12 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	72
2.13 Методика получения образцов сплавов в аморфном состоянии.....	73
2.14 Термообработка объёмных аморфных сплавов .....	75
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.....	76
3.1 Термическая стабильность и особенности кристаллизации аморфных сплавов на основе циркония Сплав $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ .....	76
3.2 Исследование влияния легирования на процесс перехода из аморфного в кристаллическое состояние, термическую стабильность и интервал сверхпластичности аморфных сплавов на основе циркония.....	78
3.3 Получение наноструктурных материалов путем термической обработки аморфных сплавов .. .....	81
3.4 Термическая обработка базового сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ .....	82
3.5 Кинетика кристаллизации сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ .....	84
3.6 Физико-механические свойства сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ .....	87
3.7.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	89
3.7.2 Изготовление экспериментальных образцов двухфазных материалов типа полимер/металлическое стекло. Анализ механических свойств, полученных образцов .....	91
3.7.3 Изготовление и испытание образцов различных составов с применением механической обработки в шаровом планетарном активаторе .....	91
3.7.4 Изготовление и испытание образцов различных составов, после ориентирования.....	94

3.7.5 Изготовление образцов на основе ПЭ + металлическое стекло в виде ленты (Mg <sub>67,5</sub> Ca <sub>5</sub> Zn <sub>27,5</sub> ).....	96
3.7.6 Изготовление образцов на основе СВМПЭ и металлического стекла (вытянутая вдоль образца лента Al <sub>85</sub> Ni <sub>5</sub> Y <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> ) .....	98
3.7.7 Изготовление композиционных образцов на основе ПЭ с аморфными лентами обработанными силаном .....	99
3.8 Влияние поверхностной модификации силаном на адгезию между металлическим стеклом и полимером.....	101
3.9 Теплофизические характеристики полученных композиционных образцов.....	106
3.10 Предварительный анализ биосовместимых свойств .....	118
3.10.1 Косвенный анализ цитотоксичности.....	118
3.10.2 Прямая клеточная адгезия и пролиферация .....	119
3.11 Металл/полимер композиционные материалы на основе магниевого металлического стекла .....	122
3.11.1 Дополнительный анализ известной информации в области двухфазных композиционных материалов на основе металлического стекла и полимера.....	123
3.11.1.1 Важность материалов для костных имплантатов .....	123
3.11.1.2 Металлические стекла .....	124
3.11.1.3 Поликапролактон .....	125
3.11.1.4 Композиты на основе металлических стекол и полимеров .....	126
3.11.2 Результаты эксперимента.....	127
3.11.2.1 Испытания на растяжение .....	127
3.11.2.2 Дифракционный рентгеноструктурный анализ .....	129
3.11.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	130
3.11.2.4 Анализ теплопроводности.....	130
3.11.3 Исследования in-vivo .....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	135
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	137

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы:** Аморфные сплавы обладают уникальными физико-механическими свойствами и специальными свойствами из-за особенностей их структуры (отсутствие границ зерен), что делает их перспективными для различных применений в приборостроении, медицине и различных электронных приборах (компьютерах, мобильных телефонах и т. д.). По сравнению с традиционными кристаллическими сплавами аморфные сплавы имеют более высокую твердость, более высокий предел текучести и сопротивление разрушению, стабильный модуль упругости, большую стойкость к охрупчиванию при радиационном облучении, большую коррозионную стойкость и износостойкость. На современном этапе из многокомпонентных сплавов на основе распространенных металлов (Mg, Zr, Ti, Fe, Pd и Cu) удаётся получать литые аморфные образцы (металлические стёкла) толщиной от 1 до 80 мм при скоростях охлаждения меньше 10 °C/с. В то же время аморфные сплавы обладают низкой пластичностью, а трудность приготовления аморфных образцов связана с использованием исходных высокочистых материалов и применением вакуумных технологий на всех стадиях производства объемных металлических стекол. Создание материалов с аморфно-кристаллической структурой является перспективным направлением на сегодняшний день и может решить проблему, связанную с высокой хрупкостью аморфных сплавов.

Популярность двухфазных материалов обусловлена тем, что они могут сочетать в себе оптимальный набор эксплуатационных свойств, в первую очередь это высокая прочность при высокой пластичности материала. Высокими показателями прочности обладают аморфные сплавы, но в отношении прочности на растяжение таким сплавам не хватает пластичности. Высокой пластичностью обладают полимеры, но у них низкая плотность. Разработка нового типа легкого и прочного двухфазного материала на основе металлического стекла (с аморфной/кристаллической структурой) и полимера помогла бы улучшить механические свойства конструкционных материалов, и в конечном итоге получить материал с требуемыми показателями удельной прочности и пластичности. Таким образом, создание фундаментальных концепций и методов получения двухфазных материалов с высокими показателями удельной прочности, изгиба, износостойкости и биосовместимости является важной и сложной задачей. В связи с этим целью данной работы является разработка основ технологии, обеспечивающей получение двухфазных материалов на основе металлического стекла (с малой температурой стеклования) и полимера (с температурой плавления, близкой к температуре стеклования металлического стекла), а также комплексное исследование этих материалов для определения оптимальных комбинаций и структур, обеспечивающих необходимый уровень эксплуатационных характеристик.

**Цель работы:** Разработка и исследование металл-полимерных композиционных

материалов на основе металлических стекол и полимеров с близкими для обоих материалов температурными интервалами существования переохлаждённой жидкости.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

1) Исследование стабильности аморфных фаз, в интервале температур существования переохлаждённой жидкости и процессов зарождения кристаллов в аморфной матрице при формировании аморфно-кристаллического металлического композита.

2) Определение оптимальных условий и режимов получения объёмных композиционных материалов на основе аморфных металлических систем и полимеров.

3) Исследование роли межфазного взаимодействия двух разнородных материалов (аморфного металлического стекла и полимера) друг с другом при формировании металл-полимерного композита и определение способов повышения этого взаимодействия.

4) Анализ физико-механических свойств полученных композиционных материалов.

#### **Научная новизна:**

1. Исследована стабильность аморфных металлических сплавов:  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ ,  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ ,  $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$  и  $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$  и их устойчивость в интервале температур существования переохлаждённой жидкости, определены параметры их кристаллизации: температуры стеклования ( $T_g$ ), начала кристаллизации ( $T_x$ ), энергии активации.

2. Установлено влияние скорости нагрева и времени выдержки на процессы кристаллизации аморфного сплава  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ .

3. Показано, что металлическое стекло  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  имеет самую высокую энергию активации по сравнению с другими исследуемыми металлическими стеклами ( $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ ,  $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$  и  $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$ ), однако значительное окисление поверхности частиц этого сплава приводит к модификации химического состава поверхностных слоев материала и, как следствие, к частичной кристаллизации поверхности частиц порошка в процессе формирования композита.

4. Предложен способ получения металл-полимерного композиционного материала на основе аморфного металлического сплава, который включает формование смеси полимера и металлических частиц стекла в области температур переохлажденной жидкости обоих материалов (между температурой стеклования ( $T_g$ ) и температурой кристаллизации ( $T_x$ )).

#### **Практическое значение полученных результатов:**

1. Разработан способ получения композита, включающий механоактивационную обработку в шаровом планетарном активаторе в сочетании с совместной экструзией, который позволил успешно получить композиционные материалы на основе аморфного металлического сплава и полимера. Физико-химические характеристики подтверждают однородное смешивание металлического стекла с матрицей полимера. Теплопроводность композиционных образцов увеличивается за счёт добавления и увеличения содержания металлического стекла.

Достигнутый уровень механических свойств позволяет предположить, что полученные композиционные материалы могут быть использованы при эксплуатации без нагрузки.

2. Получен биосовместимый композиционный материал на основе магниевое металлического стекла, который в отличие от чистого металлического стекла ( $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ ) не вызывает воспалительных процессов в тканях организма человека после имплантации. Образцы композитов на основе поликапролактона и металлического стекла (75/25) биологически инертны, не вызывают воспаления и остаются в месте имплантации в течение 90 дней. Такие композиционные материалы могут быть перспективными материалами для ремонта или реконструкции дефектов, например, связанных с челюстно-лицевыми травмами и т.п.

### **Апробация результатов**

Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на 1-й Международной онлайн-конференции по материаловедению и инженерии - EEIGM (г. Москва, 2021 г.); на 10-й Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур" – ПРОСТ (г. Москва, 2021 г.); на 26-м Международном симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурным материалам «ISMANAM-2019» (Индия, г. Ченнай, 2019 г.); на 24-м международном симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурным материалам «ISMANAM-2017» (Испания, г. Сан-Себастьян, 2017 г.).

### **Основные результаты получены в ходе выполнения следующих научно-технических проектов под руководством автора:**

1. Проект РФФИ 20-32-90041 Аспиранты (2020-2022 гг.), в рамках конкурса на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре. Тема проекта: "Композиционные материалы на основе аморфно/кристаллических сплавов и полимерных связующих".

2. Конкурс международных проектов 2021 года: "ICC-IMR Fellowship for Young Scientists" (Университет Тохоку, Япония). Тема проекта: "Preparation and investigation of the structure and mechanical properties of metallic glass composite" (проект № 2021FS1).

**Публикации и вклад автора.** По теме диссертации в соавторстве и лично опубликовано 5 статей в рецензируемых периодических изданиях, входящих в перечень ВАК. Большая часть экспериментальных исследований и расчетов проведена автором самостоятельно.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 165 страницах и содержит 90 рисунков, 28 таблиц, введение, три главы, выводы, список цитируемой литературы из 370 наименований.

### **На защиту выносятся следующие положения и результаты:**

1. Условия сохранения аморфного состояния металлических стёкол при формировании металл/полимерной композиционной структуры в интервале температур существования переохлаждённой жидкости.
2. Данные о кинетике кристаллизации аморфного сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  и режимы получения аморфно-кристаллической композиционной структуры.
3. Новый подход к получению металл/полимерных композиционных материалов на основе металлического стекла и полимера.
4. Способ улучшения адгезии разнородных материалов на основе металлического стекла и полимера в межфазных областях, в процессе формирования композита.
5. Зависимость физико-механических свойств металл-полимерных композиционных материалов от состава содержащихся в смеси компонентов.

### **Опубликованные работы по теме диссертации:**

1. Zadorozhnyy, V.Y., Gorshenkov, M.V., Churyukanova, M.N., Zadorozhnyy, M.Y., Stepashkin, A.A., Moskovskikh, D.O., Ketov, S.V., Zinnurova, L.K., **Sharma, A.**, Louzguine-Luzgin, D.V. and Kaloshkin, S.D., 2017. Investigation of structure and thermal properties in composite materials based on metallic glasses with small addition of polytetrafluoroethylene. *Journal of Alloys and Compounds*, 707, pp.264-268. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.359>
2. Zadorozhnyy, V., Churyukanova, M., Stepashkin, A., Zadorozhnyy, M., **Sharma, A.**, Moskovskikh, D., Wang, J., Shabanova, E., Ketov, S., Louzguine-Luzgin, D. and Kaloshkin, S., 2018. Structure and thermal properties of an Al-based metallic glass-polymer composite. *Metals*, 8(12), p.1037. <https://doi.org/10.3390/met8121037>
3. **Sharma, A.**, Kopylov, A., Zadorozhnyy, M., Stepashkin, A., Kudelkina, V., Wang, J.Q., Ketov, S., Churyukanova, M., Louzguine-Luzgin, D., Sarac, B. and Eckert, J., 2020. Mg-based metallic glass-polymer composites: Investigation of structure, thermal properties, and biocompatibility. *Metals*, 10(7), p.867. <https://doi.org/10.3390/met10070867>
4. **Sharma, A.**, Zadorozhnyy, M., Stepashkin, A., Kvaratskheliya, A., Korol, A., Moskovskikh, D., Kaloshkin, S. and Zadorozhnyy, V., 2021. Investigation of Thermophysical Properties of Zr-Based Metallic Glass-Polymer Composite. *Metals*, 11(9), p.1412. <https://doi.org/10.3390/met11091412>
5. **Sharma, A.** and Zadorozhnyy, V., 2021. Review of the Recent Development in Metallic Glass and Its Composites. *Metals*, 11(12), p.1933. <https://doi.org/10.3390/met11121933>
6. **Sharma, A.**, Zadorozhnyy, M., Stepashkin, A., Bazlov, A., Korol, A., Tcherdyntsev, V., Zadorozhnyy, V., Investigation of Thermophysical Properties of Zr-based Metallic Glass-Polymer Composite with the addition of silane», *Polymers* (in press, submitted manuscript).

# ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1.1 История создания аморфных металлических материалов

В отличие от кристаллических материалов, металлическое стекло известно своим уникальным сочетанием эксплуатационных свойств благодаря аморфной структуре. В 1960 году Клемент с соавторами из калифорнийского технологического института разработали первое металлическое стекло на основе Au-Si сплава [1]. Было обнаружено, что 25 процентов золота при закалке было аморфным. В 1966 году были проведены исследования влияния различных скоростей охлаждения при быстрой закалке металлов при охлаждении с помощью прядения из расплава. Такой способ получения приводит к образованию метастабильных сплавов, в том числе и аморфных [2]. Бинарное стекло Pd-Si, тройное стекло Pd-Au-Si и Pd-Cu-Si были получены при комнатной температуре путем закалки при различных скоростях охлаждения [3]. В 1975 году металлическое стекло  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  было произведено методом отжига из расплава. Иноуэ с соавторами показал большую стеклообразующую способность аморфных сплавов La-Al-Ni [4]. Было изучено разделение фаз металлического стекла  $\text{Au}_{55}\text{Pb}_{22.5}\text{Sb}_{22.5}$  и показано влияние поверхностной энергии на металлическое стекло. Был сделан вывод о том, что поверхностная энергия вносит свой вклад в процесс разложения [5]. Дреман с соавторами показал получение  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  методом переохлаждения расплава. Во время фазообразования кристаллизация происходила равномерно, в том числе была рассчитана энергия активации [6]. Сплавы Pd-Ge и Cu-Zr обладали более высокими термическими свойствами по сравнению с металлическим стеклом, полученным методом отжига расплава [7]. Металлическое стекло  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}$  было легировано методом индукционной плавки со скоростью охлаждения менее 10 К/с. Он обладал превосходной стеклообразующей способностью, и был изучен эффект кристаллизации [8]. Металлическое стекло в основном состоит из двух типов металла-металлоида и комбинации металл-металл. В металле-металлоиде [9] металлоидная составляющая составляет 10-20 % состава. Металлическая составляющая составляет более 80%. Некоторыми примерами металло-металлоидного металлического стекла являются  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ ,  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  и  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{B}_6\text{P}_{14}\text{Si}_2$ . В металле-металле металл может иметь любое композиционное соотношение.  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ ,  $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$  и  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  являются некоторыми из его примеров. Некоторые из широко используемых металлических стекол являются на основе Zr [10-13], на основе Fe [14-16], на основе Co [17-18], на основе Ni [19-20], на основе Cu [21-22] и Pd [23-24]. Металлическое стекло используется в биомедицинских приложениях [25-26]. Металлическое стекло на основе Zr может быть использовано в стентах [27]. Металлическое стекло Fe-B-Nd-Nb используется в микроантилеверах [28]. Металлическое стекло может быть использовано в качестве микросканера [29]. Они используются в электротехнике [30] и

катализе [31]. Металлическое стекло обычно получают путем быстрого охлаждения расплавленной жидкости [32], отжима расплава [7, 33], порошковой металлургии [34], закалки в жидком состоянии [35], магнетронного распыления [36] и импульсной лазерной закалки [37]. Металлическое стекло образуется в результате непрерывного охлаждения жидкого состояния. Они, как правило, некристаллические по своей природе. Основным критерием для формирования металлического стекла является его стеклообразующая способность (glass-forming ability - GFA). Способность к стеклообразованию зависит от критической скорости охлаждения ( $R_c$ ). Критическая скорость охлаждения ( $R_c$ ) - это минимальная скорость охлаждения, необходимая для сохранения расплава аморфным без образования кристаллических осадков во время затвердевания. Чем ниже значение ( $R_c$ ), тем выше будет стеклообразующая способность. Основными критериями, которые используются для измерения стеклообразования, являются пониженная температура стеклования ( $T_{rg}$ ) и область переохлаждения ( $T_{sr}$ ). Пониженная температура стеклования ( $T_{rg}$ ) определяется как отношение температуры стеклования ( $T_g$ ) к температуре плавления ( $T_m$ ) металлического стекла. Переохлажденная область - это область между температурой кристаллизации ( $T_x$ ) и температурой стеклования ( $T_g$ ). Металлическое стекло образуется вблизи их эвтектических точек по сравнению с неэвтектическими точками. Смещенная температура ликвидуса ( $T_l$ ) показывает лучшую корреляцию ( $T_g/T_l$ ) для критериев стеклообразующей способности, чем  $T_g/T_m$  [38]. GFA прямо пропорциональна толщине образца и обратно пропорциональна критической скорости охлаждения ( $R_c$ ) (Таблица 1). Мукерджи и др. показали, что изменение объема при кристаллизации коррелирует с вязкостью при температуре плавления [39]. Индекс хрупкости ( $m$ ) связан со стеклообразованием и пластичностью стеклообразующего металлического стекла [40]. Способность к стеклообразованию была повышена за счет добавления Co в  $Se_{70x}Al_{10}Cu_{20}Co_x$ . Это было связано с увеличением симметрии участка Al и является характеристикой локальной структуры.

Металлическое стекло известно своими механическими свойствами (рисунок 1) [52, 53] и обладает коррозионной стойкостью [54]. Дефекты и границы зерен в кристаллическом растворе делают их восприимчивыми к коррозионному растрескиванию под напряжением и межкристаллитной коррозии. В работе Питер и др. показано, что коррозионная стойкость металлического стекла в водном растворе выше по сравнению с кристаллическими материалами [55]. Они обладают износостойкостью [56] и высокой эластичностью [57].

Металлическое стекло проявляет физико-термические свойства в области существования переохлажденной области. Они становятся мягкими в переохлажденной области и могут быть легко преобразованы в желаемую форму [58]. Механические свойства Zr-10Al-5Ti-17,9Cu-14,6Ni в переохлажденной области обладали превосходными механическими свойствами. Это было связано с образованием нанокристаллитов в переохлажденной области [59]. Композит с

металлической стеклянной матрицей  $Ti_{46}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{17}$  демонстрирует увеличение пластичности при растяжении и демонстрирует шейкообразование при деформации в области существования переохлажденной жидкости [60].

Таблица 1 - Критические скорости охлаждения ( $R_c$ ) различных металлических стекол

Металлическое стекло	$R_c$ ( $K s^{-1}$ )	Литература
$Au_{55}Cu_{25}Si_{20}$	$3.4 \times 10^4$	[41]
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$	140–190	[42]
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	$3.8 \times 10^8$	[43]
$Fe_{79}Si_{10}B_{11}$	$3.7 \times 10^8$	[43]
$Ni_{75}Si_8B_{17}$	$2.4 \times 10^8$	[43]
$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$	$1.5 \times 10^8$	[43]
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	$1.4 \times 10^7$	[43]
$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$	$\leq 10$	[44]
$Al_{51}Ge_{35}Ni_{14}$	$10^4$	[45]
$Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$	$\leq 550$	[46]
$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	$2.08 \times 10^{-5}$	[47]
$Au_{49}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Cu_{26.9}Si_{16.3}$	600	[48]
$Zr_{52.5}Ti_5Al_{10}Ni_{14.6}Cu_{17.9}$	$10^3 - 10^5$	[49]
$Fe_{67}Mo_{4.5}Cr_{2.3}Al_2Si_3C_7P_{8.7}B_{5.5}$	$9.3 \cdot 10^4$	[50]
$Al_{86}Ni_6Y_{4.5}Co_2La_{1.5}$	$3.01 \times 10^3$	[51]

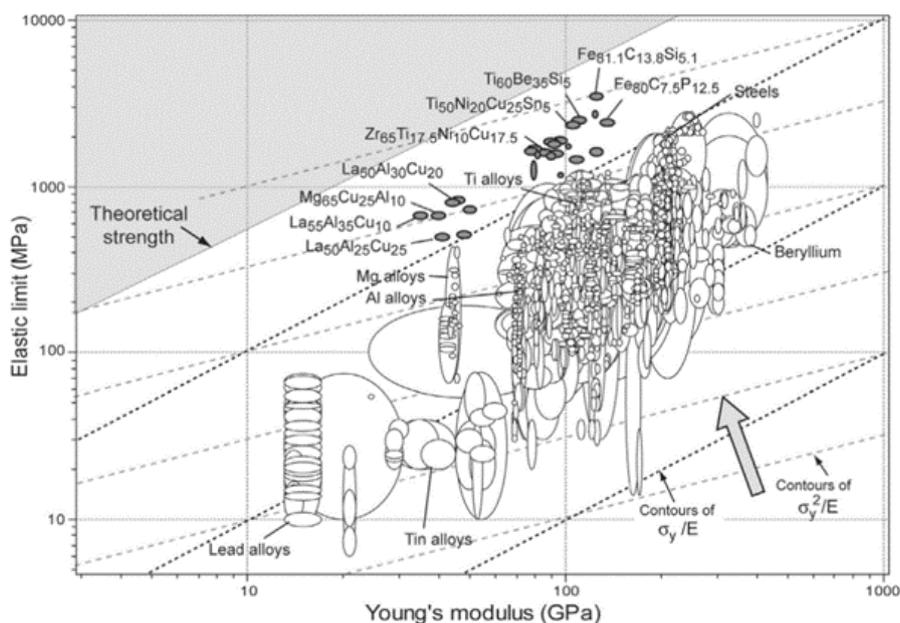


Рисунок 1 - Предел упругости (МПа), рассчитанный по модулю Юнга (ГПа) для различных материалов [53]

Металлическое стекло не имеет дефектов кристаллов, обладает высокой прочностью, твердостью и высоким пределом текучести. У них есть определенные недостатки, такие как хрупкость и низкая пластичность [61]. Это связано с отсутствием дефектов кристаллов и границ зерен. Отсутствие пластичности приводит к ухудшению механических свойств металлического стекла. Механические свойства металлического стекла в неравновесном состоянии смещаются в сторону метастабильного равновесия. Этот физический процесс известен как структурная релаксация [62]. Это вызывает изменение физических свойств, таких как вязкоупругие свойства, упругость, неупругость, магнитные, коррозионные и другие свойства, на которые влияет структурная релаксация [63]. Существует два вида структурной релаксации:  $\alpha$ -релаксация и  $\beta$ -релаксация.  $\alpha$ -релаксация вызывает явления стеклования [64]. Обычно этот эффект исчезает ниже температуры стеклования [64]. Бета-релаксация происходит при высоких температурах, влияет на механические свойства металлического стекла и влияет на механизм пластичности [65]. Хрупкость металлического стекла может быть преодолена активацией зон сдвига [66]. Это определяется как необратимая деформация сдвига, возникающая при приложении напряжения в локализованном деформированном некристаллическом твердом теле. Это, другими словами, можно назвать образованием полос сдвига [67]. Когда возникает напряжение, пластическая деформация происходит за счет сдвига материала относительно его покоящейся части. Это приводит к изменению формы материала. Локализованный кластер пластически деформируется, в результате чего он становится мягче, чем его недеформированное окружение. Это вызывает большой поток пластической деформации в тонкие полосы. Они могут возникать под воздействием внешних и внутренних факторов. Маасс et.al показали, что прочность сплава  $Zr_{52.2}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  увеличивается с понижением температуры. Активность полосы сдвига увеличивается при неоднородном течении через одну полосу сдвига при криогенных температурах [68]. Плотность полосы сдвига, деформация при изгибе и другие механические свойства металлических стекол  $Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5}$  и  $Zr_{35}Ti_{30}Cu_{8.25}Be_{26.75}$  уменьшались с увеличением температуры. При применении той же деформации полоса сдвига при более низкой температуре образует полосы меньшей длины, повышающие свойства [69].

Из-за катастрофического разрушения и хрупкости металлического стекла исследователи разработали композиты с превосходными теплофизическими свойствами.

### **1.1.2 Биосовместимые композиты из металлического стекла**

Металлические стекла являются новыми материалами в области биомедицинского применения с превосходной прочностью и пластичностью. Ранее металлические стекла использовались в деталях конструкций из-за их высоких механических свойств. Металлические

стекла в настоящее время используются в качестве биомедицинских имплантатов. Они лучше кристаллических материалов из-за их превосходных свойств. Кристаллические металлические материалы, такие как титановые сплавы, сплавы на основе Zr, нержавеющей стали, и т.д. использовались в сердечно-сосудистых стентах, тазобедренных суставах и костных имплантатах (ортопедических суставах) [70].

Эти кристаллические металлы обладают низкой прочностью, низкой износостойкостью и коррозионной стойкостью. Сложные имплантаты могут быть изготовлены из металлического стекла благодаря их атомной структуре, перспективной химии и конфигурации поверхности. Эти свойства могут создавать биологическую реакцию (рисунок 2) с превосходными свойствами по сравнению с существующими металлическими биоматериалами. Металлическое стекло имеет предел упругости 2%, похожий предел упругости 1% у кости [71]. Это помогает при естественном сопряжении металлического стекла с костями в процессе изгиба и другого взаимодействия. Металлическое стекло используется в медико-хирургическом оборудовании [72], сердечно-сосудистых стентах [73] и ортопедических имплантатах [74].

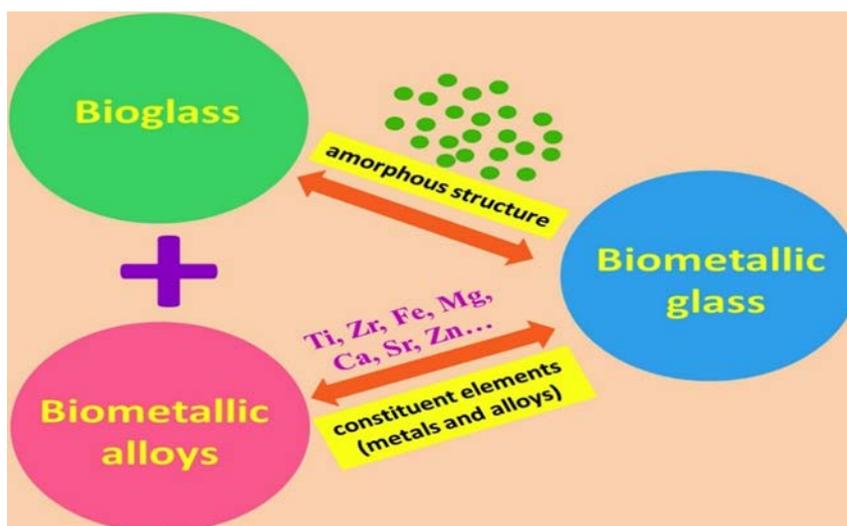


Рисунок 2 - Биометаллическое стекло образовано биостеклом и кристаллическими биометаллическими сплавами [71]

### 1.1.2.1 Биоматериал на основе Ti металлического стекла

Металлическое стекло на основе титана используется в имплантатах и обладает лучшими коррозионными свойствами, высокой прочностью на излом и низким модулем упругости по сравнению с кристаллическими материалами.  $Ti_{45}Zr_{10}Cu_{31}Pd_{10}Sn_4$  [75] был получен распылением газа, а пористый  $Ti_{45}Zr_{10}Cu_{31}Pd_{10}Sn_4$  был получен спеканием в плазме искрового разряда (Spark Plasma Sintering - SPS). Пористое металлическое стекло обладает лучшей функциональностью, чем коммерчески используемые имплантируемые биоматериалы

Ti и Ti-6Al-4V. Уменьшение пористости в металлических стеклах приводит к увеличению модуля Юнга и прочности на сжатие, но к снижению коррозионной стойкости. Такие сплавы показали лучшую биосовместимость, чем коммерческие имплантируемые биомедицинские материалы. Аналогичная работа была проделана Се et.al [76], в которой металлическое стекло  $Ti_{45}Zr_{10}Cu_{31}Pd_{10}Sn_4$  было изготовлено комбинацией распыления газа и порошка NaCl и SPS. Порошок NaCl использовался для поддержания пористости под контролем. Композит показал в три раза более высокую прочность на растяжение, чем кость, и может быть использован для хирургических имплантатов.  $Ti_{51}Zr_5Cu_{41}Sn_3$  [77] показал лучшую износостойкость и трибологические свойства, чем чистый Ti в жидкости SBF (имитируемая жидкость для тела). Он также показал лучшую биосовместимость *in vitro*, по сравнению с  $Ti_{45}Zr_5Cu_{41}Ni_9$  и  $Ti_{45}Zr_5Cu_{41}Ni_6Sn_3$ . Тонкопленочное металлическое стекло [78] различных композиций Ti-Cu-Pd-Zr и Ti-Cu-Pd-Zr:B было изготовлено методом импульсного лазерного осаждения (Pulsed Laser Deposition - PLD). Металлическое стекло с добавлением бора (Ti-Cu-Pd-Zr: B) показало хорошую биосовместимость (рисунок 3) и коррозионную стойкость. Температура стеклования повышалась с увеличением процентного содержания бора.

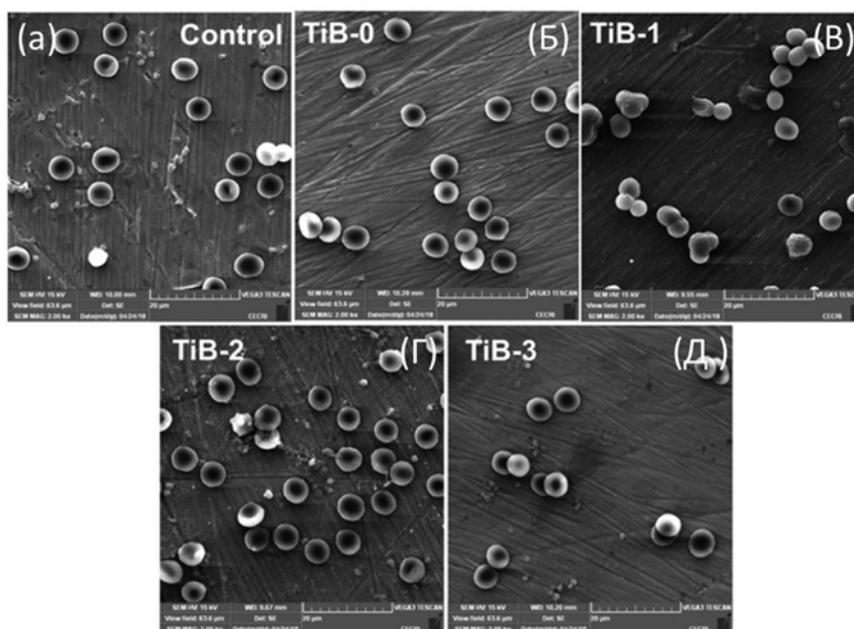


Рисунок 3 - Тесты на гемосовместимость для различных TFMGs (тонкопленочных металлических стекол на основе Ti). (а) Контрольные TFMGs без покрытия, (б) TiB-0 (без бора), (в) TiB-1 (4% B), (г) TiB-2 (8% B) и (д) TiB-3 (14% B) [78].

Металлические стекла на основе  $Ti_{45}Zr_{40}Si_{15}$  (без Cu),  $Ti_{45}Zr_{40}Si_{10}Cu_5$  (с низким содержанием Cu) и  $Ti_{45}Zr_{20}Cu_{35}$  (с высоким содержанием Cu) [79] были получены при различных соотношениях Cu. Это показало, что металлическое стекло с низким содержанием

Cu обладало хорошей биосовместимостью и низкой цитотоксичностью по сравнению с чистым Ti. Ti<sub>45</sub>Zr<sub>20</sub>Cu<sub>35</sub> (с высоким содержанием Cu) показал плохую жизнеспособность in vitro из-за более высокого содержания Cu. Это говорит о том, что Ti<sub>45</sub>Zr<sub>40</sub>Si<sub>15</sub> (без Cu) может быть использован в биоматериалах. Ti<sub>47</sub>Cu<sub>38-x</sub>Zr<sub>7.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>Sn<sub>2</sub>Si<sub>1</sub>Ag<sub>2</sub>Ta<sub>x</sub> (x = 1–4) [80] были получены литьем в медные формы. Переохлажденная область металлического стекла уменьшалась с увеличением содержания Ta. Материал показал хорошую биокоррозионную стойкость, механические свойства и большую область переохлаждения. Лазерный переплав поверхности был использован для формирования покрытия из металлического стекла на основе Ti<sub>47</sub>Cu<sub>38</sub>Zr<sub>7.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>Sn<sub>2</sub>Si<sub>1</sub>Nb<sub>2</sub> [81].

Таблица 2 - Механические и коррозионные свойства металлического стекла и композита на основе Ti

Химический состав	Способ приготовления	Модуль Юнга (GPa)	Прочность на сжатие (MPa)	Значения коррозии $E_{corr}(V)/I_{corr}(A \cdot m^{-2})$	Литература
Ti <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> Cu <sub>31</sub> Pd <sub>10</sub> Sn <sub>4</sub>	Газовое распыление	100 ± 3.2	2060 ± 85	$E_{corr} = -0.206$	75
Ti <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> Cu <sub>31</sub> Pd <sub>10</sub> Sn <sub>4</sub>	Spark Plasma sintering	10–30	2060	-	76
Ti <sub>51</sub> Zr <sub>5</sub> Cu <sub>41</sub> Sn <sub>3</sub>	Лазерная наплавка	-	-	$I_{corr} = 10^{-5}$	77
Ti <sub>45</sub> Zr <sub>5</sub> Cu <sub>41</sub> Ni <sub>6</sub> Sn <sub>3</sub>	Pulsed laser deposition	-	-	$I_{corr} = 1.33$	78
Ti <sub>45</sub> Zr <sub>20</sub> Cu <sub>35</sub> (high-Cu)	Ti <sub>45</sub> Zr <sub>20</sub> Cu <sub>35</sub> (high-Cu)	77	-	$E_{corr} = -0.259 \pm 0.041$	79
Ti <sub>47</sub> Cu <sub>38-x</sub> Zr <sub>7.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> Sn <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> Ag <sub>2</sub> Ta <sub>x</sub> (x = 1–4)	Литьё в медную форму	100	2028 ± 32	-	80
Ti <sub>47</sub> Cu <sub>38</sub> Zr <sub>7.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> Sn <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> Nb <sub>2</sub>	Лазерный переплав пов-ти	153.6	-	$I_{corr} = 12 \times 10^{-6}$	81
Ti <sub>47</sub> Cu <sub>38-x</sub> Zr <sub>7.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> Sn <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> Ag <sub>2</sub> Nb <sub>x</sub> (x = 0, 1, 2; at%)	Прядение из расплава	100.4 ± 0.1	2010 ± 66	$I_{corr} = 0.1 \text{ Am}^{-2}$	82
Ti <sub>40</sub> Zr <sub>10</sub> Cu <sub>36</sub> Pd <sub>14</sub>	Гравитационное литьё	96	1930	$I_{corr} = 6 \times 10^{-9}$	83
Ti <sub>60</sub> Zr <sub>10</sub> Nb <sub>15</sub> Si <sub>15</sub>	Прядение из расплава	-	-	$E_{corr} = -0.195 \pm 0.025$	84
Ti <sub>41.5</sub> Zr <sub>2.5</sub> Hf <sub>5</sub> Cu <sub>37.5</sub> Ni <sub>7.5</sub> Si <sub>1</sub> Sn <sub>5</sub>	Индукционная плавка	150.4 ± 4.7	2000 ± 78	$I_{corr} = 10^{-5}$	85

Дополнительный Nb образовывал оксидный слой, который предотвращал коррозию, способствовал увеличению твердости и уменьшению модуля упругости. Нетоксичная природа, низкий модуль упругости и коррозионная стойкость могут обеспечить использование

металлического стекла в качестве биокоррозионного биоматериала (Таблица 2). Nb был добавлен в сплав Ti–Cu с получением металлического стекла Zr–Fe–Sn–Si–Ag [82] и  $Ti_{47}Cu_{38-x}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2Nb_x$  ( $x=0,2$ ; в%). Добавление Nb показало снижение температуры стеклования, превосходную биокоррозионную стойкость, хорошую совместимость *in vitro* и отличные механические свойства. Металлическое стекло  $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{36}Pd_{14}$  [83] было сравнено с обычным Ti–6Al–4V и использовано в стоматологической имплантологии. Он показал высокую термостабильность, цитосовместимость, устойчивость к стерилизации и хорошую коррозионную стойкость. Эти свойства гарантируют, что материал можно считать биоматериалом. Матрицы на основе металлического стекла  $Ti_{75}Zr_{10}Si_{15}$  [84] получены методом отжима расплава с одиночными нанокристаллами  $\beta$ -типа. Стабильная пассивность поверхности была обусловлена однородным распределением составляющих. Nb улучшает стеклообразующую способность, механические свойства и устойчивость к точечной коррозии. Гидроксиапатит образовался в металлическом стекле в SBF (имитируемой жидкости организма).  $Ti_{60}Zr_{10}Nb_{15}Si_{15}$  показал износостойкость и устойчивость к биокоррозионным воздействиям. Оксидный слой был сформирован в работе [85] и показал большую коррозионную стойкость, обладает лучшей стойкостью и твердостью. Точечная коррозия была выше в растворе искусственной слюны, чем в SBF (имитируемой жидкости организма).  $Ti_{41.5}Zr_{2.5}Hf_5Cu_{37.5}Ni_{7.5}Si_1Sn_5$  имеет более низкую жизнеспособность клеток L929 и клеток NIH3T3. Это показывает, что металлическое стекло может быть использовано в костной ткани и обладает отличной остеоинтеграцией. Наностеклянный композит на основе Ti с иерархической стекловидной структурой субмикронанометрового размера был получен методом магнетронного распыления. Усиление пролиферации клеток, лучшая биосовместимость и биоактивность были достигнуты за счет образования пуговицеобразных ступок [86].

### 1.1.2.2 Биоматериал на основе Zr металлического стекла

Металлическое стекло на основе Zr обладает превосходными свойствами в ортопедических применениях [87]. Они используются при эндопротезировании, костных винтах и интрамедуллярных гвоздях (Таблице 3). Основная проблема металлического стекла на основе Zr заключается в том, что оно препятствует адгезии и роста тканей в месте размещения. Металлическое стекло  $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{11}Be_{25}$  [88] было превращено в керамические пленки. Керамическая конверсионная обработка (ССТ) в окислительной среде использовалась в переохлажденной области металлического стекла для преобразования его поверхности. Термическое окисление проводили при 350 °C в течение 40 ч (350-40) и при 380 °C в течение 4,5 ч (380-4,5) для стимуляции изменений свойств поверхности. Наблюдалось увеличение

твердости поверхности, модуля Юнга, при этом коэффициент трения был снижен. Человеческие остеобластоподобные клетки SAOS-2 увеличили покрытие поверхности необработанной поверхности.

Таблице 3 - Механические и коррозионные свойства металлического стекла и композита на основе Zr

Химический состав	Способ приготовления	Модуль Юнга (GPa)	Прочность на сжатие (MPa)	Значения коррозии $E_{corr}(V)/I_{corr}(A \cdot m^{-2})$	Литература
$Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{11}Be_2$	Ceramic conversion treatments	145.70 ± 3.13	-	$E_{corr} = -0.02 V$	88
$Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$	магнетронное напыление	113.92	-	$I_{corr} = 7.24 \times 10^{-6}$	91
$Zr_{60+x}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{12.5-x}Cu_{10}Ag_5$ (at. %, x = 0, 2.5, 5)	Литьё в медную форму	70-78	240–255 ± 3	$I_{corr} = 0.86-1.23$	93

В работе показано, что металлическое стекло повысило свою биосовместимость и трибологические свойства. Качество поверхности металлического стекла на основе ( $Zr_{67}Cu_{10.6}Ni_{9.8}Ti_{8.8}Be_{3.8}$ ) [89] было улучшено с помощью биоактивного порошка гидроксиапатита, суспендированного в диэлектрической жидкости при электроэрозионной обработке (Electro Discharge Machining - EDM). Твердость поверхности была увеличена, и была получена обработанная поверхность без трещин с нанопорами. Трибоккоррозия была изучена для  $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$  и  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  и обнаружено, что  $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$  [90] обладает лучшей пластичностью и может использоваться в качестве потенциального несущего имплантата. Абразивный износ наблюдался в обоих металлических стеклах. Пассивный характер  $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$  оказывает негативное влияние на трибологическую коррозию.  $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$  [91] тонкая пленка (ат. %) получена на подложке из нержавеющей стали 316L с применением магнетронного распыления. Мембрана обладала хорошей устойчивостью к царапинам, механическими свойствами и более низким модулем Юнга. Стали с покрытием TFMG показали хорошую коррозионную стойкость в жидкости SBF (имитируемая жидкость для тела) и нецитотоксическую природу в клетках L929. Низкоэнергетическая ионная имплантация [92] была выполнена на  $(Zr_{0.55}Al_{0.10}Ni_{0.05}Cu_{0.30})_{99}Y_1$  для улучшения биосовместимости и активности

металлического стекла. Ион Са показал увеличение клеточной адгезии и изменяет поведение клеток. Более высокая пролиферация клеток наблюдалась в Ag содержащих сплавах  $Zr_{60+x}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{12.5-x}Cu_{10}Ag_5$  (at.%,  $x = 0, 2.5, 5$ ) [93]. Металлическое стекло на основе  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  демонстрирует самые высокие показатели износа в различных системах электролитов (NaCl, раствор фосфата с белком и без него) по сравнению с кристаллической структурой. Образование нанокристаллического ( $Zr_2Cu$ ) приводит к образованию пассивного слоя, что приводит к коррозионной стойкости (рисунок 4). Авторы пришли к выводу, что аморфное металлическое стекло следует смешивать с кристаллическим металлическим стеклом для улучшения пассивации [94].

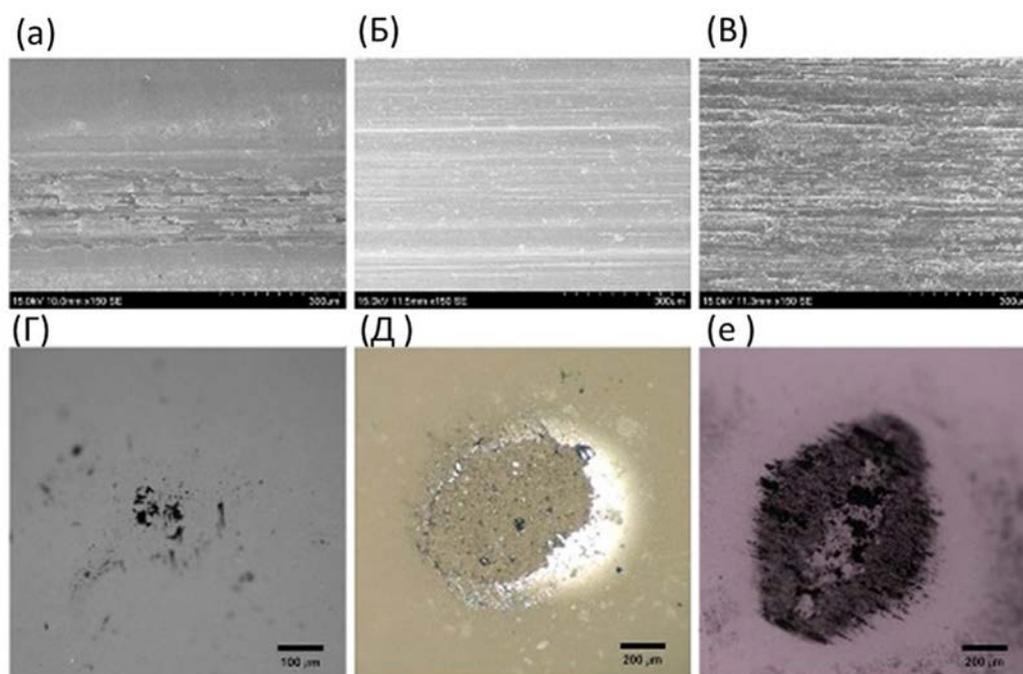


Рисунок 4 – Изображения СЭМ следов износа после трибокоррозионной обработки (а) с-ВМГ, (б) а-ВМГ и (в) эквивалента Zr и оксида алюминия (г) с-ВМГ, (д) а-ВМГ и (е) Zr [94]

Сплав  $Zr_{65}Ti_{2.5}Al_{10}Fe_{7.5}Cu_{10}Ag$  показал хорошие механические свойства и биосовместимость *in vitro* [95].  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  был легирован 1 ат. % иттрия для шероховатости поверхности и поведения клеток. Добавление 1 масс. % иттрия не оказывало существенного влияния на пролиферацию и адгезию клеток, но наблюдалось снижение активности щелочной фосфатазы (ALP) [96].

### 1.1.2.3 Биомедицинское металлическое стекло на основе магния

Магниевые сплавы со временем разрушаются (резорбируются), и для их удаления не требуется хирургическое вмешательство. Они имеют плотность, аналогичную плотности кости (1,8–2,1 г/см<sup>3</sup>), и могут быть использованы в качестве аллотрансплантата [97]. Были изучены исследования *in vivo* Mg<sub>66</sub>Zn<sub>30</sub>Ca<sub>4</sub> и композита PCL [97], и было установлено, что композит является биосовместимым по своей природе. Свойства композита могут выдерживать 100 %-ное удлинение при приложении напряжения и обладать тепловыми свойствами. Каркасы из металлического стекла PCL/Mg и металлического стекла PCL/NHA/Mg [98], погруженные в жидкость SBF (имитирующую жидкость для тела), показали свою биоактивность. Механические свойства изменялись быстрее на ранних стадиях гидролиза, но позже были медленнее при потере *in vitro*. Композитные каркасы также контролировали высвобождение магния. Каркасы обладают лучшими механическими свойствами и гемосовместимостью и могут быть использованы в ортопедических имплантатах. Биокоррозия и цитотоксичность двух расслабленных и кристаллизованных лент Mg<sub>70</sub>Zn<sub>26</sub>Ca<sub>4</sub> [99] в МТТ (колориметрический анализ на основе тетразолия) показали, что расслабленное металлическое стекло обладает лучшей устойчивостью к биокоррозии и биосовместимостью. Колориметрический анализ МТТ (на основе тетразолия), используемый с клетками Шванна, завершил свое применение в регенерации нервной ткани. Трибологические исследования Mg<sub>65</sub>Zn<sub>30</sub>Ca<sub>5</sub>[100] в фосфатно-буферном физиологическом растворе (PBS) с применением возвратно-поступательного скольжения шарика на диске показали, что металлическое стекло обладает самой высокой износостойкостью по сравнению со сплавом AZ31В и чистым Mg. Потенциал коррозии уменьшает трибологический контакт и увеличивает плотность тока коррозии сплавов на основе Mg. Износостойкость позволяет предположить, что металлическое стекло на основе магния может быть использовано в будущих ортопедических имплантатах. Новый состав металлического стекла Mg<sub>(85-x)</sub>Ca<sub>(8+x)</sub>Au<sub>7</sub> (с x = 0, 2, 4) [101] и Mg<sub>(81-x)</sub>Ca<sub>10</sub>Au<sub>7</sub>Yb<sub>(2+x)</sub> (с x = 0,8) показал устойчивость к кристаллизации и может быть использован в процедуре стерилизации в биомедицинских приложениях. Отсутствие нетоксичных элементов в металле также играет важную роль в его биомедицинском использовании. В исследованиях *in vitro* Mg<sub>66</sub>Zn<sub>30</sub>Ca<sub>4-x</sub>Sr<sub>x</sub> [102] (x=0, 1 и 1,5 ат.%) металлическое стекло было изучено для костеобразующего предостеобласта MC3T3-E1 для жизнеспособности ортопедического имплантата. Результаты показали, что металлическое стекло обладает большей клеточной адгезией по сравнению со сплавом AZ31В, вызывает пролиферацию предостеобластов и не обладает цитотоксичностью. Эти свойства свидетельствуют о том, что металлическое стекло является биосовместимым и обладает потенциалом для биомедицинских применений. Сплав Mg<sub>66</sub>Zn<sub>30-x</sub>Ca<sub>4</sub>Ag<sub>x</sub> [103] (x =0, 1 и 3 ат.%) показал, что добавление Ag улучшает коррозию и подавляет выделение водорода. Коррозионная стойкость, антибактериальные и цитотоксические свойства сплава с Ag делают его биосовместимым. Металлическое стекло на основе Ag может быть использовано в качестве

биоразлагаемого материала. Сравнительные исследования (рисунок 5), проведенные между  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_{4x}Sr_x$  [104] ( $x = 0, 0,5, 1$  и  $1,5$  ат.%) и  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_{4x}Sr_x$ , показали, что  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_{4x}Sr_x$  обладает лучшей стеклообразующей способностью, повышенной коррозионной стойкостью, хорошими механическими свойствами и цитосовместимостью. Эти свойства демонстрируют будущий потенциал в биомедицинских приложениях.

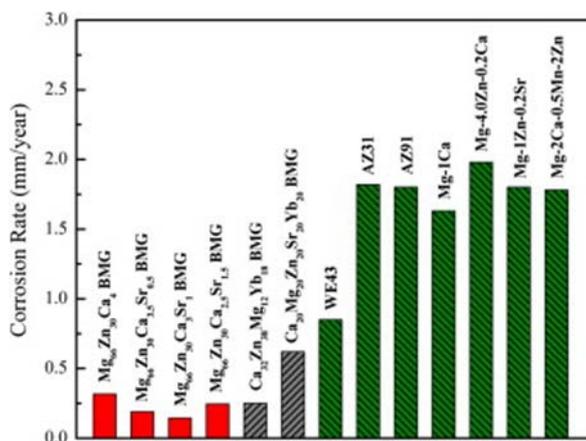


Рисунок - Сравнение скоростей коррозии сплавов на основе Mg в физиологическом растворе [104]

Таблица 4 - Механические и коррозионные свойства металлического стекла и композита на основе Mg

Химический состав	Способ приготовления	Прочность на сжатие (МПа)	Скорость коррозии $E_{corr}$ (V)/ $R_{corr}$ (w/sqt)	Литература
Аморфная лента $Mg_{70}Zn_{26}Ca_4$ /Кристаллическая лента $Mg_{70}Zn_{26}Ca_4$	Прядение из расплава	-	$E_{corr} = (-1.21 \pm 0.065) / (-1.38 \pm 0.087)$	99
$Mg_{65}Zn_{30}Ca_5$	Прядение из расплава	715-854	$E_{corr} = -1.23$	100
$Mg_{66}Zn_{30}Ca_{4x}Sr_x$ ( $x = 0, 0.5, 1, \text{ and } 1.5 \text{ at.}\%$ )	Индукционная выплавка	$787 \pm 22$ - $847 \pm 24$	$R_{corr} = 8.76 \times 10^4$	104
$Mg_{67}Zn_{27}Ca_4$	Индукционная выплавка	545-364	-1.116	106

Добавление 2-4 % Yb в  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$  увеличивает пластичность композита [105]. В этих сплавах обнаружено наличие обширных полос сдвига в  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_2Yb$  и  $(Yb_2)Mg_{66}Zn_{30}Yb_4$  ( $Yb_4$ ). Кроме того, исследования In Vitro показали, что добавление 4 % Yb снижает цитотоксичность. Сделан вывод, что аморфный композит  $Mg_{66}Zn_{30}Yb_4$  может быть использован в будущих биомедицинских имплантатах. Легирование Mn в  $Mg_{69-x}Zn_{27}Ca_4Mn_x$  ( $x = 0, 0,5$  и  $1$  ат.%) показало снижение механической прочности и стеклообразующей способности

композита. Наблюдалось повышение биокоррозионной стойкости и жизнеспособности клеток остеобластов (Таблица 4). Прочность композита аналогична костным имплантатам и может быть использована в качестве биоразлагаемых имплантатов. В работе [106] два состава металлических стекла разной толщины ( $Mg_{67}Zn_{27}Ca_4$  и  $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ ) получали при различных скоростях охлаждения (30 м/с (M1) и 10 м/с (M2)). Показано, что металлическое стекло полученное с более низкой скоростью охлаждения имеет меньшую скорость коррозии в физиологическом растворе, но подвержено точечной коррозии.

#### 1.1.2.4 Металлическое стекло на основе железного биомедицинского сплава

Биоматериалы на основе Fe известны своими несущими имплантатами и используются в протезах тазобедренного сустава, зубных имплантатах и костных фиксаторах в бедре и колене. С помощью метода ESD был сформирован тонкий слой металлического стекла основе  $Fe_{37}Cr_{15}Mo_2B_{26}C_7Nb_3Si_3Al_6Mn_1$  (%at) [107] с подложкой из нержавеющей стали 316L. Слой был биосовместимым, однородным, плотным и обладал высокой адгезией. Закалку и обработку флюсом использовали для получения сплава  $Fe_{80-x-y}Cr_xMo_yP_{13}C_7$  (x = 10, y = 10; x = 20, y = 5; x = 20, y = 10, все в ат.%) [108].

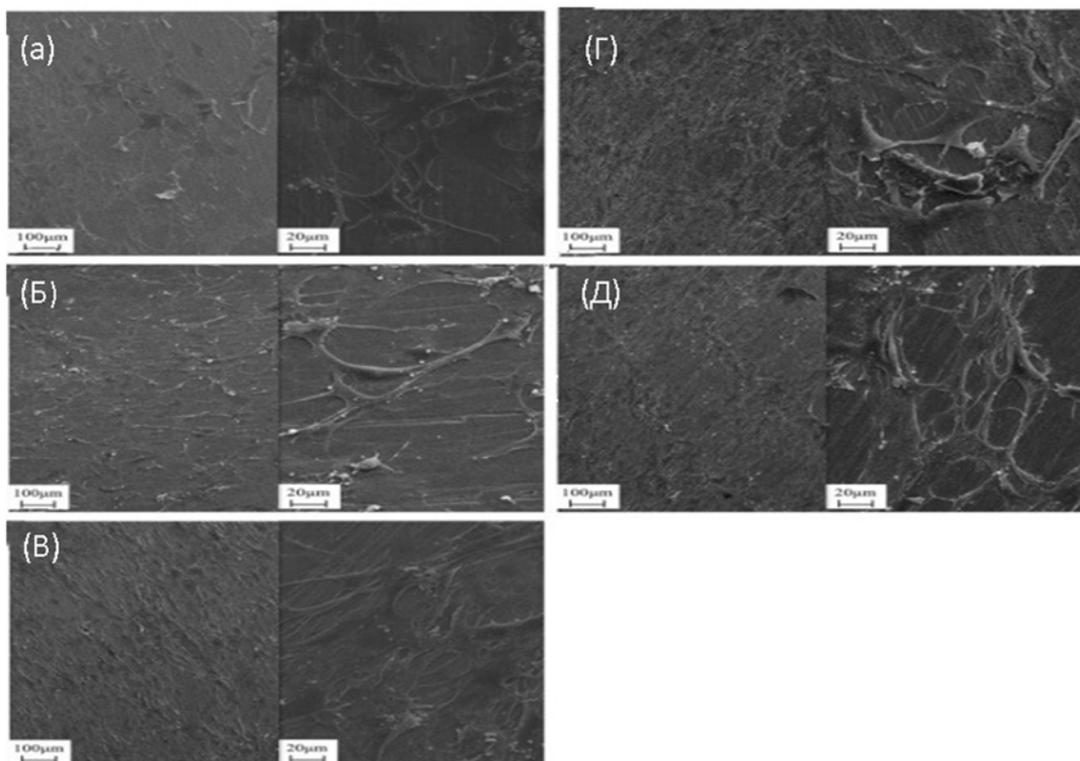


Рисунок 6 – Морфология клеток NIH 3T3 (3-дневный перенос фибробластов эмбриона мыши, инокулят  $3 \times 10^5$  клеток), культивируемых на (а) 316L SS, (б) TC4, (в)  $Cr_{10}Mo_{10}$ , (г)  $Cr_{20}Mo_5$  и (д)  $Cr_{20}Mo_5$  в течение 2 дней. На правой стороне представлены увеличенные микрофотографии аналогов [108]

Металлическое стекло (рисунок 6) обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем нержавеющая сталь 316L и TC4, и является биосовместимым.  $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$  [109] подвергали шаровой мельнице в течение 48 часов и получали три вида магнитной жидкости  $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$  (магнитореологическая жидкость),  $CoFe_2O_4$  FF, и  $Fe_3O_4$  FF (феррожидкость). Металлическое стекло показало потенциал для использования при гипертермии в терапии опухолей. Добавление Nb в  $in Fe_{55-x}Cr_{18}Mo_7V_{16}C_4Nb_x$  ( $x=0, 3$  и  $4$  ат.%) [110] улучшило коррозионную стойкость в растворе рингера и может быть использовано в качестве биоматериала. Металлическое стекло на основе Sr обладает биоразлагаемыми свойствами [111].

### 1.1.3.1 Армированные волокном металлические стекла

Армированные волокнами композиты с металлической матрицей используются благодаря сочетанию в них приемлемого уровня механических свойств и промышленного применения благодаря их низкой стоимости производства и производительности. Они используются в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Формирование оксидного или карбидного слоя на волокне приводит к ухудшению его физических свойств [112]. Металлическое стекло известно своими механическими свойствами, но ему не хватает пластичности; комбинация армированного волокном металлического стекла может создать композит с хорошими механическими свойствами. В недавних исследованиях для получения композиционного сплава  $Ti_{37.3}Zr_{22.7}Be_{25.5}Fe_{5.5}Cu_9$  использовали углеродное волокно [113]. Контроль микроструктуры показал, что хорошее сцепление и процент деформации были увеличены благодаря взаимодействию между углеродным волокном и полосами сдвига в металлическом стекле. Механическая прочность (Таблица 5) вольфрамового волокна и сплава  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{10}Ni_{12.5}Be_{22.5}$  [114] была увеличена. Это можно объяснить увеличением объемной доли волокна ( $V_f$ ). Аналогичные исследования вольфрамового волокна и сплава  $(Zr_{40.08}Ti_{13.30}Cu_{11.84}Ni_{10.07}Be_{24.71})_{99}Nb_1$  продемонстрировали повышение механических свойств композитов [115]. Nb был добавлен в состав для увеличения свойств композита. Предел текучести композита постепенно уменьшается с размягчением при сдвиге. Волокна TiNi [116] в металлической стеклянной матрице создавали распространение множества полос сдвига, что приводило к превосходным механическим свойствам. Чем больше была объемная доля волокна ( $V_f$ ), тем лучше механические свойства композита. Вольфрамовое волокно [117] различных размеров было усилено металлическим стеклом на основе Zr. Механические свойства композитов возрастают с уменьшением размера вольфрамового волокна. Ингибирование полос сдвига и различные режимы разрушения обусловили превосходные сжимающие свойства. Максимальная прочность на сжатие для композита составила 3079 МПа. Композит был получен с использованием различной объемной доли металлического стекла на основе вольфрамовых

струн и Zr [118]. Вольфрамовый композит с объемной долей 68% показал самые высокие механические свойства среди различных композитов. Улучшенные механические свойства объясняются пространственной геометрией, которая изменяет структуру напряжений, приводящую к образованию множества полос сдвига в композите. Слоистая структура из эпоксидной смолы, армированной углеродным волокном и  $Zr_{44}Ti_{11}Ni_{10}Cu_{10}W_{25}$  показала увеличение адгезии композита [119]. Композит [120] на основе вольфрамового волокна, армированный металлическим стеклом при различных температурах показывает, что чем выше объемная доля вольфрама, тем лучше механические свойства. Как квазистатическая прочность, так и динамическая прочность уменьшаются с повышением температуры. Металлическое стекло на основе Mg, армированное углеродным волокном, имеет высокий потенциал для инженерных применений [121]. Композиты на основе Al-матрицы, армированные металлическими стеклянными волокнами  $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}W_{2.5}Si_2$  (ат.%) [122], были получены шаровым фрезерованием и горячим прессованием. Пластическая деформация и прочность были увеличены за счет наличия плоскостей скольжения сдвига и осевой ориентации волокна. Добавление Nb в композит металлического стекла на основе W/Zr может увеличить взаимодействие между композитом [123]. Чен и др. показали, что в композите на основе W/Zr, расщепление композита и критические рассеяния энергии формирования полос сдвига меняются в зависимости от скорости деформации и объемной доли вольфрамового волокна [124]. Было обнаружено, что режим перехода в композите W/Zr при разрушении образца контролируется отношением прочности на сдвиг к нормальной прочности [125]. В. Чжан и др. изучили влияние ориентации металлического стекла на основе вольфрамового волокна в композите W/Zr. Был сделан вывод, что с увеличением угла ориентации  $\theta_f$  прочность на растяжение уменьшается и пластичности не наблюдается [126]. Деформация в металлическом стекле на основе W/Zr происходит в две фазы. При одноосном сжатии металлическая стеклянная матрица деформируется однородно, но сначала происходит изгиб вольфрамового волокна. После дальнейшей деформации в композите происходит распространение полос сдвига, и при разрушении композита происходит расщепление вольфрамового волокна полосами сдвига [127]. Сравнение между различными композитными материалами W/Zr и металлическим стеклом W/Cu показало, что композит на основе W/Cu обладает более высокой прочностью на сцепление, а также напряжением и деформацией при сжатии. Механизм разрушения композитов был связан с характерной стеклообразующей способностью объемных металлических стекол [128]. Полосы сдвига в 61,4 масс. % вольфрамовых проволоках/металлическом стекле на основе Zr обеспечивают хорошие механические свойства и сцепление в композите [129] (рисунок 7). Ван и др. [130] показали, что при скорости деформации ниже  $3000 \text{ c}^{-1}$  прочность на сжатие композитного металлического стекла на основе Wf/Zr (60%) увеличивается.

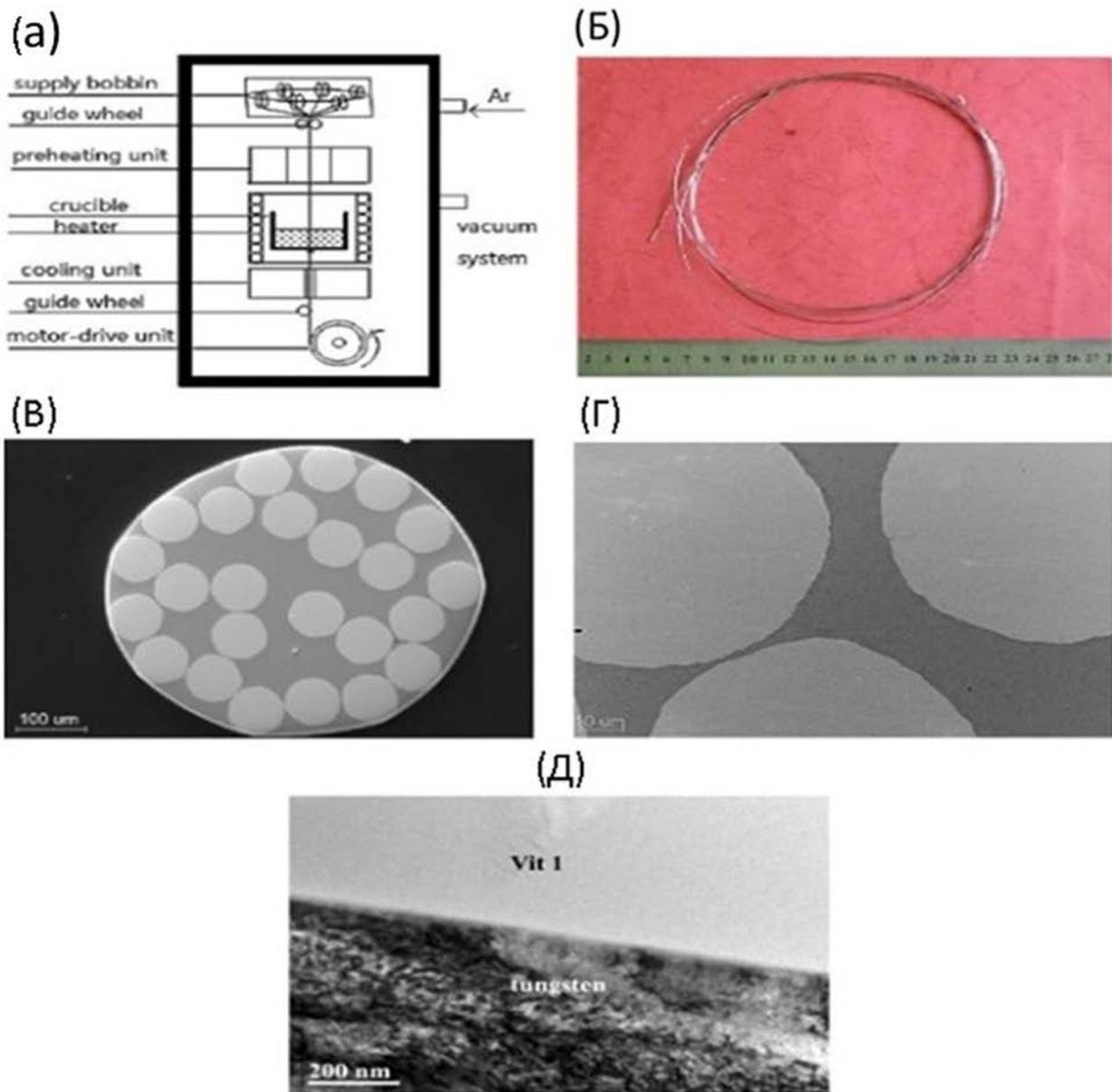


Рисунок 7 - Представление нового непрерывного процесса инфильтрации; (б) связка BMG MC (Объемные композиты из металлического стекла с матрицей) (в) и (г) Изображения СЭМ поперечного сечения связки BMG MC, содержащей 61,4% вольфрамовых проволок по объему; (д) Изображение ПЭМ взаимодействия между вольфрамом и  $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  [129]

Баллистическое испытание металлического стеклянного композита на основе W/Zr показало, что глубина проникновения на 50% больше, чем у стержней из вольфрамового тяжелого сплава [131]. Механические свойства композита металлического стекла на основе W/Zr повышаются с увеличением содержания Nb. Nb увеличивает межфазную прочность между вольфрамовым волокном и металлическим стеклом [132]. Капилляры из нержавеющей стали, армированные металлическим стеклом на основе Zr, показывают увеличение пластической деформации на 14% [133].

Таблица 5 - Механические свойства армированного волокном металлического стеклопластикового композита

Химический состав	Способ приготовления	Предел текучести (МПа)	Прочность на разрыв (МПа)	Пластическая деформация (%)	Литература
Углеродное волокно / $Ti_{37.3}Zr_{22.7}Be_{25.5}Fe_{5.5}Cu_9$	Вакуумная инфильтрация под давлением	$1880 \pm 80$	-	$4.8 \pm 1.0 \%$	113
Вольфрамовое волокно / $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{10}Ni_{12.5}Be_{22.5}$	Прямая пропитка расплава	-	1600	11.7%	114
Вольфрамовое волокно / $(Zr_{40.08}Ti_{13.30}Cu_{11.84}Ni_{10.07}Be_{24.71})_{99}Nb_1$	Квазистатическое сжатие	2200–2500	-	26%	115
$TiNi$ волокно / $Zr_{47}Ti_{13}Cu_{11}Ni_{10}Be_{16}Nb_3$	Литьё под давлением	2100	-	14%	116
Вольфрамовое волокно / $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10.0}Cu_{12.5}Be_{22.5}$	Инфильтрация и быстрая закалка	-	-	37%	117
Вольфрамовое волокно / $(Zr_{40.08}Ti_{13.30}Ni_{11.84}Cu_{10.07}Be_{24.71})_{99}Nb$	Инфильтрация и быстрая закалка	1680	2505	27.1%	118
Вольфрамовое волокно / $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$	Инфильтрация и закалка	2100	-	20%	120
Композиты с Al матрицей / $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$ (at.%) волокна на основе металлического стекла	Механическая активация и горячее прессование	$115 \pm 8$	4200	40%	122
Вольфрамовое волокно / $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$	Инфильтрация и быстрая закалка	-	-	23%	124
Вольфрамовое волокно / $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{12.5}Cu_{10}Be_{22.5}$	Инфильтрация и быстрая закалка	433	-	12.6%	127
Вольфрамовое волокно / $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$	Непрерывный процесс инфильтрации	1230	-	0.75%	128
Вольфрамовое волокно (60% vol) / $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$	Литьё с инфильтрацией расплава	2450	-	20%	132
Вольфрамовое волокно / $(Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5})_{100-x}Nb_x$ композит с $x=1, 3, 5$ and $7$ .	Литьё с инфильтрацией расплава	2300	-	24%	130

#### 1.1.4. Композит на основе металлического стекла и полимера

Высокий коэффициент магнитоэлектрического напряжения показал, что полимерная пленка P(VDF-TrFE), ламинированная на металлическом стеклом ( $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ ) была сформирована в виде клеевого композита из эпоксидной смолы, и может быть использована для сбора магнитоэлектрической энергии [134]. Композит металлического стекла/PCL на основе Mg обладает биоразлагаемыми свойствами и может быть использован в биомедицинских приложениях [97]. Композит металлическое стекло/ПЭТ на основе Al был получен шаровым фрезерованием и последующим спеканием в искровой плазме. Автор пришел к выводу, что изменение химического состава произошло из-за частичной кристаллизации композита [135]. Аналогичная работа была проделана путем получения металлического стеклополимерного композита путем механического легирования и искрового спекания в плазменном разряде. Композит показал, что его можно использовать в качестве антифрикционного материала и в трибологии [136]. М.Ю. Задорожный и др. установили, что адгезия металлического стеклополимерного композита может быть увеличена путем добавления 10 мас.% триэтоксивинилсилана. Композит ( $\text{HDPE}/\text{Mg}_{67,5}\text{Ca}_5\text{Zn}_{27,5}$ ) также показал высокую теплопроводность и модуль упругости [137]. Композит на основе  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$  и полимера PTFE показал образование интерметаллида  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  и  $\text{Zr}_2\text{Ni}$ , а добавление металлического стекла увеличило теплопроводность в композите [138]. Модифицированный полимер с добавлением силана использовался в качестве связующего для формирования металлической стеклополимерной нанокристаллической структуры (композит на основе Fe). Также был сделан вывод, что композит продемонстрировал улучшение магнитно-мягких свойств [139]. Композит металлическое стекло/полиакрилонитрил (ПАН) на основе Zr может быть использован для формирования материалов с высокой селективностью по азоту [140]. Наноламинат металлического стекла–полиизопрена вызывает увеличение пластического потока и может быть использован в конструкционных материалах и наноустройствах. Композит также обладает коррозионной и износостойкостью [141]. Аналогичное было сделано путем получения материала на основе металлического стекла  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{17}\text{Si}_7\text{B}_{12}$  и поливинилиденфторида (PVDF) с использованием эпоксидной смолы и обладает пьезоэлектрическим откликом и может использоваться в миниатюрных электронных устройствах и приложениях со сверхнизким энергопотреблением [142].

#### 1.1.5 Композит из металлического стекла Ex-situ

Композиты из металлического стекла Ex-situ [143] обычно формируются путем механического легирования или распыления порошка. Эти композитные материалы имеют

стекловидную фазу и армирование частицами второй фазы. Изменение размера частиц варьируется от микрометра до нанометра. Они также могут быть сформированы путем введения второй фазы в качестве усиления в стекловидную матрицу. Композиты на основе металлической стеклянной матрицы и волокнистой армирующей добавкой являются примерами таких композитов. Композит металлического стекла на основе Ti показал, что с увеличением содержания Zr механические свойства улучшились (Таблица 6). Упрочнение твердым раствором слоев Ti ex-situ препятствует распространению полос сдвига и улучшает механические свойства [144]. Добавление Nb в металлическое стекло на основе Ti увеличивает взаимодействие связей и механические свойства композита. Образование градиентного слоя  $\alpha$ -Ti помогает сдерживать полосы сдвига, что приводит к образованию множества полос сдвига и повышает пластичность композита [145]. Безэлектродное медное покрытие образует стабильный и защитный слой между частицами SiC и металлическим стеклом на основе Mg. Частицы SiC увеличивают размер зоны пластичности, а покрытие Cu помогает предотвратить появление полос сдвига и способствует повышению пластичности [146]. Композит металлического стекла на основе Mg ex-situ показал, что устойчивость полос сдвига может быть достигнута за счет ограничения движения полос сдвига [147].

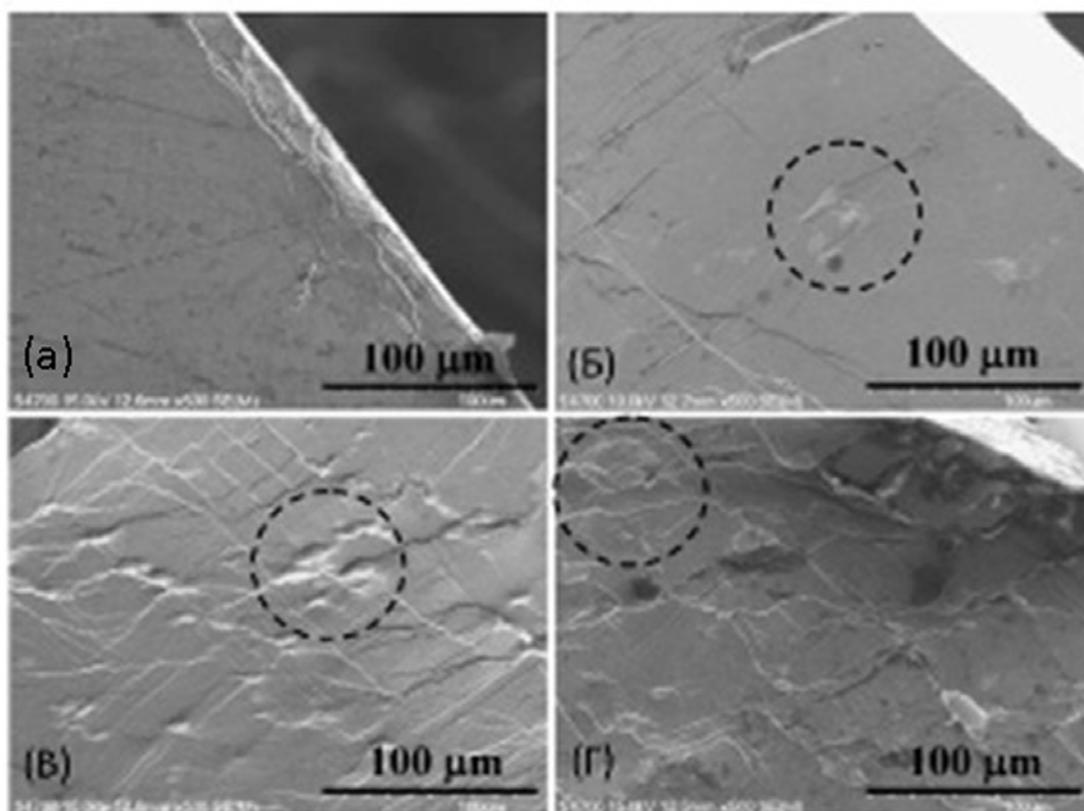


Рисунок 8 – СЭМ-изображения области разрушения (а) монолитного  $Zr_{47.3}Cu_{36}Ag_8Al_8Si_{0.7}$  BMG, (б)  $Zr_{47.3}Cu_{32}Ag_8Al_8Ta_4Si_{0.7}$  BMGC, (в)  $Zr_{47.3}Cu_{32}Ag_8Al_8Ta_4Si_{0.7}$  BMGC с добавлением ex situ 3 об.% Ta и (г)  $Zr_{47.3}Cu_{32}Ag_8Al_8Ta_4Si_{0.7}$  BMGC с добавлением ex situ 9 об.% Ta [154]

Таблица 6 - Механические свойства композита из металлического стекла ex situ

Химический состав	Способ приготовления	Предел текучести (МПа)	Прочность на разрыв (МПа)	Пластическая деформация (%)	Литература
$Ti_{63-x}Zr_xNi_{5.3}Cu_9Be_{22.7}$ (at.%, x = 52)	Прядение / Ex situ	1552±20	1956±20	8.4±0.2%	[144]
$(Ti_{0.328}Zr_{0.302}Ni_{0.053}Cu_{0.09}Be_{0.227})_{100-x}Nb_x$	Прядение / Закалка	1078 ± 10	1112 ± 5	5.10 ± 0.	[145]
20%TiNi/Mg <sub>59.5</sub> Cu <sub>22.9</sub> Gd <sub>11</sub> Ag <sub>6.6</sub>	ex-situ	-	1173	12.1%	[148]
La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> /35 сетка из частиц Ta	Прядение / Литьё под давлением	720	-	40%	[152]
Mg <sub>58</sub> Cu <sub>28.5</sub> Gd <sub>11</sub> Ag <sub>2.5</sub> / частицы Ti	Литьё под давлением	800	-	25%	[153]
Zr <sub>47.3</sub> Cu <sub>32</sub> Ag <sub>8</sub> Al <sub>8</sub> Ta <sub>4</sub> Si <sub>0.7</sub> /ex situ частицы Ta	Дуговая плавка и литьё под давлением	1770-1800	1800	44%	[154]
Zr <sub>48</sub> Cu <sub>36</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub> ) <sub>99.25</sub> Si <sub>0.75</sub> / частицы Ta	Литьё под вакуумом	1800	1850	22%	[155]

В композите наблюдалось упрочнение благодаря пористой частицы NiTi в металлическом стекле на основе Mg. Препятствие движению одиночных полос сдвига приводит к увеличению пластичности композита [148]. Сверла из металлического стекла на основе Zr могут быть использованы в ортопедических сверлах в медицинских целях [149]. Частицы Ta Ex-situ (0-6 об.%) были усилены методом импульсной лазерной наплавки металлического стекла на основе Zr. В зоне плавления сварного шва наблюдалось образование частиц Ta наноразмерного размера. Ta также повлиял на температуру стеклования и стеклообразующую способность композита [150]. Межфазная реакция произошла при сварке композита ex-situ. Произошло образование межфазного слоя в усиленной фазе (Ta). Более стабильный слой ZrCu был сформирован в [151]. Композит на основе La показал хорошие механические свойства, но может вызывать пластическую деформацию из-за образования оксидных дефектов [152]. Частицы Ti в композите на основе Mg повышают пластичность композита за счет формирования множества полос сдвига. Пластичность композита зависит от размера частиц Ti

и расстояния между частицами [153]. В аналогичных исследованиях Дж.Б. Ли и др. показали, что распространение полосы сдвига (рисунок 8) было ограничено полуоднородными зонами удержания частиц Та. Пластичность зависела от размера межчастицы и зоны удержания [154].

Частицы Та *Ex-situ* в композите на основе Zr демонстрируют увеличение пластичности из-за более короткого межплоскостного расстояния. Площадь межфазной поверхности также была увеличена за счет частиц большей объемной доли [155].

### **1.1.6 Композиты из металлического стекла**

Пластичность композита из металлического стекла может быть увеличена за счет введения второй фазы, которая может блокировать распространение полос сдвига. Образование нескольких полос сдвига может повысить пластичность композита из металлического стекла. Кристаллические фазы возникают во время затвердевания расплавов, что повышает пластичность. Эти композиты имеют форму кристаллических фаз, нанокристаллических фаз и дендритных фаз [156].

#### **1.1.6.1 Кристаллические/нанокристаллические металлические композиты**

Двойная кристаллическая фаза на основе  $\alpha$  и  $\beta$  фазы, усиленная в металлическом стеклопластиковом композите на основе Ti, показала хорошие механические свойства. Это может быть связано с затруднением скольжения полос сдвига кристаллическими фазами и  $\alpha$ -фазой, усиливающей  $\beta$ -фазу [157]. Метод кручения под высоким давлением был использован для получения нанокристаллического композита, а нанокристалл, богатый Cu, увеличивает выход и предел прочности металлического стекла. Деформационное упрочнение и удлинение увеличиваются за счет увеличения свободного объема [158]. Композит нанопористого металлического стекла (Fe-Ni-Co) может быть использован в приложениях для получения чистой энергии [159]. Мартенситное превращение нанокристаллического композита  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  может обеспечить почти идеальную деформацию и прочность в композите [160]. Металлическое стекло FeCrMoCB может быть использовано в имплантатах для замены суставов [161]. Однородность эвтектической фазы и нанокристаллической структуры  $Fe_2V$  играет важную роль в свойствах материала. Нанокристаллическая структура в металлическом стекле на основе Fe улучшает механические свойства композита (Таблица 7) [162]. Улучшение кинетики поглощения металлического стекла на основе Mg происходит за счет образования нанокристаллов управляющими агентами, присутствующими в процессе шарового помола. Дегидрирование в металлическом стекле  $Mg_{60}Ce_{10}Ni_{20}Cu_{10}$  контролировалось образованием нанокристаллических гидридов [163]. Нанокристаллы в металлическом стекле на основе Fe,

образовавшиеся при частичном отжиге, приводят к увеличению ферромагнитных свойств композита. Кристаллические частицы, присутствующие в композите, увеличивали объемную долю, что приводило к увеличению твердости композита [164]. Q. Чжоу и др. показали, что добавление Sn в металлическое стекло на основе Ti обладает износостойкостью и способствует образованию непрерывного трибологического слоя. Этот слой во время скольжения демонстрирует улучшенные трибологические свойства [165]. А. Yao и др. показали, что нанокристаллическое металлическое стекло ( $\text{Al}_{82}\text{Ni}_6\text{Co}_3\text{Y}_6\text{Cu}_3$ ) может быть использовано при изготовлении непористых электродов [166].

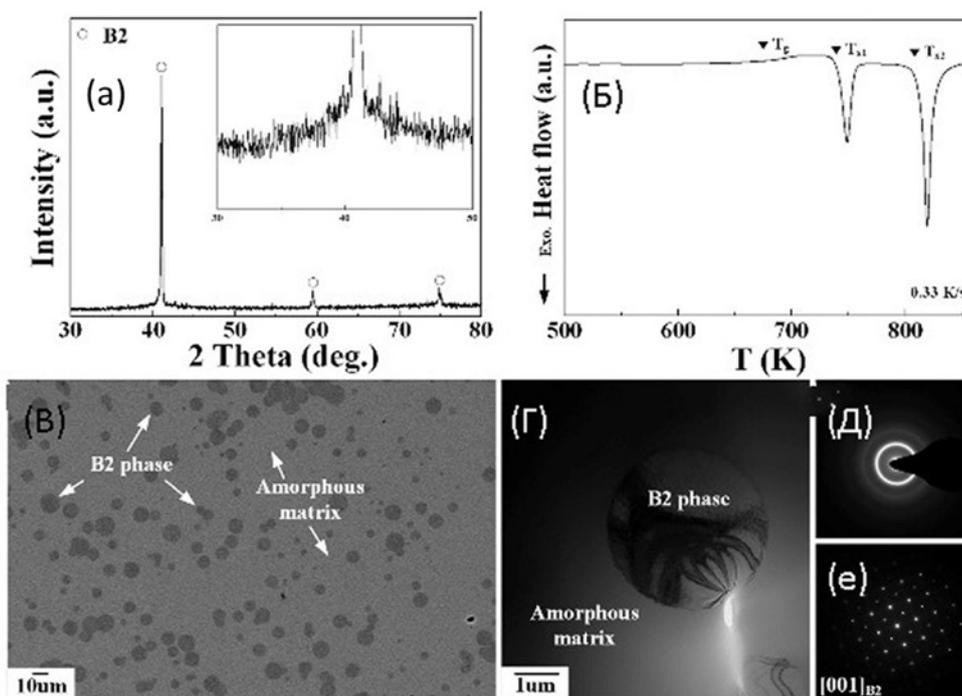


Рисунок 9 - Рентгенограмма (а), анализ ДСК (б), изображение СЭМ BSE (с обратным рассеянием электронов) (в) и изображение ПЭМ BF (г) из литого сплава вместе с данными SAED, полученными из аморфной матрицы (д) и частицы B2 (е) [173]

Содержание кристаллического  $\text{Fe}_x\text{N}$  в металлической ленте FeSiCrB обеспечивает высокое электрическое сопротивление, магнитный момент, работает в качестве связующего и повышает магнитные свойства металлической ленты FeSiCrB. Коэффициент укладки магнитного материала близок к 100%, и композит может быть использован в качестве магнитомягкого материала в электрических и электронных машинах [167]. Композит на основе Zr и нанокристаллического металлического стекла на основе Fe обладает лучшей прочностью на сжатие и твердостью, чем Zr-металлическое стекло [168], но превышении больше 40 % объемной доли металлического стекла на основе Fe может вызывать образование трещин и пор. В работе X. Джи и др. обсуждалось, что эволюция микроструктуры связана с затвердеванием

скорости охлаждения, повышением температуры, пластическим течением, окислением и взаимной диффузией металлических элементов [169]. Неплоские тонкие пленки (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al находят применение в солнечных и электронных устройствах [170]. W. R. Цзянь и др. изучили, что объемная доля кристаллических частиц Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> может достигать баланса между твердостью и пластичностью [171]. Частичная нанокристаллизация композитов на основе Zr обладает вибрационными и электротранспортными свойствами [172]. Анализ микроструктуры композита на основе Ti (рисунок 9) показал, что кристаллизация происходила в аморфной фазе в две фазы, а затем происходило образование нанокристаллов и осаждение фазы Y-TiCu [173].

Интерметаллические наноструктурированные композиты на основе меди обладают высокой термостойкостью, высокой пластичностью и превосходной прочностью благодаря своей характерной микроструктуре и механизму неравномерной деформации. Этот композит может найти применение в строительстве, военной, автомобильной и аэрокосмической промышленности [174].

Образование осадка в виде наноразмерной фазы Ni<sub>2</sub>SnTi происходит во время отжига в металлическом стекле (Ti<sub>45</sub>Cu<sub>41</sub>Ni<sub>6</sub>Zr<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>), а увеличение износостойкости, микротвердости и износостойкости индуцируется нанокристаллами [175]. J.-K. Lee и др. показали, что деформация композитов из металлического стекла на основе W/Ni зависит от слоистой структуры нанозернистой вольфрамовой матрицы и ее армирования [176]. Добавление бора в металлическое стекло Mo-Ni-Si-B может повысить стеклообразующую способность композита. Металлическое стекло Mo-Ni-Si-B может быть использовано для формирования слоя нанокompозитного покрытия из металлического стекла-нитрида и может применяться в износостойких покрытиях [177]. На пористость, структуру металлического стекла Zr<sub>70</sub>Cu<sub>24</sub>Al<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub> может влиять процедура SPS. Более высокие температуры спекания приводят к образованию нанокристаллов в композите. Этот композит находит применение в функциональных материалах [178]. Коэрцитивная способность металлического стекла Co<sub>72</sub>B<sub>19,2</sub>Si<sub>4,8</sub>Cr<sub>4</sub> изменяется промежуточной нанокристаллической фазой, в результате чего аморфное мягкое состояние переходит в монокроталиновое магнитно-твердое состояние [179]. Q. Xing и др. показали, что предварительная обработка металлического стекла RE<sub>65</sub>Co<sub>25</sub>Al<sub>10</sub> может вызвать образование нанокристаллического композита. Предварительная обработка сжатием хорошо влияет на термические и механические свойства [180]. Снижение пластичности металлического стекла на основе Ti обусловлено уменьшением свободного объема, а микротрещины и осаждение нанокристаллов приводят к хрупкому разрушению [181]. R. Бабилас и др. показали, что в Mg<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub>Y<sub>10</sub> однородное металлическое стекло обладает большей коррозионной стойкостью, чем нанокристаллические частицы в композите [182].

Таблица 7 - Механические свойства кристаллических/нанокристаллических металлических композитов

Химический состав	Способ приготовления	Предел текучести (МПа)	Предел прочности при растяжении	Пластическая деформация	Ссылка на литературу
$Ti_{31.2}Zr_{28.7}Ni_5Cu_{8.5}Be_{21.6}Mo_5$	Прядение из расплава/закалка	1410	1625	3.6%	[157]
$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$	Кручение под высоким давлением	1793	2023	0.4%	[158]
$Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$	Дуговая плавка/отжиг	1700	2250	5.5%	[160]
$Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8/$ $Fe_{65.4}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_8Al_2$ (нанокристаллический)	Горячее прессование	-	-	$3.4 \pm 0.1$	[168]
$Cu_{85}Zr_{10}Al_5$	Дуговая выплавка	1800	2160	1.3	[174]
$W/Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$	МА/ SPS	1730	2409	2.6	[176]
$Ti_{44}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{19}$	Дуговая плавка/отжиг	1438	-	8.6	[181]
$Mg_xZr_xCu_x$	Напыление	1700	-	52%	[183]
Ti-40Nb ( $Ti_{74.4}Nb_{25.6}$ )	Литьё/прядение из расплава	$544 \pm 66$	-	$28 \pm 7$	[184]

Нанокристаллический Mg препятствует распространению полос сдвига в тонкопленочном металлическом стекле. Чем больше содержание Mg в тонкой пленке, тем лучше пластичность. Автор пришел к выводу, что композит может быть использован в микроэлектронно-механических биомедицинских устройствах [183]. Увеличение доли фазы  $\beta$ -типа приводит к ухудшению механических свойств в  $Ti_{60}Zr_{10}Nb_{15}Si_{15}$  по сравнению с  $Ti_{75}Zr_{10}Si_{15}$ . Это приводит к высокому соотношению  $H/E_R$  и перспективен для применения в изделиях с высокой износостойкостью [184]. На локальную структуру Zr-Co-Al влияет положительное смешивание Ag и Co в  $Zr_{56}Co_{22}Al_{16}Ag_6$ . Скорость зарождения и скорость роста

при максимальной температуре завясят от характера ультрадисперсных нанокристаллов [185]. L.M. Zou и др. показали, что добавление Fe в сплав TiNbZrTa увеличивает стеклообразующую способность и энтальпию кристаллизации и трансформирует структуру из нанокристаллической структуры в нанокompозитную матрицу с нанокристаллами в аморфной матрице [186]. Металлический стеклообразный/нанокристаллический композит на основе спеченной и пористой структуры на основе Ti находит применение в конструкционных и функциональных приложениях [187]. Увеличение содержания Cu-Ni в аморфных сплавах Ti-Zr-Cu-Ni-Co показало увеличение прочности на сжатие и пластичности композита [188-189]. Динамическое мартенситное превращение и гетерофазная структура повышают прочность и пластичность композита в композите Ni-Cu-Ti-Zr [190]. Добавление Fe в аморфный сплав Ti-Cu приводит к образованию интерметаллических соединений  $\text{CuTi}_2$ , которые ухудшают механические свойства композита [191]. И.С. Головин и др. изучили изменение значений внутреннего трения, и структурные изменения произошли из-за мартенситного превращения в композите  $\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{17}$  [192]. Добавление Y, Nb и Al в металлическое стекло (Ti-Ni-Cu-Zr) вызывает трансформационную пластичность и увеличение предела текучести [193]. Структурная релаксация произошла в металлическом стекле Zr-Cu-Ni-Al, а модуль упругости и внутреннее трение изменились из-за кристаллизации аморфного сплава [194]. Образование фазы  $\text{NiTi}_2$  в (Ti-Ni)-(Cu-Zr) вызывает ухудшение механических свойств композита [195].

### **1.1.6.2 Композит из дендритного и квазикристаллического металлического стекла**

Г.Х. Дуан и др. показали, что полосы сдвига могут скользить двумя основными способами при наличии дендритных фаз. Первый способ - это изменение положения направления полос сдвига вблизи границы дендритов в стеклянной матрице. Второй - это дендриты, блокировавшие полосы сдвига в стеклянной матрице [196]. Отличительная микроструктура в сплаве FeCrMoVC с различными скоростями охлаждения может быть достигнута с помощью лазерно-направленного энергетического осаждения. Различные скорости охлаждения создают микроструктуру мягких кристаллических дендритов с аморфной матрицей и приводят к внутреннему механизму упрочнения [197]. J.I. Ли и др. приготовили композит из металлического стекла и оксида алюминия с дендритной структурой и показали, что композит при 800 °C показал самую высокую прочность на сжатие  $2490 \pm 65$  МПа [198]. В подобных металлических стёклах, упрочнённых дендритами, было обнаружено новое поведение при деформации. В этом новом механизме дендриты разрываются в упрочненной аморфной матрице во время пластического течения [199]. Дендритная фаза  $\beta$ -Ti и мартенситное превращение увеличивают деформационное упрочнение композита. Автор также изучил различную объемную долю  $\beta$ -тидендритов и их влияние на композит и пришел к выводу, что

комбинация  $\beta$ -Ti и 38% объемной доли демонстрирует высокую пластичность и прочность [200]. Дендритная фаза  $\beta$ -Ti In-situ в Ti-MG (metallic glass) стабилизирует пластический поток, а образование мест зарождения множественных полос сдвига приводит к повышению пластичности и прочности композита (Таблица 8) [201]. S. Ян и др. пришли к выводу, что промежуточная стекловидная фаза в наноразмерном масштабе, которая однородно деформируется, может быть связана с механическим поведением сплава  $Ti_{68}Cu_{13.2}Pd_{5.6}Sn_{1.2}Nb_{12}$  [202]. Вызванное деформацией мартенситное превращение в дендрите B2-ZrCo в Zr-Co-Al (Z1) демонстрирует высокую прочность и пластичность. Высокая прочность и низкая пластичность также были обнаружены в сплаве Zr-Co-Al (Z5) благодаря наличию большой эвтектической междендритной фазы в кристаллических фазах [203].

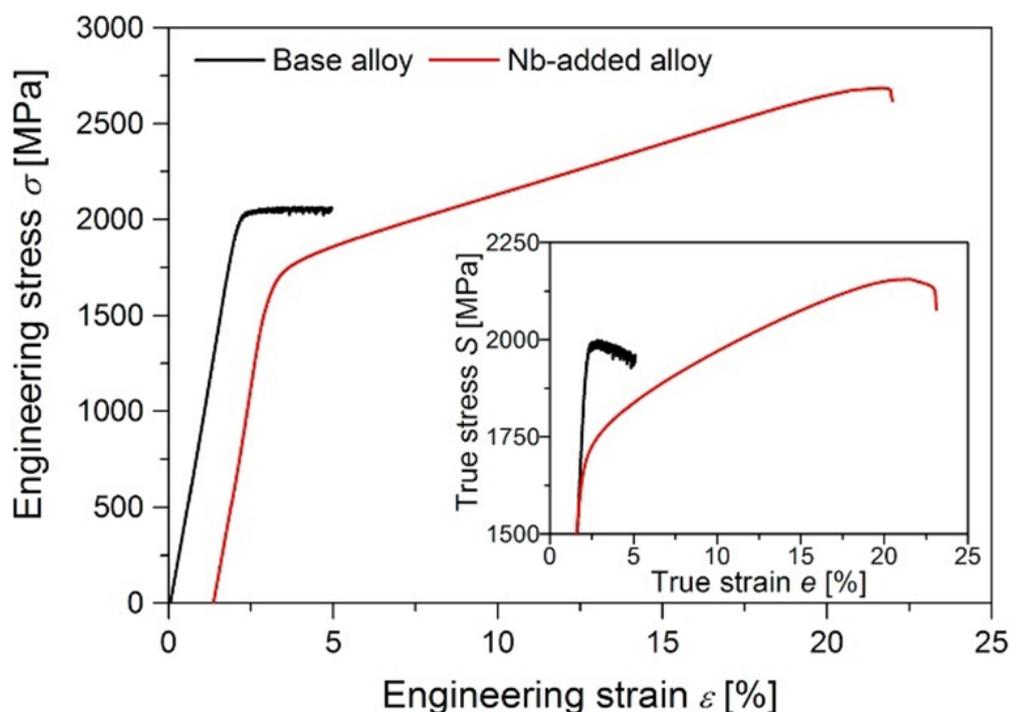


Рисунок 10 – Кривые напряженно-деформированного состояния ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) при сжатии базового сплава и сплавов с добавлением Nb [207]

Показано, что механические свойства в сплаве Ti-Zr-Nb-Cu-Be удалось повысить, что говорит о структурной стабильности после отжига из-за небольшой  $\beta$ -термической релаксации [206]. Добавление Nb в металлическое стекло Ti-Zr-Cu-Pd-Sn и образование фазы  $\beta$ -Ti увеличивает пластичность (рисунок 10) и прочностные свойства [207].

N. Ниа и др. показали, что высокопрочные ультрадисперсные эвтектико-дендритные композиты с высоким диапазоном пластичности и прочности могут быть получены без быстрого затвердевания и процедуры литья под давлением [204]. Сплав  $Ti_{16.6}Nb_6Co_{5.1}Cu_{6.5}Al$  обладает лучшим потенциалом, чем коммерческие сплавы Ti, в биомедицине [205].

Таблице 8 - Механические свойства дендритных и квазикристаллических композитов из металлического стекла

Химический состав	Способ приготовления	Предел текучести (МПа)	Предел прочности при растяжении	Пластичность	Ссылка на литературу
$Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ металлическое стекло	Литьё в медную форму	1160	1310	10.7%	[199]
BT80	Литьё в медную форму	$1046 \pm 17$	$1326 \pm 15$	$9.1 \pm 0.3$	[200]
$(Ti_{51}Zr_{38}Nb_{11})_{71}Cu_9Be_{20}$	Литьё под давлением	2053	-	8.06	[201]
$Ti_{68}Cu_{13.2}Pd_{5.6}Sn_{1.2}Nb_{12}$	Литьё под давлением	1300	-	23.7	[202]
$Zr_{54}Co_{35}Al_{11}$ (Z1)	Литьё под давлением / Закалка	$1323 \pm 10$	-	$28.7 \pm 0.1$	[203]
$Zr_{54}Co_{35}Al_{11}$ (Z5)	Литьё под давлением / Закалка	$1950 \pm 10$	-	$3.0 \pm 0.1$	[203]
$Ni_{90}Hf_{10}$	Дуговая выплавка	1910	-	34.4	[204]
$Ti_{16.6}Nb_6Co_{5.1}Cu_{6.5}Al$	Дуговая выплавка	$1230 \pm 50$	-	$11 \pm 1\%$	[205]
$Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$	Дуговая выплавка	1599	-	34%	[206]
$Ti_{56}Zr_6Cu_{19.8}Pd_{8.4}Sn_{1.8}Nb_8$	Литьё под давлением	1690	2680	20	[207]
$(Ti_{0.425}Cu_{0.425}Ni_{0.075}Zr_{0.075})_{1-x}Si_x$	Литьё под давлением / Прядение	$1497 \pm 50$	-	$10.3 \pm 0.1$	[208]
$Ti_{38.8}Zr_{28.8}Cu_{6.2}Be_{16.2}Nb_{10}(Ta_{0.5}(VF))$	Литьё под давлением / Прядение	1517	2610	20.3	[209]
$Ti_{68.8}Nb_{13.6}Cr_{5.1}Co_6Al_{6.5}$	Литьё под давлением / Прядение	$1100 \pm 20$	$1290 \pm 50$	$21 \pm 3$	[212]
$Zr_{60.0}Ti_{14.7}Nb_{5.3}Cu_{5.6}Ni_{4.4}Be_{10.0}(at\%)$	Дуговая выплавка / Кручение под высоким давлением	1260	2050	16.7	[215]
Литьё $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$	Дуговая выплавка	1311	1628	13.94	[216]

Добавление 2 % Si в Ti-металлическое стекло приводит к образованию дендрита, который улучшает механические свойства композита [208]. J. Cui и др. показали, что

пластичность  $Ti_{50}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{13}$  повышается за счет формирования пластического разрушения впадины и множественных полос сдвига [209]. Эффект упрочнения твердого раствора обусловлен примесями, которые погружены в  $\beta$ -титановую фазу в  $Ti_{48}Zr_{20}Nb_{12}Cu_5Be_{15}$ . Автор также пришел к выводу, что добавление большого количества кислорода вызвало деградацию композита [210]. Во время упрочнения твердым раствором прочность и твердость дендритов в металлическом стекле на основе Ti повышаются, что приводит к образованию множества полос сдвига, которые улучшают пластичность композита [211]. Был предложен новый подход к формированию высокопрочного композита на основе Ti путем индуцирования хрупкой междендритной фазы (например, Co, Cr или Cu) до тех пор, пока сплав полностью не проявит морфологию  $\beta$ -Ti [212]. Н. S. Арора и др. показали, что процедура обработки трением с перемешиванием может быть использована для локализованного микроструктурного преобразования и однородного распределения в композите [213]. На скорость деформации композита  $Zr_{39.6}Ti_{33.9}Nb_{7.6}Cu_{6.4}Be_{12.5}$  влияет дисперсия полос разрушения и сдвига [214]. Скорость извлечения в металлическом стекле на основе Zr может влиять на морфологию и механические свойства. Объемная доля кристаллических фаз отвечает за улучшение пластичности композита [215]. Образование дендритного B2 CuZr улучшает предел текучести и пластичность композита на основе Zr-металлического стекла [216]. Образование полосы сдвига может быть уменьшено путем индуцирования квазикристаллов в аморфной матрице. Они также препятствуют образованию полос сдвига и вызывают образование множества полос сдвига, повышающих пластичность [217]. Икосаэдрическая квазистатическая фаза в матрице Mg увеличивает пластичность и общую прочность композита и имеет химическую корреляцию между квазикристаллической фазой и металлической стеклянной матрицей [218] (Таблица 9). Образование I фазы, благоприятствуемой примесью кислорода в  $(Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10})_{90}Nb_{10}$ , приводит к уменьшению переохлаждения в расплаве сплава, и при охлаждении дальнедействующий порядок икосаэдрического порядка легко улавливается [219].

Таблица 9 - Квазикристаллическая фаза

Химический состав	Способ приготовления	Предел текучести (MPa)	Прочность на разрыв (MPa)	Пластическая деформация	Ссылка на литературу
$Mg_{66}Zn_{29}Ca_4Y$	Semi-solid processing	850	870	0.6%	[218]

## 1.2 Двухфазные композиционные материалы на основе стекла и полимера

Популярность двухфазных материалов обусловлена тем, что они могут сочетать в себе оптимальный набор эксплуатационных свойств, в первую очередь это высокая прочность при

высокой пластичности материала. Высокими показателями прочности обладают аморфные сплавы, но в отношении прочности на растяжение таким сплавам не хватает пластичности. Высокой пластичностью обладают полимеры, но у них низкая плотность. Разработка нового типа легкого и прочного двухфазного материала на основе металлического стекла (с аморфной/кристаллической структурой) и полимера помогла бы улучшить механические свойства конструкционных материалов, и в конечном итоге получить материал с исключительно высокой прочностью и показателем изгиба. Таким образом, в настоящей части работы предполагается создание и исследование нового класса двухфазных объемных металлических стекол на основе полимерных связующих. Металлическая часть, из объёмного металлического стекла должна будет обеспечивать высокую прочность и жёсткость изделия, а полимерный наполнитель - пластичность и смазку. При этом, в некоторых составах, материал, как металлического стекла, так и полимера будут обладать высокой биосовместимостью.

Ожидается, что в ходе работы материалы на основе металлического стекла (с низкой температурой стеклования) и полимерного связующего будут получены путем совместной экструзии при температуре вязкого течения (между температурами стеклования ( $T_g$ ) и кристаллизации ( $T_x$ ) – для полимерных материалов и металлического стекла у которых интервалы этих температур пересекаются).

Прессование и экструзия при температуре вязкого течения позволяют создавать условия, при которых будут получаться высокоэффективные двухфазные материалы.

Уже установлены металлические стекла и полимеры с близкими температурами  $T_g$  и  $T_x$ . Так, температура стеклования полимерных материалов полиимидного класса выше 180-370°C, температура стеклования полисульфонов - около 180 °C, а полиэфиркетон - около 160°C. Низкими температурами стеклования обладают металлические стёкла на основе Mg (температуры стеклования и кристаллизации порядка 150 и 180 °C) и сплавы на основе Al ( $T_g$  около 450, а  $T_x$  около 500 K).

Металлические стекла и полимеры обладают рядом общих характеристик. Так, полимеры и металлические сплавы могут иметь аморфное или частично кристаллическое состояние, и их свойства зависят от температуры. В процессе нагрева, как полимера, так и металлического стекловидного сплава уменьшается вязкость. Предварительные эксперименты показали, что порошковая механохимия может быть одним из решений таких задач, т.е. может совместить материалы с разнородными свойствами.

На рисунке 11 показан двухфазный материал на основе Mg металлического стекла и полисульфона, полученной экструзией в интервалах температуры между  $T_g$  и  $T_x$  сходных для обоих материалов, подготовленный автором настоящей научной работы.

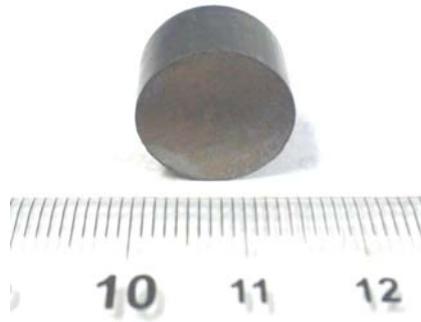


Рисунок 11 - Образец композиционного материала на основе металлического стекла и полисульфона

На рисунке 12 показана температура стеклования ( $T_g$ ), ниже этой температуры, как сплавы на основе объёмных металлических стёкол, так и полимеры находятся в твердом аморфном состоянии. Выше  $T_g$ , термопластичные полимеры переходят в высокоэластичное состояние (т.е. способны претерпевать большие упругие расширения без хрупкого разрушения), далее, при более высоких температурах, происходит плавление полимеров, при котором они начинают течь и способны легко формоваться. Таким образом, и полимеры и металлические стекла могут подвергаться совместному формованию, прессованию, литью под давлением или экструзии при повышенной температуре (в интервале температур  $T_g$  и  $T_x$ ).

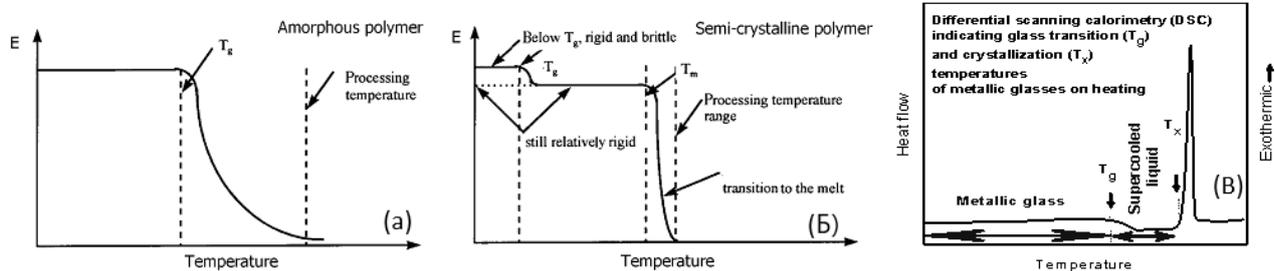


Рисунок 12 - Разупрочнение (а) аморфного, (б) полукристаллического полимерного и (в) металлического стекла при нагреве (E обозначает модуль Юнга)

Также, следует отметить, что помимо хороших физико-механических свойств металлические стекла и полимерные материалы имеют относительно высокую устойчивость к окислению, что является существенным, при непосредственной эксплуатации этих материалов.

### 1.3 Изготовление дендритного композита

Как обсуждалось в приведенной выше литературе, металлические стекла обладают высокой упругой деформацией и прочностью, но не являются пластичными по своей природе. Для преодоления этого недостатка используются различные методы in-situ и ex-situ. Эти

процедуры помогают улучшить пластичность и предел текучести металлического стекла, что делает их пригодными для инженерных применений. Некоторые методы обычно используются для улучшения механических свойств металлического стекла. Индуцированная кристаллами фаза может препятствовать распространению полосы сдвига, предотвращая ее выход из строя.

Дендритный композит может быть получен различными методами, такими как литье под давлением в медную форму [220] и отверждение по Бриджмену [221].

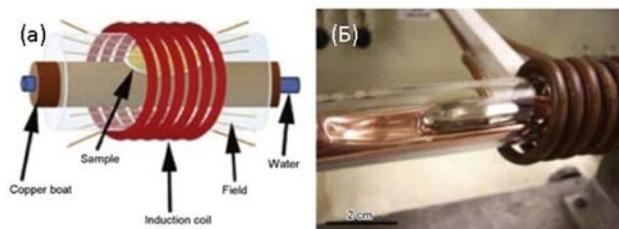


Рисунок 13 - (а) BMG, расплавленный медной лодкой с водяным охлаждением, (б) Образцы, расплавленные от 5 до 25 граммов в диаметре 2,5 см [220]

Уменьшение скорости охлаждения приводит к неоднородному распределению дендритной фазы в аморфной матрице. Для равномерного распределения микроструктуры используются такие методы, как полутвердый и метод Бриджмена (рисунок 13). В методе отверждения Бриджмена (рисунок 14). Дендритные кристаллические фазы с различным однородным распределением и объемными долями получают контролируемым образом с различными скоростями. Условия охлаждения образца однородны, так как теплопроводность и извлечение происходят в продольном направлении по сравнению с отливкой из меди всасыванием. Это приводит к образованию однородной кристаллической фазы в аморфной матрице.

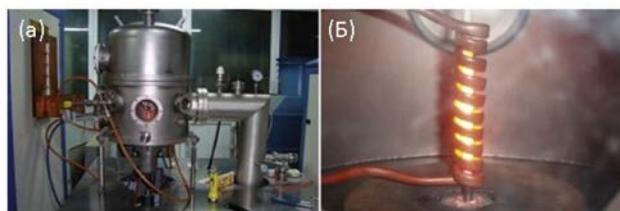


Рисунок 14 – (а) Прибор для отверждения Бриджмена, (б) нагреваемый индукционными катушками [221]

#### 1.4 Термическая обработка металлического стекла

Свойства металлического стекла могут быть изменены температурой стеклования и кристаллизацией. Объемное металлическое стекло на основе алюминия имеет ограниченный

размеров и область применения ограничивается 1 мм, но композиты на основе алюминия с нанокристаллами, встроенными в аморфную матрицу, могут использоваться в конструкционных приложениях. Существуют различные методы, такие как пластическая деформация, ионное излучение, коррозионная обработка и изотермическая обработка для получения нанокристаллических композитов на основе Al [222]. Изотермическая обработка обычно используется для девитрификации из стекловидного состояния и наиболее продуктивна для изучения реакций, контролируемых нанокристаллами. В течение времени инкубации изотермической обработки экзотермические пики показывают, что нанокристаллическая реакция в композите Al-BMG имеет гетерогенное зарождение роста [223]. Время инкубации является важным явлением и также известно как время задержки (рисунок 15). Это означает время, необходимое для формирования устойчивого распределения кластеров по размерам. Время задержки влияет на механизм нанокристаллизации, термическую стабильность и образование стекла. Анализ ПЭМ для изучения плотности кристаллов требует времени и энергии.

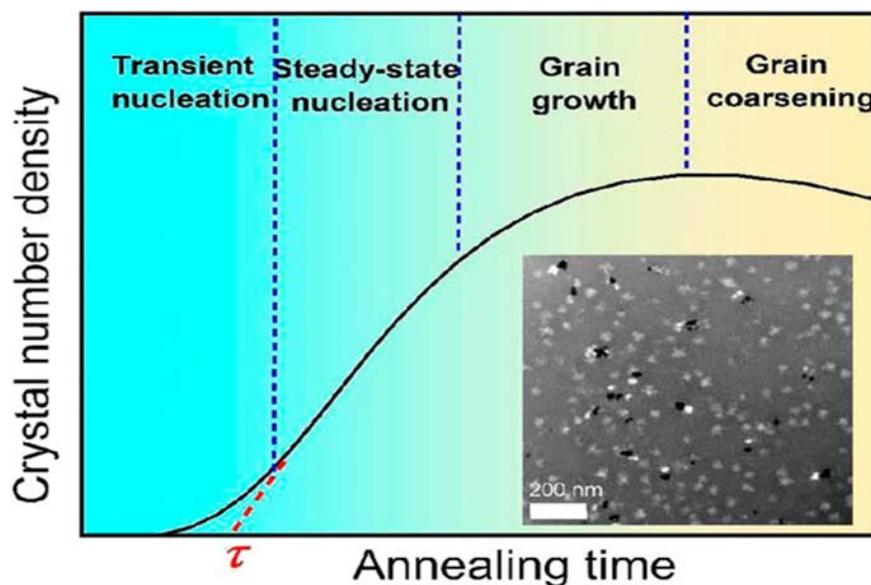


Рисунок 15 - Перепезко и др. [222] показывают экспериментальный метод измерения ПЭМ для переходного времени задержки зарождения  $\tau$  в металлических стёклах. Во-первых, на основе результатов ПЭМ, соответствующих различным временам отжига, можно получить график плотности числа кристаллов и времени отжига. Затем экстраполируя линию зарождения в стационарном состоянии, отмеченную красной пунктирной линией, и точку пересечения между линией зарождения в стационарном состоянии и осью времени, получаем время задержки. Представленное изображение дает одно типичное распределения нанокристаллов в  $Al_{88}Y_7Fe_5$

Микролегирование в металлическом стекле оказывает влияние на нанокристаллизацию и стеклообразующую способность [224]. Отжиг заставляет стекла релаксировать в направлении равновесия переохлажденной области ниже температуры стеклования [225]. Атомная структура

реорганизуется в процессе релаксации и называется структурной релаксацией. Эти перестройки обычно возбуждаются напряжением или температурой в метастабильном состоянии. Структурная релаксация влияет на такие свойства, как энтальпия, вязкость, внутреннее трение, плотность и т.д. Способность изменять скорость изменения называется кинетической стабильностью. Энтальпия уменьшается с увеличением кинетической стабильности. Энтальпия уменьшается с увеличением кинетической стабильности [226]. Эволюция структурных изменений часто используется как свойство энтальпии. Изменение энтальпии обычно определяется с помощью калориметрии DSC. Во время образования кластера скорость диффузии зависит от времени зарождения. Это также позволяет сделать вывод о том, что экспериментальное определение времени задержки должно быть точным.

#### 1.4.1 Термодинамика и кинетика металлического стекла

Термодинамика и кинетика [227] кристаллизации играют важную роль в стеклообразовании металлического стекла. Как упоминалось ранее, стеклообразующая способность определяется как соотношение температуры стеклования  $T_g$  и температуры ликвидуса  $T_{liq}$  и известна как  $T_{rg}$  (пониженное стеклование). Разница в свободной энергии Гибба между жидкостью и кристаллом создает движущую силу для зарождения кристаллов, когда жидкость охлаждается ниже температуры ее плавления. Во время этого процесса жидкокристаллический интерфейс обеспечивает положительную межфазную энергию, отрицательную благоприятное зарождение. Для предотвращения этого необходимо изменение локального состава, чтобы преодолеть энергетический барьер, необходимый для формирования ядра. Это может быть сделано путем перегруппировки атомов в жидкой форме с образованием ядра. Атомная перестройка или атомный перенос атомов в жидкости обычно описывается вязкостью  $\eta$  или атомной диффузионностью  $D$ . Зарождение кристаллов,  $I_v$  на единицу объема определяется как вероятность флуктуации, используемая для преодоления барьера зарождения.

$$I_v = A_v \eta T \exp \Delta G^* / K_B T \quad (1.1)$$

$I_v$  = скорость зарождения кристаллов на объем,  $A_v$  = константа порядка  $10^{32}$  Па с/(м<sup>3</sup>с),  $K_B$  = постоянная Больцмана,  $\Delta G^*$  = барьер зарождения сферического ядра

Может быть рассчитан по:

$$\Delta G^* = 163 \pi \sigma^3 \Delta_g T^2 \quad (1.2)$$

$\Delta_g$  = Разница в энергии Гиббса на единицу объема,  $\sigma$  = межфазная энергия между жидкостью и ядрами

Разница между температурной зависимостью от свободной энергии Гиббса как параметра переохлаждения может быть рассчитана как

$$\Delta g = \alpha(T) \Delta S^f (T_{liq} - T) \quad (1.3)$$

$\alpha(T)$  = коэффициент корреляции, зависящий от температуры. Наблюдается небольшое уменьшение с 1 при  $T_{liq}$  и 0,7 при  $T_g$ ,  $\Delta S^f$  = слияние энтропии на объем жидкости

Вязкость и диффузия влияют на параметр стеклообразования. Вязкость и диффузия взаимосвязаны

$$D = K_b T^3 \pi \eta l \quad (1.4)$$

где  $l$  - средний размер атома

Во время затвердевания и обработки металлического стекла процесс кристаллизации для образования стекла исключается. Металлические стекла с низкими температурами плавления термодинамически стабильны. Термическая стабильность в переохлажденной области зависит от вязкости, скорости диффузии, удельной теплоемкости и локального движения атомов. Вязкость жидкости присутствует для всех чистых металлов, воды и многих металлических сплавов при температуре плавления  $10^{-3}$  Па с. Равновесная вязкость в переохлажденная область рассчитывается по соотношению Фогеля–Фулчера–Таммана (VFT) [228]:

$$\eta T = n_0 \exp[D^* T_0(T - T_0)] \quad (1.5)$$

где  $\eta$  = Вязкость

$n_0$  = Предэкспоненциальный коэффициент (сохраняется постоянным для всего материала). Он обратно пропорционален молярному объему жидкости,  $D^*$  = коэффициент кинетической хрупкости жидкости ( $D^* = 100$  для стеклообразователя, такого как  $\text{SiO}_2$ ). Обычно это ( $1 \leq D^* \leq 100$ ),  $T_0$  = температура VFT.

Хрупкость определяется как величина колебаний, которая возникает, когда вязкость жидкости отклоняется от графика Аррениуса.

$D^* \leq 10$  = хрупкие (они, как правило, жидкие),  $D^* \geq 20$  = прочные (они обладают высокой равновесной вязкостью плавления). На скорость зарождения кристаллов влияют хрупкость и температура VFT при температуре ликвидуса.

Используя  $T_r = T T_{liq}$  и  $T_{ro} = T_0 T_{liq}$  (Пониженная температура VFT) и

$$A = 16 \pi \sigma^3 3 K_a \alpha^2 T_{liq}^3 \Delta S^f \quad (1.6)$$

можно рассчитать из уравнения 2.

Из приведенных выше уравнений однородное кристаллическое уравнение становится

$$I_v = A_v n_0 \exp - DT_{r_0} T_r - T_{r_0} \exp - AT_r (1 - T_r)^2 \quad (1.7)$$

Первая экспоненциальная форма (уравнение 1.7) уменьшается при переохлаждении от ( $T_{r_0} < T_r < 1$ ), а вторая экспоненциальная увеличивается при переохлаждении от ( $T_{r_0} < T_r < 1$ ). Это означает, что максимальное зарождение произошло в промежутке между процессом переохлаждения.

Пониженная температура стеклования  $T_{rg}$ ,  $T_{rg} \geq 2/3$  для однородного зарождения. Способность к стеклообразованию повышается с добавлением элементов, снижающих температуру ликвидуса. Различные размеры и валентности элементов могут нарушить образование кристаллов.

Наиболее сильным является порядок вязкости, выше будет стеклообразующая способность (рисунок 16) аморфных сплавов. Кинетика роста и зарождения будут нарушены более высокой вязкостью. Другими словами, снижение способности к кристаллизации приводит к улучшению стеклообразующих способностей.

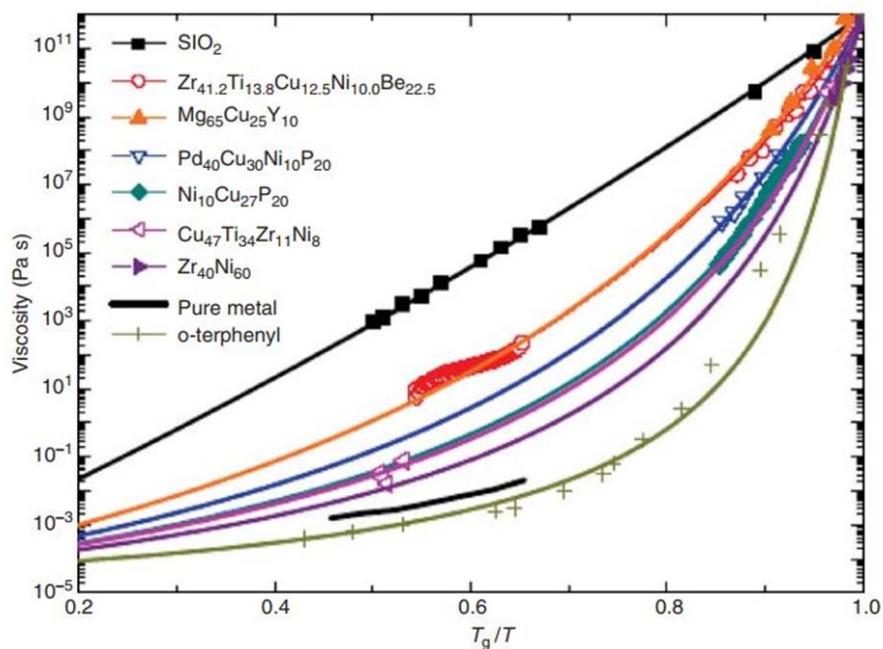


Рисунок 16 – Вязкости различных стеклообразующих альбитов [227]

#### 1.4.2 Преобразование температуры во времени (ТТТ)

Вязкость и кинетика кристаллизации зависят от температуры. Диаграммы ТТТ (time and temperature transformation) используются для определения времени переохлаждения

металлического стекла в изотермических условиях до тех пор, пока не произойдет кристаллизация [229]. В реальном процессе литья для прогнозирования поведения процесса кристаллизации обычно используется диаграмма постоянного охлаждения. Например (рисунок 17), чистые металлы обладают наибольшей способностью к кристаллизации при  $\sim 10^{-8}$  с, для маргинального стекла она составляет  $\sim 10^{-4}$  с, а для BMG - 10 с. Это связано с медленной кинетикой кристаллизации, которая задерживает гетерогенное воздействие кристаллизации. Хейс и др. al (рисунок 17) изучал стеклование и определение кристаллизации  $Zr_{58.5}Nb_{2.8}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}$ [230].

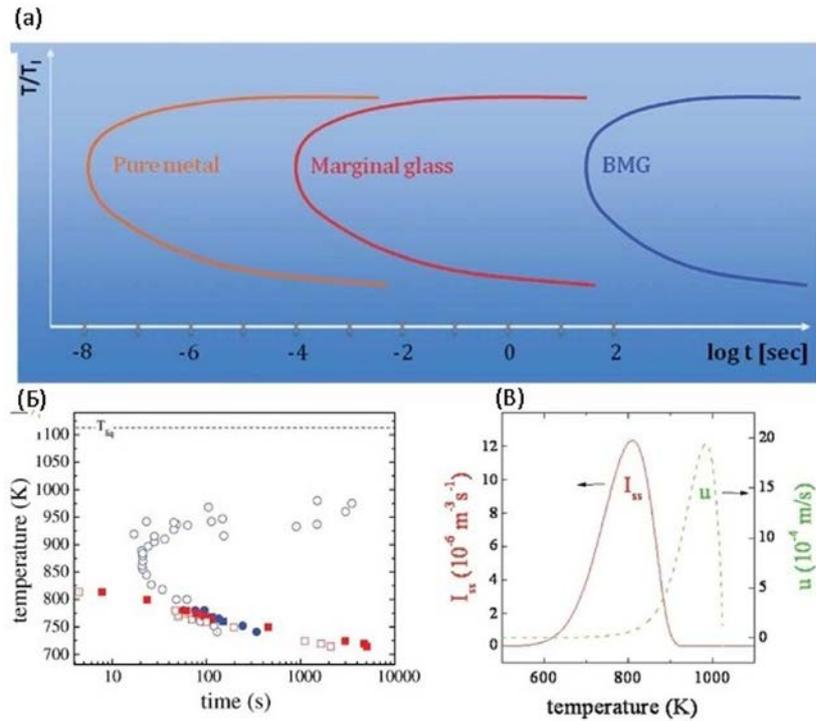


Рисунок 17 - (а) различные кривые ТТТ для различных материалов [227]. (б) Диаграмма ТТТ для  $Zr_{58.5}Nb_{2.8}Ni_{12.8}Cu_{15.6}Al_{10.3}$ , в которой коллинг был выполнен над  $T_1$  (синие круги) и нагрев снизу  $T_g$  (красные квадраты). (в) Температура является фактором зарождения ( $I_{ss}$ ) и скорости роста ( $u$ ) [230]

Для металлического стекла диаграммы ТТТ имеют форму буквы С, поскольку с увеличением процесса переохлаждения увеличивается термодинамическая сила кристаллизации. Это приводит к уменьшению атомной подвижности жидкости.

Кристаллизация в процессе роста переохлажденной жидкости зависит от скорости, с которой начинается  $u$ -образный интерфейс жидкости, и скорости кристаллизации (уравнение 1).

Скорость роста  $u(T)$  может быть рассчитана по формуле:

$$u = f \frac{D}{l} \left[ 1 - \exp \left[ \frac{-nDg(T)}{k_B T} \right] \right] \quad (1.8)$$

Где  $n$  = атомная доля,  $f$  = количество участков на границе раздела кристаллической жидкости,  $T$  = температура стеклования,  $D$  = Коэффициент диффузии (связанный с соотношением Эйнштейна Стокса),  $l$  = средний размер атома,  $K_B$  = постоянная Больцмана.

Во время изотермического отжига время ( $t$ ), необходимое для кристаллизации объемной доли  $x$  во время трехмерного и стационарного зарождения, может быть рассчитано по приведенному уравнению

$$t = \left[ \frac{3x}{\pi I_v(T) u(T)^3} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (1.9)$$

где  $I_v(T)$  = скорость зарождения,  $u(T)$  = скорость роста и  $x$  = объемная доля.

Исследования были проведены на  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  (Vit 1) в зависимости от сдвига и температуры. Автор пришел к выводу, что существует два различных перехода от (1) хрупкого к прочному и (2) хрупкого к кристаллическому, образующему вялую кристаллическую смесь, и это преобразование было осуществлено сдвигом [231].

На диаграмме ТТТ незначительное добавление Nb в  $Zr-Cu-Ni-Al-Ni_x$  увеличивает время инкубации, задерживая температуру начала кристаллизации (рисунок 18). Процесс кристаллизации был ускорен, что привело к более узкому диапазону температур кристаллизации [232].

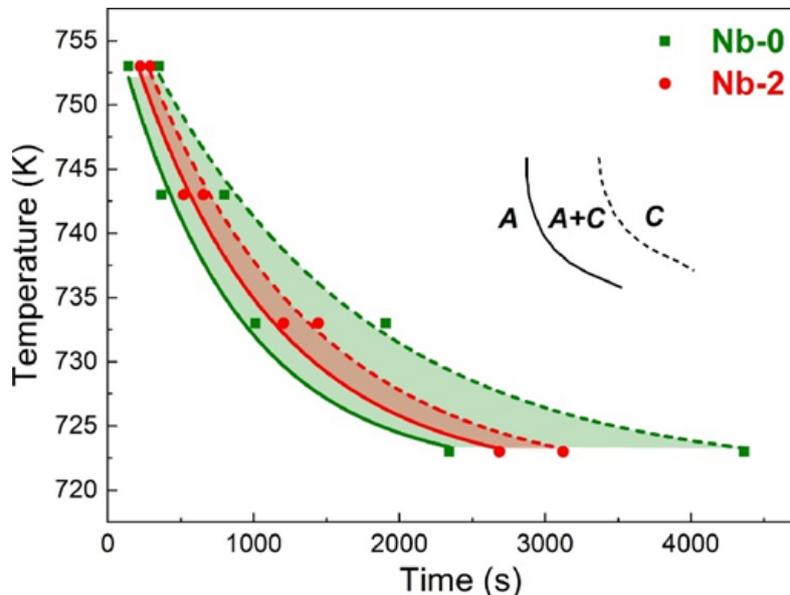


Рисунок 18 - Диаграмма ТТТ для  $Zr-Cu-Ni-Al-Ni_x$ . Здесь А представляет собой аморфный, А+С представляет область кристаллизации, а С является полностью кристаллическим [232]

Для кинетики изотермической кристаллизации используется модель Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова (ЖМАК). Объемная доля  $\alpha(T)$  представлена как функция времени

$$\alpha(T) = 1 - \exp[-k(t - \tau)^n] \quad (1.10)$$

где  $\tau$  - время инкубации,  $n$  - показатель Аврами,  $k$  - константа реакции.

Для изотермического анализа уравнение Аррениуса используется для расчета энергии активации кристаллизации, которую можно рассчитать по формуле

$$\tau = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.11)$$

где  $E_a$  - энергия активации, связанная с зарождением кристаллической фазы, а  $A$  - постоянная.

(JMAK) может быть переписан как

$$\ln[-\ln[1 - \alpha]] = n \ln k + n \ln(t - \tau) \quad (1.12)$$

Используя приведенные выше уравнения (1.10, 1.11 и 1.12), автор оценил, что произошло снижение скорости зарождения, поскольку трехмерный рост является основным фактором в механизме кристаллизации. Кроме того, добавление Si в металлическое стекло на основе Cu увеличивает время инкубации и повышает кристаллизацию до более высокой температуры [233]. Аналогичные исследования были проведены Cu-Zr-Al и (Cu-Zr-Al)Sn<sub>x</sub> для кинетики кристаллизации в изотермических и неизотермических условиях (рисунок 19). Это показало, что для неизотермических условий энергия активации кристаллизации была увеличена под влиянием Sn. Для изотермической инкубации время инкубации было увеличено, и был оценен более широкий пик кристаллизации. Скорость инкубации увеличивалась и регулировалась трехмерным ростом, но уменьшалась при добавлении Sn [234].

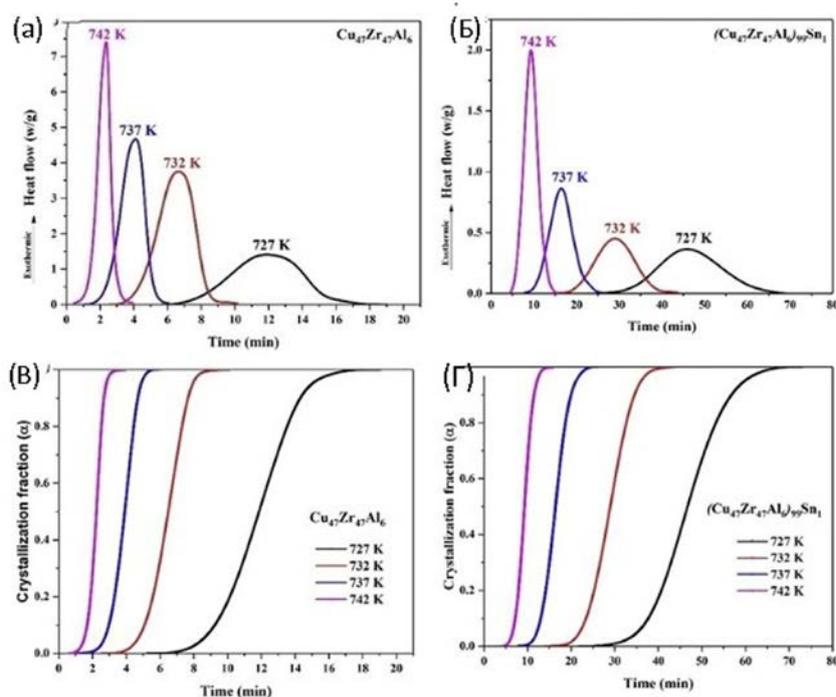


Рисунок 19 – Изотермические кривые на основе ДСК анализа (а, в) для  $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{47}\text{Al}_6$  и (б, г) для времени отжига  $(\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{47}\text{Al}_6)_{99}\text{Sn}_1$  [234]

### 1.4.3 Изотермический отжиг металлического стекла

Наноразмерные кристаллические частицы [235], внедренные в аморфную матрицу, обычно индуцируются при нагревании в переохлажденной области во время кристаллизации. Процесс зарождения обычно активируется в переохлажденной области путем разделения фаз. Как правило, кристаллические осадки образуются, когда существует дальний порядок и упорядоченная атомная упаковка находится в кристаллической форме в осадках. Химическое перераспределение также способствует приближению к кристаллической фазе. В некоторых исследованиях было показано, что разделение фаз происходит первым, и это помогает в формировании зародышевых участков для кристаллических фаз [236]. Структурную эволюцию для изотермического отжига можно разделить на (а) время инкубации (б) структурное упорядочение от аморфной до кристаллической фазы (в) непрерывное химическое перераспределение.  $(\text{Cu,Al})_{50}\text{Zr}_{50}$  способствует образованию стабилизированной кристаллической фазы с  $(\text{Cu, Al})_{10}\text{Zr}_7$  во время изотермического отжига.

Энергия активации и кинетика кристаллизации могут быть рассчитаны с помощью модели Киссинджера

$$\ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right) = -\frac{-E_a}{RT} + \text{constant} \quad (1.13)$$

Где  $v$  - скорость нагрева,  $E_a$  - энергия активации кристаллизации (Дж/моль),  $R$  - газовая постоянная (Дж/моль К) и  $T_p$  - пиковая температура.

Энергия активации может быть определена путем построения прямой линии между

$$\ln\left(\frac{v}{T_p^2}\right) \text{ против } \frac{1}{RT_p} \quad (1.14)$$

Скорость нагрева ( $\beta$ ), необходимая для достижения любой температуры преобразования, рассчитывается по приведенному уравнению

$$\beta = T_0^2 + e(b/T_0 + C) \quad (1.15)$$

Где  $T_0$  = начальная температура,  $b$  - градиент,  $c$  - перехват.

Время нагрева  $T_h$ , необходимое для достижения начальной температуры ( $T_h$ ), определяется

$$T_h = (T_0 - 298)/\beta \quad (1.16)$$

Э.Н. Занаева и др. подтверждено, что для  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$  с  $x = 0; 0.2; 0.4; 0.5; 0.6$  состав сплава, стеклообразный сплав 0,5 Ni обладает самой высокой энергией активации по сравнению с другими составами сплавов (рисунок 20). Область переохлаждения для сплава 0,5 Ni была самой большой из-за одновременного разложения четырех кристаллических фаз. Кроме того, формирование средней атомной конфигурации в переохлажденной области приводит к хорошей магнитной мягкости [237].

Во время изотермического отжига металлического стекла  $\text{Fe}_{64}\text{B}_{24}\text{Y}_4\text{Nb}_6\text{Al}_{0.4}$  при  $667^\circ\text{C}$  произошло образование зарождающихся кристаллов  $(\text{Fe}, \text{Nb})\text{B}$ , которые отрицали  $\gamma$ -интерфейс в аморфной матрице, что задерживало их рост. Nb и B стимулировали  $(\text{Fe}, \text{Nb})$  зарождение фазы 2.4В, приводящее к образованию дендритных кристаллов [238]. Во время изотермического отжига металлического стекла  $\text{Co}_{66.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Ni}_2$  металлическое стекло показало хорошую термическую стабильность, сложную энергию активации стеклования и рост фазы осаждения. Процесс зарождения был разделен на три части (а) зарождение зерна, (б) рост зерна и (в) присоединение зерна.  $\text{Co}_{66.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Ni}_2$ , отожженный при 733 К в течение 30 мин, обладает наилучшими магнитно-мягкими свойствами [239].

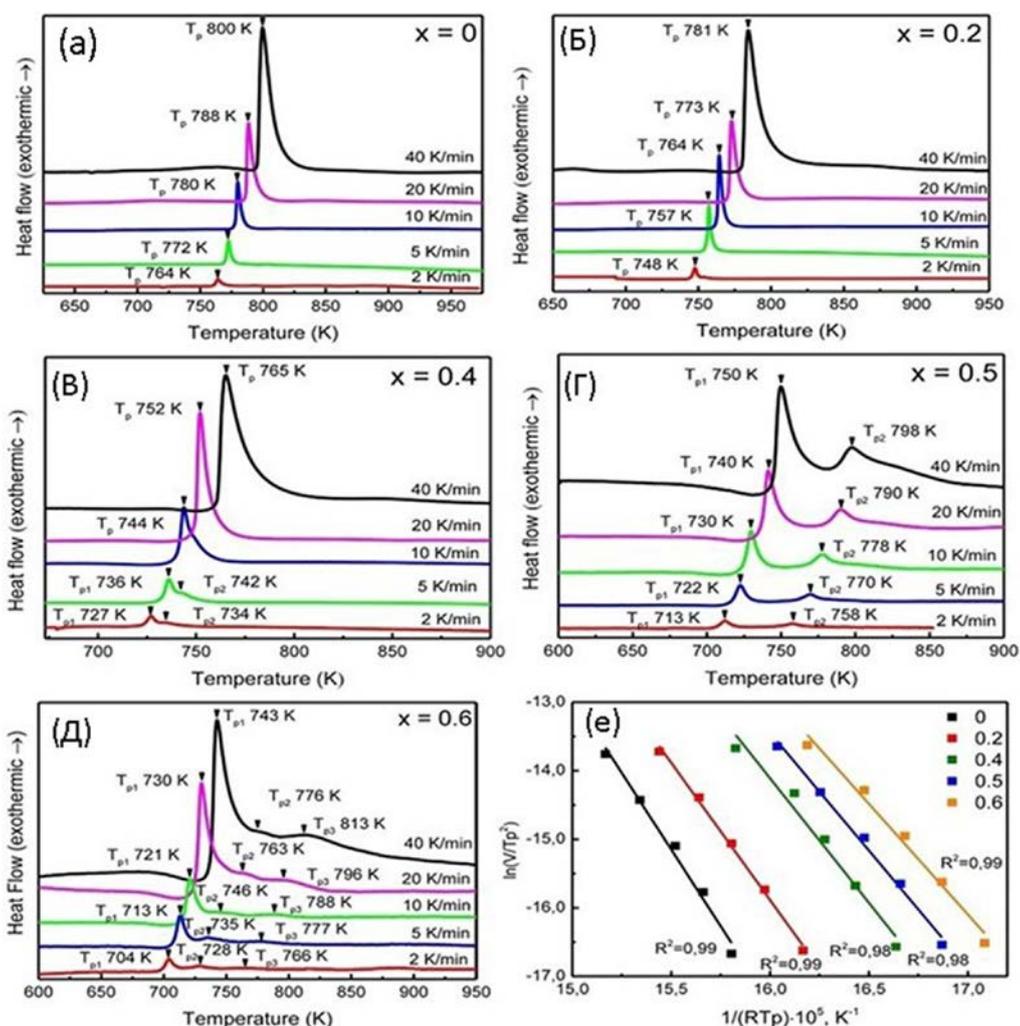


Рисунок 20 – ДСК анализ, полученные при различных скоростях нагрева, скорости нагрева (а-д) и графики Киссинджера (е) для  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)$  стеклообразных сплавов  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$  [237]

W. Lv и др. [240] показали, что температура отжига показала отрицательную корреляцию с энергией активации стеклования и положительную с энергией активации кристаллизации. Объемное металлическое стекло  $Ti_{33}Zr_{30}Cu_9Ni_{5.5}Be_{22.5}$  при отжиге под  $T_g$  проявляло изотермическую кристаллизацию. Это показало, что с увеличением времени изотермического отжига время кристаллизации увеличивается. Процесс кристаллизации зависит от контролируемого диффузией трехмерного роста [240]. Вычисляя показатель Аврами по модели JMAK, можно рассчитать тип скорости зарождения и роста. Например, когда был проведен изотермический отжиг металлического стекла  $Mg_{72}Zn_{24}Ca_4$ , был сделан вывод, что рост зародышей контролируется диффузией. Кристаллизованное металлическое стекло стабильно может использоваться в организме человека, так как кристаллизованные материалы менее устойчивы к коррозии. Для  $Fe(CoNi)PB$  эффект микролегирования с Ni и без Ni показал, что время инкубации для кристаллизации уменьшилось как для Ni, так и без него. Во время изотермического отжига эволюция кристаллизации была лучше при более высокой температуре отжига, добавление Ni в  $Fe(CoNi)PB$  замедляло кристаллизацию из-за лучшей стеклообразующей способности и более высокой термостойкости. Энергия активации обоих образцов зависит от показателя Аврами (n) модели JMA [241]. Термическая обработка показывает улучшение термических свойств и стабильности металлического стекла. После отжига при 773 К сплава Ti-Ni-Ta на его поверхности происходит образование нанокристаллической структуры  $\eta'-(Ti, Ta)2Ni + \beta(Ti, Ta) + \alpha''(Ti, Ta)$ , что обусловлено кристаллизацией металлического стекла. В этом сплаве за счет релаксационного отжига была сформирована двухслойная икосаэдрическая наноструктура [242]. Рост зародышеобразования и размер зерна  $Ni_{45}Ti_{40}Cu_5Zr_{10}$  зависят от изотермического отжига. В ходе этого процесса выделялись ультрадисперсные кристаллиты фазы B2, вызывающие сверхэластичные эффекты памяти формы и высокую стабильность аустенита в широком диапазоне температур. Эти композиты могут быть использованы в микроактюаторах и зубчатых колесах для нанесения сплавов с памятью формы [243]. Вязкость металлического стекла  $La_{60}Ni_{10}Al_{25}Cu_5$  показала увеличение вязкости и снижение удельного сопротивления во время изотермического отжига. Это демонстрирует необычное свойство по сравнению с обычным металлическим стеклом. Удельное сопротивление уменьшается в конце процесса кристаллизации, а вязкость увеличивается при 448 К и увеличивается, связанное с напряжением, при 510 К [244].  $(Cu_{60}Zr_{25}Ti_{15})_{99.3}Nb_{0.7}$  металлическое стекло показало высокую термическую стабильность во время изотермического отжига, и при рентгеноструктурном анализе во время пиковой температуры не было обнаружено кристаллических пиков. Константа Аврами продемонстрировала контролируемое диффузией зарождение для  $(Cu_{60}Zr_{25}Ti_{15})_{99.3}Nb_{0.7}$ , а скорость зарождения показала трехмерный рост [245]. Изотермический отжиг  $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$  от 700<sup>o</sup>C до 725<sup>o</sup>C в течение 100 минут привел к образованию кристаллов

(Fe, Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Размер кристалла составлял от 9 нм до 30 нм. Объемная доля была увеличена с 0,07-0,13 при 700 °С и с 0,10 до 0,22 при 725°С. Во время спекания в искровой плазме при температуре переохладения константа Аврами (n) составляла 0,25±0,01 (700°С) и 0,39 ±0,01 (725°С) соответственно, что свидетельствует о росте кристаллов из ранее существовавших ядер [246]. Изотермический отжиг металлического стекла Fe<sub>77</sub>Ni<sub>1</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> уменьшил неоднородность (нанокристаллические ядра) и геометрические критерии, что привело к общему уменьшению площади поверхности и шероховатости. Неоднородность приводит к росту нанокристаллической структуры. Как гидростатическое давление, так и отжиг способствовали эволюции кристаллического состояния [247]. Зависимость между T<sub>g</sub> стеклования и скоростью нагрева φ может быть рассчитана с помощью классической зависимости Лосоцка:

$$T_g = A + B \ln \phi \quad (1.17)$$

Где А - температура стеклования, а В - реакция на изменение конфигурации в процессе стеклования. Zr<sub>51</sub>Ti<sub>5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>25</sub>Al<sub>9</sub> (Vit-1) BMG показал, что между T<sub>g</sub> и φ была сформирована линейная зависимость (рисунок 21), что удовлетворяет соотношению Лосоки. После термоциклирования температура стеклования не меняется. Полный отжиг и изотермический цикл благоприятны для стеклования и кристаллизации металлического стекла. Энергии активации стеклования и кристаллизации были уменьшены для . Zr<sub>51</sub>Ti<sub>5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>25</sub>Al<sub>9</sub> (Vit-1) [248].

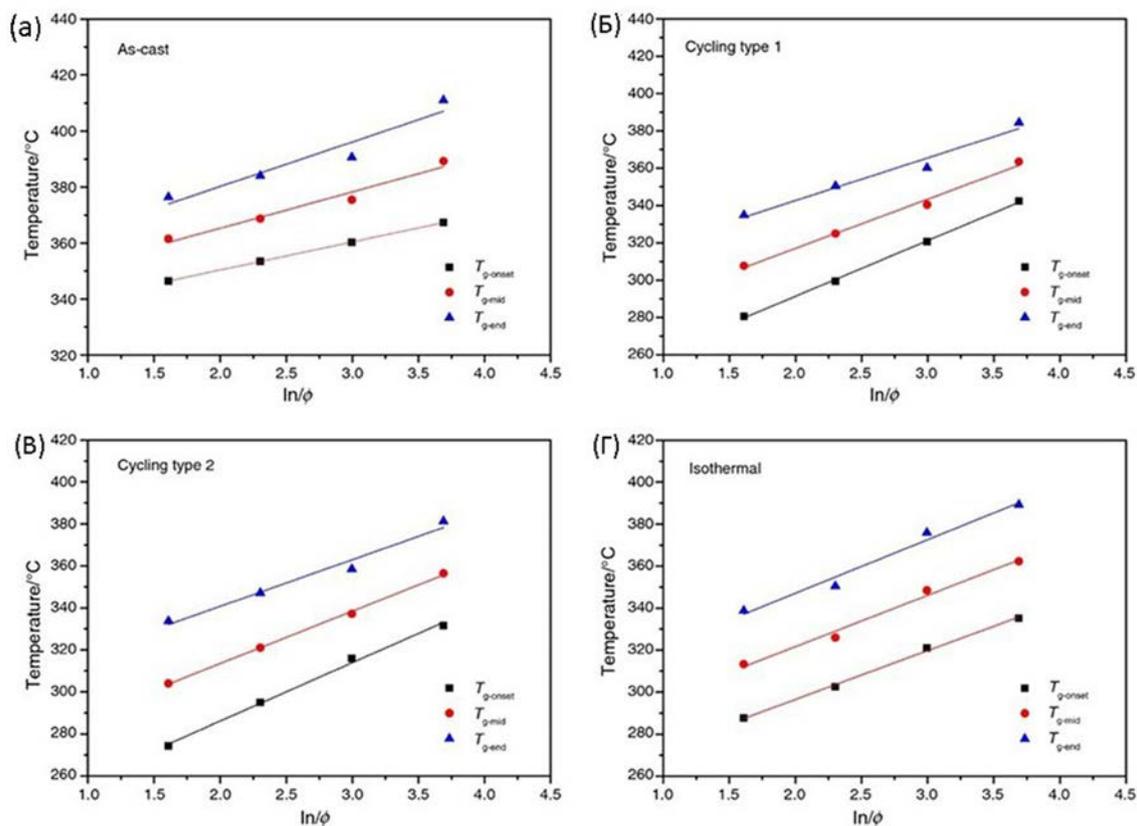


Рисунок 21 - Взаимосвязь между T<sub>g</sub> и ln φ. (а) Для образцов в литом виде, (б) циклического типа 1, (в) циклического типа 2 и (г) , подвергнутых отжигу Vit-1Zr<sub>51</sub>Ti<sub>5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>25</sub>Al<sub>9</sub> [248]

Изотермический отжиг  $Zr_{70}Cu_{17.5}Fe_5Al_{7.5}$  повышает пластичность, GFA и прочность металлического стекла. При 573 К в течение 0,5 ч прочность составляла 2096 МПа, а пластичность составляла около 12,7%, что было самым высоким показателем по сравнению с литым  $Zr_{70}Cu_{17.5}Fe_5Al_{7.5}$ . Это можно объяснить образованием нанокристаллов в аморфной матрице и повышением пластичности металлического стекла. Интенсивный отжиг может привести к ухудшению механических свойств под влиянием роста фазы [249]. Были изучены последствия отжига для чувствительности к скорости деформации (SRS)  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  (Vit 105) и установлено, что SRS увеличивается с уменьшением свободного объема. STZ может вызвать полосу сдвига в металлическом стекле. Изотермический отжиг ниже  $T_g$  может привести к уменьшению свободного объема и вызывает уменьшение зоны сдвигового преобразования (STZ) [250]. Аморфный сплав  $Mg_{72}Zn_{24}Ca_4$  был изотермически отожжен при 507 К, что вызвало 3D-рост на существующих ядрах из-за кристаллизации. Гетерогенная нуклеация сыграла важную роль в влиянии на нуклеацию. Показатель Авраами (n) показал, что процесс контролировался диффузией, рост зерен и гетерогенное зарождение было выполнено в аморфном сплаве  $Mg_{72}Zn_{24}Ca_4$  [251]. Не содержащий Ni  $Zr_{59}Ti_6Cu_{17.5}Fe_{10}Al_7$  может быть использован для его функциональных свойств. Механические свойства ухудшаются, если содержание Ti велико. Изотермический отжиг  $Zr_{59}Ti_6Cu_{17.5}Fe_{10}Al_7$  573К показал высокую пластичность 12% и прочность 1910 МПа по сравнению с исходным металлическим стеклом.

Ультрадисперсные нанозерна  $Al_3Zr_2$  помогли улучшить свойства отожженного металлического стекла. Уменьшение свободного объема и образование нанокристаллов приводит к ухудшению механических свойств [252]. Изотермический отжиг  $Cu_{64}Zr_{36}$  при 950 К вызывает частичную кристаллизацию и индуцирует пятикратную симметрию, лавы типов  $MgCu_2$  и  $MgZn_2$  (интерметаллические фазы). Предел текучести был значительно увеличен при 600°C. Наблюдалась тепловая активность, которая была вызвана колебаниями температуры в полосах сдвига [253]. В металлическом стекле  $La_{68.5}Al_{14}Ni_{16}Co_{1.5}$  энергия активации и энтальпия были изучены для ультразвуковой обработки и изотермической обработки. Наблюдалась структурная релаксация ниже 100°C, а выше происходил процесс ее кристаллизации. Из-за структурной релаксации при 80°C энтальпия также изменилась из-за увеличения релаксации в сторону менее энергетического состояния. Энтальпия была низкой, а энергия активации увеличивалась с повышением температуры. Автор пришел к выводу, что не было существенной разницы между изотермическим и ультразвуковым методом [254]. Состав аморфного сплава  $(Fe_{86-x}Cu_xV_{14})$  ( $x = 0, 0.4, 0.55, 0.7, 1$ ) с добавлением изучался Cu. Аморфный сплав подвергали изотермическому отжигу от 260°C до 400°C. Наблюдалась потеря коэрцитивной силы 9,71-13,1 А/м, мощности сердечника 1 Т/50 Гц - 0,13-0,25 Вт/кг и магнитного насыщения 1,47-1,6 Т. Во время отжига происходило образование нанокристаллов  $\alpha$ -Fe, приводящее к деградации. Минимум 0,55 ат. Было найдено % Cu проницаемости [255]. Для объемного металлического

стекла  $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{45.1}\text{Al}_{7.4}$  было обнаружено, что при изотермическом отжиге вблизи  $T_g$  показал, что вязкость зависит от времени (рисунок 22). При отжиге 710 К произошло структурное изменение, приведшее к увеличению вязкости на два порядка. Образование обогащенной Cu-Zr и наноразмерной фазы при увеличении вязкости. Индекс хрупкости составлял  $D^* = 20,6$ , рассчитанный по соотношению Фогеля–Фулчера–Таммана (VFT), показывающему его стеклообразующую способность [256].

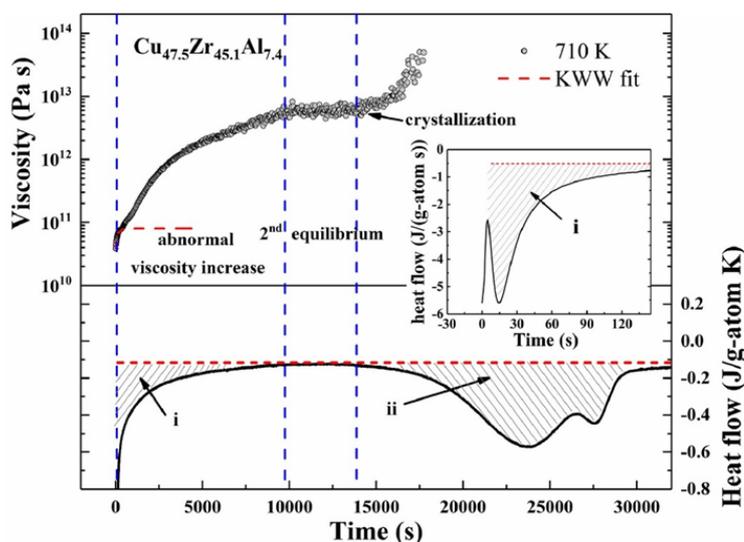


Рисунок 22 - Свойства  $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{45.1}\text{Al}_{7.4}$  в литом, равновесном и кристаллизованном состоянии

$\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$  был исследован как для непрерывного нагрева, так и для изотермического отжига. Во время кристаллизации произошло изменение удельного сопротивления, тепловыделения и объемной усадки. Икосаэдрическая короткодействующая, присутствующая в стекловидной матрице, может избежать кристаллизации и приводит к образованию фазы квазикристаллической линии. Это медленное преобразование может привести к установлению различных границ зерен [257]. В процессе кристаллизации  $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$  преобладал трехмерный рост и однородность в устойчивом состоянии. Малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS) показало образование нанокристаллического. Во время нагрева в переохлажденной области происходило аморфное превращение в кристаллическое. Это приводит к образованию наноматериалов с хорошими свойствами [258].

Икосаэдрический кластер  $\text{Zr}_{69.5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7.5}$  приводит к образованию другого поведения кристаллизации по сравнению с  $\text{Zr}_{69.5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7.5}$ . Переход от химического ближнего порядка (CSRO) к топологическому ближнему порядку (TSRO) в процессе изотермического отжига приводит к структурной релаксации и флуктуациям однородной плотности. Однородная флуктуация была больше для  $\text{Zr}_{69.5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7.5}$  и имеет лучший процесс структурной релаксации [259]. N.Не. и др. изучена релаксация  $\alpha$  и  $\beta$  для металлического стекла  $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{2.71}\text{B}_{14.88}\text{P}_{4.06}\text{C}_{1.35}$  при изотермическом отжиге. Магнитные свойства во время  $\beta$ -релаксации

вливают на механические свойства. Магнитные свойства ухудшились, но магнитные свойства остались неизменными во время  $\alpha$ -релаксации. Особенности  $\alpha$  и  $\beta$  могут помочь в улучшении механических и магнитных свойств [260]. Изотермический отжиг ( $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ ) приводит к образованию нанофазной FCC и наноразмерной квазикристаллической фазы.

Деформация 16 % была достигнута за 30 минут отжига при 667 К, что в два раза больше по сравнению с литым сплавом. При увеличении времени отжига объем нанокристаллов увеличивался, что приводило к уменьшению пластической деформации [261]. Результаты калориметрии металлического стекла  $Al_{88}Y_7Fe_5$  показали, что температура стеклования ( $T_g$ ) не наблюдалась при низкой скорости нагрева, но при высокой скорости нагрева (5000 К/сек) можно определить температуру стеклования ( $T_g$ ) и пик кристаллизации ( $T_x$ ). Нанокристаллы Al наблюдались, когда время отжига увеличивает время его разрушения. Обогащенный раствор Fe и Y и обедненный Al были обнаружены в аморфной матрице после точки разрыва. Это приводит к перемещению  $T_g$  в сторону более высокой температуры [262]. Z.Wu и др. показали, что закаленные в кристаллах (QIC), содержащих  $Zr_{46}Cu_{38}Al_8Ag_8$  и  $Zr_{46}Cu_{38}Al_8Ag_6$ , очень стабильны при температуре переохлаждения. Авторы также показали, что в гетерогенной нуклеации в переохлажденной области преобладает QIC. Самая высокая стеклообразующая способность (GFA) является самой высокой для  $Zr_{46}Cu_{38}Al_8Ag_8$  и стойкостью к кристаллизации для  $Zr_{46}Cu_{38}Al_8Ag_6$  [263]. Дендриты, усиленные в  $Ti_{48}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{15}$ , показали, что ниже температуры стеклования наблюдается необычное внутреннее трение. Это было связано с присутствием нанокристаллов в дендритной фазе. Эффект изотермического отжига при более низком стекловании вызвал изменение коэффициента потерь и модуля упругости. Атомная подвижность и структурная релаксация влияют на коэффициент потерь и модуль [264].

Механизм кинетики изотермической кристаллизации металлического стекла  $Fe_{75}Cr_5P_9V_4C_7$  был изучен Джонсоном–Мел–Аврами. Константа Аврами составляла от 2,93 до 4,61, определяя рост контроля трехмерной диффузии и увеличение скорости зарождения в процессе кристаллизации. Уменьшение энергии активации также оправдывало механизм, управляемый диффузией. Образование нанокристаллического  $\alpha$ -Fe в металлическом стекле на основе Fe приводит к увеличению мягких магнитных свойств [265]. Были изучены исследования неизотермической кристаллизации и магнитных свойств  $(Fe_{0.52}Co_{0.30}Ni_{0.18})_{73}Cr_{17}Zr_{10}$  металлического стекла. Постоянная Аврами n, во-первых, была больше 4, указывала на то, что интерфейс контролировал трехмерный рост и предполагал снижение скорости зарождения. Во время кристаллизации константа Аврами составляла 1,5-2, что приводило к контролируемому диффузией трехмерному росту, который снижает скорость зарождения. Фазой кристаллизации металлического стекла является  $\alpha$ -Fe(Co) + аморфный  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe(Co) +  $Cr_2Ni_3$  +  $Fe_3Ni_2$  +  $Cr_2Zr$  + неидентифицированная фаза, и намагниченность насыщения ( $M_s$ ) является самой высокой при 106,8А м<sup>2</sup> кг<sup>-1</sup>[266]. Термические свойства, такие как

термическая стабильность, кристаллизация и магнитные свойства, были определены для металлического стекла на основе Co, микролегированного Hf. Во время первичной кристаллизации образовался интерметаллид  $(Co, Fe)_{21}(Ta, Hf)_2B_6$ . По сравнению с металлическим стеклом, не содержащим Hf, металлическое стекло с Hf обладало превосходной термической стабильностью и кристаллизацией благодаря энтальпии смешивания, изменению атомной структуры и структурной релаксации в процессе кристаллизации. Магнитные свойства (рисунок. 22) были улучшены во время изотермической обработки ниже суб  $T_g$  [267].

Процесс селективного растворения использовался для изучения коррозии в кислой среде для  $Au_{40}Cu_{28}Pd_5Ag_7Si_2$ . Кристаллизация во время изотермического отжига может повлиять на процесс селективного растворения, вызывая образование трещин и неровностей [268]. Классический или лавинообразный тип зарождения произошел для металлического стекла Zr-Cu-Al во время изотермического отжига. Произошло образование кристалла типа  $Zr_2Cu$  (не типа АЕР) (аномальный экзотермический пик) и кристалла типа осадка  $Cu_{10}Zr_7$  (типа АЕР), образованного внезапным отрывом. Термическая стабильность  $Cu_{10}Zr_7$  была выше, чем у  $Zr_2Cu$ . Это позволило предположить, что для BMGS Zr-Cu-Al типа АЕР произошло зарождение нетрадиционного лавинного типа. Зарождение лавины обычно происходит во время метастабильной фазы [269]. Нанотвердость была увеличена с 6,47 ГПа  $\pm 10\%$  для литого образца до 8,39 ГПа  $\pm 3,9\%$  для изотермически отожженного металлического стекла в течение 16 часов. Это можно объяснить переходом от гетерогенной нуклеации к гомогенной нуклеации для металлического стекла. Изотермический отжиг уменьшает коэффициент отравления  $v$ , и степень  $v$  может быть связана со связью между деформацией стекла и коэффициентом отравления [270].

Была проведена неизотермическая кристаллизация металлических стекол  $Fe_{67}Nb_5B_{28}$ , которые показали хорошую термическую стабильность в переохлажденной области. Уравнения Киссинджера и Озавы показали, что рост зерна намного сложнее, чем процесс зарождения. Показатель Авраами был больше 2,5 для начальной стадии  $0 < x < 0,3$  и меньше 2,5- 1,5 для  $0,3 < x < 0,65$ , что показывает, что это был контролируемый диффузией трехмерный рост для начальных стадий и уменьшение зарождения с  $0,3 < x < 0,65$ . Во время изотермического отжига наблюдалось образование осадков  $\alpha$ -Fe,  $Fe_2B$  и  $Fe_{23}B_6$  на начальных стадиях и кристаллических фаз  $\alpha$ -Fe,  $Fe_2B$  и  $Fe_{23}B_6$  на более поздних стадиях.  $H_c$  (Коэрцитивная напряженность поля) была увеличена за счет взаимодействия между нанокристаллическими фазами [271]. Базлов и др. показали, что процесс кристаллизации сильно зависит от скорости нагрева. Во время низкотемпературного нагрева промежуточная фаза  $Al_3Y$  вызвала рост эвтектических территорий. С увеличением скорости нагрева образовывался раствор Al с  $Al_3Y$  и  $Al_{19}Ni_5Y_3$ .

Автор также обсуждал, что кристаллизация второй стадии обусловлена зависимостью диффузионного процесса от скорости нагрева и уникальной кинетикой кристаллизации

различных интерметаллических фаз  $Al_3Y$  и  $Al_{19}Ni_5Y_3$  [272]. Кинетика релаксации  $Au_{49}Cu_{26.9}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Si_{16.3}$  показала, что во время изотермического отжига происходит быстрый переход  $\beta$  в более медленную  $\alpha$ -релаксацию.  $\alpha$ -релаксация увеличивала тепловую и кинетическую стабильность. Энергетический барьер был вызван увеличением переходного состояния [273]. Объемное металлическое стекло  $Cu_{40}Zr_{44}Ag_8Al_8$  было упрочнено микро- и наноразмерными кристаллами  $Al_3Zr$ , полученными методом отсоса медной формы. Рост зародышей и рост фазы кристаллитов были ускорены двухступенчатым процессом кристаллизации. В объемном композите из металлического стекла наноразмерные фазы  $Al_3Zr$  и  $Cu_{10}Zr_7$  последовательно осаждались в аморфной матрице. Усиленные частицы повлияли на изотермический процесс и подготовку объемного металлического стеклообразования [274].

## 1.5 Заключение по первой главе

Металлические стекла это аморфные материалы, известные своими механическими свойствами, такими как высокая вязкость и прочность, но ему не хватает пластичности. Они могут быть использованы в различных областях применения [10-31] и получены такими методами, как отжим расплава, закалка в жидком состоянии, порошковая металлургия, магнетронное распыление и импульсная лазерная закалка. Образование металлического стекла зависит от переохлажденной области и критической скорости охлаждения ( $R_c$ ). Металлическое стекло обладает превосходными механическими свойствами по сравнению с кристаллическими материалами, но обладает низкой пластичностью. Это может быть преодолено введением вторичного материала для формирования металлического стеклянного композита. Основная цель этого раздела - дать краткое представление и общие сведения о металлическом стекле, его свойствах и применении. Обсуждались биоразлагаемые композитные и металлические стекла на основе Ti, Mg, Fe и Sr. Они обладают высокой прочностью и могут быть использованы в биоимплантах и стенках. Также обсуждались композитные материалы ex-situ, армированные волокнами композиты из металлического стекла, представляющие собой металлический стеклополимер. Композиты обладают повышенными физико-механическими свойствами. Обсуждались биоразлагаемые композитные и металлические стекла на основе Ti, Mg, Fe. Композит из металлического стекла может быть использован в качестве разлагаемых биоимплантатов. Ti-Zr-Cu-Pd-Sn демонстрирует лучшую работоспособность, чем коммерчески используемые биоимплантаты Ti и Ti-6Al-4V. Биосовместимость и коррозионную стойкость можно повысить, добавив бор в металлическое стекло на основе Ti. В целом, металлическое стекло на основе Ti и его композит демонстрируют лучшую цитосовместимость, коррозионную стойкость и механические свойства. Также обсуждались армированные волокнами композиты из металлического стекла, представляющие собой металлический стеклополимер. Металл на

основе Zr используется в опорно-двигательном аппарате. Металлические стекла Zr-Ti-Cu-Ni-Be используются в керамических пленках для повышения биосовместимости и трибологических свойств. Композиты Zr-Cu-Ni-Al обладают лучшей пластичностью и используются в несущих имплантатах. Образование нанокристаллов ( $Zr_2Cu$ ) приводит к пассивации, а увеличение Y% увеличивает активность клеток. Композит Mg-Zn-Ca/PCL демонстрирует биосовместимость. PCL/NHA/Mg (MG) контролирует высвобождение ионов Mg. Ленты Mg-Zn-Ca обладают лучшей стойкостью, биосовместимостью и трибологическими свойствами. Это также показало, что коррозионная стойкость Mg-Zn-Ca лучше, чем у коммерческих AZ31B и Mg. Добавление Ag в Mg-Zn-Ca увеличивает коррозию и контролирует выделение водорода. Скорость охлаждения металлического стекла Mg-Zn-Ca также влияет на скорость коррозии в физиологическом растворе. Композиты на основе железа обладают потенциалом в области гипертермии и терапии опухолей. Образование углеродного волокна/Ti-Zr-Be-Fe-Cu и W/(Zr-Ti-Cu-Ni) повышает механические свойства, а добавление Be в Zr-Ti-Ni-Cu увеличивает адгезию композита. Добавление Nb увеличивает межфазную прочность между композитом W/MG.

Недавние исследования были проведены в MG и полимерном композите. Некоторыми из их примеров являются Mg(MG)/PET, Mg(MG)/HDFE, Zr(MG)/PAN и Cu(MG)/PTFE. Они используются в конструкционных и промышленных применениях. Различные связующие вещества, такие как силан, могут быть использованы для улучшения взаимодействия между металлическим стеклом и полимером. Добавление вторичного армирования и введение вторичных фаз повышает механические свойства композитов из металлического стекла. Эти композиты обычно получают путем механического легирования или термической обработки. Введение нескольких полос сдвига и образование нанокристаллических, дендритных и квазикристаллических фаз повышают пластичность композита из металлического стекла.

В этой работе композиты на основе металлического стекла и полимера, объединенные в оптимальном соотношении, могут создать композит с хорошими теплофизическими свойствами. Эти композиты, как правило, формируются в области существования переохлажденной жидкости (между температурой стеклования ( $T_g$ ) и температурой кристаллизации ( $T_x$ )), что приводит к образованию двухфазного металлического материала [97,134-142]. Аморфный/кристаллический композит из металлического стекла может быть получен путем изотермического отжига. Одним из способов улучшения механических свойств металлического стекла является формирование аморфно-кристаллического композита, т. е. образование кристаллических частиц в аморфной матрице. Это может способствовать повышению пластичности композита и сохранению его прочности. В связи с этим использование аморфного/кристаллического композита в качестве наполнителя для полимерной матрицы с силаном (связующим) может способствовать улучшению эксплуатационных свойств итогового металл/полимерного композиционного материала.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Исходные материалы

Образцы сплавов  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ ,  $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ ,  $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$  и  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$  были получены методом электродуговой выплавки в атмосфере аргона из чистых смесей компонентов (чистота каждого используемого элемента составляет 99,9%) с последующей закалкой быстровращающимся барабаном для получения аморфной ленты (прядение из расплава). Ленты имели толщину и ширину около 0,02–0,03 мм и 4,7–4,9 мм соответственно.

Политетрафторэтилен (PTFE-F4) с размером частиц около 10-15 мкм использовался в качестве полимерной добавки в наших исследованиях из-за его высоких трибологических свойств. Также использовали полиэтилентерефталат высокой плотности (ПЭТ) с размером частиц около 200 мкм и поликапролактон (PCL) со средним размером частиц 3 мкм (марка "Флоропласт-4").

### 2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Измерения тепловых эффектов методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix (рисунок 23). Скорость нагрева составляла 10°C/мин, температурный диапазон измерений составлял от комнатной температуры до 700°C.



Рисунок 23 – дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix

Нагрев проводили с продувкой аргоном со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 600°C; масса навески составляла приблизительно 50 мг. При испытании композиционных образцов с содержанием полимера нагрев осуществляли с продувкой аргоном и со скоростью сканирования 10 градусов/мин до температуры 450°C, при этом образец весил приблизительно 10 мг.

Принцип работы ДСК заключается в создании однородного температурного поля в калориметрической печи и измерения тепловых потоков, направленных непосредственно на образец и эталон.

Если теплоемкости образцов и эталонов различаются или тепло поглощается (выделяется) в образце, изменение тепловых потоков наблюдается и регистрируется датчиком. Это изменение представлено на кривой ДСК в виде пиков или ступеней и используется в последующих вычислениях.

Поглощаемое тепло  $Q$  представляет собой сумму теплоты, необходимой для нагрева образца в интервале температур, и энтальпии теплового эффекта процесса:

$$Q = C_p \Delta T + \Delta H, \quad (2.1)$$

Где  $C_p$  – теплоемкость образца;  $\Delta T$  – интервал температур;  $\Delta H$  – изменение энтальпии при протекании исследуемого процесса.

Для потока тепла  $\frac{d}{dt}Q$  можно записать:

$$\frac{d}{dt}Q = C_p \beta + \frac{d}{dt} \Delta H \quad (2.2)$$

Где  $\beta$  – скорость нагрева образца, °C/мин.

Калориметр DSC 204 F1 Phoenix имеет следующие основные характеристики:

- диапазон измеряемых тепловых потоков – 750 мВт;
- предел ДСК – детектирования – 0,01 мкВт;
- постоянная времени – 0,6...2,3 с;
- воспроизводимость результатов определения температуры – 0,1 К.

### 2.3 Тесты на окисление

Для проведения испытаний на окисление использовалась система термогравиметрического анализа TA Instruments Q600 (рисунок 24). Во время испытаний использовался поток воздуха 100 мл/мин. Скорость нагрева составляла 10 градусов/мин. Максимальная температура нагрева образцов составляла 300 °C, а максимальное время воздействия температуры составляло 60 минут.

Точность определения массы составляет 0,1 микрограмма. Колориметрическая точность составляет 2% (в соответствии с металлическими стандартами).



Рисунок 24 – Синхронный термоанализатор ТГ/ДСК/ДТА SDT Q600

## 2.4 Рентгенографический анализ состава и структуры реакционных смесей

Фазовое и структурное состояния исследуемых материалов анализировали с помощью излучения  $\text{CuK}\alpha$  на дифрактометре типа "ДРОН" (таблица 10). Точность определения параметров кристаллической решетки составила 0,0005, а погрешность определения фазового состава - 5%.

Таблица 10 - Режимы съемки рентгенограмм

Режимы съемки	ДРОН-4
Радиус гониометра, мм	192
Детектор	сцинтилляционный
$\text{K}\alpha$ излучение	Cu
Выделение $\text{K}\alpha$ составляющей	графитовый монохроматор на дифрагированном пучке
Шаг сканирования, град	0.1
Время экспозиции, сек	5
Начало и конец интервала съемки по $2\theta$ в градусах	10-120

Метод аппроксимации использовался для определения размера кристаллитов или областей когерентного рассеяния (ОКР) в образцах. В качестве аппроксимирующей функции использовалась функция Коши. Погрешность измерения при определении размера ОКР

составляет 1 нм. Количество аморфной фазы определяли с использованием кинематографического эталонного метода [275], в качестве эталонного образца использовался отоженный порошок никеля.

Рентгеноструктурный анализ включает качественный и количественный фазовый анализ, а именно: точное определение параметров решетки, расчет субструктурных областей когерентного рассеяния и среднеквадратичных остаточных микродеформаций.

Для обработки полученных дифрактограмм использовался набор программ [276, 277]. Программа OUTSET для начальной обработки рентгеновского спектра; программа PHAN для качественного фазового анализа; и программа PHAN% для количественного фазового анализа. Эти программы, наряду с банком данных о структуре и спектрах дифракции содержащихся в них неорганических соединений, образуют автоматизированную систему фазового анализа, для проведения исследований.

Количественный фазовый анализ проводился с помощью подгонки экспериментального спектра к линейной комбинации теоретических фазовых спектров и фона, заданного полиномом. Этот метод основан на упрощенном методе Ритвельда. Значения объемной доли, полученные путем минимизации функции рассогласования спектров, являются желаемым результатом количественного анализа фаз в образце. Учет дополнительных параметров, влияющих на ширину и положение фазовых линий, позволяет нам добиться наилучшего соответствия между экспериментальным и модельным спектрами и извлечь, в первом приближении, основную информацию о фазах, присутствующих в исследуемом образце, и их периодах решетки.

Метод Уильямсона-Холла использовался для расчета субструктурных параметров – величины ОКР и среднеквадратичной микродеформации - на основе различной зависимости уширения блока и деформации рентгеновских линий от угла отражения.

Уширение рентгеновских рефлексов определяли по двум порядкам отражений, выделяя физическое уширение линий. В большинстве случаев (для симметричных физических синглетов) применяется метод аппроксимации измеренного синглета функцией, т. е. линейной комбинацией лоренцианов различной кратности  $k$  (обычно  $k = 2$ ) с общим параметром ширины  $a$ , что дает возможность тонкого учета формы линии.

Размеры ОКР  $\langle D \rangle$  и величины остаточных микронапряжений  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  вычислялись с учетом различной угловой зависимости физического уширения дифракционных линий:

$$D_{HKL} \approx \frac{K\lambda}{\beta_D \cos \Theta} ; \quad \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \approx \beta_{\langle \varepsilon \rangle} \operatorname{ctg} \Theta \quad (2.3)$$

где  $\lambda$  - длина волны,  $\beta_D$ ,  $\beta_{\langle \varepsilon \rangle}$  – блочное и деформационное физическое уширения.

Прецизионное определение периодов решетки, в случае использования всех линий рентгеновского спектра фазы, осуществлялось экстраполяцией по функции Нельсона-Райли:

$$f(\Theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} \right) \quad (2.4)$$

В многофазных образцах периоды решетки определялись по центру тяжести синглета одной линии каждой фазы. Линия выбиралась из прецизионной области ( $2\Theta > 60$ ).

Определение концентрации дефектов упаковки в деформированных металлах и сплавах осуществлялось методом подгонки экспериментального спектра с оптимизацией структурных параметров и задаваемого полиномом фона.

Подгонка однофазных спектров кристаллов проводилась при варьировании следующих подгоночных параметров: вероятности образования дефектов упаковки  $\alpha$  (от 0 до 100%), изотропных параметров уширения линий – среднего (по объемной доле) диаметра сферического блока и среднеквадратичной микродеформации, а также периодов решеток модификаций фазы.

При подгонке спектра минимизируется квадратичная форма:

$$U(\alpha, D, \varepsilon, a, G, B_k) = \sum_i \left[ \frac{N_i - G \cdot I(q_i) - \sum_{k=0}^n B_k \cdot P_k(x_i)}{\sqrt{N_i}} \right]^2, \quad (2.5)$$

где  $I$  – номер точки съемки,  $N_i$  – набранное в эксперименте число импульсов,  $a$  – набор параметров решетки,  $G$  – множитель интенсивности при модельном спектре  $I(q)$ ,  $B_k$  – коэффициент полинома фона,  $P_k(x)$  – полиномы Лежандра (весь интервал съемки соответствует  $-1 \leq x \leq 1$ ). Минимизация по нелинейным параметрам  $\alpha$ ,  $D$ ,  $\varepsilon$ , периодам решетки  $a$  проводится градиентно со вложенной внутрь МНК – минимизацией линейных параметров  $G$ ,  $B_k$ .

## 2.5 Растровая электронная микроскопия

Исследование проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JSM 6610 японского производства JEOL (рисунок 25). Микроскоп имеет разрешение 3 нм, максимальное ускоряющее напряжение 30 кВ и прямое увеличение в 300 тысяч раз. Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии при напряжениях ускорения вторичных и отраженных электронов 20 кВ и 5 кВ соответственно. Образцы подвергались химическому анализу с использованием энергодисперсионной приставки X-Max 80 с возможностью распределения электронов по энергиям.



Рисунок 25 – Установка СЭМ JSM 6610 высокого разрешения фирмы JEOL

Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-1400, с применением максимального ускоряющего напряжения 1200 кВ. Перед прямым наблюдением структуры, образцы готовились ионным полированием на установке «Gatan 691».

## 2.6 Консолидация порошков

Механически обработанный композитный порошок уплотняли с помощью лабораторной прессовальной машины APG-904. Усилие подъема составляло 55-60 кН, и использовались цилиндрические формы с внутренним диаметром 8 и 12,7 мм. К образцам диаметром 8 и 12,7 мм соответственно прикладывали давления 1100 МПа и 475 МПа перед отжигом при 600°C в вакуумной электропечи трубчатого типа SOUL-0,4.4/12-M2 с глубиной вакуума 10<sup>-3</sup> Па. Максимальное время воздействия температуры составляло 60 минут.

## 2.7 Механические испытания

Механические испытания полученных образцов проводились методом сжатия на универсальной гидравлической системе для статических механических испытаний «INSTRON», серии «SATEC», модель 150 LX. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 25.503-97.

Анализ микротвёрдоты, а также определение механических свойств консолидированных образцов проводили на микроинденторе для определения механических характеристик материала CSM Micro Indentation Tester и микротвердомере HVS – 1000. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 9450-76.

Определение плотности испытываемых образцов проводилось при помощи гелиевого пикнометра «Ultrapycnometer 1000», Quantachrome instrument

Механические испытания на растяжения были проведены на универсальной испытательной машине ZWICK/ROELL Z020 (рисунок 26). Стандартная разрывная или универсальная испытательная машина, обеспечивающая измерение нагрузки с погрешностью не более 1% в диапазоне нагрузок от 1 до 20,0 кН и снабженная захватами для закрепления плоских образцов. Позволяет проводить испытания на растяжение, сжатие, изгиб образцов из полимерных материалов, пластмасс, испытания волокон, тканей, композиционных материалов. Скорость перемещения траверсы 0,0005...1000 мм/мин во всем диапазоне нагружения.

Для обеспечения физико-механических испытаний разрабатываемых композитных материалов были разработаны методики определения прочности при растяжении композитных материалов на основе используемых полимеров и металлов и определения упругих и деформационных свойств этих композитных материалов при растяжении. За основу методики определения прочности при растяжении были взяты требования ГОСТ 11262-80 «Пластмассы».

При проведении испытаний на растяжения применяли образцы, форма и размер которых указаны на (рисунок 27) и в таблице 11.



Рисунок 26 – Универсальная испытательная машина ZWICK/ROELL Z020

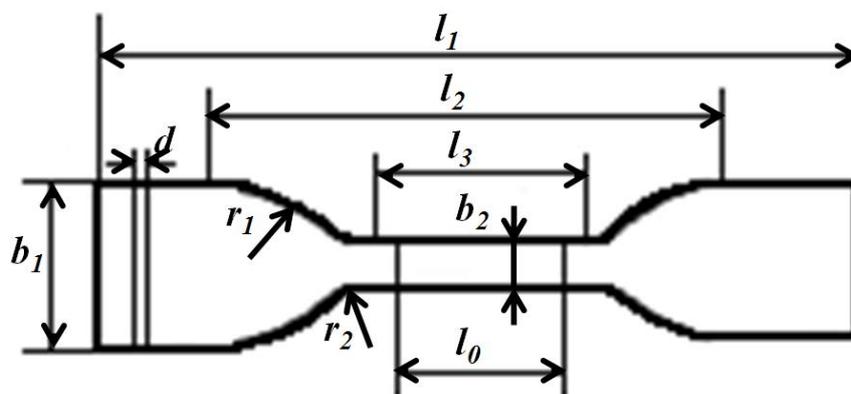


Рисунок 27 – Форма образца для испытаний на растяжение ГОСТ 11262-80

Настоящая методика устанавливает метод выполнения измерений при определении предела текучести при растяжении и предназначена для использования при проведении исследований и контроля качества материалов.

В основе метода лежит измерение величины максимальной растягивающей нагрузки, приложенной к образцу и вызывающей его пластическую деформацию без дальнейшего увеличения нагрузки.

Границы допускаемой относительной погрешности измерения по данной методике с вероятностью  $P=0,95$  составляет  $\pm 1,5$  %.

Образцы для испытаний изготавливают методом термического прессования. Для проведения испытаний применяются образцы-лопатки в соответствии с ГОСТ 11262-80 тип 1.

Сущность метода состоит в том, что к установленному в захватах образцу прикладывают возрастающую растягивающую нагрузку при постоянной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до его разрушения с измерением величины разрушающей нагрузки и записью диаграммы «нагрузка-деформация».

Таблица 11 - Размеры образцов для испытаний на растяжение ГОСТ 11262-80

Параметр	Образец
Общая длина $l_1$ , мм, не менее	115
Расстояние между метками, определяющими положение кромок зажимов на образце $l_2$ , мм	$80 \pm 5$
Длина рабочей части $l_3$ , мм	$33 \pm 1$
Расчетная длина $l_0$ , мм	$25 \pm 1$
Ширина головки $b_1$ , мм	$25 \pm 1$
Ширина рабочей части $b_2$ , мм	$6 \pm 0,4$
Толщина $d$ , мм	$2 \pm 0,2$
Большой радиус закругления $r_1$ , мм	$25 \pm 1$
Малый радиус закругления $r_2$ , мм	$14 \pm 0,5$

Предел текучести при растяжении определяется как отношение величины максимальной нагрузки к первоначальной площади поперечного сечения образца в его рабочей части.

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

1) Микрометром измеряют поперечные размеры образца в середине его рабочей части в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Измеренные размеры образца заносят в рабочий журнал оператора.

2) Устанавливают скорость перемещения активной траверсы испытательной машины в пределах от  $0,17 \cdot 10^{-4}$  до  $1,7 \cdot 10^{-4}$  м/с.

3) Устанавливают шкалу силоизмерителя испытательной машины таким образом, чтобы максимальная величина ожидаемой нагрузки составляла 10-90% от выбранного диапазона измерения.

4) Устанавливают образец в захваты испытательной машины, обеспечивающие одноосное нагружение образца.

5) Производят нагружение образца до его разрушения в соответствии с Инструкцией по эксплуатации данного типа испытательной машины.

6) Считывают величину разрушающей нагрузки по записанной диаграмме с точностью до  $0,5 \cdot 10^{-3}$  м в зависимости от типа применяемой испытательной машины.

Программа для универсальной испытательной машины ZWICK/ROELL Z020 позволяет ввести данные с компьютера. Окончательный результат измерений выводится на компьютер.

## **2.8 Механохимический синтез. Общее описание метода**

Последние годы для приготовления сплавов в виде твердых растворов, интерметаллидов и аморфных фаз, все большее распространение получают методы так называемой «интенсивной пластической деформации», а именно методы механохимического синтеза, которые представляют собой обработку смесей порошков разных металлов или сплавов в шаровых планетарных мельницах [278, 279]. Процесс получения аморфных (или нанокристаллических) материалов с помощью МХС активно изучается более 30 лет [280-287]. Также, этот процесс называется механической активацией, задачей активации является накопление энергии в кристаллах в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, которые позволили бы снизить энергию активации последующего химического превращения вещества или улучшили бы стерические условия для протекания процесса.

Ключевым вопросом в области механохимического синтеза сплавов, остаётся вопрос аномально высокого массопереноса в условиях низких температур обработки, данной проблеме посвящено огромное количество работ [288-298]. Так, например, при обычных условиях коэффициент диффузии хрома в железо равен  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с, при температуре 1400–1600 К он становится равным  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. В условиях же механической активации он достигает значения  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с [299]. Спор здесь идёт о том, какой механизм массопереноса превалирует вакансионный, межузельный (краудсионный) или же каналами диффузии служат дислокации. В этой связи следует отметить, что большие напряжения и большие скорости нагружения при достаточно низких температурах, как было предсказано теоретиками (В.Л. Инденбомом и А.Н. Орловым 1960-70 гг.) приводят в действия новый механизм пластической деформации с

участием междоузельных атомов [293,294]. В связи с этим для более точной характеристики соответствующей технологии целесообразно включить в ее определение принципиальные особенности деформации по условиям Инденбома – Орлова: Высокоэнергетическая холодная пластическая деформация (ВЭХПД).

МХС сначала использовали, для разработки дисперсно-упрочненные композитов и жаропрочных сплавов, а теперь рассматриваются как метод для создания материалов с уникальными микро и нано структурами. Аналогично некоторым способам кристаллизации, МХС представляет неравновесный метод. Получение материала может происходить при комнатной температуре, что позволяет получить преимущество перед высокотемпературным синтезом – в частности для синтеза ИМС.

Механохимический синтез может быть использовано для получения ИМС и твердых растворов в метастабильном состоянии. Механохимически можно существенно сдвинуть границы твердых растворов замещения значительно за пределы, устанавливаемые для равновесного состояния. Так, например, согласно диаграмме равновесия предельная растворимость алюминия в никеле равна 13.5 ат. % при 1000 °С, при 500 °С она уменьшается в 3,5 раза и становится равной долям процента при комнатной температуре. Механохимически удается получать твердые растворы алюминия в никеле с содержанием алюминия до 28 атомных процентов [300]. Одним из главных недостатков МХС является высокая склонность реагирующих веществ (порошков) к взаимодействию с воздушной средой (при обработке на воздухе). Основные направления по применению МХС представлены на (рисунок 28).



Рисунок 28 – Основные направления применения технологии механохимического синтеза

Процесс МХС относится к методом механического измельчения и синтеза наноматериалов. Методы механического измельчения делятся на следующие:

а) Размол в шаровых мельницах (рисунок 29). Внутри цилиндрического барабана находятся размольные тела (стальные и твердосплавные шары). При вращении барабана размольные тела поднимаются в направлении вращения пока их сила тяжести не превысит суммы остальных сил, затем они скатываются или падают вниз, измельчая материал

истеранием его о внутреннюю поверхность барабана или поверхность других шаров, либо дробя материал ударами. На интенсивность и механизм размола оказывают влияние скорость вращения мельницы, качество размольных тел и их форма, масса загруженного материала порошка и их форма, продолжительность и среда размола.

б) Размол в гироскопических мельницах. Барабан вращается относительно как горизонтальной оси, так и вертикальной оси. Мелющие тела приобретают сложное движение, это вызывает интенсивное измельчение загруженного материала.

в) Размол в атриторах. Размольные тела загружаются в вертикальный неподвижный барабан внутри которого со скоростью 100 об/мин и более вращается вертикальная лопастная мешалка. Гребки мешалки обеспечивают циркуляцию размольных тел и измельчение материала.

г) Размол в вибрационных мельницах. Неуравновешенность массы вала – дисбалансы – при его вращении вызывают круговые колебания корпуса с амплитудой 2...4 мм, траектория, которой лежит в плоскости перпендикулярной оси вибратора. Размольные тела и измельчаемый материал получают импульсы от стенок корпуса в результате чего они подбрасываются, соударяются, и скользят.

д) Размол в вихревых мельницах. Соударение и истирание частиц в рабочей камере вихревых мельниц. Поступая в вихревой поток частицы сталкиваются друг с другом и измельчаются.

е) Размол в струйных мельницах. Измельчение происходит за счет энергии сообщенной частицам струями сжатого газа (воздуха, азота и т. п.). Создается вихревое движение и многократное соударение измельчаемых частиц.

ж) Размол в планетарных центробежных мельницах. Используется для производства ультрадисперсных порошков. Вертикально расположенные барабаны с измельчаемым материалом вращаются как вдоль собственной продольной оси, так и вокруг оси, общей для диска, на котором они укреплены. При этом направления вращения противоположны. Это позволяет тонкое измельчение трудноразмалываемых материалов во много раз быстрее, чем в обычных шаровых, вихревых и вибрационных мельницах.

При механической обработке смесей процесс твердофазного синтеза проходит в три этапа:

а) дробление (измельчение) компонентов смеси;

б) перемешивание этих компонентов, с образованием большого количества контактов частиц одного компонента с частицами другого;

в) взаимная диффузия атомов или ионов компонентов, образование твердого раствора и выделение конечного продукта реакции.

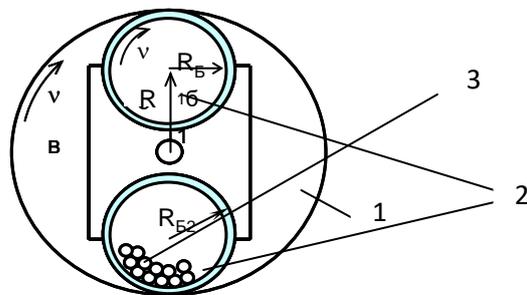


Рисунок 29 – Схема рабочей части шаровой планетарной мельницы (АГО-2У).

1 – водило, 2 – механореакторы (барабаны), 3 – шары и порошок

Интенсивная механическая обработка смесей металлических порошков ведет к образованию структур, подобных растворам и сплавам даже при комнатной температуре.

В процессе механической обработки происходят и химические процессы. Процессы химического превращения, инициированные или ускоренные механическим воздействием и есть механохимический синтез. Другими словами, в твердой фазе протекают реакции, которые наблюдаются в растворах или расплавах, т.е. при высоких температурах. Ход механохимических реакций зависит от дисперсности измельчаемых веществ, от характера и режима диспергирования.

Можно также сказать, что при МХС происходят механические процессы, в результате которых повышается способность твердого тела участвовать в химических реакциях.

Результатом МХС, является в основном изменение строения кристаллической решетки и появлению дефектов, которые являются очагами химической реакции.

Мощность установки важна при определении возможности получения конечного продукта. В общем случае, более мощные установки производят конечный продукт более быстро. Энергия установок зависит от внутренней механики определенной мельницы, ее мощности, состава смеси, размера и дисперсии шаров. Так как кинетическая энергия шаров - функция от их массы и скорости, плотный материал (сталь или карбид вольфрама) обеспечивает большее количество энергии, чем легкие материалы, (например керамические шары). Размер и дисперсия размера шара должны быть оптимизированы для мельницы.

При поведении МА на начальной стадии обработки частицы металлов, попадая между шарами, деформируются, наклепываются, образуя при этом слоистые композиты. При дальнейшей обработке на второй стадии эти слои утончаются, и микроструктура сплавов изменяется таким образом, что происходит взаимодействие компонентов на атомарном уровне.

Двигатель приводит в круговое движение водило, и закрепленные на нем обоймы увлекают в круговое движение реакторы. Скорость вращения водила может меняться в пределах от 620 об/мин (I скорость) 840 об/мин (II скорость) до 1280 об/мин (III скорость). Под действием центробежных сил реакторы прижимаются к направляющим и за счет фрикционного

скрепления с их поверхностью начинают вращаться относительно своей оси. Конструкцией механоактиватора предусмотрено водяное охлаждение поверхности реакторов. Попадание воды в реактор исключает помещенная между крышкой и реактором эластичная прокладка. Водяное охлаждение способствует понижению температуры в реакторе, а также продлевает срок службы самих реакторов. Перед запуском механоактиватора реакторы уравнивались с точностью  $\pm 1$  г. Параметры механоактиватора АГО-2У приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Параметры планетарного шарового механоактиватора АГО-2У

Параметр	Значение
радиус водила	50 мм
Объём реактора	136 см <sup>3</sup>
внешний радиус реактора	37 мм
внутренний радиус реактора	31 мм
высота реактора	100 мм
глубина реактора	45 мм
частота вращения водила	620; 840 и 1280 об/мин
диаметр шаров	4.0 мм
материал реактора и мелющих тел сталь	40Х13 и ШХ-15

## 2.9 Анализ температуропроводности

Для измерения температуропроводности различных материалов использовался метод лазерного импульса. Измерения проводились на установке Netzsch LFA 447 NanoFlash (рисунок 30). Композиционные материалы были исследованы в температурном интервале 25-300°C. Измерение теплопроводности проводилась в соответствии с требованиями ASTM-E1461.



Рисунок 30 – Прецизионный анализатор температуропроводности Netzsch LFA 447 NanoFlash

Определение температуропроводности образцов проводилось методом лазерной вспышки в соответствии с ASTM E1461-07 с использованием установки NETZSCH LFA447 NanoFlash. Использовались образцы диаметром 12,7 мм и толщиной 1,5-2 мм, полученные методом холодного прессования, измерения проводились в интервале температур от 25 до 300 °С.

В процессе измерения методом лазерной вспышки определяется температурная зависимость температуропроводности образца –  $a$  (мм<sup>2</sup>/сек).

Для расчета теплопроводности образца необходимо определение его плотности и теплоемкости материала образца.

Расчет теплопроводности для заданной температуры проводится по формуле:

$$\lambda(t) = a(t) \cdot d_k \cdot C_p(t) \quad (2.6)$$

где

$\lambda(t)$  – теплопроводность при заданной температуре, Вт/м·К

$a(t)$  - значение температуропроводности для температуры  $t$ , мм<sup>2</sup>/сек

$d_k$  - плотность материала, г/см<sup>3</sup>

$C_p(t)$  – удельная теплоемкость, Дж/г·К

Экспериментальное определение тепловых эффектов, температур превращений и удельной теплоемкости  $C_p$  методом отношений проведено на ДСК NETZSCH DSC 204 Phoenix F1.

Измерение проводилось в диапазоне температур от 30 до 300 °С, на образцах массой 15-20 мг.

В качестве эталонных образцов использованы образцы сапфира с известными аттестованными значениями теплоемкости, съемка производилась в алюминиевых тиглях с.

В процессе измерения в рамках единой температурной программы проведено измерение в рабочей ячейке тигля без образца (съемка базовой линии), съемка в данном тигле эталонного образца с определенной (установленной) теплоемкостью, и съемка образца для испытаний.

Плотность образцов определяется методом обмера и взвешивания с использованием аналитических весов A&D GR-202 с приставкой для определения плотности рассмотренным ранее.

## 2.10 Силанирование

Адгезия наполнителя к полимеру может быть осуществлена за счёт:

- химического взаимодействия;
- механического сцепление наполнителя и матрицы;
- электростатических и ван-дер-ваальсовых сил;

Адгезия, обусловленная механическим сцеплением наполнителя и матрицы, зависит от геометрии поверхности наполнителя и свойств полимера, к которым относится химическое строение полимера, регулярность молекулярной структуры, конформационные характеристики и разветвленности полимерных цепочек. Также на механическое сцепление влияет различие в теплофизических свойствах материалов. Например, в процессе охлаждения композиционного материала, разница между коэффициентами линейного термического расширения полимера и наполнителя может приводить к образованию остаточных термических расширений [301]. В случае отсутствия химических и механических взаимодействий, между наполнителем и полимерной матрицей, энергия, для вырывания наполнителя из полимера, будет складываться из электростатических и ван-дер-ваальсовых сил, обеспечивающих адгезионное сцепление.

Обеспечение необходимого уровня межфазного взаимодействия между металлическим стеклом и материалом матрицы достигается поверхностной модификацией с использованием силанов. Модификация силанами способствует более равномерному распределению частиц квазикристаллического наполнителя в полимерах за счет взаимодействия между собой полярных функциональных групп.

Для получения активной поверхности металлического стекла проводили силанирование в спиртовом растворе при концентрациях силана в спирте 5-30% и концентрациях силана по отношению к металлическому стеклу 0,5-10%.

При приготовлении раствора силана (марка силана- триэтоксивинилсилан Geniosil GF 56 ( $C_8H_{18}O_3Si$ )) в этиловом спирте использовались одноканальные дозаторы с максимальным объемом 5мл, для забора дозы силана, для меры количества этилового спирта использовалась мензурка. Для приготовления навески металлического стекла использовались лабораторные весы AND GR-202 по ГОСТ 24104, с пределом взвешивания до 200 гр. Силанирование производилось на магнитной мешалке в конической колбе при постоянном перемешивании 330 об/мин. на магнитной мешалке MMS-3000 в течении 30 мин при комнатной температуре.

Полученную взвесь металлических стекол в растворе силана с этиловым спиртом помещали в сушильный шкаф Binder FD 115 при температуре 80°C в течении 24 часов, в результате чего получался сухой порошок, с силаном на поверхности частичек.

Полученные прекурсоры добавляли в полиэтиленовую матрицу методом экструдирования при помощи настольного 16-мм двухшнекового экструдера Thermo Scientific LTE-16 с модульными шнеками и модульным цилиндром. Особенностью данного экструдера являются высокие скорости экструдирования.

После экструдирования форму полученной смеси металлического стекла и полимера придавали при помощи литьевой машины Thermo Scientific hare minijet. Температура литья и литьевой формы составляли 140 и 120 °С соответственно.

Ориентирование образцов проводили на вальцах серии LRMR-S при температуре 90 °С до уменьшения толщины в 5 раз.

### **2.11 Спекание в плазме искрового разряда**

Порошок спекали с использованием системы плазменного спекания искрового разряда (Spac Plasma Sintering - SPS), на установке Labs 650, Sinter Land (Япония) (рисунок 31), при следующих условиях: скорость нагрева 50 град/мин, максимальная температура 245 °С, давление до 50 МПа, время выдержки 5 мин. Подробное объяснение процесса SPS можно найти в работе Московского и др. [302-304].



Рисунок 31 – Система спекания в плазме искрового разряда (SPS)

### **2.12 Дифференциальная сканирующая калориметрия**

Тепловые эффекты измеряли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на одном дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 (рисунок 32). Дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch DSC 204 F1 относится к классу тепловых потоков DSC и может измерять температуру до 600 °С в алюминиевых тиглях. Измерения проводились в атмосфере Ar со скоростью 10 К/мин.



Рисунок 32 – ДСК NETZSCH DSC 204 FI Phoenix

### 2.13 Методика получения образцов сплавов в аморфном состоянии

Одним из основных условий при получении сплавов в аморфном состоянии является высокая чистота исходного расплава и низкое содержание в нем примесных элементов, особенно кислорода (менее  $10^{-2}\%$ ) [305, 306]. В связи с этим выплавка исходных сплавов играет очень важную роль. Источниками загрязнения и увеличения содержания кислорода в расплавах могут быть шихтовые материалы, материалы тигля и атмосфера печи. Поэтому при выплавке сплавов необходимо:

- использовать чистые шихтовые материалы (содержание основного компонента не менее 99,9%, мас. част.)
- плавку проводить в вакууме или инертной атмосфере;
- использовать огнеупоры, которые являются химически устойчивыми к расплаву.

Для получения аморфных образцов использовали базовый сплав на основе системы Zr-Cu-Ni-Al. Легирующими добавками служили титан, ниобий, иттрий. В качестве шихтовых материалов для базовых сплавов использовали медь марки М0, никель марки Н0, алюминий А997, йодидный цирконий и иттрий чистотой 99,9%, масс. част. Медь, никель и алюминий предварительно переплавляли в вакуумной индукционной печи (давление в печи меньше  $1,2 \times 10^{-2}$  Па) в алундовых тиглях, которые до этого прокаливали в вакууме при температуре 1200 °С. Каждый из основных элементов расплавляли, перегревали на сто градусов выше температуры плавления и выдерживали в течение тридцати минут. Переплав циркония и иттрия проводили в дуговой печи в атмосфере аргона в присутствии гетера на основе титана или системы титан - цирконий.

Базовые сплавы выплавляли в индукционной печи, которая позволяет проводить плавку в вакууме и в атмосфере инертного газа. Для этого использовали алундовые тигли. Температура расплава не превышала 1100 °С. Плавку проводили следующим образом: после загрузки шихты рабочую камеру герметизировали, вакуумировали и заполняли высокочистым аргоном (ГОСТ

10157-79). Такие действия проводили 2 раза и включали нагрев. После достижения заданной температуры жидкий сплав выдерживали в тигле в течение 10 минут. Длительность плавки составляла около 30 минут.

Легирующие элементы (титан, ниобий) вводили в расплав  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}c$  помощью лигатур:  $Al_{95}Ti_5$ ,  $Nb_{40,5}Ni_{59,5}$ . Химический состав последних выбирали на основе анализа двойных диаграмм состояния [307, 308] таким образом, чтобы температуры их плавления были максимально приближены к температуре плавления базовых сплавов. Кроме того, в большинстве случаев было выбрано лигатуры эвтектического состава, что обеспечило равномерное распределение элементов в них. Лигатуры выплавляли из высокочистых компонентов в атмосфере высокочистого аргона в алундовых тиглях с использованием индукционной плавки.

Для получения объёмноаморфизированных материалов использовались медные формы, которые позволяют получать образцы конической и ступенчатой конфигурации (рисунок 33).

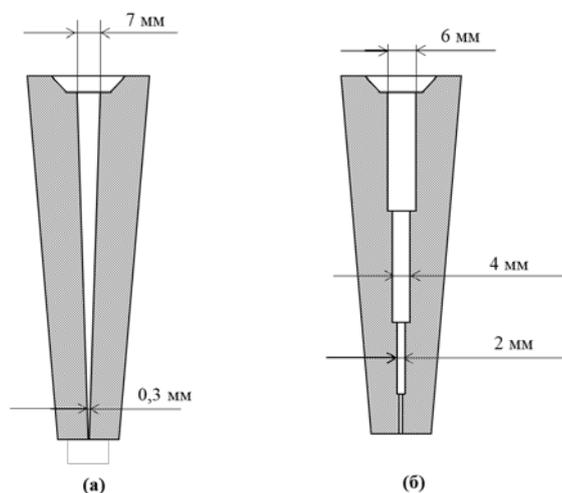


Рисунок 33 – Формы для получения аморфных образцов. (а) клиновидная форма; (б) ступенчатая форма

Данная технология заключалась в следующем: после загрузки шихты, печь вакуумировали и заполняли высокочистым аргоном. После повторного вакуумирования и заполнения аргоном включали нагрев. Жидкий сплав перегревали на 100 °С и выдерживали в тигле 10 минут. После гомогенизации расплава в камере поднимали давление инертного газа до 165 кПа. С помощью механизма подачи формы металлопровод погружали в расплав. За счет разницы давления форма заполнялась расплавом при открытии крана (15). Стабильно получали аморфные литые заготовки для исследований толщиной до 2 или 3 мм.

Также получали аморфную ленту шириной 6 мм и толщиной 55 мкм методом спиннингования, который заключается в сверхбыстром (около  $10^6$  °С/с) охлаждении плоской струи расплава на поверхности вращающегося медного водоохлаждаемого диска.

## 2.14 Термообработка объёмных аморфных сплавов

Для получения материалов в аморфно/кристаллическом состоянии использовали сплавы  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  и Ti-Zr-Cu-Ni, который кристаллизуется в одну стадию. Для сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  термообработку проводили в интервале температур между  $T_g$  и  $T_x$ . Как показали предыдущие исследования легирование иттрием не приводит к повышению устойчивости сплава в жидком состоянии, то есть переохлаждение несколько уменьшается по сравнению с базовым нелегированным сплавом, поэтому применение иттрия для легирования сплавов не рекомендуется.

Для получения нанокристаллической структуры проводили соответствующую термическую обработку аморфных сплавов в заданном температурном интервале. Для исследования кинетики перехода из аморфного в нанокристаллическое состояние образцы сплавов в аморфном состоянии подвергали термической обработке с различными режимами. Термообработку аморфных образцов проводили с помощью термоанализатора, при скоростях нагрева  $20$  °C/мин и охлаждении с такой же скоростью после достижения заданной температуры в области кристаллизации в среде очищенного гелия. Время выдержки при заданных температурах составляло  $20$  мин. Абсолютная погрешность измерения температур составляла  $\pm 2$ °C. Сигналы от дифференциальной и измерительной термодпар регистрировали с помощью многоканального потенциометра. Степень аморфности определялась по формуле:

$$X_{ам} = (S_i m_0 / S_0 m_i) \cdot 100 \% \quad (2.7)$$

где  $S_i$  – площадь пика дифференциально-термического анализа (ДТА) образца;

$S_0$  – площадь пика ДТА образца со 100% аморфной структурой;

$m_i$  – масса исследуемого образца;

$m_0$  – масса образца с аморфной структурой;

$i$ -й – номер образца.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### 3.1 Термическая стабильность и особенности кристаллизации аморфных сплавов на основе циркония Сплав $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$

Сплав получали в объёмном аморфном состоянии методом выжимания расплава аргоном в медный кокиль в клиновидную форму, толщина образца – 0,3 мм, ширина – 4 мм, длина – 50 мм. Термограммы ДСК процесса перехода сплава из аморфного в кристаллическое состояние и изменение формы кривых ДСК при различных скоростях нагрева показано на (рисунке. 34). Сплав кристаллизуется в две стадии, но вторая стадия кристаллизации значительно меньше и заметна только при скорости нагрева  $5^{\circ}C/мин$  и выше, а при малых скоростях нагрева второй пик значительно растягивается во времени. Методом ДСК установлена зависимость температуры стеклования  $t_g$  и кристаллизации  $t_{x1}$ ,  $t_{x2}$  аморфного сплава от скорости нагрева (рисунок. 35). Следует отметить, что температуры стеклования и кристаллизации являются переменными величинами и существенно зависят от скорости нагрева, а с увеличением скорости нагрева они сдвигаются к более высоким температурам. Как показано на рисунке 7 эти зависимости имеют логарифмический характер. Определены энергии активации кристаллизации сплава методом Киссинджера. Экспериментально определённые термофизические характеристики сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  приведены в таблице 13.

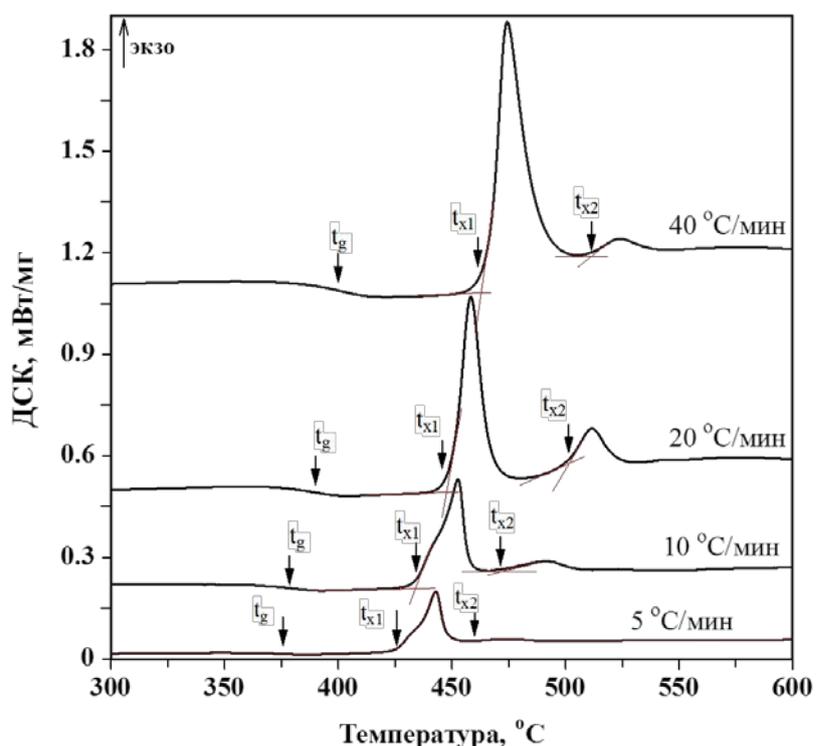


Рисунок 34 – Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) кристаллизации аморфного сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  при разных скоростях нагрева

ДМА осуществлялся методом растяжение при нагрузке 4 Н, частоте 1 Гц и скорости нагрева 2 °С/мин. Результаты ДМА приведены на рисунке. 36. При нагревании сплава наблюдается повышение модуля упругости (максимум находится при 359 °С). Внутреннее трение с повышением температуры заметно растёт, начиная с температуры 250 °С (рисунок 36, а). Температура стеклования (максимум на кривой внутреннего трения) составляет 394,6 °С, что также подтверждается методом ДСК (таблица 2 – термограммы ДСК для скоростей нагрева 20 и 40 °С/мин).

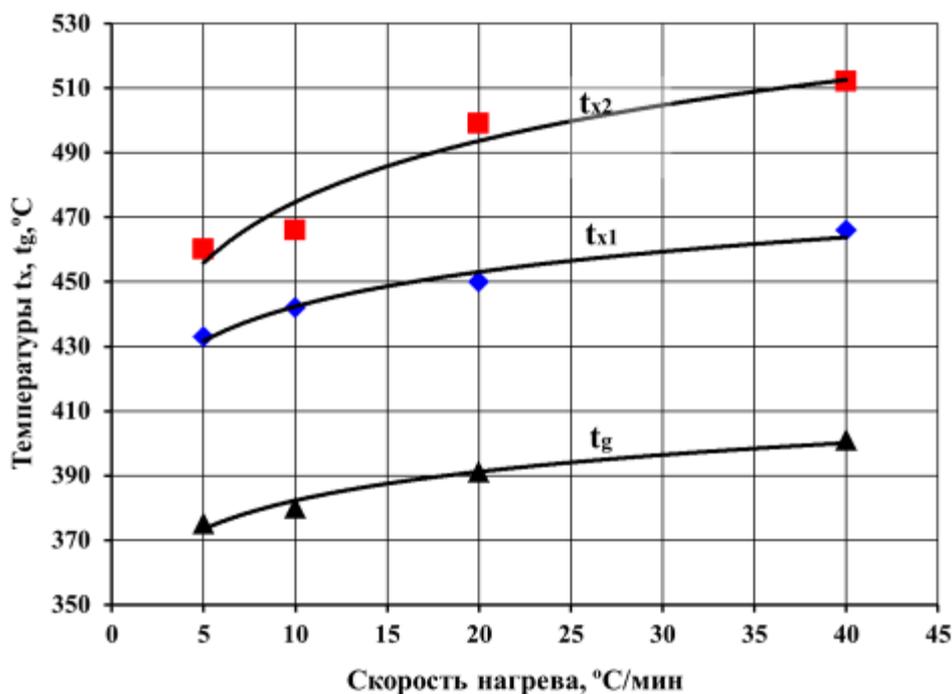


Рисунок 35 – Влияние скорости нагрева на температуры стеклования  $t_g$  и кристаллизации  $t_{x1}$ ,  $t_{x2}$  сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$

Модуль упругости при температуре стеклования ( $t_g$ ) имеет минимальное значение, таким образом, сплав при данной температуре имеет максимальные пластические свойства. Во время кристаллизации сплава модуль упругости возрастает, а величина внутреннего трения уменьшается. На начальных стадиях нагрева (от 30 до 238,7 °С) длина выходного образца уменьшается, сплав имеет отрицательный ТКЛР (рисунок. 36, б). В интервале температур от 220 до 240 °С ТКЛР практически равен нулю. При дальнейшем повышении температуры до 380,5 °С длина образца равномерно растёт, дальше начинается резкое увеличение длины образца, которое заканчивается в начале кристаллизации сплава (рисунок. 36, б).

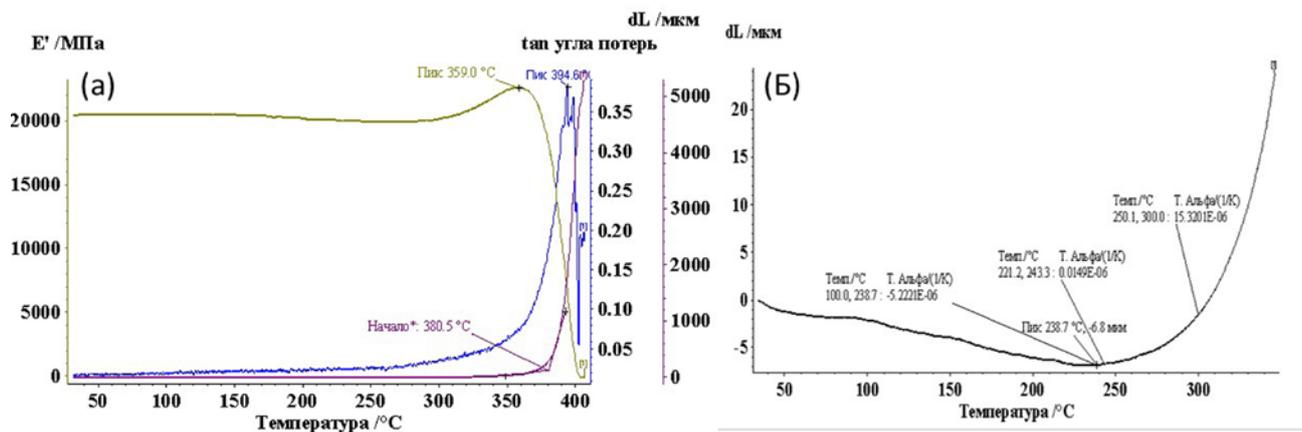


Рисунок 36– Динамический механический анализ (ДМА) процесса кристаллизации сплава  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$

Таблица 13 – Термофизические характеристики объёмного аморфного сплава  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$

Скорость нагрева, $V_{нагр.}$ , °С/мин	Температура стеклования, $t_g$ , °С	Температуры кристаллизации, $t_x$ , °С		Энергия активации, $E_{a,кДж/моль}$	Теплота кристаллизации, $\Delta H_x$ , Дж/г
		$t_{x1}$	$t_{x2}$		
Объёмный аморфный сплав $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$					
5	375	433	460	$E_{a1} = 262$ ,	-
10	380	442	471		$E_{a2} = 151$
20	391	453	499	58	
40	401	467	512	-	

### 3.2 Исследование влияния легирования на процесс перехода из аморфного в кристаллическое состояние, термическую стабильность и интервал сверхпластичности аморфных сплавов на основе циркония

Известно [309 - 311], что большинство сплавов, легко аморфизуются при низких скоростях охлаждения (1000 и менее градусов за минуту), как правило, при нагревании выше температуры кристаллизации, сплавы переходят в кристаллическое состояние за одну стадию.

С другой стороны, многими авторами [311, 312-313] было показано, что для аморфных сплавов, которые кристаллизуются за одну стадию невозможно остановить процесс кристаллизации на промежуточной стадии и получить наноразмерные включения кристаллической фазы в аморфной матрице. А. Инуе [311] установил, что для того чтобы

получить смешанную структуру, которая состоит из кристаллических наноразмерных частиц и аморфной матрицы необходимо, чтобы выполнялись следующие четыре условия:

1) процесс перехода сплава из аморфного в кристаллическое состояние должен быть многостадийным;

2) необходимо, чтобы в аморфной матрице зарождались однородные центры кристаллизации;

3) рост кристаллического зерна должен блокироваться одним из элементов, который концентрируется на границе нанокристалл - аморфная фаза;

4) необходима высокая термическая стабильность остаточной аморфной фазы за счет ее обогащения легирующими элементами в результате первой стадии кристаллизации.

С целью обеспечения выполнения этих условий и получения сплавов в нанокристаллическом состоянии, проводили эксперименты по исследованию влияния легирования титаном, ниобием, и иттрием сплавов системы Zr-Cu-Ni-Al на процесс перехода из аморфного в кристаллическое состояние, структуру и свойства полученных материалов. На рисунке 37 показаны ДТА кривые нагрева аморфного сплава  $Zr_{65-x}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}E_x$  (где E - 3%, атомных части Ti, Nb, Y, соответственно) заметно, что титан максимально меняет механизм кристаллизации и делает процесс перехода из аморфного в кристаллическое состояние многостадийным. Влияние ниобия и иттрия гораздо менее заметно (рисунок. 37).

ДТА,

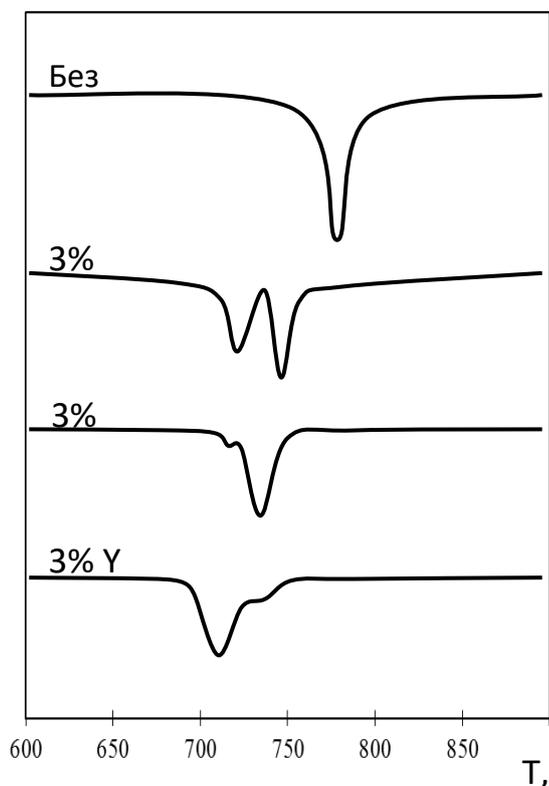


Рисунок 37– Характерные кривые ДТА кристаллизации аморфного сплава  $Zr_{65-x}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}E_x$  при легировании 3 %, атомными частями Ti, Nb, Y (скорость нагрева 20 °С/мин)

Необходимо отметить, что дополнительное легирование базового сплава значительно уменьшило способность сплава к аморфизации при низких скоростях охлаждения. Так, с увеличением содержания легирующих элементов до 5 %, атомных частей резко уменьшалась максимально возможная толщина аморфного слоя (рисунок 38), несмотря на то, что при получении дополнительно легированных сплавов в аморфном состоянии придерживались аналогичным технологическим режимам, как и для базового сплава. Максимально снижает аморфизирующую способность иттрий, минимально – ниобий, титан занимает среднее положение по способности к аморфизации. Как показали ДТА исследования, указанные легирующие элементы влияют также на температуру стеклования  $t_g$ , причем ниобий несколько ее повышает, титан немного снижает при 3 %, атомных частях и повышает до 390 °С при 5 %, атомных частях, а иттрий значительно снижает  $t_g$  (таблица 14). Влияние легирующих элементов на температуру перехода из аморфного в кристаллическое состояние имеет другой характер (таблица 14), все исследуемые легирующие элементы снижают указанную температуру, при этом максимально снижает  $t_x$  иттрий, минимально – ниобий, титан занимает промежуточное значение.

Также в таблице 14 представлено влияние легирования на интервал сверхпластичности  $\Delta t$  откуда видно, что иттрий несколько увеличивает этот интервал, а ниобий и титан его уменьшают. Необходимо отметить, что энергии активации кристаллизации первой стадии для сплава, дополнительно легированного титаном и ниобием, составляет 268 и 379 кДж/моль (таблица 13), соответственно, и эти энергии выше, чем для базового сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  (262 кДж/моль), поэтому можно считать, что образование наноструктурных частиц в аморфной матрице происходит благодаря затруднению процесса кристаллизации, которое обусловлено необходимостью значительно большей энергии активации. Начало выделения второй фазы для сплавов  $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$ ,  $Zr_{62,9}Cu_{17,7}Ni_{9,7}Al_{7,5}Ti_{2,2}$  требует также большей энергии активации (325 кДж/моль и 296 кДж/моль), по сравнению со сплавом  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  (151 кДж/моль, таблица 13), что и позволяет стабилизировать остаточную аморфную фазу в легированных сплавах. Из исследованных элементов титан и ниобий повышают температуру стеклования. Это в первую очередь связано с относительно большими отрицательными энтальпиями смешения титана и ниобия с элементами сплава на основе системы Zr-Cu-Ni-Al, что указывает на сильное взаимодействие в этих системах, и должно способствовать образованию наноструктурных материалов. Кроме того элементы, которые приводят к увеличению температуры стеклования  $t_g$  и снижению температуры ликвидус  $t_l$  сплава, как правило, повышают его способность к аморфизации, потому что при минимальном интервале между  $t_g$  и  $t_l$  возрастает вероятность преодоления этого интервала при охлаждении без появления кристаллической фазы и может быть уменьшена скорость охлаждения.

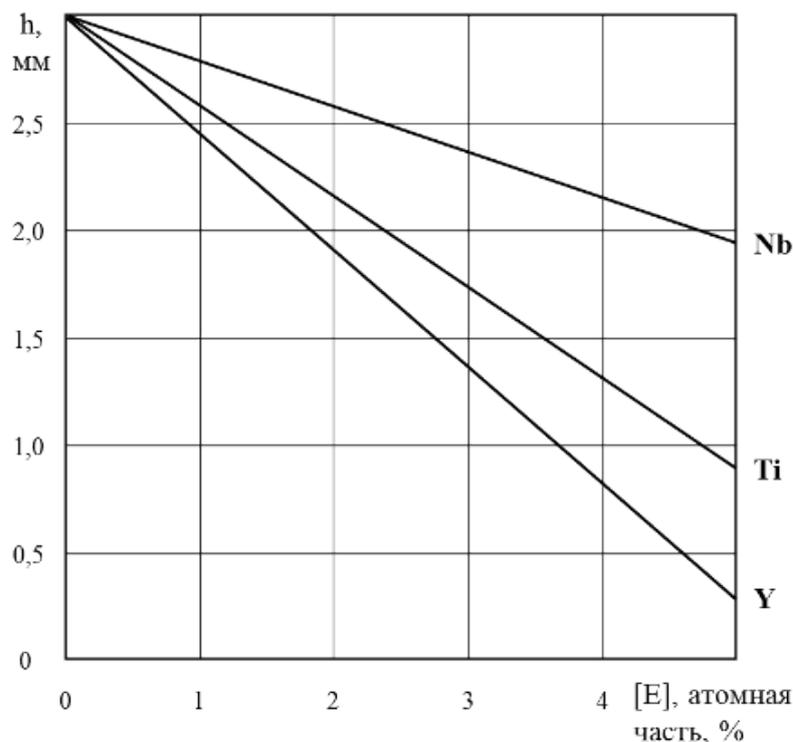


Рисунок 38 – Влияние легирующих элементов на толщину аморфного слоя в сплаве  $Zr_{65-x}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}E_x$

Таблица 14 – Влияние легирования на температуру стеклования  $t_g$ , температуру кристаллизации  $t_x$  и интервал сверхпластичности  $\Delta t$  аморфных сплавов  $Zr_{65-x}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}E_x$

Сплав	$t_g$ , °C	$t_x$ , °C	$\Delta t$ , °C
$Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$	382	463	81
$Zr_{62}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}Ti_3$	381	445	64
$Zr_{60}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}Ti_5$	390	433	43
$Zr_{62}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}Nb_3$	387	448	61
$Zr_{60}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}Nb_5$	383	439	56
$Zr_{62}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}Y_3$	342	427	85
$Zr_{60}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}Y_5$	317	405	88

### 3.3 Получение наноструктурных материалов путем термической обработки аморфных сплавов

Для получения нанокристаллических металлических материалов методом термической обработки объёмноаморфных сплавов необходимо, чтобы состав базового сплава отвечал четырём требованиям, указанным в разделе 3.2 и сплав для термообработки должен быть на 100% аморфный без первичных кристаллов и неметаллических включений, чтобы не было

центров кристаллизации. Наличие центров кристаллизации не позволит остановить процесс кристаллизации на этапе образования наноструктуры.

Проведенные нами исследования позволили разработать на основе базового сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ , оптимальный состав объёмно аморфизованных сплавов, которые могут быть переведены в наноструктурное состояние путем термической обработки. Разработанные сплавы  $Zr_{62,9}Cu_{17,5}Ni_{9,7}Al_{7,5}Ti_{2,2}$  и  $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$  переходят из аморфного в кристаллическое состояние через несколько стадий, имея более высокие энергии активации кристаллизации первой стадии, чем базовый сплав. Кристаллизация следующих стадий происходит при высоких энергиях активации, что с одной стороны затрудняет процесс кристаллизации и способствует массовому зарождению центров кристаллизации, а с другой стабилизирует остаточную аморфную фазу.

Установлено, при нагревании исследуемых аморфных сплавов наблюдался рост модуля упругости  $E$ , максимум находится в области температур для сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  – 359 °C ( $t_g = 395$  °C). В районе  $t_g$  модуль упругости минимален.

Таким образом, есть три перспективных области для проведения термической обработки исследуемых аморфных сплавов:

- 1) при температуре, соответствующей максимуму или минимуму модуля упругости при температуре стеклования;
- 2) в интервале температур  $t_g - t_x$ ;
- 3) при температурах для аморфных сплавов, которые кристаллизуются в несколько стадий (между стадиями кристаллизации).

Срок выдержки сплава при заданной температуре для первого варианта термической обработки должен быть значительным (несколько часов), так как диффузионная подвижность атомов при этой температуре достаточно низкая. Термообработка в интервале температур  $t_g - t_x$  должна происходить несколько минут, из-за возможной частичной кристаллизации сплава.

Термообработка выше температуры кристаллизации должна длиться не более минуты, а скорость нагрева и охлаждения образца должны быть максимальными, чтобы дисперсные частицы, которые выделяются при кристаллизации, были минимальных размеров.

### **3.4 Термическая обработка базового сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$**

Исследование термообработанных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе РЭМ-106И и на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматическом  $CoK_{\alpha}$  излучении (рисунок 39, рисунок 40). Видно, что после термической обработки при температурах в интервале температур  $t_g - t_x$  и ниже температуры стеклования на 25 °C (при 370 °C) дифрактограммы практически не изменились, т.е. сплав остался рентгеноаморфным, а в

структуре появилось значительное количество вclusions субмикронного размера. Было установлено, что для термообработанных образцов при температурах 370, 400, 420 °С и коротких временах выдержки 1 ч, 5 мин и 1 мин, соответственно, на дифрактограммах наблюдается гало в интервале углов рассеивания от 37° до 45° (рисунок 40), а характеристические пики кристаллических соединений отсутствуют.

Но при более высоких температурах при 430 °С (середина интервала  $t_g - t_x$ ) и выше температуры кристаллизации ( $t_x > 465$  °С, перегреве до 670 °С), а также более длительных временах выдержки (не менее 1 часа) сплав становится микрокристаллическим, а на дифракционных кривых появляются пики интерметаллидных фаз  $Zr_2Ni$  (bct, I4/mcm (140)),  $Zr_2Cu$  (bct, I4/mmm (139)),  $ZrNi_{0,48}Al_{2,52}$  (cubicprimitive, Pm-3m (221)).

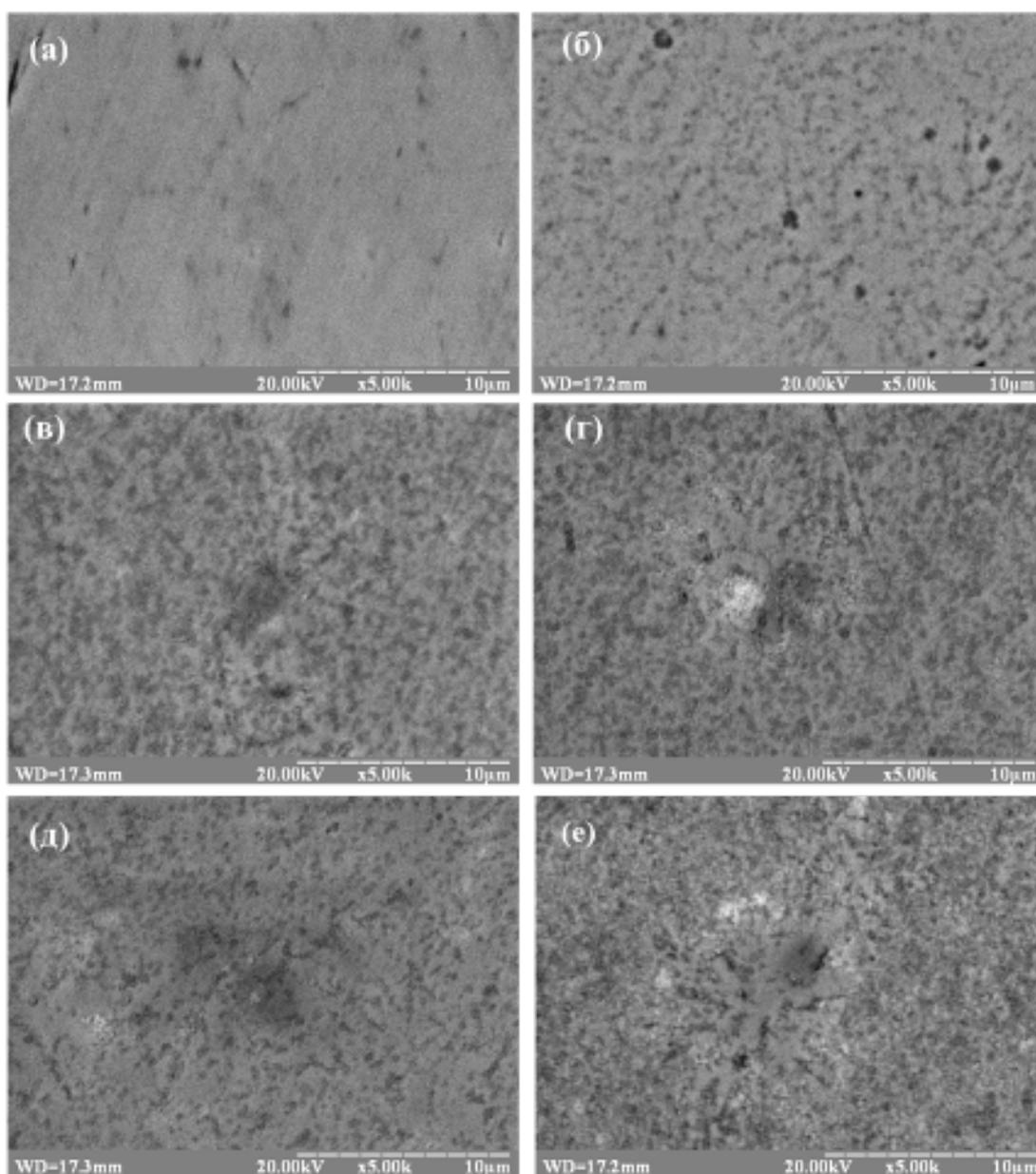


Рисунок 39 – Микроструктура сплава  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  до и после термической обработки (пруток диаметро  $m^2$ мм) а) исходный аморфный сплав; б) ТО 370 °С, 1 час; в) ТО 390 °С, 20 мин; г) ТО 400 °С, 5 мин; д) 420 °С, 1 мин; е) полная кристаллизация, нагрев до 670 °С

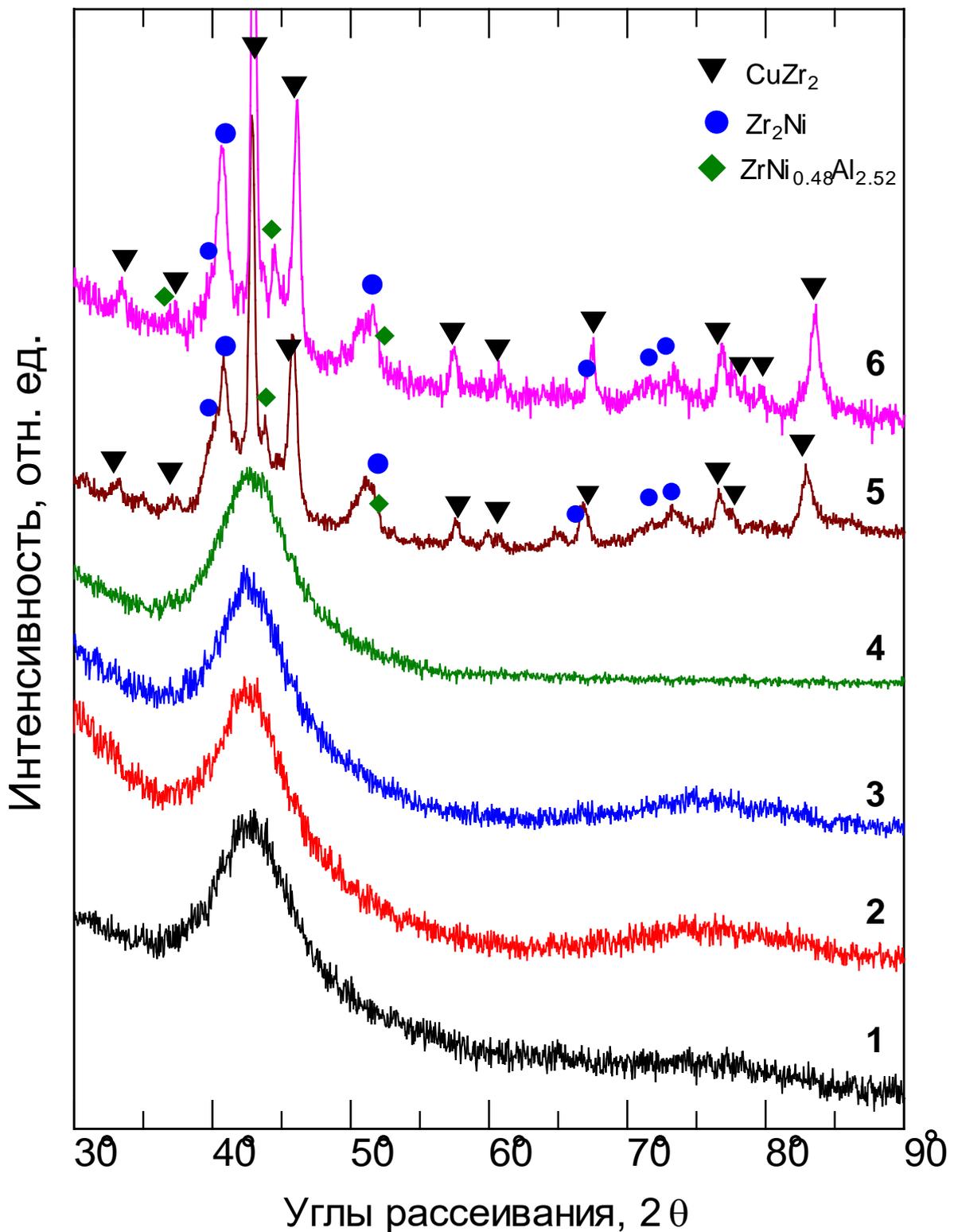


Рисунок 40 – Дифракционные кривые образцов сплава  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  до и после термической обработки ленты шириной 2 мм и толщиной 40 мкм. 1 – исходный аморфный сплав; 2 – ТО 370 °С, 1 час; 3 – ТО 400°С, 5 мин; 4 – 420 °С, 1 мин; 5 – ТО 430 °С, 1 час; 6 – полная кристаллизация, нагрев до 670 °С

### 3.5 Кинетика кристаллизации сплава $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$

Для анализа кинетики кристаллизации в материалах часто используют модель Колмогорова-Джонсона-Мейла-Аврами (КДМА) [314]. Эта модель основана на представлении процесса кристаллизации, состоящего из двух этапов: появлении случайным образом кристаллизационных зародышей в некотором объеме, и рост кристаллической фазы из этих зародышей с некоторой скоростью и до некоторой величины. Строго говоря, эта модель справедлива для изотермического отжига и выражает зависимость объемной доли  $x$  выделяющейся кристаллической фазы от времени  $\tau$  (см. уравнение 1). Из этого уравнения определяют показатель Аврами  $n$  – кинетический показатель, отвечающий за размерность растущих кристаллов и частоту появления кристаллических зародышей. Для получения показателя  $n$  в изотермических условиях проводили нагрев со скоростью 40 К/мин до разных температур выдержки, для разных образцов (прутков, ленточек) и отслеживали изменение теплового потока во времени. Экспериментальные ДСК-кривые, полученные в изотермических условиях, показаны на рисунках 41 (а) и 42 (а). При этом повышение температуры изотермической выдержки приводит к увеличению высоты пика и сокращению времени кристаллизации. Полученные изотермические кривые были проинтегрированы для того, чтобы определить объёмную долю  $x$  кристаллической фазы в разные моменты времени, т. е. находились значения  $x(\tau)$  и строились сигмоидальные кривые (рисунки 41 (а) и 42 (а)). Найдя экспериментальные значения  $x(\tau)$ , строили по точкам график  $\ln(\ln(1/1-x))$  от  $\ln \tau$  и затем, аппроксимируя экспериментальные точки линией, находили значения  $n$ . Далее по значению  $n$  делали предположение о преобладающем механизме кристаллизации. Для кинетической кривой кристаллизации сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  зависимости  $\ln(\ln(1/1-x))$  от  $\ln \tau$  представлены на рисунках 13 (б) и 14 (б) при температурах 420 °С, 400 °С и 390 °С для прутковых образцов и при температурах 440 °С, 430 °С и 400 °С для ленточных образцов. Как видно, значение показателя степени  $n$  для термообработанных прутков составляет  $n = 2,33 \pm 0,01$  при 420 °С отжиг в течение 1 часа;  $n = 1,92 \pm 0,01$  при 400 °С отжиг в течение 1 часа 10 минут;  $n = 2,41 \pm 0,01$  при 390 °С отжиг в течение 1,5 часа; для термообработанной ленты составляет  $n = 2,79 \pm 0,02$  при 440 °С отжиг в течение 0,5 часа;  $n = 2,92 \pm 0,02$  при 430 °С отжиг в течение 1 часа;  $n = 3,28 \pm 0,1$  при 400 °С отжиг в течение 2 часов.

В работах [315-316] указывается, что когда рост кристаллов происходит преимущественно в трёх направлениях, то для этого процесса при  $n \geq 4$  характерна постоянная или возрастающая скорость зарождения, а при  $n = 3-4$  убывающая скорость зарождения при этом рост кристаллов лимитируется поверхностью или границей раздела; при  $n = 2-3$  кристаллы растут в двух направлениях с нулевой скоростью зарождения (т. е. в этом случае происходит исчерпание мест зарождения), а их рост лимитируется процессами диффузии. При  $n = 1-2$  кристаллы растут в одном направлении, т. е. зарождение начинается на ребрах и границах зерен после исчерпания мест зарождения.

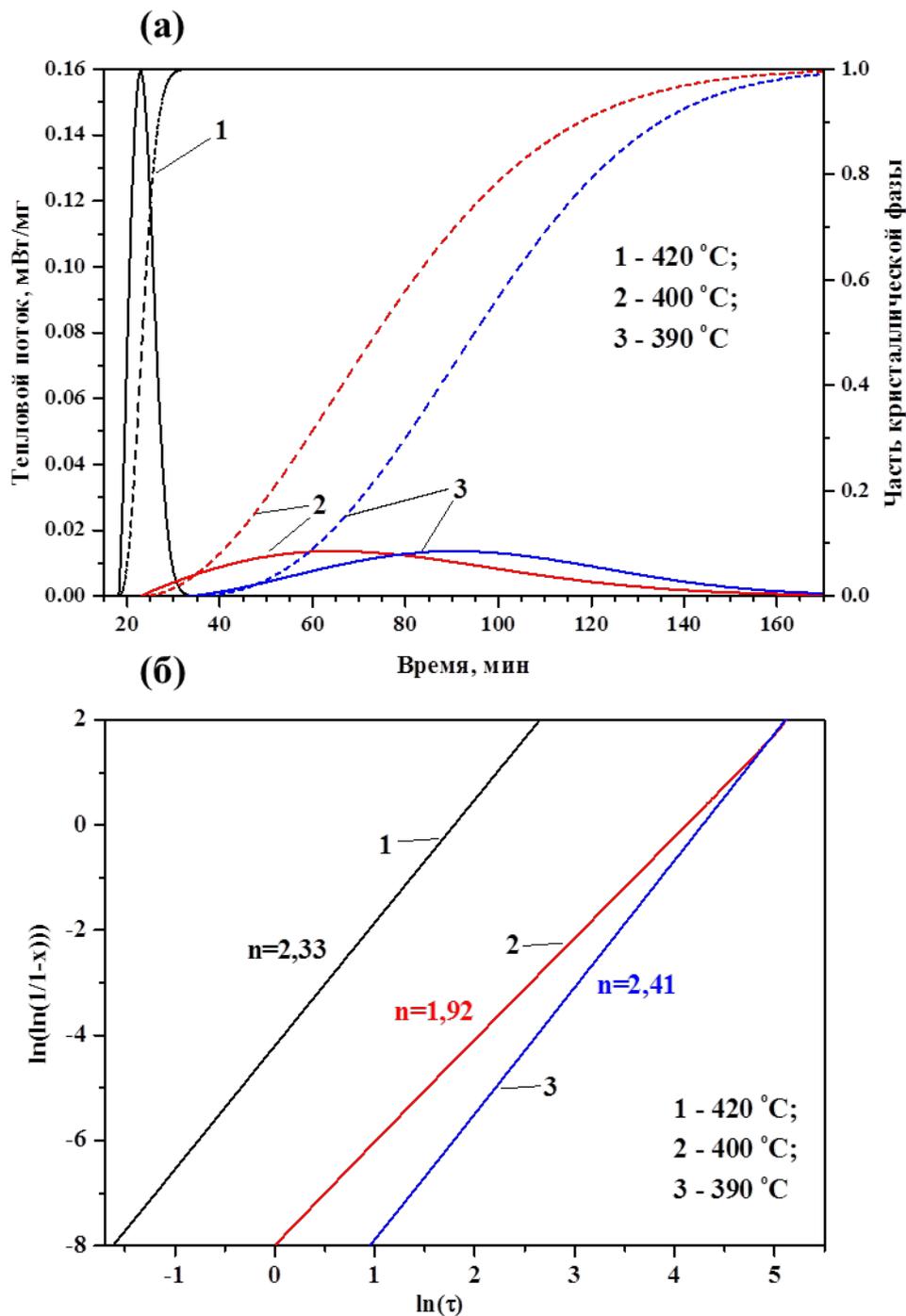


Рисунок 41 – (а) ДСК-кривые изотермически обработанных образцов (пруток  $\varnothing$  2 мм) сплава  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ ; (б) Зависимость роста кристаллической фазы в аморфной матрице, представленная моделью кинетики кристаллизации Колмогорова-Джонсона-Мейла-Аврами

Найденные из построенных графиков (рисунок 41, б) значения показателя Аврами  $n = 1,92; 2,33; 2,41$  для прутковых образцов в соответствии с моделью КДМА отвечают случаю зарождения новой фазы на границах зерен и ростом кристаллов в двух направлениях, при этом кристаллизация лимитируется диффузионными процессами. А для ленточных образцов (рисунок 42, б) скорее всего рост кристаллов происходит в трех направлениях, так как

показатель  $n$  ближе к значению 3 ( $n = 2,79; 2,92; 3,28$ ) при нулевой или убывающей скорости зарождения новых кристаллов.

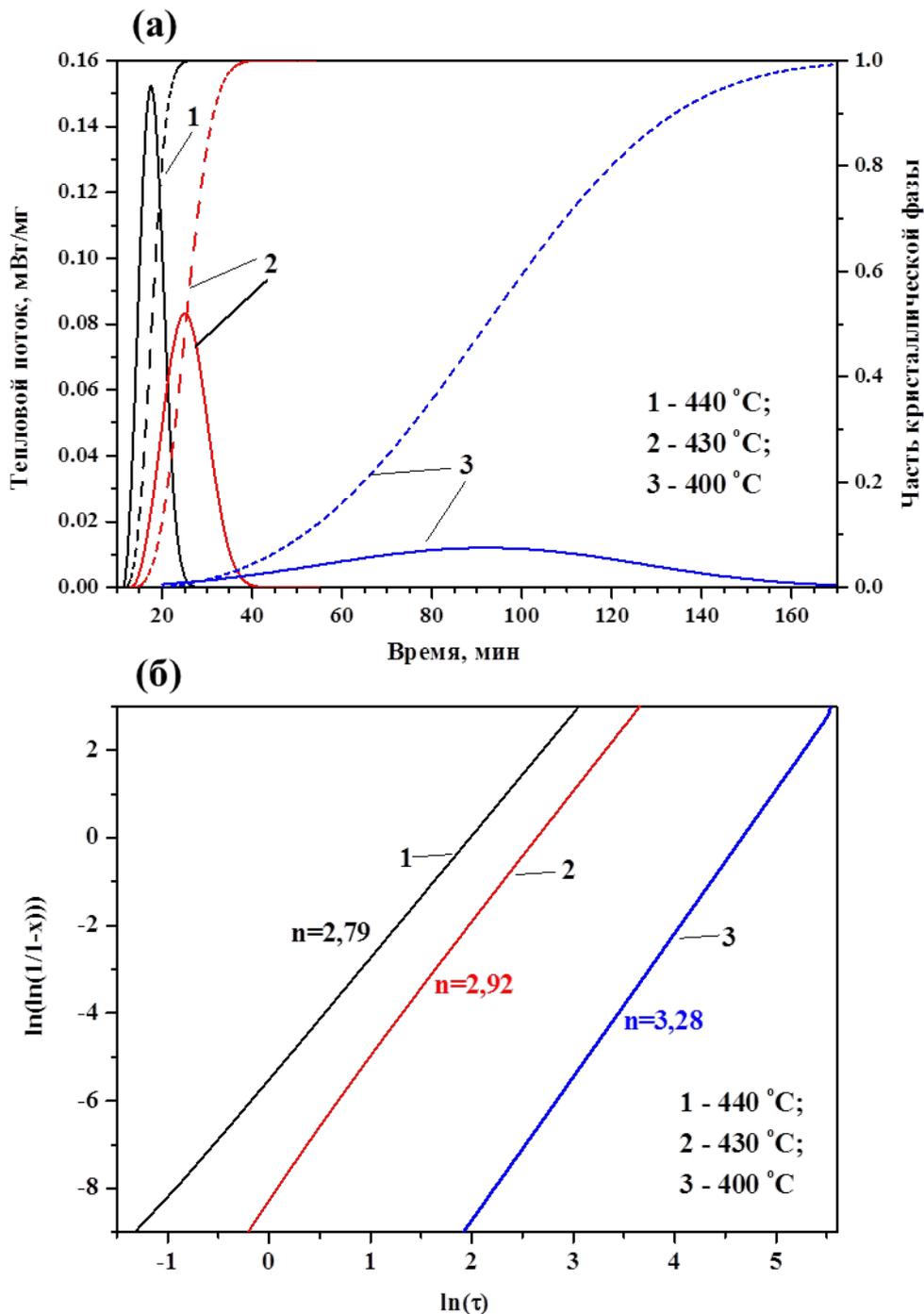


Рисунок 42 – (а) ДСК-кривые изотермически обработанных ленточных образцов ( $2 \times 0,04$  мм) сплава  $Zr_{65}Cu_{7,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ ; (б) Зависимость роста кристаллической фазы в аморфной матрице, представленная моделью кинетики кристаллизации Колмогорова-Джонсона-Мейла-Аврами

### 3.6 Физико-механические свойства сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$

Изучено влияние температуры нагрева и времени выдержки на физико-механические свойства аморфного сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ . Установлено, что повышение температуры от 410

до 456°C без выдержки приводит к увеличению прочности аморфных образцов из сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  примерно на 430 МПа, а твердость увеличивается на 140 единиц (таблица 15). Также возрастает значение упругой деформации и уменьшается доля пластической деформации. Вместе с тем, металлографические исследования структуры образцов показали, что повышение температуры нагрева приводит к образованию в аморфной матрице нанокристаллической фазы. В зависимости от температуры нагрева количество этой фазы различно. В данном случае ее количество составляет примерно от 5 до 10%. Для образцов, прошедших термообработку по схеме «нагрев – выдержка 20 минут – охлаждение», наблюдается существенное увеличение прочностных характеристик в интервале температур от 410 до 450°C. Предел прочности при таких температурах составляет от 2390 до 4341 МПа, твердость (HV) возрастает от 765 до 1389 единиц. Двухминутная выдержка образцов при этих температурах существенно увеличивает долю нанокристаллической фазы до 50-60 %, в результате чего прочностные свойства растут еще больше. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому снижению  $\sigma_b$  и HV. Снижение характеристик прочности при более высоких температурах обусловлено полной кристаллизацией аморфных образцов. Материал становится хрупким и легко разрушается.

Таблица 15 – Влияние температуры и способа термообработки на механические свойства аморфного сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$

Нагрев – охлаждение			Нагрев – выдержка 20 мин – охлаждение	
T, °C	HV	$\sigma_b$ , МПа	HV	$\sigma_b$ , МПа
410	594	1860	765	2382
420	620	1933	1015	3170
430	649	2026	1389	4335
440	677	2112	-	-
455	731	2288	1096	3433

Для подтверждения данных о размерах частиц методом просвечивающей электронной микроскопии изучали микроструктуру аморфного сплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  после выдержки при 420°C в течение 30 мин (указанная температура для данного сплава находится внутри диапазона  $T_g = 384,8$  °C и  $T_x = 476,5$  °C). Образцы для исследования изготавливали электрополировкой с последующим ионным утонением ленты, полученной методом литья расплава на вращающийся медный диск.

Обнаружено, что после термообработки в аморфной матрице выделяются частицы двух типов: нанокристаллы размером, не превышающим несколько десятков нанометров (рисунок 43) и более крупные кристаллические частицы, размером порядка 1 мкм (рисунок 44). Расчет электронограмм показал, что нанокристаллы относятся к фазе  $Zr_2Cu$ , а крупные частицы – к

Zr<sub>2</sub>Ni. Обнаруженный электронографически фазовый состав соответствует имеющимся в литературе данным о фазовом составе, полученным методом рентгеновского фазового анализа.

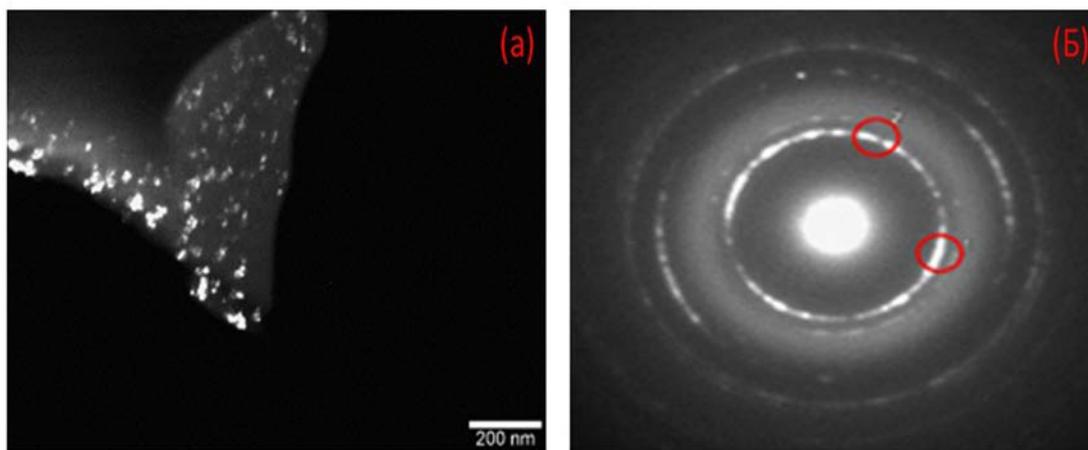


Рисунок 43 - Темнопольное изображение нанокристаллов (а), снятое в первом кольце (101) на электронограмме (б) от соединения Zr<sub>2</sub>Cu

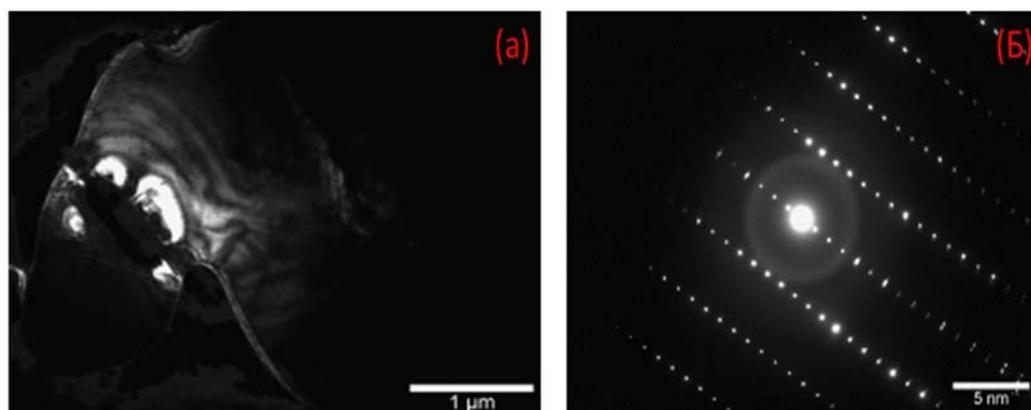


Рисунок 44 - Темнопольное изображение крупной частицы (а), снятое в ближайшем к центральному рефлексе (110) на электронограмме (б) от соединения Zr<sub>2</sub>Ni

### 3.7.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия

На рисунке 45 показан анализ методом ДСК линейного полиэтилена высокой плотности. Температура перехода в вязкую жидкость соответствует 122 °С.

На рисунках 46-48 показан анализ методом ДСК использованных металлических стекол. Температурные интервалы вязких переходов, используемых в полимерных и металлических стеклах, близки, как показано на рисунках.

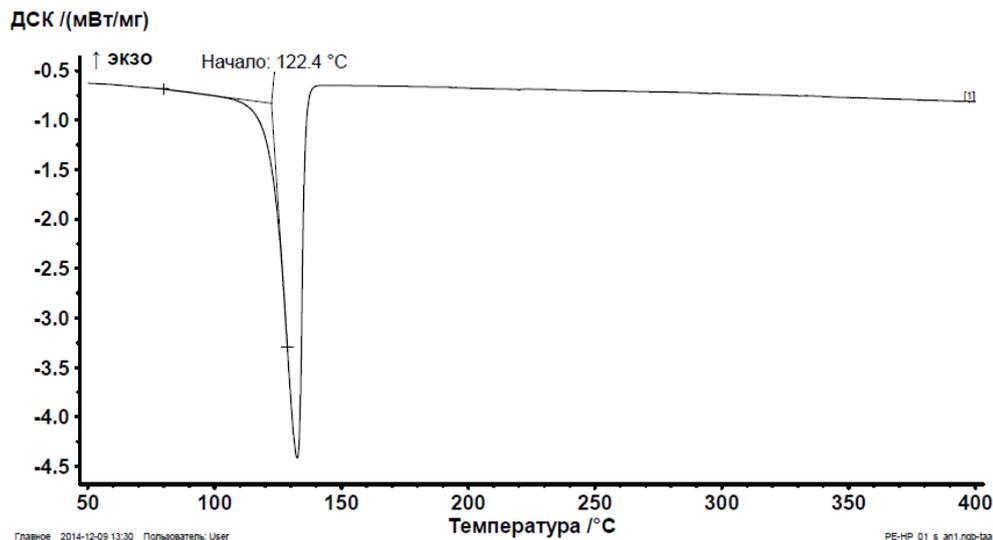


Рисунок 45 – ДСК линейного полиэтилена высокой плотности

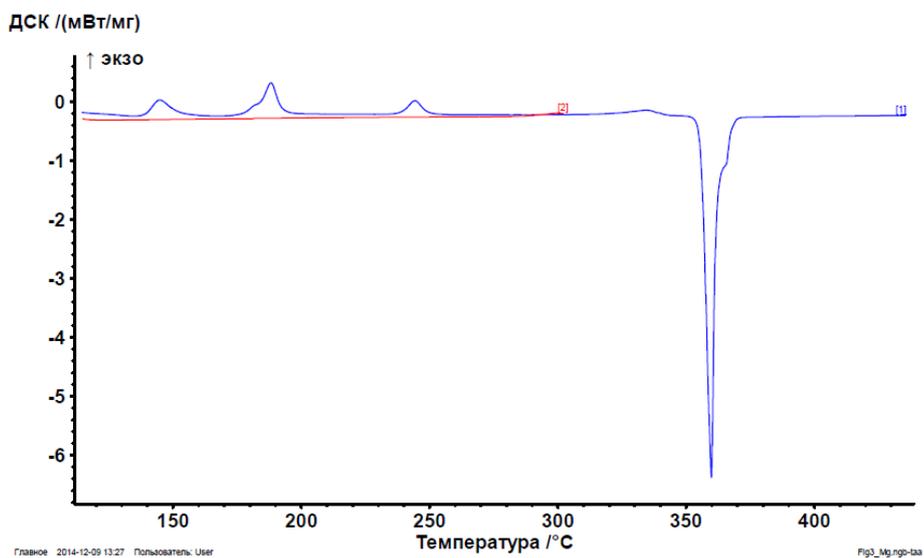


Рисунок 46 – ДСК анализ аморфного сплава Mg<sub>67,5</sub>Ca<sub>5</sub>Zn<sub>27,5</sub>

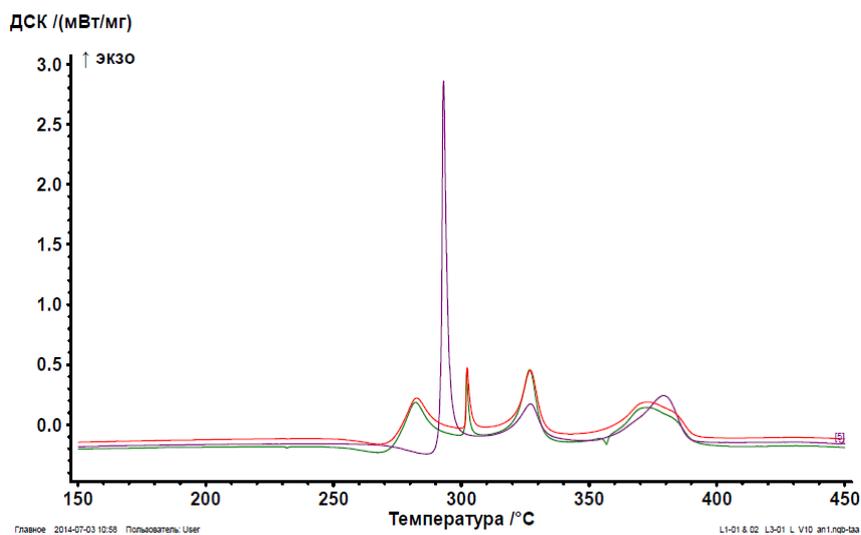


Рисунок 47 – ДСК анализ аморфного сплава Al<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>

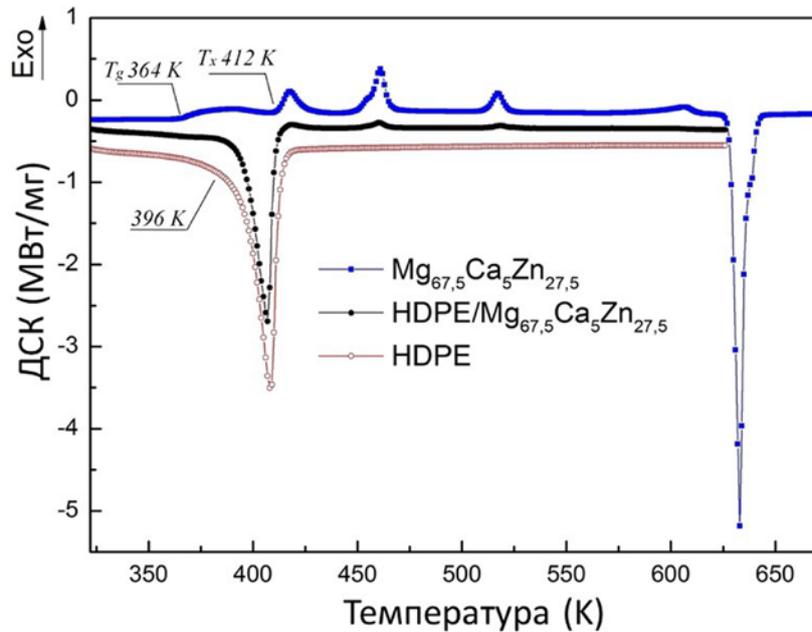


Рисунок 48 – ДСК анализ чистого полиэтилена, чистого стекла  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$  и композита стекло/полимер (ПЭ+10% масс.  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ )

### 3.7.2 Изготовление экспериментальных образцов двухфазных материалов типа полимер/металлическое стекло. Анализ механических свойств, полученных образцов

При получении экспериментальных образцов композитов на основе металлического стекла и полимера, были опробованы различные методики и технологии их изготовления (экструзия, прессование и т.п.). Ниже подробно описаны эти используемые методы, а также представлены свойства исследуемых материалов.

### 3.7.3 Изготовление и испытание образцов различных составов с применением механической обработки в шаровом планетарном активаторе

**Метод 1:** Литье под давлением 700 bar, температура 140 °С, выдержка при нагрузке 30 с.

1. Состав – Линейный полиэтилен высокой плотности (ПЭ). Образец чистого полиэтилена (рисунок 49) был приготовлен в качестве сравнения с образцами, наполненными металлическим стеклом.

**Метод 2:**

1. Измельчение аморфной ленты на шаровой планетарной мельнице АГО-2У, 2 мин.

2. Перемешивание аморфной ленты на АГО-2У с ПЭ, 2 мин.

3. Литье под давлением 700 bar, температура 140 °С, выдержка при нагрузке 30 с.

**Составы исследуемых образцов:**

1. Состав - ПЭ + 10 % масс. Аморфной ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ) (рисунок. 50, а).
2. Состав - ПЭ + 20 % масс. Аморфной ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ) (рисунок. 50, б).
3. Состав - ПЭ + 30 % масс. Аморфной ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ) (рисунок. 50, в).



Рисунок 49 – Полученный образец чистого полиэтилена высокой плотности

а - 10%

б - 20%

в- 30%

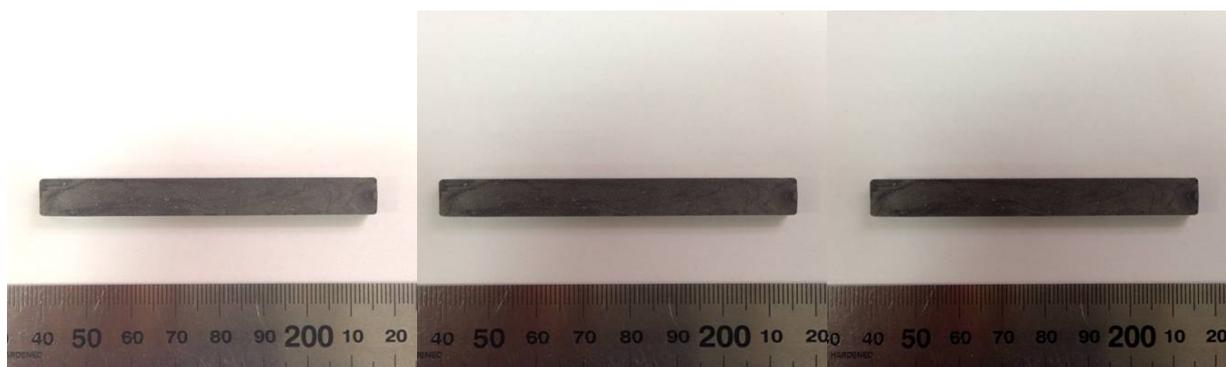


Рисунок 50 - Образцы на основе ПЭ с различной концентрацией аморфной ленты

( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ): 10 % масс. (а), 20 % масс. (б), 30 % масс. (в)

Механические характеристики, полученные при испытаниях на растяжение, представлены в таблице 16. Кривые растяжения представлены на рисунке 51.

Таблица 16 - Испытание на растяжение

	Strain	$E_{\text{мод}}$	$\delta_{0.2}$	Stress	dL при $F_{\text{макс}}$
	%	Мпа	Мпа	Мпа	%
<b>Initial PE</b>	109,19	1279,395	8,53	22,46	13,03
<b>10% (Al)</b>	20,31	1141,604	7,69	23,78	9,14
<b>20% (Al)</b>	31,38	1510,926	8,74	21,36	9,77
<b>30% (Al)</b>	23,06	1404,434	8,60	22,21	10,44

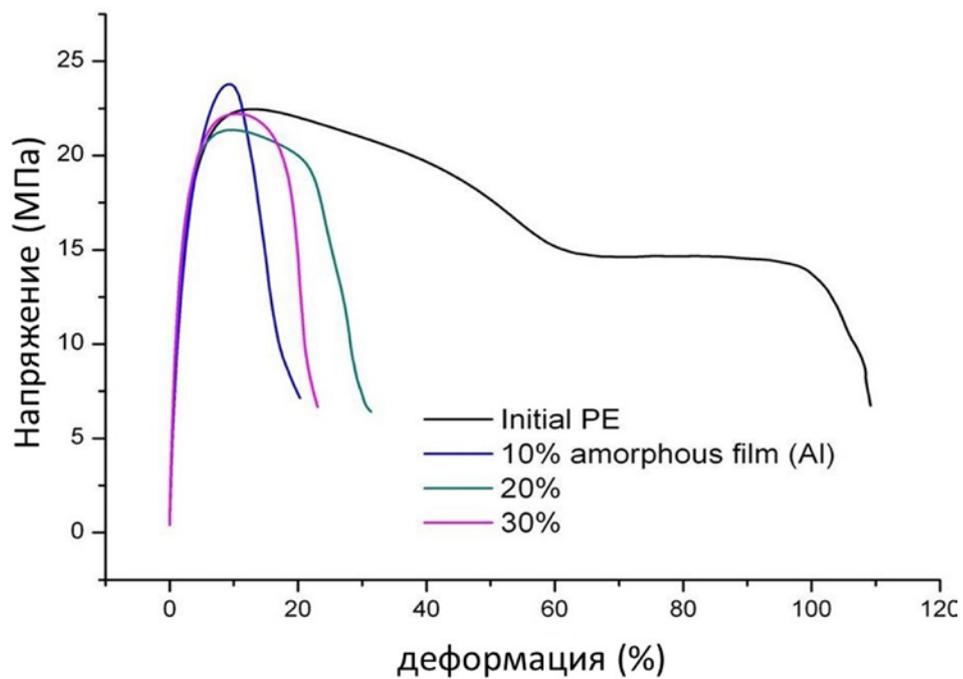


Рисунок 51 – Кривые растяжения образцов, полученных по методу 1 и 2

Трибологические испытания, полученных образцов, представлены на рисунках 52-55.

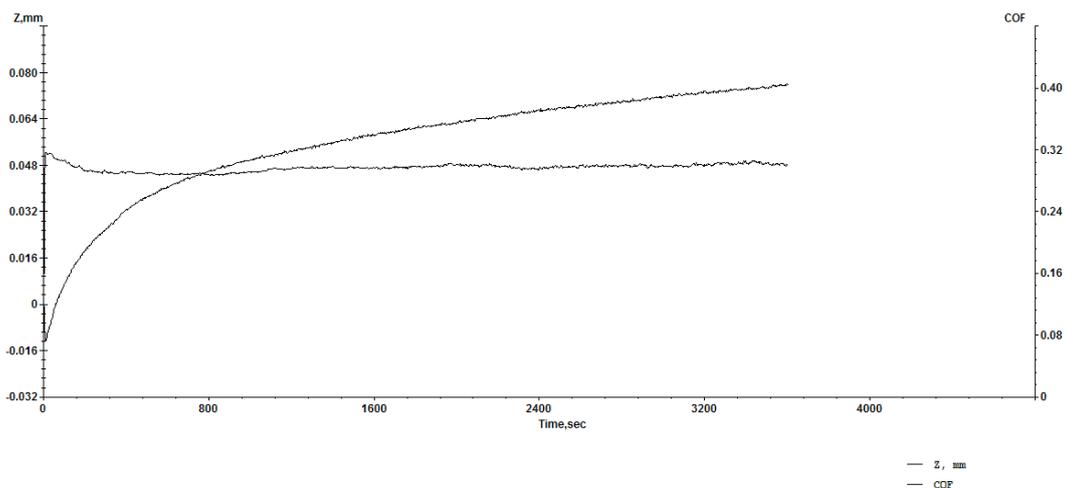


Рисунок 52 – Линейный полиэтилен высокой плотности (ПЭ)

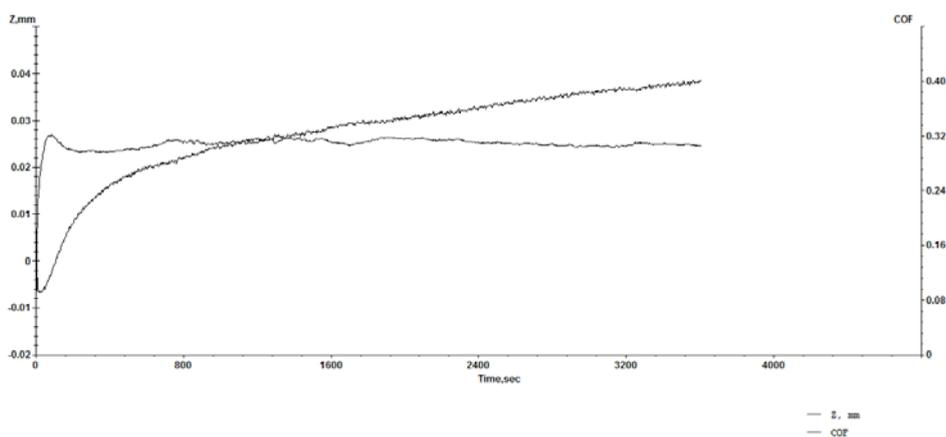


Рисунок 53– ПЭ + 10 % масс. Аморфной ленты ( $Al_{85}Ni_{15}Y_8Co_2$ )

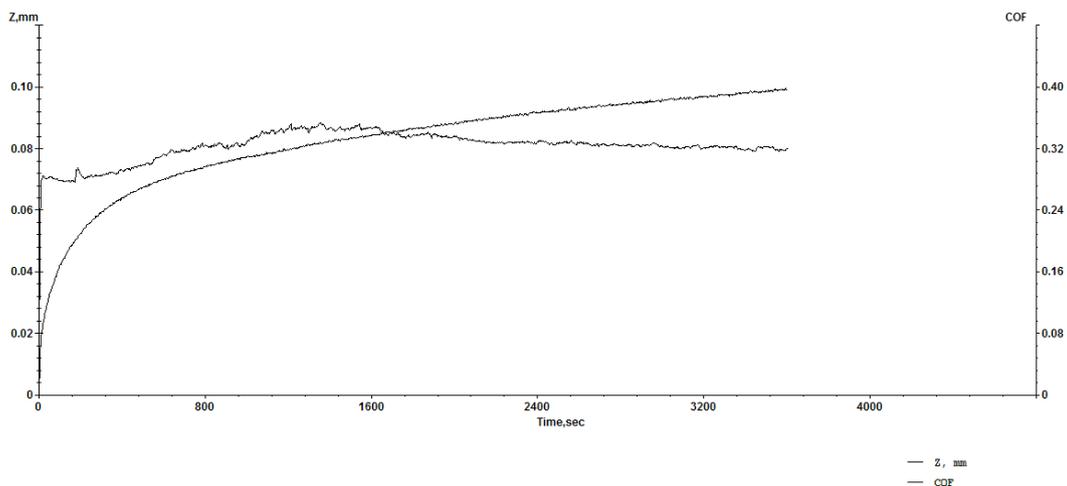


Рисунок 54 – ПЭ + 10 % масс. Аморфной ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ )

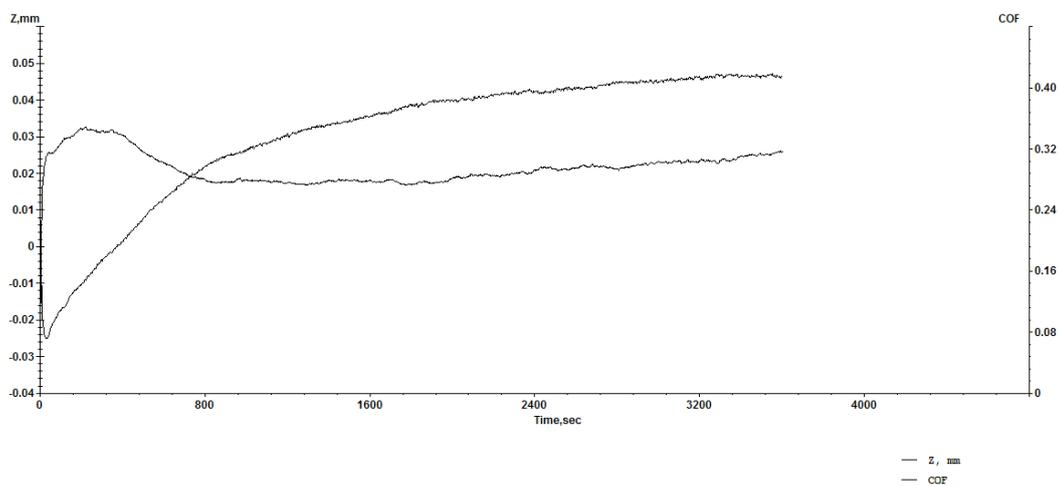


Рисунок 55 – ПЭ + 30 % масс. Аморфной ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ )

### 3.7.4 Изготовление и испытание образцов различных составов, после ориентирования

При изготовлении образцов и проведении испытаний были использованы следующие методы и составы:

#### Метод 3:

1. Измельчение аморфной ленты на шаровой планетарной мельнице АГО-2У, 2 мин.
2. Перемешивание аморфной ленты на АГО-2У с ПЭ, 2 мин.
3. Литье под давлением 700 bar, температура 140 °С, выдержка при нагрузке 30 с.
4. Ориентирование с помощью вальцов, температура 90 °С.

#### Составы исследуемых образцов:

1. Состав – Чистый ПЭ (рисунок. 56).
2. Состав - ПЭ + 10 % масс. Аморфной ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ) (рисунок. 57, а).
3. Состав - ПЭ + 20 % масс. Аморфной ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ) (рисунок. 57, б).
4. Состав - ПЭ + 30 % масс. Аморфной ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ) (рисунок. 57, в).



Рисунок 56– Образец на основе чистого полиэтилена



Рисунок 57 – Ориентированные образцы на основе ПЭ с различной концентрацией аморфной ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ): 10 % масс. (а), 20 % масс. (б), 30 % масс. (в)

Результаты проведения механических испытаний на растяжение, изготовленных композиционных образцов, представлены в таблице 17 и на рисунке 58.

Таблица 17 - Испытание ориентированных композиционных образцов на растяжение

	Strain	$E_{\text{мод}}$	$\delta_{0.2}$	Stress	dL при $F_{\text{макс}}$
	%	МПа	МПа	МПа	%
<b>Initial PE</b>	136,42	980,44	9,612	52,17	51,78
<b>10% (Al)</b>	68,79	293,41	12,99	38,23	44,83
<b>20% (Al)</b>	56,32	269,46	14,54	36,98	41,46
<b>30% (Al)</b>	64,91	412,05	13,47	44,01	51,51

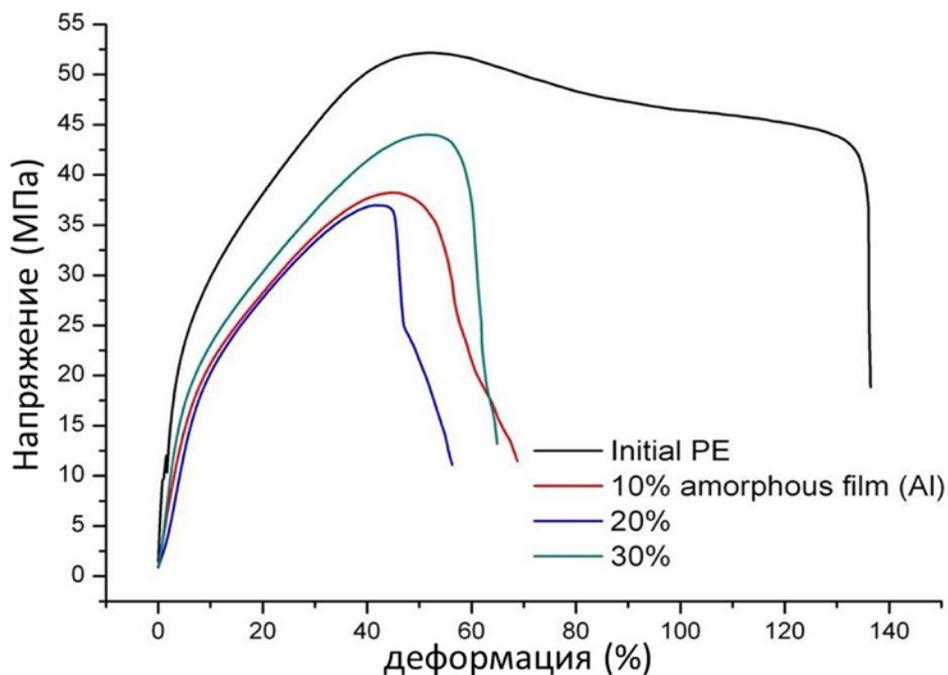


Рисунок 58 – Кривые растяжения ориентированных образцов, полученных по методу 3

### 3.7.5 Изготовление образцов на основе ПЭ + металлическое стекло в виде ленты ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ )

При изготовлении образцов и проведении испытаний были использованы следующие методы и составы:

#### Метод 4:

1. Измельчение аморфной ленты до длины 5-10 мм.
2. Перемешивание аморфной ленты на ножевой мельнице с ПЭ, 2 мин.
3. Литье под давлением 700 bar, температура 140 °C, выдержка при нагрузке 30 с.

#### Составы исследуемых образцов:

6. Состав – ПЭ + 10 % масс. Аморфной ленты ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ ) (Рисунок 59).



Рисунок 59 – Образец на основе ПЭ + 10 % масс. Аморфной ленты ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ )

На рисунке 60 изображены микрофотографии образцов, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

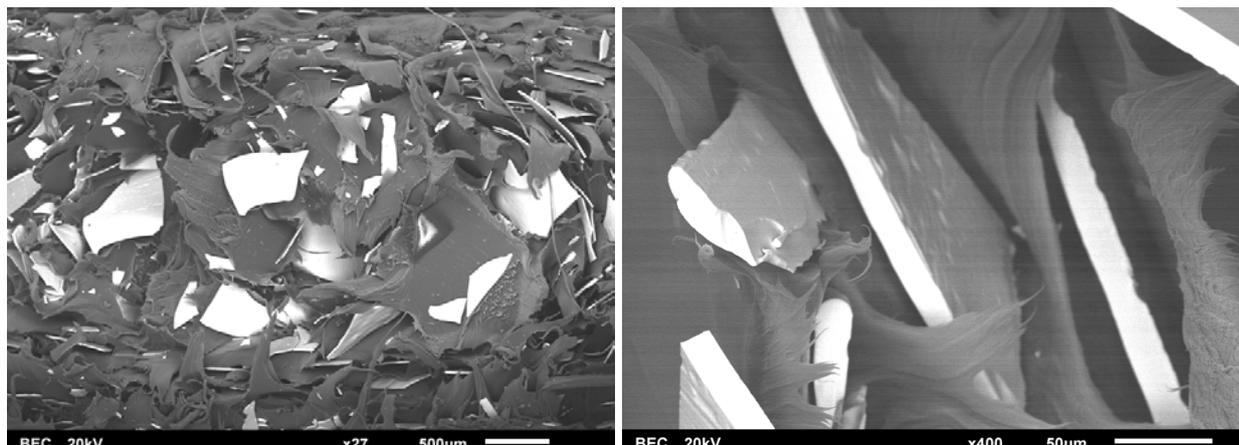


Рисунок 60 – СЭМ образцов на основе ПЭ + 10 % масс. Аморфной ленты ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ )

В таблице 18 и на рисунке 61 приведены результаты механических испытаний на растяжение изготовленных композитных образцов.

Таблица 18 - Испытание композиционных образцов на растяжение (лента  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ )

	Strain	$E_{\text{мод}}$	$\delta_{0,2}$	Stress	dL при $F_{\text{макс}}$
	%	МПа	МПа	МПа	%
PE	109,19	1279,30	8,53	22,46	13,03
№1. PE+Mg 10%	21,30	1512,40	8,10	21,67	13,42
№2. PE+Mg 10%	20,85	970,75	6,55	24,10	14,92
№3. PE+Mg 10%	15,93	967,77	6,22	22,42	10,85

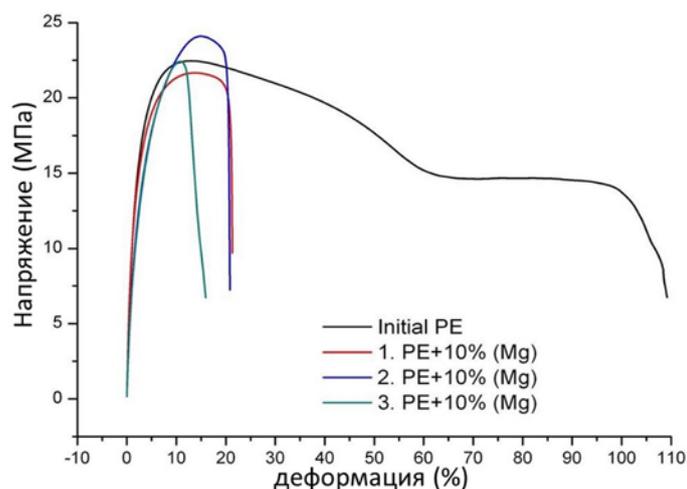


Рисунок 61 – Кривые растяжения образцов, полученных по методу 4 (аморфная лента  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ )

### 3.7.6 Изготовление образцов на основе СВМПЭ и металлического стекла (вытянутая вдоль образца лента $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ )

При изготовлении образцов и проведении испытаний были использованы следующие методы и составы:

**Метод 5:** 1. Ленты длиной около 8 см помещались между двумя прямоугольными пластинами СВМПЭ и спекались в пресс-форме при нагрузке 3 тонны и температуре 200 °С, выдержка составляла 3 часа.

#### Составы исследуемых образцов:

СВМПЭ + 3 аморфных ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ) вытянутых вдоль образца (рисунок 62).



Рисунок 62 – Образец, полученный прессованием, на основе СВМПЭ с тремя аморфными лентами ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ) вытянутых вдоль образца

Результаты проведения механических испытаний на растяжение, изготовленных композиционных образцов, представлены в таблице 19 и на рисунке 63.

Таблица 19 - Испытание композиционных образцов на растяжение (СВМПЭ + 3 аморфных ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ) вытянутых вдоль образца)

	Strain	$E_{\text{мод}}$	$\delta_{0.2}$	Stress	dL при $F_{\text{макс}}$
	%	Мпа	МПа	Мпа	%
UHMWPE	749,74	805,41	5,1	22,98	746,93
UHMWPE/Al-based	434,20	843,72	6,26	19,94	19,46

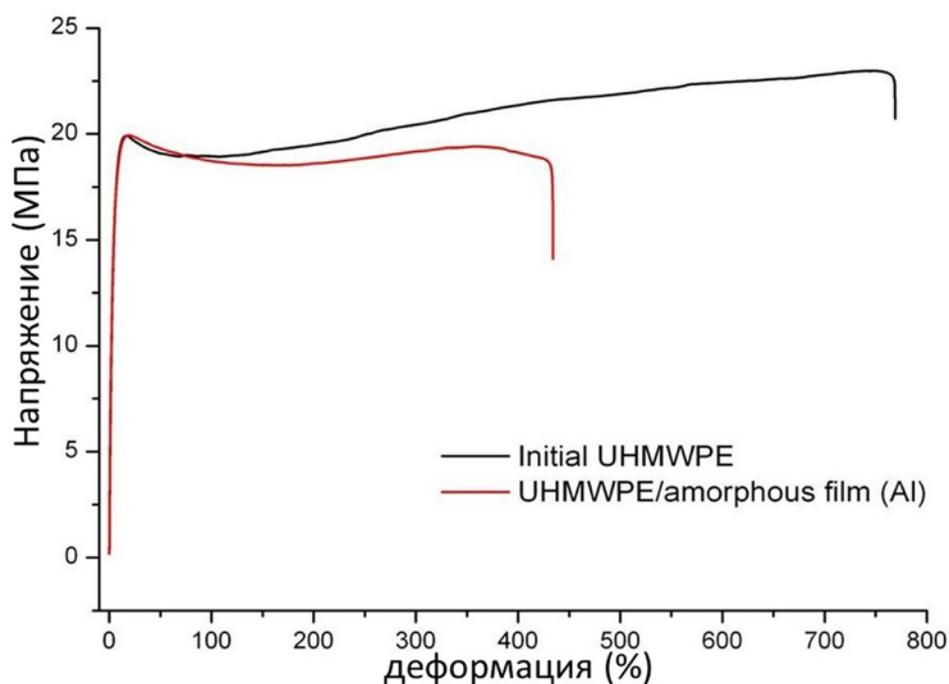


Рисунок 63 – Кривые растяжения образцов, полученных по методу 5 (СВМПЭ + 3 аморфных ленты ( $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ) вытянутых вдоль образца)

### 3.7.7 Изготовление композиционных образцов на основе ПЭ с аморфными лентами обработанными силаном

При изготовлении образцов и проведении испытаний были использованы следующие методы и составы:

#### Метод 10:

1. Измельчение аморфной ленты до длины 5-10 мм.
2. Силанирование ленты в 1% и 10% раствором силана в спирте.
3. Перемешивание просиланированной ленты на ножевой мельнице с ПЭ, пероксидом и антиоксидантом. 2 мин.
4. Перемешивание в экструдере при температуре  $140^{\circ}C$ , скорость вращения шнеков  $60^{\circ}б/мин$ , время перемешивания 1 час.
3. Литье под давлением 700 bar, температура  $140^{\circ}C$ , выдержка при нагрузке 30 с.

#### Составы исследуемых образцов:

ПЭ + 10 % масс. Аморфной ленты ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ ) (рисунок 64).



Рисунок 64 – Образец на основе ПЭ + 10 % масс. Аморфной ленты ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ )

На рисунке 65, представлены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии полученного образца.

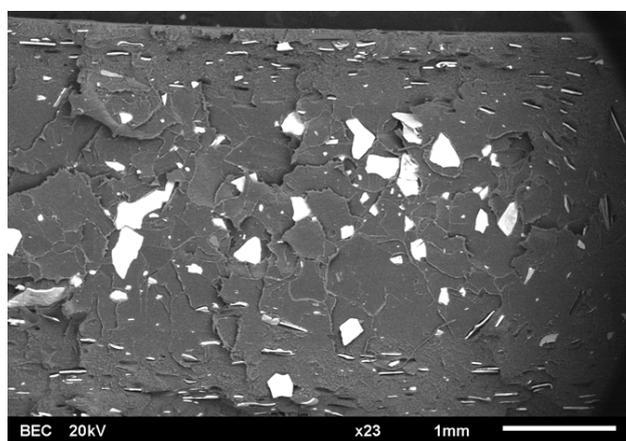


Рисунок 65– СЭМ образца на основе ПЭ + 10 % масс. Аморфной ленты ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ )

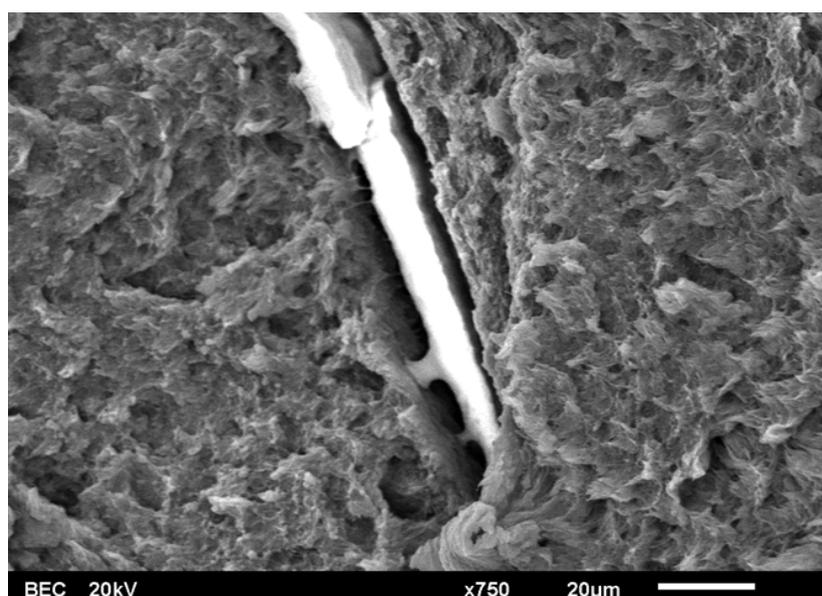


Рисунок 66– Микрофотография образовавшейся химической связи между поверхностью аморфной ленты и полиэтиленовой матрицей

На рисунке 66 изображена микрофотография того же образца, демонстрирующая образование химической связи между поверхностью аморфной ленты и полиэтиленовой матрицей.

Увеличение количества таких связей, предположительно, может значительно улучшить механические свойства получаемых композитов.

В таблице 20 и на рисунке 67 приведены результаты механических испытаний на растяжение изготовленных композитных образцов.

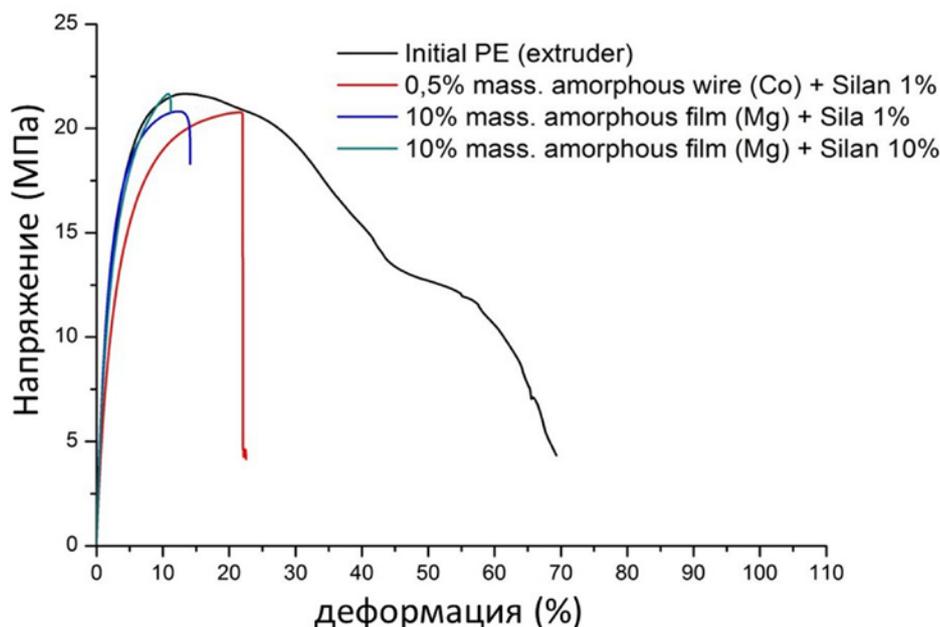


Рисунок 67 - Кривые растяжения образцов, полученных по методу 8, 9 и 10

Таблица 20 - Испытание композиционных образцов на растяжение

	Strain	$E_{\text{мод}}$	$\delta_{0.2}$	Stress
	%	Мра	Мра	Мра
Чистый ПЭ (экструдер)	69,3	1159,89	6,56	21,66
ПЭ+0.5% Co+silan	22,55	830,40	5,34	20,77
ПЭ+10% Mg+silan (1%)	14,13	1165,03	7,18	20,81
ПЭ+10% Mg+silan (10%)	11,17	1009,78	7,35	21,64

### 3.8 Влияние поверхностной модификации силаном на адгезию между металлическим стеклом и полимером

В этом исследовании для улучшения адгезии между металлическим стеклом и полиэтиленом использовался триэтоксивинилсилан WACKER GENIOSIL® GF56. Это

прозрачная бесцветная жидкость. В воде он разлагается. Его растворяют органические растворители (алифатические и ароматические углеводороды). Температура кипения составляет 161 °С, молекулярная масса составляет 190,35 г/моль, а молекулярная формула - C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Si. На рисунке 68 изображена химическая структура [317].

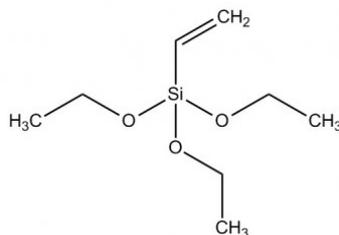


Рисунок 68 - Химическая структура WACKER GENIOSIL® GF56

Силаны являются гибридными соединениями, которые способны выполнять функцию молекулярного связующего между органическими полимерами и неорганическим материалом.

Органофункциональные силаны обладают с химической точки зрения тремя структурными характеристиками. Во-первых, гидролизуемыми функциональными группами, такими как метокси- или этокси-, которые позволяют силанам встраиваться в неорганические или минеральные поверхности (активация адгезии, реакция сшивки) или затвердевать за счет формирования мостиков Si-O-Si.

Во-вторых, органофункциональные группы позволяют силанам вступать в контакт с органическими полимерами и связываться с ними. В-третьих, углеводородная цепь служит в качестве спейсера между функциональной группой и связанной с кремнием алкоксигруппой.

На рисунке 69 показан процесс связывания органофункциональными силанами.

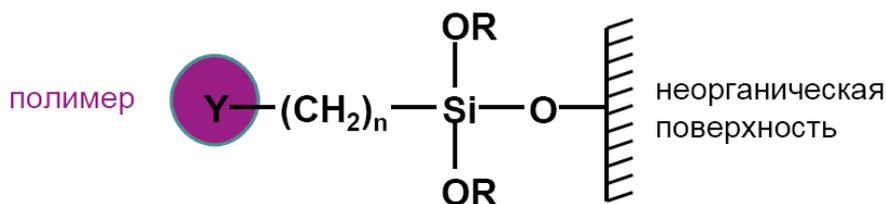


Рисунок 69 – Механизм сшивки органофункциональными силанами

Влияние триэтоксивинилсилана на сцепление между поверхностью аморфной ленты состава Mg<sub>67,5</sub>Ca<sub>5</sub>Zn<sub>27,5</sub> и линейного полиэтилена высокой плотности было предварительно оценено с помощью электронной микроскопии торцов образца в местах разрушения после испытаний на разрывной машине. Из полученных микрофотографий можно сделать вывод, который заключается в следующем: при использовании одного и того же режима смешивания металлического стекла (использовали аморфную ленту, не модифицированную силаном) и полиэтилена в экструдере и дальнейшего формования композита, химического взаимодействия между металлическим стеклом и полимером не происходит (рис. 70 а, б, в) [318].

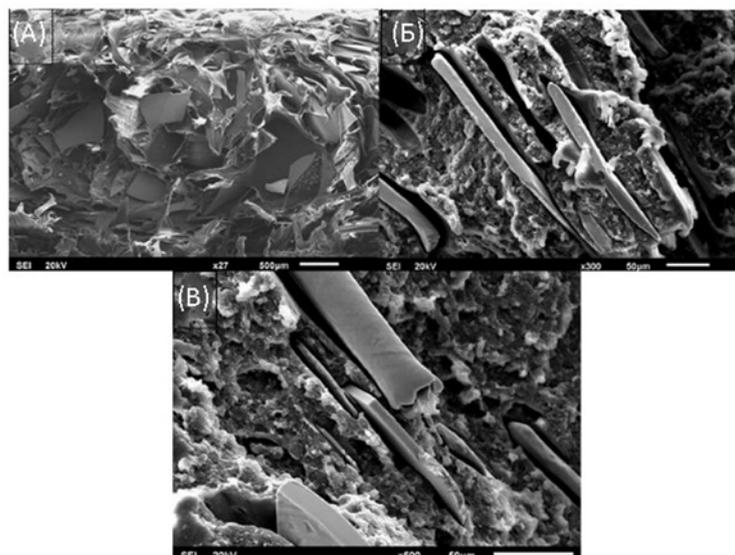


Рисунок 70 – микрофотография излома после растяжения композита ПЭ+10% ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ ) без проведения силонирования: (а) увеличение  $\times 27$ , (б) увеличение  $\times 300$ , (в) увеличение  $\times 500$

Появление небольшого количества химических связей между поверхностями аморфной ленты и полимером в местах разрушения после разрыва образца наблюдается при предварительной модификации аморфной ленты в 1% растворе силана в этиловом спирте (рисунок 71 а, б, в) [318].

Когда концентрация силана в этиловом спирте увеличивается до 10%, химическое взаимодействие уже заметно на большей части площади контакта полимера с аморфной лентой (рис. 72 а, б, в, г) [318].

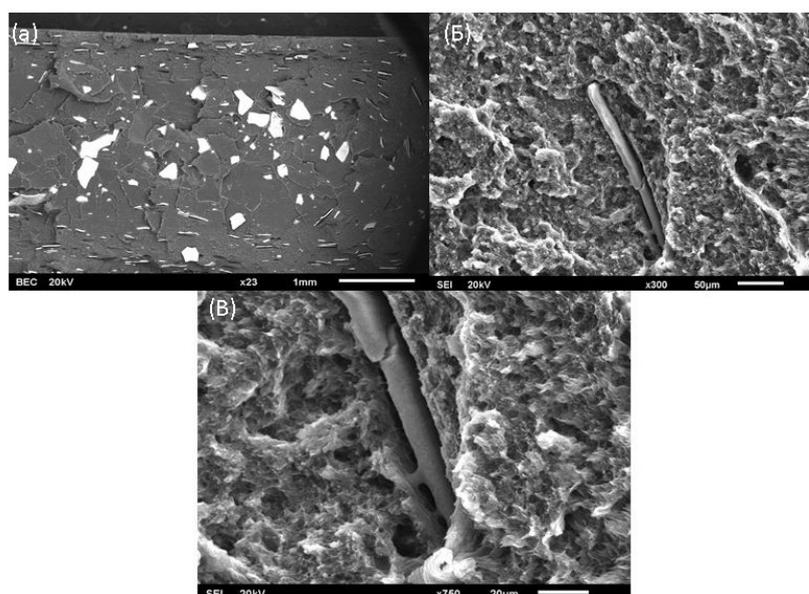


Рисунок 71 – микрофотография излома после растяжения композита ПЭ+10% ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ ) после модификации поверхности в 1% растворе силана в этиловом спирте: (а) увеличение  $\times 23$ , (б) увеличение  $\times 300$ , (в) увеличение  $\times 750$

Механические свойства, полученных образцов, при испытаниях на растяжение, а также данный динамического механического анализа представлены на рисунке 73. Из графиков видно, что уровень прочности композита соответствует прочности чистого полимера, но происходит значительное снижение пластичности. Модуль упругости композита соответствует 1,2-1,4 ГПа.

Следует отметить, что метод силанирования, используемый в этой работе, может значительно улучшить адгезию между полимерной матрицей и металлическим стеклом. Так, например, при анализе излома композитного образца, полученного при охлаждении образца в жидком азоте с последующим хрупким разрушением, были обнаружены относительно однородный интерфейс между частицами аморфного стекла и полимерной матрицы. На границе раздела двух фаз не видно, как трещин, так и пустот, т.е. происходит относительно плавный переход одной фазы в другую (рисунок 74).

Рентгеновские дифрактограммы, полученных композиционных образцов представлены на рисунке 75. Исходя из полученных данных видно, что после консолидации смеси полимера и металлического стекла в области переохлаждённой жидкости не происходит кристаллизация аморфной фазы (что подтверждается наличием аморфного металлического гало), т.е. металлическое стекло остаётся аморфным во всём температурном интервале получения композита, при его изготовлении по предложенной технологии.

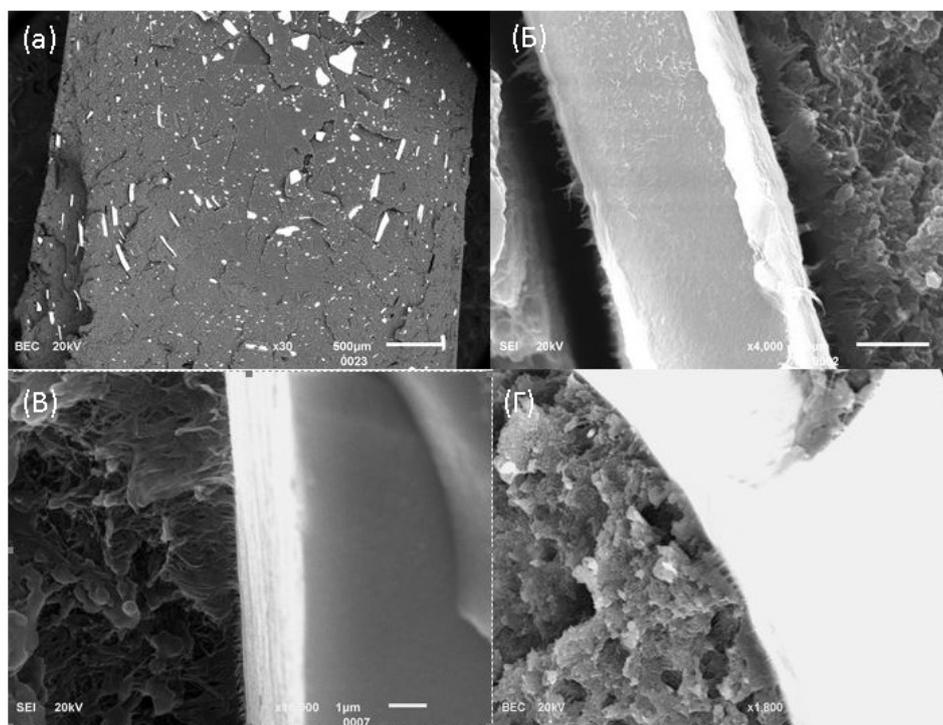


Рисунок 72 – микрофотография излома после растяжения композита ПЭ+10% ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ ) после модификации поверхности в 10% растворе силана в этиловом спирте: (а) увеличение x30, (б) увеличение x4000, (в) увеличение x10000, (г) увеличение x1800

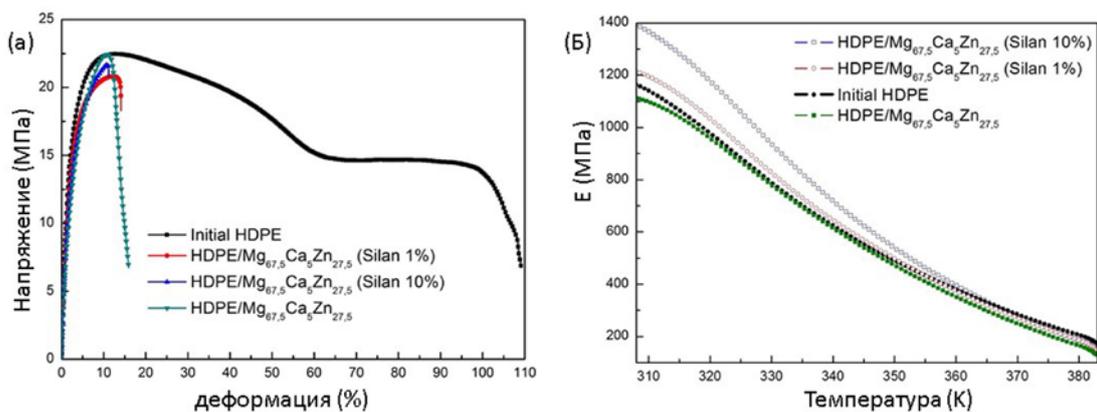


Рисунок 73 – Диаграммы растяжения полученных по предложенным методикам образцов (а); изменения модуля упругости полученных композитов (б)

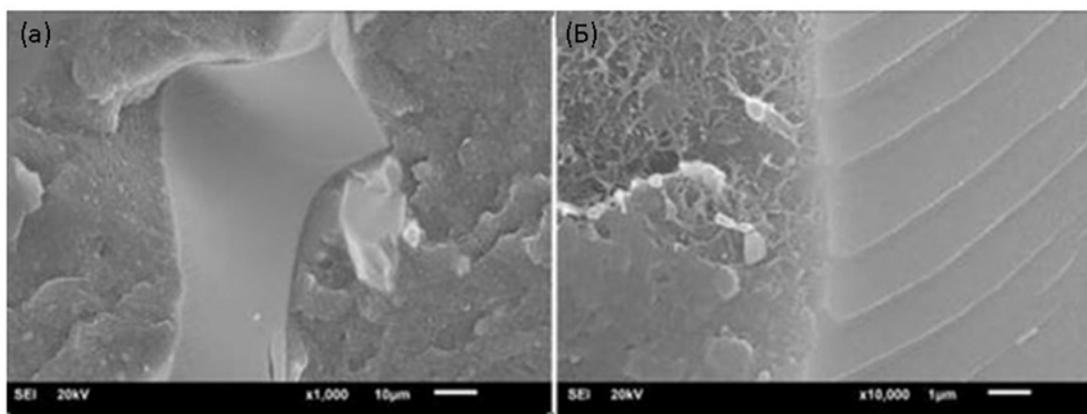


Рисунок 74 – СЭМ изображения излома (квази-скола) образца композиционного материала на основе полимерной матрицы из ПЭВП и  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$  металлического стекла, покрытого 10% по массе силианового раствора в спирте. Увеличения: X1000 (а) и X10000 (б)

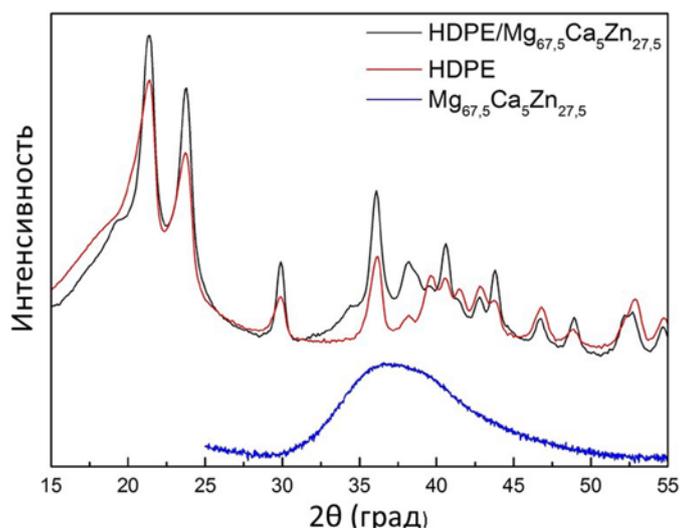


Рисунок 75 – Рентгеновские дифрактограммы чистого полиэтилена, чистого стекла  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$  и композита стекло/полимер (ПЭ+10% масс.  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ )

### 3.9 Теплофизические характеристики полученных композиционных образцов

Анализ теплопроводности композиционных образцов, показал значительное увеличение соответствующих характеристик композиционных образцов на основе металлического стекла  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ , обработанных силаном (Табл. 21).

Наглядное изменение теплопроводности полученных образцов (чистого ПЭВП, полимер/аморфного композита с силаном и без силана) представлено на рисунке 76. Отчётливо видно, что образец, обработанный силаном (10 масс. %) обладает наибольшим уровнем теплопроводности по сравнению с другими образцами.

Таблица 21 - Теплофизические характеристики полученных композитов

Температурный анализ, К		298	13	333	353	373
Чистый полиэтилен (ПЭВП)	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.94				
	Теплоёмкость, Дж/(гК)	1.60	1.77	2.04	2.30	2.71
	Температуропроводность, мм <sup>2</sup> /с	0.24	0.21	0.18	0.16	0.12
	Теплопроводность, Вт/(мК)	0.36	0.36	0.35	0.34	0.32
Композиционный образец (ПЭВП + Mg) не обработанный силаном	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.98				
	Теплоёмкость, Дж/(гК)	1.46	1.62	1.88	2.15	2.56
	Температуропроводность, мм <sup>2</sup> /с	0.26	0.23	0.20	0.17	0.13
	Теплопроводность, Вт/(мК)	0.37	0.37	0.36	0.35	0.33
Композиционный образец (ПЭВП + Mg) обработанный силаном	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.98				
	Теплоёмкость, Дж/(гК)	1.56	1.74	2.0	2.26	2.75
	Температуропроводность, мм <sup>2</sup> /с	0.30	0.28	0.23	0.20	0.16
	Теплопроводность, Вт/(мК)	0.46	0.46	0.46	0.43	0.42

Рентгеновский спектр лент из металлического стекла  $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$  содержал только аморфное гало (рисунок 77, а), никаких признаков остаточных кристаллических пиков обнаружено не было. Согласно рентгеновскому анализу, ленты были полностью аморфными. Анализ ДСК тех же лент показал низкую температуру стеклования  $T_g$  около 246 °С и температуру кристаллизации  $T_x$  около 278 °С (рисунок 78, б).

Основным критерием выбора полимерного материала была его способность сохранять твердость в области температуры охлажденной сверхтвердой жидкости в металлической стекловидной фазе. Одним из подходящих полимеров для такого температурного диапазона является политетрафторэтилен (PTFE-F4).

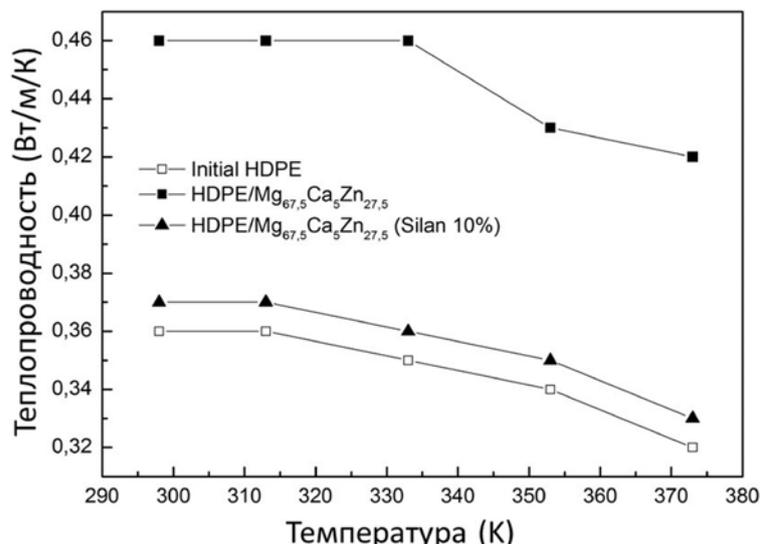


Рисунок 76 – Теплопроводность чистых образцов из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), композиционных образцов, не обработанные силаном и композиционных образцов, обработанных силаном

Данные дифракционного и калориметрического анализов чистого ПТФЭ показаны на рисунках рисунок 77 (б) и 78 (в). Исходя из полученных данных, можно заключить, о возможности получения композиционных образцов с матрицей из металлического стекла в температурном диапазоне между температурами стеклования  $T_g$  (246°C) и кристаллизацией  $T_x$  (278°C). Что касается полимера, то полимер PTFE-F4 был выбран из-за его широкого распространения и низкой стоимости.

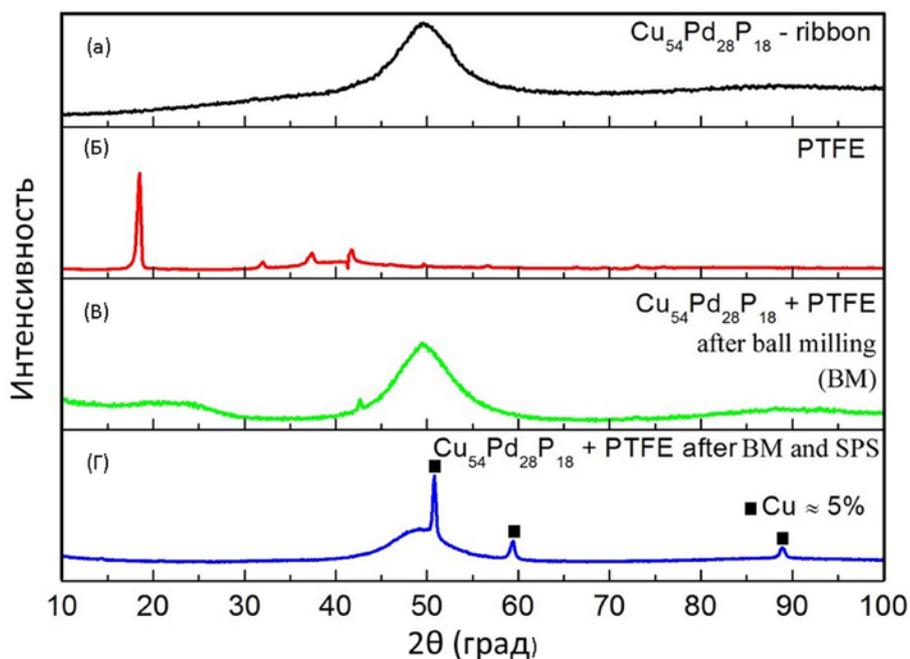


Рисунок 77 – Дифрактограммы образцов: лента металлического стекла Cu<sub>54</sub>Pd<sub>28</sub>P<sub>18</sub> (а), порошок политетрафторэтилена (б) и композитный образец Cu<sub>54</sub>Pd<sub>28</sub>P<sub>18</sub>/PTFE, после обработки в шаровом планетарном активаторе (в) и после SPS (г)

Дифрактограммы композиционного порошка (металлическое стекло  $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}/\text{PTFE}$ ), после процесса измельчения в шаровом планетарном активаторе подтвердили, что основная фаза металлического стекла оставалась аморфной (рисунок 77, в). После последующего спекания образцов с помощью SPS было обнаружено небольшое количество твердого раствора на основе меди (около 5 мас.%) (рисунок 77, г).

Параметр решетки твердого раствора на основе меди соответствовали примерно 0,3612 нм; размер кристаллита составлял 30 нм; среднеквадратичная микродеформация решетки составляла около 0,1%. Следует отметить, что формирование только Cu-кристаллической фазы, без образования интерметаллических или кристаллических фаз CuPd-P или Cu-P, не представляется возможным. В этой связи, по всей видимости, образовавшийся твердый раствор на основе меди, был сформирован из фаз  $\text{Cu}_3\text{PCu}_3\text{Pd}$  или Cu-Pd, небольшое количество этих фаз также было обнаружено прямым наблюдением с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (рисунок 79).

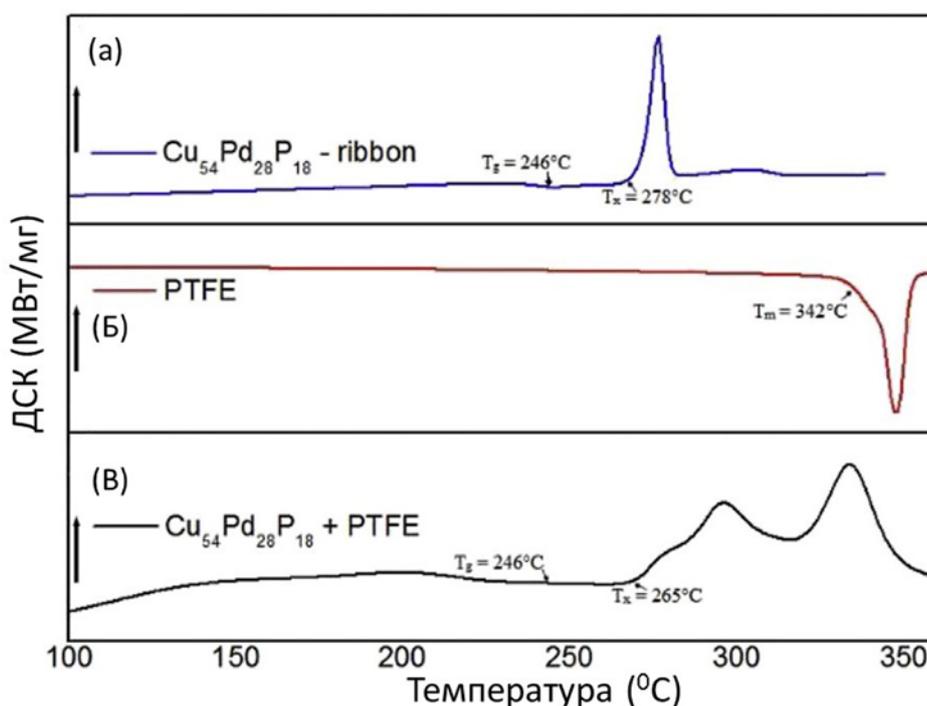


Рисунок 78 – ДСК-анализ ленты:  $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$  (а), порошка политетрафторэтилена (б) и композитного образца  $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18} / \text{PTFE}$  (в)

Основная причина, вызывающая уменьшение значений  $T_x$  на кривых ДСК (рисунок 78, в) (а также некоторое небольшое смещение дифракционных пиков), для композиционного образца, можно объяснить тем, что во время процесса SPS происходит частичная кристаллизация аморфной фазы с образованием твердого раствора на основе Cu (рисунок 77, г).

Это означает, что оставшаяся часть аморфной фазы обогащается Pd и P. Эта новая аморфная фаза, с измененным химическим составом по сравнению с исходной аморфной фазой  $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$ , может кристаллизоваться по другому механизму в измененном температурном диапазоне. Кристаллизация оставшейся аморфной фазы является довольно сложным процессом, за ней следует образование не только одной фазы, но и некоторых других  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  и  $\text{CuPd}$  фаз (см. рисунок 78).

Эндотермический эффект, соответствующий плавлению ПТФЭ при  $342^\circ\text{C}$ , незаметен на кривой ДСК, для композиционного образца, из-за наложения линий от более сильного экзотермического эффекта от процессов кристаллизации металлического стекла при тех же температурах (рисунок 77, в). Здесь, также, следует принять во внимание, что количество ПТФЭ в композите составляет всего 1 масс. %.

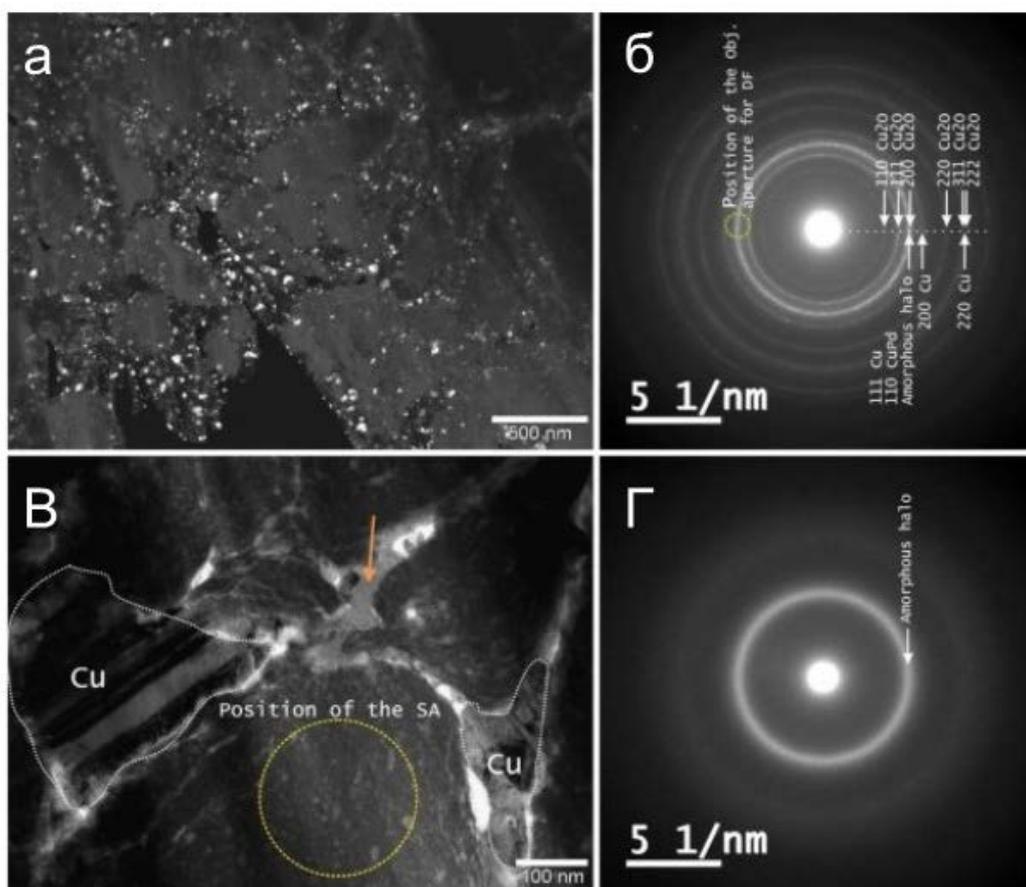


Рисунок 79 – ПЭМ изображения объемного композиционного образца (металлическое стекло

$\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$  / PTFE после SPS): (а) изображение в темном поле, представляющее собой образование частиц оксида на поверхности металлических стеклянных кусков. Отражения, используемые для представления тёмного поля, отмеченные на изображении (б) кольцом;

Отражения, соответствующие различным кристаллическим фазам, отмечены и проиндексированы; (в) Увеличенное изображение частицы аморфного металлического стекла с двумя крупными двойными зернами Cu на границе; (г) дифракционная картина площади, обозначенной в (б) кольцом, представляющим аморфное гало, без кристаллических пиков

Данные теплопроводности объемных композитных образцов представлены в таблице 22 и на рисунке 80. Понятно, что добавление 1 масс. % ПТФЭ снижает теплопроводность композитного материала по сравнению с образцом на основе чистого металлического стекла. Теплопроводность композитного образца отличается от теплопроводности образца из металлического стекла примерно на 25%. Падение теплопроводности обусловлено образованием тонких оксидных пленок на границах между частицами металлического стекла и наличием ПТФЭ.

Кроме того, композитный образец имеет характерный максимум на кривой теплопроводности при температурах, близких к 125 °С (рисунок 80).

Таблица 22 - Тепловые свойства полученных образцов

Temperature analysis, °C		25	50	75	100	125	150	175	200	225
Pure PTFE	Sample density, g/cm <sup>3</sup>	2.2								
	Heat capacity, J/(gK)	0.85	0.875	0.913	0.945	0.976	1.007	1.039	1.070	1.100
	Thermal diffusivity, mm <sup>2</sup> /s	0.17	0.167	0.165	0.161	0.156	0.151	0.145	0.135	0.131
	Thermal conductivity, W/(mK)	0.318	0.321	0.331	0.334	0.335	0.334	0.331	0.318	0.317
Cu <sub>54</sub> Pd <sub>28</sub> P <sub>18</sub> metallic glass	Sample density, g/cm <sup>3</sup>	8.89								
	Heat capacity, J/(gK)	0.34	0.346	0.355	0.365	0.379	0.392	0.399	0.4	0.403
	Thermal diffusivity, mm <sup>2</sup> /s	1.829	1.911	1.97	2.034	2.098	2.16	2.226	2.283	2.325
	Thermal conductivity, W/(mK)	5.528	5.878	6.217	6.6	7.068	7.527	7.895	8.118	8.329
Composites samples (Cu <sub>54</sub> Pd <sub>28</sub> P <sub>18</sub> metallic glass + PTFE)	Sample density, g/cm <sup>3</sup>	6.62								
	Heat capacity, J/(gK)	0.33	0.37	0.393	0.4	0.4	0.33	0.279	0.291	0.295
	Thermal diffusivity, mm <sup>2</sup> /s	1.748	1.812	1.877	1.936	2.013	2.034	2.028	1.901	1.835
	Thermal conductivity, W/(mK)	3.818	4.438	4.883	5.126	5.33	4.443	3.745	3.662	3.583

Образовавшиеся кристаллические фазы хорошо видны на изображениях ПЭМ (рисунок 79, а-в). Частицы металлического стекла остаются аморфными, но границы между частицами кристаллизуются при каждом последующем нагреве. Такая кристаллическая сетка,

образованная между частицами металлического стекла, и приводит к уменьшению теплопроводности, при нагреве выше 125 °С. Нужно отметить, что количество кристаллической фазы увеличивалось в течение первых двух-трех процедур нагрева. Но после 4-й или 5-й процедуры нагрева кривая теплопроводности достигла плато (Рисунок 80). Это означает, что количество кристаллической фазы достигает равновесного состояния на 5-й стадии нагрева, затем её количество не увеличивается.

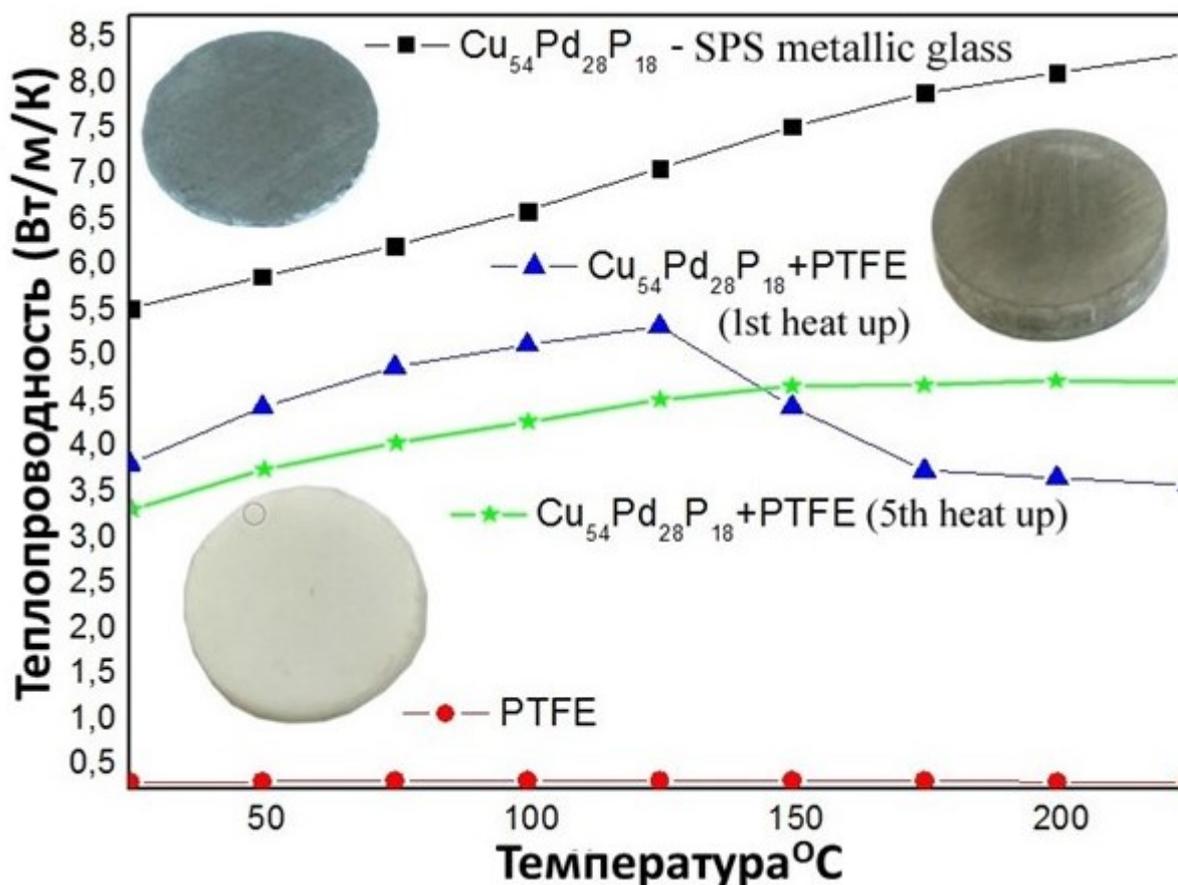


Рисунок 80 – Теплопроводность чистого образца ПТФЭ, образца металлического стекла  $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$  и композиционного образца

Зависимость теплопроводности от температуры образцов чистого металлического стекла, полученных SPS, оставалась стабильной при каждом последующем нагреве (рисунок 80). Это означает, что образцы металлического стекла не имеют никакого фазового превращения в температурной области от комнатной температуры до 225 °С, по сравнению с композиционными образцами. Поэтому мы считаем, что частицы полимера ПТФЭ играют ключевую роль в качестве катализатора процесса кристаллизации.

Например, в работе [319] показали химическую реакцию между ПТФЭ и материалом на основе Al. Авторами было показано, что: «Свободная орбиталь алюминия получает электроны путем удаления атомов фтора из полимерной цепи ПТФЭ, чтобы стабилизировать поверхность

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , и в результате образуется фторид алюминия ...» [319]. В нашем случае локальные реакции между элементами полимерных цепей и элементами металлического стекла могут также возникать при локальном образовании фторида ( $\text{PdF}_2$ ).

На рисунке 81 изображена микрофотография композитного образца после консолидации SPS, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Консолидированный образец явно состоит из частиц металлического стекла размером от 10 до 0,2 мкм. Пустоты присутствовали из-за неполного контакта между этими частицами. Полимер присутствовал в небольших количествах, и его нельзя было должным образом различить на изображении СЭМ при увеличении. Образование оксидных пленок на поверхности частиц металлического стекла объясняет отсутствие деформации между этими частицами, что характерно для однородного течения в области переохлажденной жидкости. Из-за отсутствия высокого вакуума во время процесса SPS и воздействия кислорода, содержащегося в полимере ПТФЭ, такая оксидная фаза была хорошо видна.

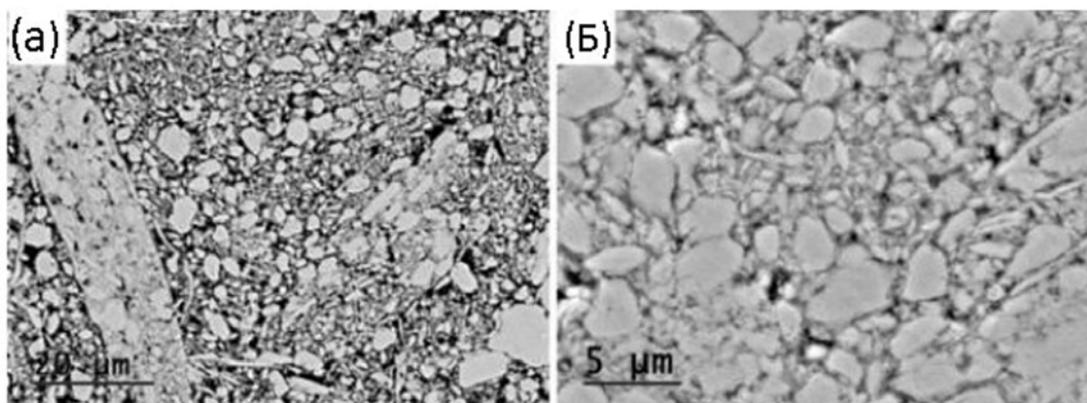


Рисунок 81 – СЭМ -изображения композита ( $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$  / PTFE, после SPS), (а) и более высоких (б) увеличениях

Микрофотографии ПЭМ композиционного образца, после SPS консолидации, показаны на рисунке 79. Рисунок 79 (б) представляет собой выбранный участок электронной дифракции (SAED), собранный из всей площади рисунок 79 (а). SAED представляет собой суперпозицию кольцевых дифрактограмм аморфной фазы, оксида меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и фазы ГЦК твердого раствора. Твердый раствор может быть на основе Cu или упорядоченного соединения  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (структурный тип  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ). Наличие фазы B2 ( $\text{CuPd}$ ) подтверждается самой сильной линии 110.

На рисунке 79 (а) показано изображение темного поля объёмного образца, полученное с отражений, близких к отражениям 200  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Пунктирные кольца обозначают положение апертуры объектива на рисунке 79(б)). Яркие области на изображении в темном поле представляют собой крошечные кристаллы меди и оксида меди на поверхности аморфных частиц, в то время как оставшееся металлическое стекло является аморфным. В этом регионе можно обнаружить большую площадь скручивания частиц кристаллитов.

Касательно композитов на основе сплава состава  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  можно отметить, что рентгеновская дифрактограмма ленты на основе данного металлического стекла содержит только аморфное гало (рисунок 80, а), никаких признаков пиков остаточных кристалличности не обнаружено. Согласно рентгеновскому дифракционному анализу, полученные ленты полностью аморфны. ДСК анализ тех же лент показал, что металлическое стекло имеет достаточно низкую температуру стеклования ( $T_g$ ) около 120 °С и температуру кристаллизации ( $T_x$ ) около 260 °С (рисунок 82, а).

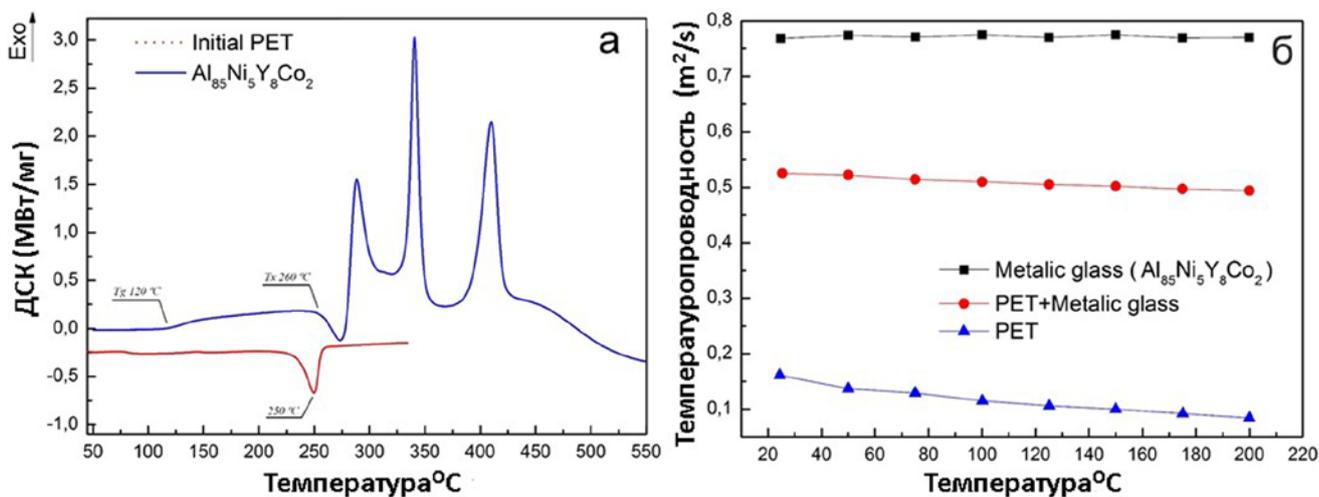


Рисунок 82 – ДСК анализ образца ленты  $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$  и образца порошка полиэтилентерефталата (а) и теплопроводности объемных образцов чистого ПЭТ, металлического стекла  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  и композита (б)

Как было уже выше сказано, основным критерием выбора полимерного материала была его способность размягчаться в области температур существования переохлажденной жидкости используемого металлического стекла. Одним из подходящих полимеров для такого диапазона температур является полиэтилентерефталат (ПЭТ). Ближе к отмеченному температурному интервалу этот полимерный материал находится в расплавленном состоянии и способен взаимодействовать с частицами металлического стекла. Кроме того, ПЭТ был выбран из-за его широкого распространения и низкой стоимости.

Кривая ДСК ПЭТ показывает, что хотя температура плавления полимера составляет 25 °С, он начинает изменять свои свойства и размягчаться уже при температуре выше 75 °С (рисунок 82, а). Таким образом, при температурах выше 250 °С оба материала (металлическое стекло  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  и ПЭТ) находятся в вязком состоянии. Поэтому вероятность получения композитных образцов, при нагреве до области температур существования переохлажденной жидкости используемого металлического стекла (между температурами стеклования ( $T_g$ ) и кристаллизации ( $T_x$ )), близкой к температуре плавления полимера, должна быть высокой.

Для подготовки объемных композиционных образцов методом SPS, исходные материалы должны быть в виде порошка. Поэтому мы попытались измельчить ленту из металлического стекла в дисперсный порошок механическим измельчением или механической активацией (МА) в шаровой планетарной мельнице. Процесс МА приводит к кристаллизации и образованию кристаллических фаз на основе Al, в количестве, примерно, 20% (см. рисунок 83, б и таблицу 23). Далее, в процессе SPS, мы использовали разные температуры, начиная с 200°C, но качество полученных образцов было очень низким. Поэтому в итоге, во время процесса СПС, мы остановились на областях вблизи температуры ( $T_x$ ) металлического стекла  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  (около 250°C). Во время процесса SPS (при 250°C) происходит частичная кристаллизация аморфного порошка  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ , что приводит к увеличению количества кристаллических фаз. Так, помимо фазы Al также была обнаружена фаза  $Al_9Co_2Ni$ . После МА, общее количество кристаллических составило около 25% (см. рисунок 83, с и таблицу 23).

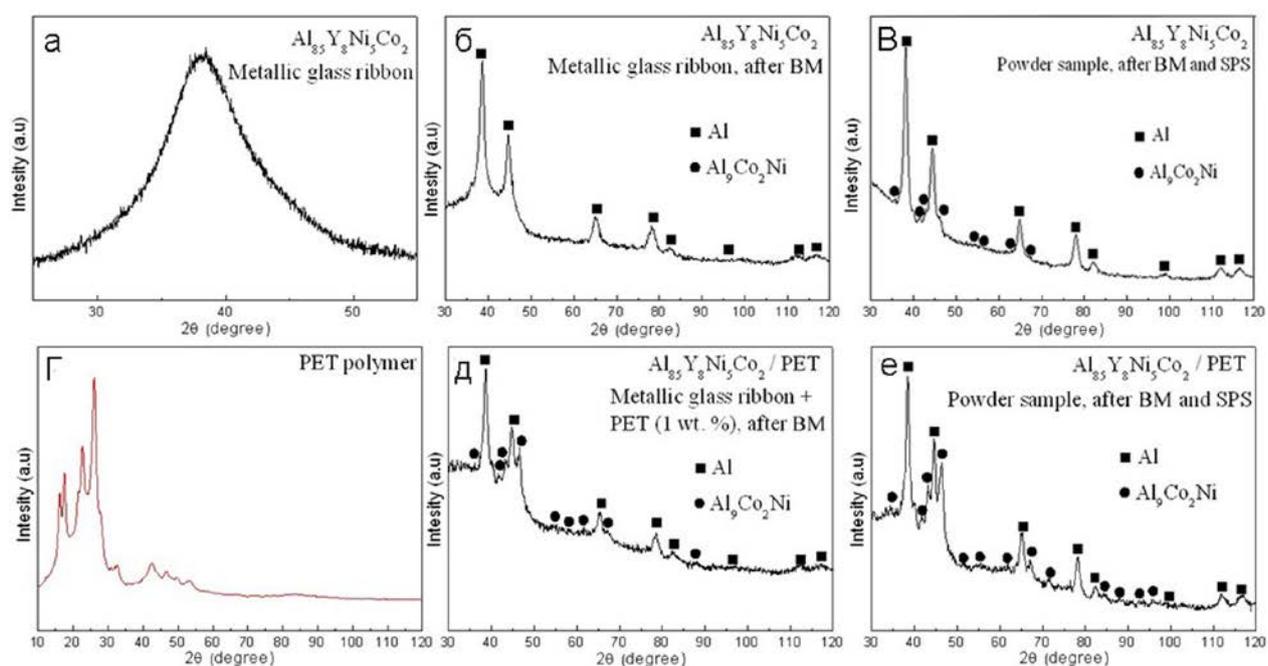


Рисунок 83 – Рентгеновский дифракционный анализ: ленты сплава состава  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  (а), ленты  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ , после МА(б) , массивного образца сплава  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ , после МА и SPS (в) и порошка ПЭТ (г) , композиционного порошка  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  / ПЭТ, полученного с помощью МА (д) , композиционного образца  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  / Стекло, полученного МА (е)

Что касается структуры полимера, следует отметить, что он является полукристаллическим / полуаморфным, большая часть рентгеновских пиков расположена до 30 градусов  $2\theta$  (Рисунок. 83, г). Для получения композитных образцов мы использовали 1 мас.% полимера ПЭТ. Перед СПС, порошок ПЭТ добавляли в порошок  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ , в процессе его МА. Было обнаружено, что во время последующей МА композитных порошковых смесей

количество кристаллических фаз выросло до 30% (см. рисунок 83, д и таблицу 23). После последующего процесса SPS композитного порошка (метал. стекло / ПЭТ  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ ), при 250 °С, количество кристаллических фаз выросло до 40% (рисунок. 83, е и Табл. 23).

Таблица 23 - Фазовый состав полученных образцов

Фазовый состав	$Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ (лента)	$Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ (лента, после МА)	$Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ , (лента, после МА и SPS)	Композитный порошок Стекло/ПЭТ, после МА	Композит Стекло/ПЭТ, после МА и СПС
Аморфная фаза	100%	80%	75%	70%	60%
Al	-	20%	20%	20%	20%
$Al_9Co_2Ni$	-	-	5%	10%	20%

Таблица 24 - Теплофизические свойства полученных образцов

Температура, °С	25	50	75	100	125	150	175	200
Metallic glass ( $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ )								
Теплопроводность, $mm^2/c$	0,768	0,774	0,771	0,775	0,770	0,775	0,769	0,770
Теплопроводность, $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$	1,45	1,49	1,51	1,55	1,56	1,60	1,62	1,65
Теплоемкость, $J/(gK)$	0,584	0,595	0,606	0,617	0,628	0,640	0,651	0,662
Плотность образца, $г/см^3$	3,235							
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)								
Теплопроводность, $mm^2/c$	0,161	0,137	0,129	0,115	0,106	0,10	0,092	0,084
Теплопроводность, $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$	0,220	0,255	0,274	0,266	0,249	0,246	0,241	0,239
Теплоемкость, $J/(gK)$	1,03	1,40	1,60	1,74	1,77	1,85	1,97	2,14
Плотность образца, $г/см^3$	1,33							
Композитный образец $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2 + ПЭТ (1\%)$								
Теплопроводность, $mm^2/c$	0,525	0,522	0,514	0,51	0,505	0,502	0,497	0,494
Теплопроводность, $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$	0,798	0,807	0,821	0,850	0,864	0,875	0,882	0,887
Теплоемкость, $J/(gK)$	0,59	0,60	0,62	0,647	0,664	0,677	0,689	0,697
Плотность образца, $г/см^3$	2,577							

Анализ теплопроводности готовых объемных образцов представлен в таблице 24 и на рисунке 82 (б). По сравнению с образцом из чистого металлического стекла теплопроводность композитного материала уменьшается при добавлении 1 мас.% ПЭТ. В то же время разница в

теплопроводности между композитным образцом и металлическим стеклом составляет примерно 50%. Это различие намного выше по сравнению с результатами, приведенными до этого (в случае композитов с другими полимерами и металлическими стеклянными материалами – см. выше). Следует также отметить, что полученные композитные объемные образцы были очень хрупкими. Такое уменьшение теплопроводности и увеличение хрупкости объемных образцов, полученных СПС, можно объяснить появлением тонких ПЭТ-пленок на границах между частицами металлического стекла и, таким образом, образованием центров рассеяния фотонов. Также, это можно объяснить образованием слоя оксида алюминия на поверхностях частиц порошка металлического стекла и, в этой связи, отсутствием диффузии между металлическими частицами.

Поверхность образцов объемных композитов, подготовленных SPS, показана на рисунке 84 (а). Ясно, что некоторые частицы порошка покрыты полимером (рисунок 84, б), а некоторые из них соединены между собой шеей (рисунок 84, в и г), вероятно сформированными во время СПС. Но такие взаимодействия между частицами наблюдаются не везде. Для сравнения, поверхность образца из металлического стекла  $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$  и поверхности объемного образца из полимера ПЭТ, полученного SPS, показаны на рисунке 84 (д и е).

Относительно низкое качество полученных композитов, а также объемных образцов на основе металлического стекла имеет хорошее соответствие с энергией активации процесса кристаллизации, рассчитанной с использованием уравнений Киссинджера (3.1) [320] и Озавы (3.2) [321]. По сравнению с энергией активации других типов металлических стекол, используемых для подготовки композитов в нашей работе ( $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$  и  $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$ ), энергия активации металлического стекла  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  несколько выше (Табл. 25). Эта относительно высокая энергия активации, наряду с оксидной пленкой на поверхности частиц Al стекла, предположительно является причиной относительно низкого качества полученных композитов и относительно высокой скорости процесса кристаллизации. Т.к. появление кристаллических фаз, в металлическом стекле, обычно приводит к ухудшению физических свойств.

$$\ln\left(\frac{T_i^2}{V}\right) = \frac{E}{R} * \frac{1}{T_i} + C \quad (3.1)$$

$$\ln(V) = \frac{-E}{R} * \frac{1}{T_i} + C \quad (3.2)$$

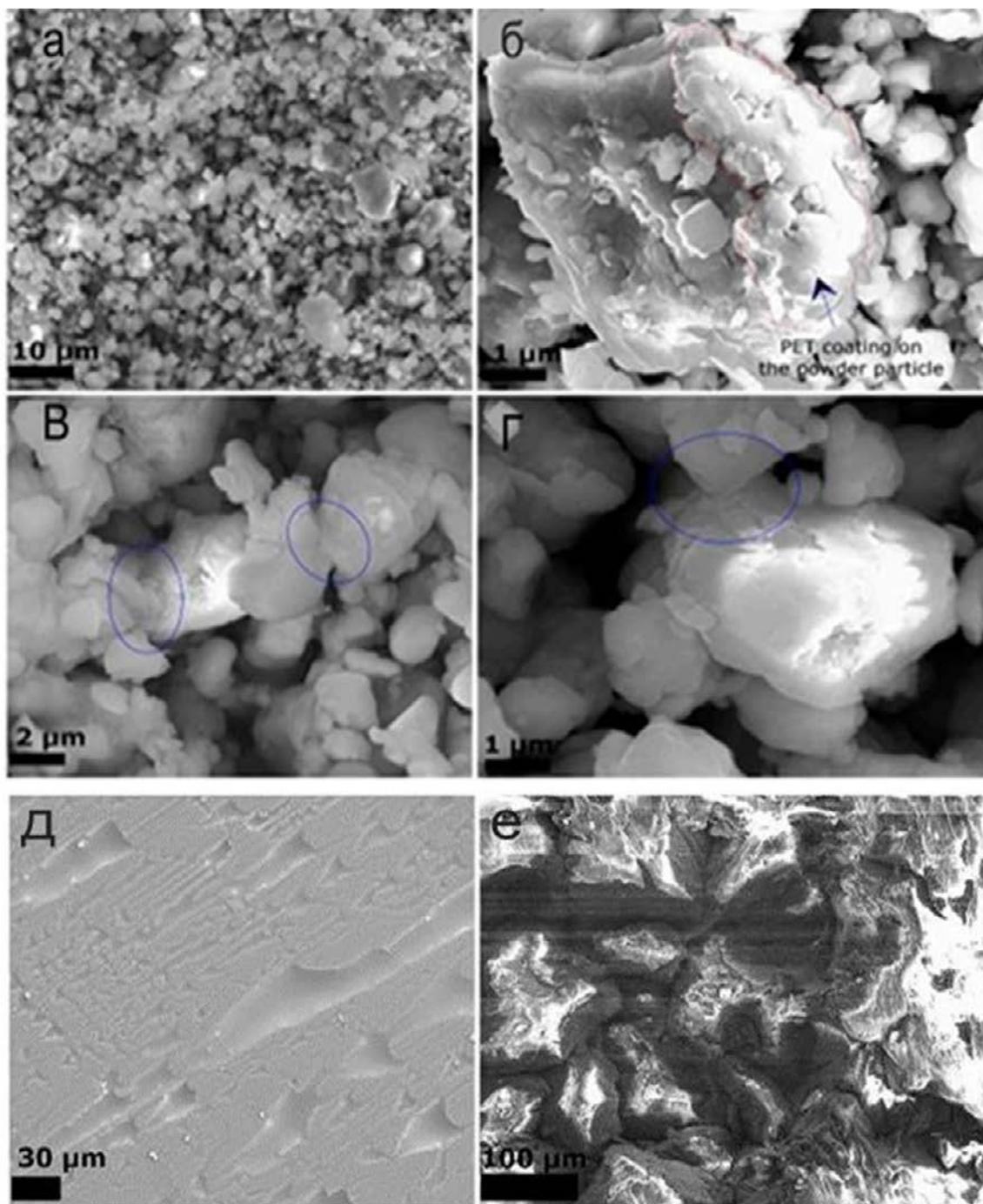


Рисунок 84 – СЭМ-анализ полученных образцов: поверхность композитного образца  $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2 + ПЭТ (1\%)$ , полученная СПС (а), поверхность частицы, покрытой ПЭТ (б), образование шеек между частицами в процессе СПС (в) и(г) , поверхность образца ленты  $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$  (д) и объемного образца полиэтилентерефталата – ПЭТ (е)

Нужно отметить, что теплопроводность образцов рассчитывалась исходя из экспериментально полученных данных по температуропроводности (LFA), теплоёмкости (ДСК) и плотности полученных образцов (гидростатическое взвешивание). Таким образом, расчёт теплопроводности проводили по следующему соотношению (3.3):

$$\lambda(t) = a(t) \cdot d_k \cdot C_p(t) \quad (3.3)$$

где,  $\lambda(t)$  – теплопроводность при заданной температуре, Вт/м·К;  $a(t)$  – значение температуропроводности для температуры  $t$ , мм<sup>2</sup>/сек;  $d_k$  – плотность материала, г/см<sup>3</sup>;  $C_p(t)$  – удельная теплоемкость, Дж/г·К

Таблица 25 - Энергия активации процесса кристаллизации в металлических стеклах на основе лент Al<sub>85</sub>Y<sub>8</sub>Ni<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>, Mg<sub>67,5</sub>Ca<sub>5</sub>Zn<sub>27,5</sub> и Cu<sub>54</sub>Pd<sub>28</sub>P<sub>18</sub>

Металлическое стекло	Al <sub>85</sub> Y <sub>8</sub> Ni <sub>5</sub> Co <sub>2</sub>	Mg <sub>67,5</sub> Ca <sub>5</sub> Zn <sub>27,5</sub>	Cu <sub>54</sub> Pd <sub>28</sub> P <sub>18</sub>
Энергия активации (E <sub>Тх</sub> ), кДж			
Рассчитано по уравнению Киссинджера	303,5	140,9	302,7
Рассчитано по уравнению Озавы	313,5	147,1	311,8
Среднее значение	309	144	307

### 3.10 Предварительный анализ биосовместимых свойств

#### 3.10.1 Косвенный анализ цитотоксичности

Металлические стекла на основе магния (ММГ) демонстрируют хороший потенциал для применения в качестве имплантируемых биоматериалов из-за их неупорядоченной атомной структуры, хорошей биоразлагаемости, низкого модуля упругости, высокой прочности и большой эластичности. Однако, несмотря на все эти преимущества, их хрупкость сравнительно высока, что серьезно ограничивает их применение в качестве биомедицинских материалов. Как было показано нашими китайскими коллегами легирование редкоземельным элементом иттербием (Yb), при атомной концентрации 2 и 4%, приводит к улучшению пластичности.

Повышенная пластичность объясняется повышенной плотностью полос сдвига вблизи области разрушения и формировании более крупных пластичных зон на поверхности трещины.

Цитотоксичность образцов ММГ оценивали с помощью *in vitro* МТТ-анализа. Как показано на рисунке 85 (а и б), при низком содержании Yb (например, Yb0, Yb2, Yb4 и Yb6), была обнаружена отрицательная корреляция между жизнеспособностью клеток и концентрацией экстракта для клеток FB и ОВ. Например, при концентрации экстракта, равной 60%, все клетки проявляли хорошую переносимость, сравнимую с необработанным контролем клеток. Тем не менее, клеточная активность была снижена при увеличении концентрации экстракта. Важно отметить, что клетки, на сплавах с содержанием Yb0 и Yb10, показали наименьшую (<10%) и самую высокую жизнеспособность, соответственно.

Исследование влияния инкубации экстракта на клеточную морфологию и развитие цитоскелета, проводили с использованием клеток, полностью инкубированных в экстракционную среду, с исследованием окрашивания F-актином. Как показано на рисунке 85 (в и г), как FB, так и ОВ-клетки, культивируемые в экстракте Yb0, отображали конденсированную организацию цитоскелетного актина. При культивировании в экстрактах ММГ легированных Yb, F-актиновые волокна обоих типов клеток становились однородными. В образце Yb10 аналогичное распределение и ориентация F-актина было найдено как распределение клеток, культивируемых в контрольной среде. Найдена положительная корреляция между содержанием Yb и клеточной биосовместимостью образцов ММГ.

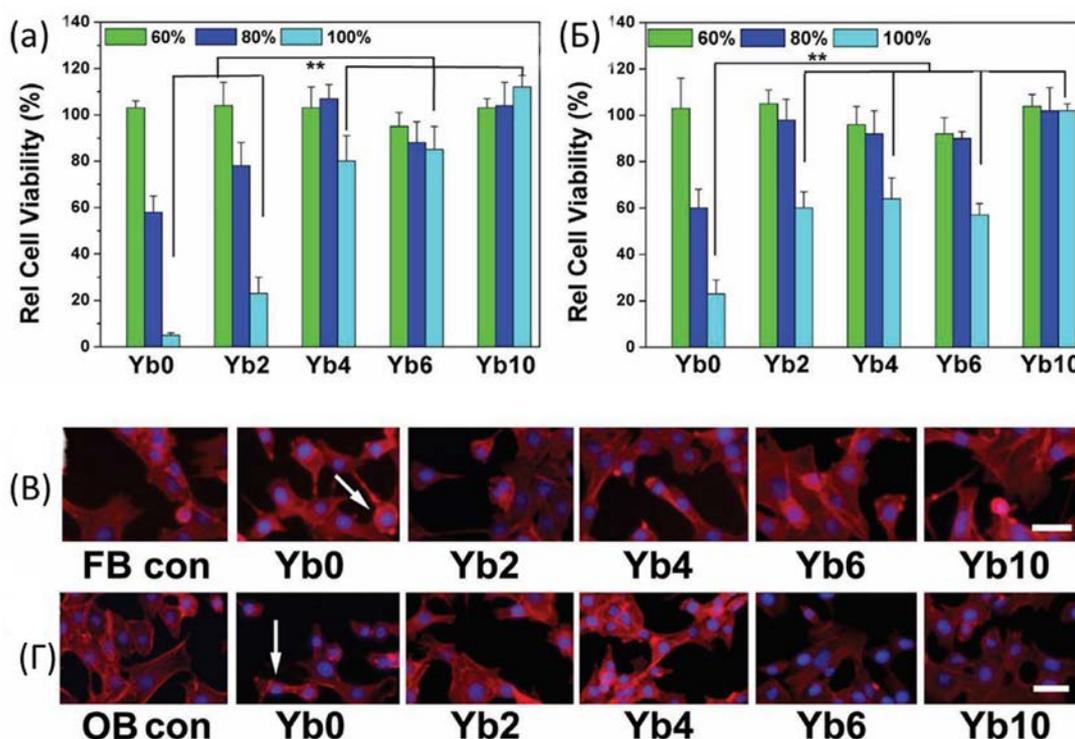


Рисунок 85 – Относительная жизнеспособность а) фибробластов (FB) и б) клеток остеобласта (OB), культивируемых на ММГ с различными концентрациями Yb; Образцы с окрашенными F-актином ядрами (в) FB и (г) ОВ-клетки, культивируемые в экстракционной среде, и F-актин окрашенный DAPI и TMR-фаллоидином (для всех изображений используется шкала 50 мкм).

### 3.10.2 Прямая клеточная адгезия и пролиферация

Биосовместимость образцов ММГ, легированных Yb, дополнительно оценивали путем изучения адгезии, расширения и пролиферации как FB, так и ОВ-клеток на лентах ММГ. Как показано на рисунке 86 (а и б), после 4-часовой инкубации, как FB, так и ОВ-клетки эффективно присоединены на поверхности лент ММГ, и это не зависит от концентраций Yb в сплавах. Не наблюдалось явного клеточного расширения, за исключением того, что клетки FB

растут на ленте содержащим Yb около 6% (Yb6). При увеличении времени инкубации до 24 ч, как FB, так и ОВ-клетки, культивируемые на поверхности Yb0, сохраняли конденсированную морфологию. В явном контрасте были обнаружены повышенные плотности клеток, хорошо развитый цитоскелет и в значительной степени расширенная площадь поверхности клеток, растущих на лентах ММГ, легированных Yb, что указывает на хорошую биосовместимость.

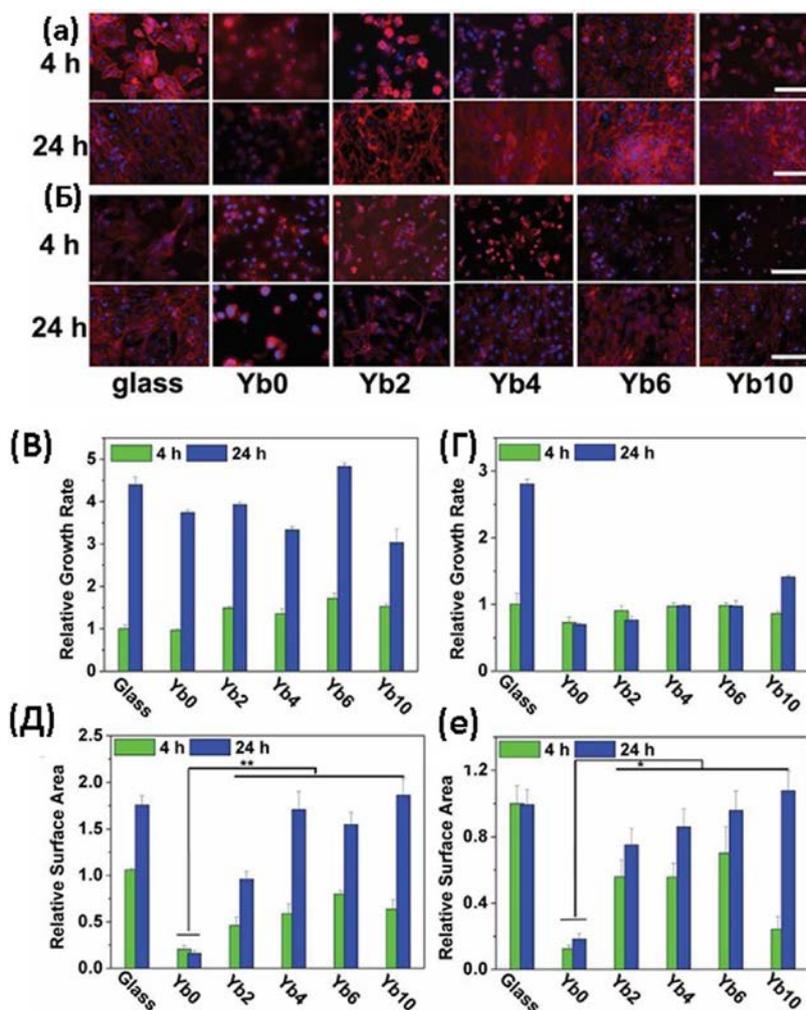


Рисунок 86 – Адгезионное и пролиферативное поведение а) FB и (б) ОВ-клеток, исследованных с помощью анализа окрашивания ядер F-актином. Клетки культивировали на листах ММГ с различными концентрациями Yb-легирования и окрашивали DPAI и TMR-фаллоидином через 4 часа и через 24 часа после клеточного посева соответственно (шкала шкалы 50 мкм, применяемая для всех изображений). Относительная скорость роста и относительная площадь поверхности (в, д) FB и (г, е) ОВ-клеток, культивируемых на поверхности ММГ лент, легированных Yb. Число клеток подсчитывалось через 4 ч и через 24 часа после посева клеток, соответственно. Соответствующие площади клеточной поверхности измеряли с помощью программного обеспечения image-J. Номера клеток и площади поверхности клеток были нормализованы с размером клеток, культивируемых на слайде на стеклянной крышке после 4-часовой инкубации

Чтобы количественно оценить способность адгезии, удлинения и пролиферации клеток, растущих на лентах ММГ, их относительные скорости роста и площадь поверхности определяли путем нормирования с уровнями контрольных клеток, растущих на стеклянной поверхности после 4-часовой инкубации. Было обнаружено, что сравнимые количества FB или ОВ-клеток присоединяются к лентам ММГ сплавов, с различными концентрациями Yb, после 4-часовой инкубации (см. рисунок 86, в). После 24-часовой инкубации количество клеток FB увеличилось более чем в 3 раза по сравнению с теми, которые растут на контрольном стекле, что указывает на сопоставимую способность к пролиферации клеток FB, культивируемых на разных ММГ лентах. Напротив, ОВ-клетки росли намного медленнее на образцах ММГ чем те, которые культивировались на контрольном стекле (см. рисунок 86, г), что подразумевало снижение скорости пролиферации клеток. После 24 ч инкубации, как показано на рисунке 86 (д и е), сравниваемая площадь поверхности была обнаружена среди клеток FB и ОВ, культивированных на стеклянном слайде и лентах ММГ с высоким содержанием Yb (например, Yb4, Yb6 и Yb10). Однако площадь поверхности клеток, растущих на ленте Yb0, была примерно на 80% ниже, чем у контрольных клеток. Несоответствие между скоростью роста и степенью расширения клеток FB и ОВ, культивируемых на ленте Yb0, может быть вызвано его высокой цитотоксичностью, что подтверждается анализом ММТ (см. рисунок 86 а и б).

Учитывая подавленное повышение pH и высвобождение ионов  $Mg^{2+}$  ММГ на основе MgZnCaYb по сравнению со свободным Yb, можно предположить, что Yb улучшает коррозионную стойкость металлических стекол MgZnCa. Наше наблюдение также подтвердилось литературными данными о том, что незначительное легирование редкоземельными металлами может улучшить механические свойства и коррозионную стойкость металлических стекол. [322, 323]. С другой стороны, снижение скорости коррозии путем легирования Yb также подавляет выброс вредного газообразного водорода, вызываемого коррозией ММГ, что является положительным фактором, для процесса быстрого заживления места повреждения [324].

Как показано при исследовании клеточной адгезии и пролиферации, легирование Yb является возможным путем улучшения биосовместимости ММГ. Чтобы использовать механизм экстракта ММГ, вызванную гибелью клеток, оба типа клеток (FB и ОВ) инкубировали с полным экстрактом ММГ и анализировали в реальном времени. Цитозоль и ядра необработанных контрольных клеток отображены зеленым и синим цветом, окрашенные Calcein-AM и Hoechst 33342 соответственно, что свидетельствует о хорошей целостности мембраны цитоплазмы (см. верхнюю часть и нижние правые изображения на рисунке 86 (а и б)). При инкубации с экстрактом Yb0 обе клетки FB и ОВ уменьшались, а мертвые клетки окрашивались в красный цвет. При обработке экстрактами ММГ с концентрациями 4 и более% Yb соотношение эритроцитов в общей популяции клеток снижалось, очевидно, благодаря

флуоресцентному микроскопическому наблюдению за счет улучшения биосовместимости MgZnCaYb ММГ, в соответствии с результатами МТТ-анализа. Не было обнаружено заметной разницы между окрашенным Hoechst ядром живых и мертвых клеток (показано в левой нижней вставке на рисунке 86 (а и б), что указывает на отсутствие повреждения ДНК во время гибели клетки. Таким образом, мертвые клетки могут проходить путь некроза, что может быть отнесено с высокой концентрацией ионов Mg и высоким значением pH индуцированного экстрактом клеточной мембраны. Сообщалось, что увеличение содержания Ca вызывает быструю коррозию сплавов MgCa. [325]. В случае образца Yb4 весь элемент кальция был полностью заменен с легированием 4 ат.% Yb, тем самым улучшая коррозионную стойкость сплавов MgZn.

Несмотря на то, что между контролем Yb4 и Yb0 было обнаружено лишь незначительное различие в повышении pH и высвобождении ионов  $Mg^{2+}$ , была значительно улучшена биосовместимость ММГ с содержанием Yb4, которая, как предполагается, связана с пониженной щелочью вблизи поверхности сплавов MgZnYb.

Следует отметить, что металлические стёкла на основе сплавов с преимущественным содержанием магния показали наилучшую биологическую совместимость, в отличие от металлических стёкол на основе сплавов с преимущественным содержанием Cu и Al. Так как, Cu и Al являются относительно токсичными веществами. В этой связи, при проведении второго этапа работы (2019 год проведения исследований), экспериментальные исследования будут направлены на получение и исследования композитов с участием металлических стёкол на основе Mg сплавов.

### **3.11 Металл/полимер композиционные материалы на основе магниевого металлического стекла**

В рамках второй части настоящего исследования были проведены исследования параметров биосовместимости (*in vivo*), а также физических свойств композитов на основе магниевого металлического стекла и поликапролактона (PCL). Исследуемые композиционные образцы (металлическое стекло / PCL) были изготовлены с применением механоактивационной обработки с последующей совместной экструзией полученной смеси порошков. Процесс совместной экструзии осуществляется в интервале температур существования переохлажденной жидкой металлического стекла и области вязкого течения полимера.

Кристаллическая структура, теплофизические и механические свойства, полученных композиционных материалов, были проанализированы. Исследованы свойства биосовместимости с помощью *in-vivo* анализа. Установлено, что композитные образцы обладают удовлетворительными теплофизическими и механическими свойствами. Испытания

на растяжение указывают на способность композитов противостоять деформации. Исследования *in-vivo* показывают, что композиты биологически совместимы и могут быть исследованы в дальнейшем в качестве биоматериала, например, для челюстно-лицевой хирургии или в педиатрии.

### **3.11.1 Дополнительный анализ известной информации в области двухфазных композиционных материалов на основе металлического стекла и полимера**

#### **3.11.1.1 Важность материалов для костных имплантатов**

Человеческие кости обладают естественной способностью восстанавливать приобретённые дефекты, например, переломы. Однако, поскольку естественной способности заживления недостаточно для восстановления крупных переломов и дефектов тканевая инженерия становится единственной возможностью при восстановлении свойств естественных костей [326]. Костные дефекты затрагивают проблемы более 20 миллионов человек в мире, и, например, стоимость лечения в этом направлении только в США составляет более 2,5 миллиардов долларов в год [327]. Имплантация (или пересадка тканей) - один из возможных вариантов повышения способности кости к ремонту. Аутологичная кость имеет сходный минеральный состав и структуру клеток, как и естественная (собственная) человеческая кость.

Однако существуют серьезные ограничения, связанные с размером трансплантата и возможным повреждением донорской зоны [328]. Аллотрансплантаты, взятые у других людей или животных (ксенотрансплантат), позволяют избежать недостатков аллотрансплантата, таких как ограничения по размеру, но, также, они имеют и недостатки: ограниченную остеоиндукцию, ограниченную доступность, высокую стоимость хранения аллотрансплантатов в биобанках [329] и опасность инфекции [330]. Недостатки алло и ауто-трансплантатов могут быть преодолены синтетическими материалами, колонизированными клетками и тканевыми конструкциями. Многие синтетические материалы используются вместо ауто- или аллотрансплантатов. Они могут быть инертными или биологически активными, разлагаемыми или неразлагаемыми по природе [331]. Инертные материалы не вступают в реакцию с организмами, тогда как биоактивные материалы взаимодействуют с тканями. Предпочтительно материал должен иметь модуль Юнга, аналогичный модулю кости [324]. Другим очень важным свойством материала является биосовместимость: материал не должен вызывать острого воспаления, некроза и отеков [324]. Также материал должен вызывать остеогенез после имплантации [324, 332]. Такими материалами могут выступить композиционные материалы на основе металлического стекла и полимера.

### 3.11.1.2 Металлические стекла

Биоразлагаемые материалы могут быть эффективной заменой биоинертных соединений. Магний (Mg), цинк (Zn) и железо (Fe) могут использоваться для биоразлагаемых металлических имплантатов. Уже было показано, что организм человека может переносить небольшое количество элементов и задерживать биодеградацию магниевых сплавов [333], включая Mn, Ca, Zn. Кальций (Ca) является основной частью кости и может улучшить рост кости [334]. Цинк (Zn) может быть использован в качестве упрочняющего материала в сплаве [335]. Но, в случае Zn и Fe их продукты разложения оказывают неблагоприятное воздействие на место имплантации [336]. Плотность сплавов на основе магния (от 1,74 до 2,0 г/см<sup>3</sup>), т.е. аналогична плотности кости (от 1,8 до 2,1 г/см<sup>3</sup>) [324]. Кроме того, магний играет ключевую роль в организме млекопитающих и считается важным элементом для многих ферментов [3375]. В проведенных научных исследованиях показано, что магний в чистом виде обладает слабой биосовместимостью, поэтому его обычно используют в качестве сплава [338-340].

Металлические стекла на основе магния безопасны и нетоксичны по своей природе, но они хрупкие и склонны к образованию пузырьков водорода в окружающих тканях имплантатов [341]. Высокая прочность, низкий модуль упругости и большая эластичность магниевых сплавов способствуют улучшению метаболизма человека (что благоприятно влияет на работу ДНК и РНК) [342, 343]. Эти характеристики магниевых сплавов также помогают предотвратить внутренние травмы при удалении имплантатов. Прочность магниевых сплавов можно повысить путем дисперсионного упрочнения и упрочнения твердого раствора [344]. Основными недостатками, связанными со сплавами на основе магния, являются их хрупкая природа, а скорость разрушения и разложения выше, чем скорость образования кости [345]. Эти проблемы могут привести к потере структурной интеграции имплантата до полного заживления и восстановления кости [346]. Факторами, влияющими на деградацию магния, являются плазма крови, температура и белок [347]. Сплавы на основе магния могут разлагаться в течение определенного времени, поэтому можно избежать хирургического вмешательства для удаления имплантата.

Вообще, металлические стекла представляют собой сплавы с аморфной структурой упаковки атомов. Они обычно демонстрируют относительно низкий модуль упругости, который ближе к кости по сравнению с их кристаллическими аналогами [348]. Некоторые металлические стёкла, например, системы на основе Sr-, Ca-, Mg демонстрируют модуль упругости, сравнимый с кортикальной костью человека, который является предпочтительным для применения в качестве материала имплантата, поскольку он может уменьшить атрофию кортикальной кости [349]. Объемные металлические стекла Mg-Zn-Ca обычно демонстрируют лучшую коррозионную стойкость, хорошую биосовместимость, более высокую прочность и

более низкий модуль упругости, чем чистый магний (Mg) и коммерческие кристаллические магниевые сплавы [350]. Коррозионные свойства в моделируемой жидкости тела (SBF) и совместимость в ячейках in-vitro двух объемных металлических стекол (BMG)  $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$  и  $Mg_{70}Zn_{25}Ca_5$  по сравнению с коммерческими сплавами Mg были рассмотрены в [351] и на первом этапе выполнения настоящего проекта. Было подтверждено, что металлические стекла демонстрируют лучшую коррозионную стойкость, чем чистый Mg и коммерческие кристаллические сплавы на основе Mg. Два сплава объемных металлических стекла (BMG) на основе Mg имеют примерно в 3 раза более высокую прочность на сжатие, но только 3/4 модуля упругости чистого Mg [350]. Пластичность металлических стёкол на основе сплава Mg-Zn-Ca может быть значительно улучшена путем правильного легирования малым количеством Yb [352]. При этом изгиб и пластическая деформация при растяжении увеличиваются с 1,5% до 3% в процентах деформации при добавлении Yb на 2-4 ат.% [352]. Это связано с усилением зарождения полос сдвига и расширением зон пластической деформации.

Эти преимущества делают металлические стёкла на основе Mg-Zn-Ca многообещающими кандидатами на биоразлагаемые материалы для имплантатов. Включение кристаллических фаз отжигом при высоких температурах или изменением состава увеличит твердость или прочность сплавов Mg-Zn-Ca, но может ухудшить характеристики разложения из-за микрогальванической коррозии. Слабая пластичность и ограниченная способность к образованию стекла становятся двумя ключевыми факторами, препятствующими применению металлических стёкол на основе Mg-Zn-Ca в качестве биоразлагаемых материалов. По-прежнему остается много возможностей для повышения устойчивости к коррозии биомассы на основе магния, чтобы она была сопоставимой с периодом восстановления тканей и костей.

### 3.11.1.3 Поликапролактон

Поликапролактон (PCL), полиэтилен или полигидроксibuтират - это полимеры, которые часто используются в качестве биоматериалов [353]. PCL является одним из перспективных полимеров с хорошими механическими свойствами и биосовместимостью. Этот полимер используется для реконструкции костей и трахеи [354]. Он хорошо изучен, широко доступен и может быть использован в 3D-печати [355]. Он ускоряет рост клеток внутри имплантата, что делает его очень полезным для имплантатов и тканевой инженерии [356]. Как и стеклообразные материалы, PCL показывает лучшие результаты в сочетании с другими материалами [357]. Для реконструкции кости добавление апатитовых кристаллов в полимер может создать поры внутри такого материала, что позволяет заполнить материал клетками как внутри, так и на поверхности [358]. Он также улучшает регенерацию кости после установки имплантата в дефект. В целом, добавление минералов увеличивают остеокондуктивность и остеоиндуктивность, стимулируя

остеогенную дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток, полученных из костного мозга, и, таким образом, усиливают остеогенез [359].

#### 3.11.1.4 Композиты на основе металлических стекол и полимеров

Хотя существует много типов перспективных биоматериалов, каждый тип имеет свои преимущества и недостатки в отношении механических и биологических свойств. Наилучшие результаты достигаются комбинациями исходных материалов, так как такие комбинации позволяют преодолеть недостатки соответствующих материалов [356].

Так, металлические стекла с низкими температурами стеклования, вблизи температуры размягчения полимера, могут быть использованы для получения композитов на основе металлического стекла и полимера [360, 361]. Деформация исходной массы металлического стекла и полимера в интервале температур существования переохлажденной жидкости металлического стекла и вязкотекучести полимера позволяет проводить совместную термопластическую деформацию композита. Например, Ванг и др. представлены матричные композиты на основе Al, армированные различными наполнителями, с хорошими механическими свойствами [360]. При этом технология твист-экструзии была использована для обработки полимеров с металлическим стеклом для улучшения механических свойств.

Как уже упоминалось выше, в случае биоразлагаемых материалов металлические стекла на основе магния имеют преимущества. Следовательно, металлические стекла на основе магния в сочетании с биосовместимыми полимерами являются перспективными биоматериалами для медицинского применения. Например, композитный материал на основе полиэтилена высокой плотности (HDPE), армированный металлическим стеклом  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$  (около 10 мас.%), был получен путем совместной экструзии с последующим прессованием [369]. Процедуры совместной экструзии и прессования были выполнены в интервале температур существования переохлажденной жидкости металлического стекла (то есть между температурой стеклования ( $T_g$ ) и температурой кристаллизации ( $T_x$ )). Было обнаружено, при выполнении первого этапа настоящей работы, что композиционные образцы (HDPE /  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ ) хорошо взаимодействуют друг с другом, в области интерфейса поверхностей частиц, и имеют приемлемую теплопроводность. Тепловые свойства важны в биоматериале, они принципиальны при анализе теплообмена биоматериала, т.к. время жизни имплантатов при определенных температурах зависит от теплопроводности [362]. Таким образом, биоматериалы должны обладать способностью передавать тепловую энергию относительно градиента температуры [362]. Поэтому, способность биоматериала переносить тепловую энергию посредством проводимости характеризуется теплопроводностью для стационарного состояния и температуропроводностью для нестационарного состояния [362]. В других исследовательских

работах композитные материалы на основе металлического стекла  $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$  и политетрафторэтилена (ПТФЭ около 1 мас.%) [363] и металлического стекла  $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  и полиэтилентерефталата [364] были получены с помощью обработки в шаровой планетарной мельнице и последующего искрового плазменного спекания (SPS). Исследование механических свойств и структуры полученных композиционных образцов, на основе металлического стекла и полимера, показали, что композит можно использовать в не несущих конструкциях, при этом механические свойства композитов были значительно увеличены.

В настоящей работе матрица из поликапролактона (PCL) была усилена металлическим стеклом  $\text{Mg}_{67,5}\text{Ca}_5\text{Zn}_{27,5}$  с целью получения композитов для биологического применения. Композиционные образцы были получены с использованием механоактивационного перемешивания разнородных материалов в шаровой планетарной мельнице, при комнатной температуре, и последующей совместной экструзии композиционных порошковых смесей в интервале температур существования переохлажденной жидкости металлического стекла, которая соответствовала температуре размягчения полимера. Исследованы физико-механические свойства полученных композитов. Ранее [350] металлическое стекло на основе магния, также легированное иттербием (Yb) с концентрацией 2 и 4 ат. %, уже было исследовано методом испытаний *in-vitro*. Проведённые исследования (*in-vitro*) подтвердили, приемлемую биосовместимость металлического стекла. Поэтому, в настоящем исследовании продолжены работы в этом направлении, получены композиционные материалы на основе аналогичного состава металлического стекла с последующим перемешиванием его с биоразлагаемым полимером (PCL) и исследованием *in-vivo* свойств, полученных композитов, с целью проверки биосовместимости образцов после имплантации в живой организм.

### **3.11.2 Результаты эксперимента**

Основная идея работы заключается в получении композиционных материалов на основе полимеров и металлических стёкол со схожими температурными интервалами стеклования  $T_g$  -  $T_x$  (перехода из аморфного состояния в кристаллическое, или температурными интервалами нахождения материала в вязкотекучем состоянии). Далее, будут представлены результаты проведённых экспериментальных исследований.

#### **3.11.2.1 Испытания на растяжение**

Композиционные образцы были подготовлены в весовом процентном соотношении поликапролактон (PCL) / металлическое стекло (MG): 50/50, 75/25 и 90/10 соответственно.

Чтобы оценить оптимальное соотношение композиций металл / полимер с лучшими

механическими свойствами, был проведён анализ свойств на растяжения образцов различных составов после экструзии. Установлено, что композитные образцы 75/25 (PCL / стекло) демонстрируют лучшие механические свойства среди всех исследуемых вариантов.

Максимальная прочность на растяжение этих образцов составляет около  $18,9 \pm 1,7$  МПа, а предельное удлинение составляет около  $462 \pm 26\%$ . Другие образцы обладают менее перспективными свойствами в отношении пластичности и прочности на растяжение (Таблица 26). Поэтому все дальнейшие испытания, а также исследования свойств биосовместимости, проводились с использованием композитных образцов 75/25. Следует также отметить, что композиционный образец 50/50 имеет самый высокий модуль Юнга ( $1799 \pm 59$  МПа) по сравнению с другими композиционными образцами: 90/10 и 75/25. Вероятно, это связано с содержанием большего количества металлического стекла в объёме композиционной смеси.

Таблица 26 - Механические свойства при растяжении полученных образцов

Тип образца	Модуль Юнга (МПа)	Предел прочности на растяжение (МПа)	Относительное удлинение (%)
PCL	$351 \pm 20$	$15.2 \pm 3$	$352 \pm 71$
Композит 50/50	$1799 \pm 59$	$12.7 \pm 4.4$	$240 \pm 58$
Композит 75/25	$822 \pm 35$	$18.9 \pm 1.7$	$462 \pm 26$
Композит 90/10	$486 \pm 44$	$18.6 \pm 2.8$	$500 \pm 53$
Металлическое стекло	$31639 \pm 75$	$150.2 \pm 18.5$	$4 \pm 0.2$

Металлическое стекло  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$  имеет гораздо более высокое растягивающее напряжение (около  $150,2 \pm 18,5$  МПа) по сравнению с PCL, но оно относительно хрупкое (предельное удлинение около 4%) (рисунок 87, а). Следует отметить, что металлическое стекло должно обладать упругой деформацией, это характерно для сплавов на основе магния [365], но, тем не менее, в нашем случае оно демонстрирует некоторую пластическую деформацию (рисунок 87, а). Это может быть связано с образованием полос сдвига при испытании на растяжение. Металлические стекла склонны к формированию полос сдвига при комнатной температуре [366]. Полосы сдвига важны в металлических стеклах, так как они играют важную роль в пластичности и разрушении при комнатной температуре. Зона сдвига образуется вдоль плоскости, близкой к максимальному напряжению сдвига, а напряжение течения в полосах сдвига обусловлено локальным нагревом и разупорядочением [367]. Поэтому, появление пластичности в нашем случае можно объяснить взаимодействием полос сдвига с локальными химическими неоднородностями [368-370]. В случае чистого PCL наблюдалась более низкий предел прочности на растяжение (около  $15,2 \pm 3$  МПа), в то время как пластическая деформация

оказалась очень высокой (предельное удлинение около  $352 \pm 71\%$ ) (рисунок. 87, б). Композиционные образцы с высоким содержанием PCL (75/25), также, показывают хорошую пластичность (рисунок. 87, в).

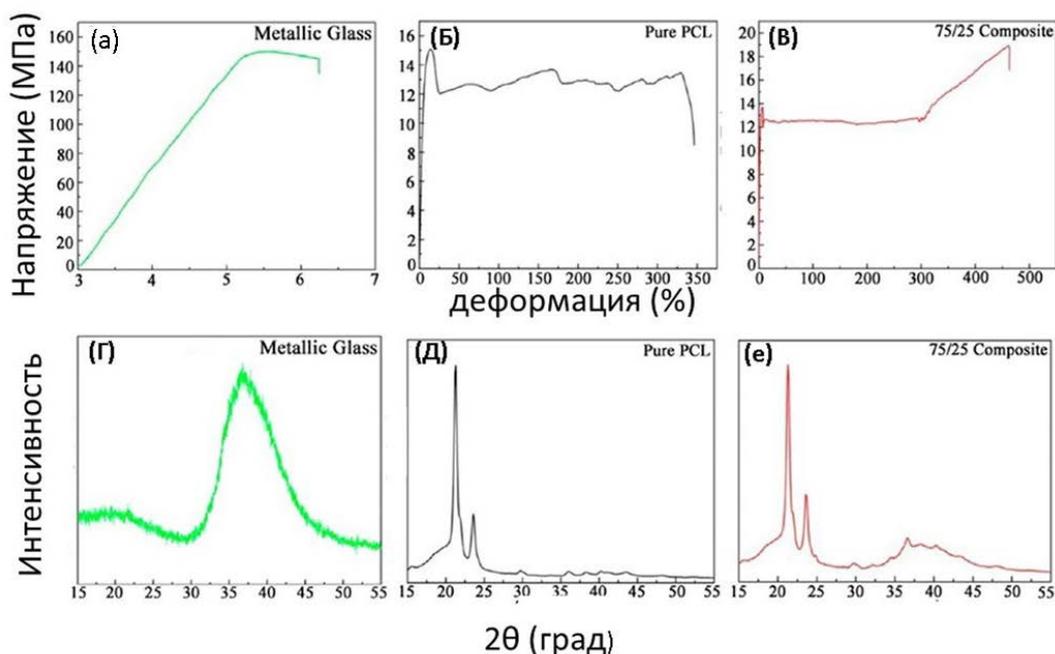


Рисунок 87 – Испытания на растяжение, для (а) ленты металлического стекла  $Mg_{67.5}Ca_5Zn_{27.5}$ , (б) чистого поликапролактона, (в) композита  $Mg_{67.5}Ca_5Zn_{27.5}/PCL$  состава: 75/25, а также, рентгеновские дифрактограммы(г) металлического стекла  $Mg_{67.5}Ca_5Zn_{27.5}$  (д) PCL и (е) композита  $Mg_{67.5}Ca_5Zn_{27.5}/PCL$  состава: 75/25

### 3.11.2.2 Дифракционный рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские дифрактограммы ленты  $Mg_{67.5}Ca_5Zn_{27.5}$ , полученной быстрым охлаждением из расплава (разливкой на быстровращающейся барабан), показывают, что образец является аморфным (рисунок 87, г). Уширенные пики рентгеновского рассеяния (аморфное гало) соответствуют  $2\theta \approx 38^\circ$ . Рентгеновский дифракционный анализ образцов чистого полимера PCL выявил существование полукристаллической структуры с двумя острыми пиками при  $2\theta \approx 21,5^\circ$  и  $\approx 23,5^\circ$  (рисунок 87, д). Это согласуется с более ранними работами [352, 353]. Рентгеновский дифракционный анализ композиционных образцов (75/25) показывает полукристаллические пики при  $2\theta \approx 21,5^\circ$  и  $\approx 23,5^\circ$  и аморфное гало в районе  $2\theta \approx 38^\circ$  (рисунок 87, е), что соответствует, как структуре полимера, так и аморфного металлического стекла.

### 3.11.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термическое поведение всех трех различных типов образцов (композиционный образец 75/25, PCL и металлическое стекло на основе Mg) было изучено с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), как показано на рисунке 88 а. Острый эндотермический пик при температуре около 60 °С указывает на температуру плавления чистого PCL. Кривая ДСК металлического стекла показывает температуру стеклования ( $T_g$ ) около 119 °С и температуру кристаллизации ( $T_x$ ) около 139 °С. Интервал существования переохлажденной жидкости находится между 119 °С и 139 °С. Для композиционного образца (75/25) эндотермический пик при 59 °С отражает плавление PCL. Аналогичным образом, для композиционного образца (50/50) составляет 58 °С и композиционного образца (90/10) составляет 59,36 °С, соответственно. Это говорит о том, что добавление армирующего материала (металлического стекла) в матрицу PCL влияет на тепловые свойства получаемого композита. Небольшое, но заметное снижение температуры плавления композитов по сравнению с чистым PCL (см. вставку на рисунке 88, а), можно объяснить увеличением концентрации металлического стекла, т.е. при нагреве существенное количество тепла забирает на себя металлическое стекло и, следовательно, температура плавления полимера смещается в область более низких температур.

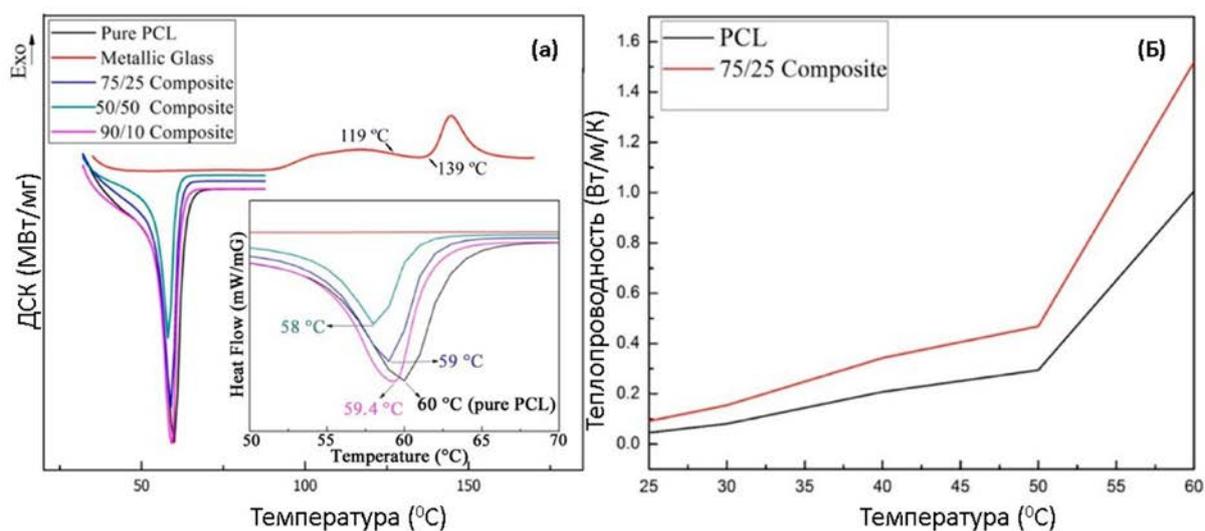


Рисунок 88 – Термограммы ДСК (скорость нагрева: 10 К / мин<sup>-1</sup>) металлического стекла  $Mg_{67,5}Ca_5Zn_{27,5}$ , чистого PCL и композиционного материала, с разной концентрацией металлического стекла (а); теплопроводность образцов чистого PCL и композита 75/25(б)

### 3.11.2.4 Анализ теплопроводности

Кривые теплопроводности для чистых образцов PCL, а также композиционного образца (75/25) представлены на рисунок 88 (б). Было установлено, что теплопроводность композитов выше, чем у чистого PCL. Теплопроводность композиционного образца состава 50/50 (Табл. 27) была самой высокой, как по сравнению с чистым PCL, так и с композитами других составов.

Таблица 27 - Тепловые свойства и плотности полученных образцов

Температура анализа, °С	25	30	40	50	60
PCL					
Температуропроводность, мм <sup>2</sup> /с	0.103± 0.03	0.1± 0.03	0.098±0.04	0.097± 0.02	0.096± 0.03
Теплопроводность, Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	0.05± 0.01	0.08± 0.01	0.21± 0.01	0.29± 0.01	1.01± 0.02
Теплоёмкость, Дж/(гК)	0.4± 0.02	0.74± 0.03	1.92± 0.14	2.75± 0.17	9.53± 0.2
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.1± 0.02				
Композиционный образец (75/25)					
Температуропроводность, мм <sup>2</sup> /с	0.171± 0.04	0.165± 0.04	0.155± 0.03	0.1457± 0.04	0.135± 0.03
Теплопроводность, Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	0.09± 0.005	0.15± 0.007	0.35± 0.01	0.47± 0.012	1.52± 0.025
Теплоёмкость, Дж/(гК)	0.4±0.03	0.7± 0.05	1.64± 0.12	2.4± 0.16	8.4± 0.22
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.34± 0.02				
Композиционный образец (50/50)					
Температуропроводность, мм <sup>2</sup> /с	0.187± 0.03	0.183± 0.03	0.171± 0.04	0.16± 0.05	0.145± 0.05
Теплопроводность, Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	0.16± 0.02	0.3± 0.04	0.42± 0.05	0.55± 0.09	1.57± 0.11
Теплоёмкость, Дж/(гК)	0.5± 0.05	0.95± 0.07	1.45± 0.13	2.02± 0.21	6.44± 0.26
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.68± 0.02				

Это наглядно показывает, что температуропроводность и теплопроводность образцов растёт за счёт увеличения содержания частиц металлического стекла. Этот факт, как отмечалось выше (в обзоре), очень важен в условиях биомедицинских приложений разрабатываемых материалов.

Следует также отметить, что, к сожалению, было очень трудно оценить теплопроводность чистого металлического стекла из-за очень малой толщины образцов ленты, не позволяющей провести корректные измерения с помощью LFA метода.

### 3.11.3 Исследования *in-vivo*

*In-vitro* анализ металлического стекла Mg-Zn-Ca проводился ранее [341], на первом этапе выполнения проекта. Благодаря этому анализу было выявлено, что металлическое стекло нетоксично и биосовместимо. На настоящем этапе выполнения работы мы продолжили изучение биосовместимости в направлении *in-vivo* исследований, с использованием трех типов материалов: чистое металлическое стекло, чистый полимер PCL и композиционный образец 75/25, который показал оптимальные физико-механические свойства. В процессе *in-vivo* исследований образцы PCL и композита 75/25 были покрыты соединительной тканью. Размер и форма образцов не изменились, признаков биоразрушения не было, линия соединительной ткани была гладкой (рисунок 89, б-д). Образцы оставались в зоне имплантации и не вызывали разрушения в соседних тканях. Чистое металлическое стекло вызывало воспаление, т.е. в зоне имплантации был обнаружен абсцесс (рисунок 89, а, е). В течение 90 дней размер абсцесса несколько уменьшался, а образец подвергся биоразрушению и разложению. У животных с имплантированной лентой на основе металлического стекла, также, наблюдались газовые карманы (рисунок 89, е), это отрицательное явление для сплавов имплантатов, оно характерно для сплавов на основе Mg легко и обратимо адсорбирующих водород.

Микроскопические исследования PCL и композитных образцов 75/25 показали плавную линию соединительной ткани на границе тканевого материала, отсутствие воспаления и небольшое количество клеток инородных тел и кровеносных сосудов в соединительной ткани (рисунок 90, б-д). Чистое металлическое стекло вызвало воспаление; в зоне имплантации были замечены клеточные инфильтрационные макрофаги и нейтрофилы (рисунок 90, а, е).

После анализа полученных результатов можно сделать вывод, что композиционный материал 75/25 перспективен для дальнейших исследований *in-vivo*. Напротив, образец чистого металлического стекла вызвал воспаление, что сделало его непригодным для дальнейших исследований (Таблица 28).

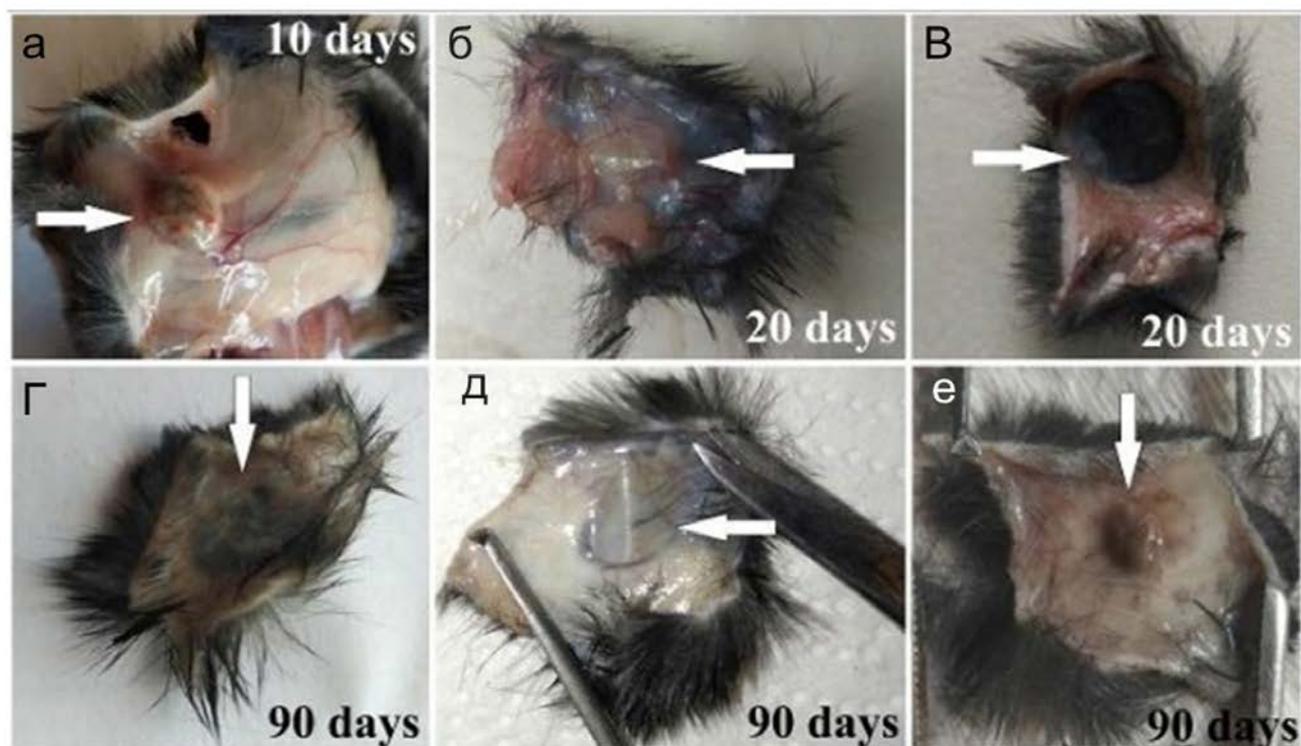


Рисунок 89 – Зоны имплантации (отмечены стрелками) образца металлического стекла (а, е), PCL (б, (д) и композита 75/25 (в, г ). (а) абсцесс в зоне имплантации, образец полностью растворился; (б-е) образцы оставались в зоне имплантации, сохраняли размеры и форму и не вызывали воспаления; (е) абсцесс в зоне имплантации, образец полностью растворился

Таблица 28 - Результаты исследования *in-vivo*

Экспериментальная группа	Резорбция	Воспаление	Образование газовых карманов	Заключение
PCL 20 дней	-	-	-	Перспективный образец для дальнейших исследований
PCL 90 дней	-	-	-	
Композит 20 дней	-	-	-	
Композит 90 дней	-	-	-	
Металлическое стекло 10 дней	Растворилось полностью	Обширный абсцесс (нагноение)	Небольшие газовые пузыри в зоне имплантации	Не целесообразно использовать в качестве биоматериала (чрезмерное воспаление)
Металлическое стекло 90 дней	Растворилось полностью	Небольшой абсцесс	-	

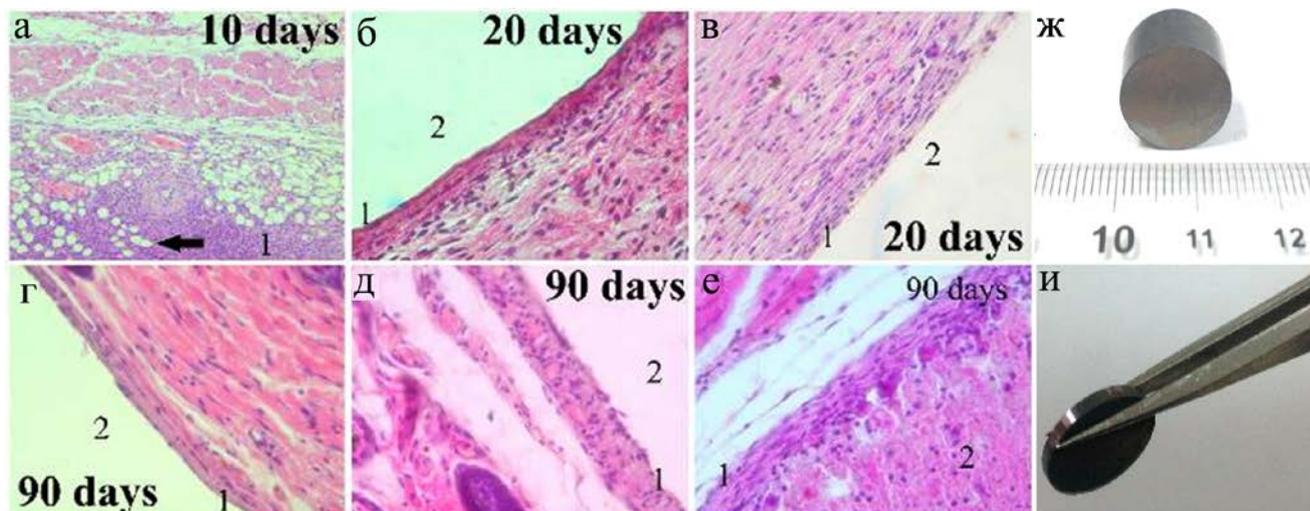


Рисунок 90 – Микрофотографии зоны имплантации образца металлического стекла (а, г), PCL (б, д) и композита 75/25 (в, е). Воспаление, инфильтрация клеток нейтрофилов и макрофагов в зоне имплантации и пузырьки газа (отмечены стрелкой); образец подвергся биоразрушению; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение x100 (а). Гладкая линия соединительной ткани (1) между зоной имплантации (2) и тканями организма; нет признаков воспаления и разрушения тканей; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение x400 (б). Гладкая линия соединительной ткани (1) между зоной имплантации (2) и тканями организма; нет признаков воспаления и разрушения тканей; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение x400 (в). Гладкая линия соединительной ткани (1) между зоной имплантации (2) и тканями организма; нет признаков воспаления и разрушения тканей; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение x400 (г). Гладкая линия соединительной ткани (1) между зоной имплантации (2) и тканями организма; нет признаков воспаления и разрушения тканей; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение x400 (д). Воспаление соединительной ткани (1) окружает зону имплантации, заполненную макрофагами и клеточным детритом (2); образец подвергся биоразрушению; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение x400 (е). Общий вид полученных композиционных образцов (ж, и).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследована стабильность аморфных металлических сплавов определённых составов ( $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ ,  $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$ ,  $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$  и  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ ), с оптимальным температурным интервалом существования переохлаждённой жидкости (широким интервалом между температурой стеклования  $T_x$  и кристаллизацией  $T_g$ ). Показано, что консолидация объёмных образцов в интервале температур существования переохлаждённой жидкости способствует формированию композиционной аморфно/кристаллической структуры и благоприятно влияет на физико-механические свойства итоговых металл/полимерных композитов.

2. Методами ДСК и ДМА определены параметры кристаллизации аморфных сплавов: температуры стеклования ( $T_g$ ), кристаллизации ( $T_x$ ), энергии активации. Установлено влияние скорости нагрева и времени выдержки на процессы кристаллизации аморфных сплавов. Установлено, что аморфно/кристаллические структуры в сплаве  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$  образуются при регулируемом нагреве с относительно небольшой скоростью от 20 до 30 °C/мин, в широком температурном интервале между температурой стеклования  $T_g$  и температурой кристаллизации  $T_x$ . Изотермический отжиг в интервале  $T_x - T_g$  позволяет регулировать выделение отдельных фаз, и получать материалы с различными свойствами, со структурой от аморфной к смешанной аморфно-кристаллической.

3. Изучена структура и механические свойства аморфного сплава  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ . Установлено, что его механические характеристики ( $\text{HB}$  и  $\sigma_b$ ) возрастают линейно с ростом доли кристаллической фазы в аморфной матрице.

4. Предложен метод получения металл/полимерного композиционного материала, который включает экструзию смеси полимера и металлических частиц стекла в области температур переохлажденной жидкости обоих материалов (между температурой стеклования ( $T_g$ ) и температуры кристаллизации ( $T_x$ )). Полученные композиционные образцы имеют более высокую теплопроводность и модуль упругости, также хорошую стабильность размеров по сравнению с чистыми образцами из полимера, что важно для медицинского применения. На примере композиционного материала на основе поликапролактона и металлического стекла ( $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$ ) показана возможность получения композитов с приемлемыми свойствами.

5. Показано, что предварительная обработка использованных аморфных лент силаном способствует созданию химических связей между полимерной матрицей и поверхностью металлического стекла при формировании композита. Образование химических связей улучшает поверхностное взаимодействие полимерных частиц с металлическим стеклом и механические свойства композита.

6. Обнаружено, что композиционные образцы ( $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$  / PTFE) имеют относительно высокую теплопроводность, но образование кристаллических фаз, включая оксидную фазу

(Cu<sub>2</sub>O) на границе между частицами металлического стекла, приводит к деградации физических свойств в итоговых композитах, потенциальных для трибологического применения.

7. Рассчитана энергия активации процесса кристаллизации используемых в настоящей работе сплавов металлических стёкол (Al<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>8</sub>Co<sub>2</sub>, Mg<sub>66</sub>Zn<sub>30</sub>Ca<sub>4</sub>, Cu<sub>54</sub>Pd<sub>28</sub>P<sub>18</sub> и Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>7.5</sub>). Показано, что металлическое стекло Al<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>8</sub>Co<sub>2</sub> обладает самой высокой энергией активации по сравнению с другими, исследуемыми металлическими стеклами. Оксидная пленка, формирующаяся на поверхности частиц Al и Cu стекол, является причиной относительно низкого качества полученных из них объёмных композитов.

8. Предложены композиции на основе биоразлагаемого магниевое металлического стекла Mg<sub>66</sub>Zn<sub>30</sub>Ca<sub>4</sub> и поликапролактона, которые могут быть использованы для реконструкции дефектов костной ткани с полной биорезорбцией, а также способ консолидации объёмных образцов на основе предложенных композиций, заключающийся в механоактивационной обработке порошков композиционной смеси с использованием шаровой планетарной мельницы с последующей совместной экструзией. Полученные композиционные материалы на основе поликапролактона и металлического стекла (75/25) биологически инертны, не вызывают воспалений и могут быть использованы при эксплуатации без нагрузки.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Klement, W., R. H. Willens, and P.O.L.D. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature***1960**, *187*, 869–870
- [2] Ruhl, R.C. Cooling rates in splat cooling. *Mater. Sci. Eng.***1967**, *1*, 313–320, doi:10.1016/0025-5416(67)90013-4.
- [3] Chen, H.; Turnbull, D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. *Acta Metallurgical*, *17*(8), 1021–1031. <http://doi.org/10.1016/0001-616>. *Acta Metall.***1969**, *17*, 1021–1031.
- [4] Inoue Akihisa, Tao Zhang, Tsuyoshi Masumoto, Production of amorphous cylinder and sheet of  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  alloy by a metallic mold casting method 1990, 425–428. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.425>
- [5] Lee, M.C.; Johnson, W.L. A two-dimensional phase separation on the spherical surface of the metallic glass  $\text{Au}_{55}\text{Pb}_{22.5}\text{Sb}_{22.5}$ . *Appl. Phys. Lett.***1982**, *41*, 1054–1056, doi:10.1063/1.93391.
- [6] Drehman, A.J.; Greer, A.L. Kinetics of crystal nucleation and growth in  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  glass. *Acta Metall.***1984**, *32*, 323–332, doi:10.1016/0001-6160(84)90105-6.
- [7] Budhani, R.C.; Goel, T.C.; Chopra, K.L. Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses. *Bull. Mater. Sci.***1982**, *4*, 549–561, doi:10.1007/BF02824962.
- [8] Peker, A.; Johnson, W.L. A highly processable metallic glass:  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ . *Appl. Phys. Lett.***1993**, *63*, 2342–2344, doi:10.1063/1.110520
- [9] C. Suryanarayana, A.I. *Bulk Metallic Glasses*; 2nd editio.; New York, 2011; ISBN 9781420085976.
- [10] Sohrabi, N.; Panikar, R.S.; Jhabvala, J.; Buch, A.R.; Mischler, S.; Logé, R.E. Laser coating of a Zr-based metallic glass on an aluminum substrate. *Surf. Coatings Technol.***2020**, *400*, 126223, doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126223.
- [11] Marattukalam, J.J.; Pacheco, V.; Karlsson, D.; Riekehr, L.; Lindwall, J.; Forsberg, F.; Jansson, U.; Sahlberg, M.; Hjörvarsson, B. Development of process parameters for selective laser melting of a Zr-based bulk metallic glass. *Addit. Manuf.***2020**, *33*, 101124, doi:10.1016/j.addma.2020.101124.
- [12] Hu, L.; Liu, X.; Chen, T.; Le, G.; Li, J.; Qu, F.; Zhou, Y.; Qi, L.; Wang, D. Characterization of laser clad Zr–Cu–Ni–Al in-situ metallic glass matrix composite coatings with enhanced corrosion-resistance. *Vacuum***2021**, *185*, 1–7, doi:10.1016/j.vacuum.2020.109996.
- [13] Li, P.; Wang, J.J.; Cheng, J.L.; Li, F.; Zhao, W.; Chen, G. Investigation of the effects of Al on the glass forming ability of Zr-Cu-Ni-Al alloys through their solidification characteristics. *Intermetallics***2019**, *109*, 105–109, doi:10.1016/j.intermet.2019.03.018.

- [14] Hubert, B.; Yiu, P.; Hu, C.C.; Chu, J.P. Fe-based thin film metallic glass as an activator of peroxymonosulfate for azo dye degradation. *Surf. Coatings Technol.***2021**, *412*, 127031, doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127031.
- [15] Sun, H.; Zheng, H.; Yang, X. Efficient degradation of orange II dye using Fe-based metallic glass powders prepared by commercial raw materials. *Intermetallics***2021**, *129*, 107030, doi:10.1016/j.intermet.2020.107030.
- [16] Tsui, H.P.; Lee, P.H.; Yeh, C.C.; Hung, J.C. Ultrasonic vibration-assisted electrical discharge machining on Fe-based metallic glass by adding conductive powder. *Procedia CIRP***2020**, *95*, 425–430, doi:10.1016/j.procir.2020.02.275.
- [17] Fan, J.T.; Zhang, Z.F.; Mao, S.X.; Shen, B.L.; Inoue, A. Deformation and fracture behaviors of Co-based metallic glass and its composite with dendrites. *Intermetallics***2009**, *17*, 445–452, doi:10.1016/j.intermet.2008.12.004.
- [18] Schnabel, V.; Köhler, M.; Evertz, S.; Gamcova, J.; Bednarcik, J.; Music, D.; Raabe, D.; Schneider, J.M. Revealing the relationships between chemistry, topology and stiffness of ultrastrong Co-based metallic glass thin films: A combinatorial approach. *Acta Mater.***2016**, *107*, 213–219, doi:10.1016/j.actamat.2016.01.060
- [19] Wu, W.; Jiang, J.; Li, G.; Fuh, J.Y.H.; Jiang, H.; Gou, P.; Zhang, L.; Liu, W.; Zhao, J. Ultrasonic additive manufacturing of bulk Ni-based metallic glass. *J. Non. Cryst. Solids***2019**, *506*, 1–5, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.008.
- [20] Bahrami, F.; Amini, R.; Taghvaei, A.H. Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited Ni-based nanocomposite coatings reinforced with Ni<sub>60</sub>Cr<sub>10</sub>Ta<sub>10</sub>P<sub>16</sub>B<sub>4</sub> metallic glass particles. *J. Alloys Compd.***2017**, *714*, 530–536, doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.069.
- [21] Ma, X.; Ma, J.; Bian, X.; Tong, X.; Han, D.; Jia, Y.; Wu, S.; Zhang, N.; Geng, C.; Li, P.; et al. The role of nano-scale elastic heterogeneity in mechanical and tribological behaviors of a Cu–Zr based metallic glass thin film. *Intermetallics***2021**, *133*, 107159, doi:10.1016/j.intermet.2021.107159.
- [22] Kim, S.Y.; Park, G.H.; Kim, H.A.; Lee, A.Y.; Oh, H.R.; Lee, C.W.; Lee, M.H. Micro-deposition of Cu-based metallic glass wire by direct laser melting process. *Mater. Lett.***2017**, *202*, 1–4, doi:10.1016/j.matlet.2017.05.092.
- [23] Yang, C.; Lu, L. ming; Zhao, Z. wu; Li, J. hao; Gong, F.; Ma, J. Micro thermoplastic forming of a Pd-based metallic glass: theory and applications. *J. Iron Steel Res. Int.***2017**, *24*, 378–384, doi:10.1016/S1006-706X(17)30056-0.
- [24] Pineda, E.; Serrano, J.; Bruna, P.; Crespo, D. Fragility measurement of Pd-based metallic glass by dynamic mechanical analysis. *J. Alloys Compd.***2010**, *504*, S215–S218, doi:10.1016/j.jallcom.2010.02.065.

- [25] Wang, Y.B.; Xie, X.H.; Li, H.F.; Wang, X.L.; Zhao, M.Z.; Zhang, E.W.; Bai, Y.J.; Zheng, Y.F.; Qin, L. Biodegradable CaMgZn bulk metallic glass for potential skeletal application. *Acta Biomater.***2011**, *7*, 3196–3208, doi:10.1016/j.actbio.2011.04.027.
- [26] Khan, M.M.; Nemati, A.; Rahman, Z.U.; Shah, U.H.; Asgar, H.; Haider, W. Recent Advancements in Bulk Metallic Glasses and Their Applications: A Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.***2018**, *43*, 233–268, doi:10.1080/10408436.2017.1358149.
- [27] Praveen Kumar, G.; Jafary-Zadeh, M.; Tavakoli, R.; Cui, F. Feasibility of using bulk metallic glass for self-expandable stent applications. *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.***2017**, *105*, 1874–1882, doi:10.1002/jbm.b.33718.
- [28] Phan, T.A.; Hara, M.; Oguchi, H.; Kuwano, H. Current sensors using Fe-B-Nd-Nb magnetic metallic glass micro-cantilevers. *Microelectron. Eng.***2015**, *135*, 28–31, doi:10.1016/j.mee.2015.02.043.
- [29] Lin, Y.C.; Tsai, Y.C.; Ono, T.; Liu, P.; Esashi, M.; Gessner, T.; Chen, M. Metallic Glass as a Mechanical Material for Microscanners. *Adv. Funct. Mater.***2015**, *25*, 5677–5682, doi:10.1002/adfm.201502456.
- [30] Liu, W.; Zhang, H.; Shi, J.A.; Wang, Z.; Song, C.; Wang, X.; Lu, S.; Zhou, X.; Gu, L.; Louzguine-Luzgin, D. V.; et al. A room-temperature magnetic semiconductor from a ferromagnetic metallic glass. *Nat. Commun.***2016**, *7*, 1–6, doi:10.1038/ncomms13497.
- [31] Hasannaemi, V.; Mukherjee, S. Noble-Metal based Metallic Glasses as Highly Catalytic Materials for Hydrogen Oxidation Reaction in Fuel Cells. *Sci. Rep.***2019**, *9*, 1–8, doi:10.1038/s41598-019-48582-7.
- [32] Monfared, A.; Vali, H.; Faghihi, S. Biocorrosion and biocompatibility of Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glasses. *Surf. Interface Anal.***2013**, *45*, 1714–1720, doi:10.1002/sia.5312.
- [33] Filipecka, K.; Pawlik, P.; Filipecki, J. The effect of annealing on magnetic properties, phase structure and evolution of free volumes in Pr-Fe-B-W metallic glasses. *J. Alloys Compd.***2017**, *694*, 228–234, doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.321.
- [34] Wang, Z.; Georgarakis, K.; Nakayama, K.S.; Li, Y.; Tsarkov, A.A.; Xie, G.; Dudina, D.; Louzguine-Luzgin, D. V.; Yavari, A.R. Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber-reinforced Al alloy matrix composites. *Sci. Rep.***2016**, *6*, 1–11, doi:10.1038/srep24384.
- [35] Davies, H. A., J. Aucote, and J.B.H. Amorphous nickel produced by splat quenching. *Nat. Phys. Sci.***1973**, *246*, 13–14.
- [36] Ding, S.; Liu, Y.; Li, Y.; Liu, Z.; Sohn, S.; Walker, F.J.; Schroers, J. Combinatorial development of bulk metallic glasses. *Nat. Mater.***2014**, *13*, 494–500, doi:10.1038/nmat3939.
- [37] Lin, C.J.; Spaepen, F. Fe-B glasses formed by picosecond pulsed laser quenching. *Appl. Phys. Lett.***1982**, *41*, 721–723, doi:10.1063/1.93647.

- [38] Fan, G.J.; Fu, L.F.; Qiao, D.C.; Choo, H.; Liaw, P.K.; Browning, N.D.; Löffler, J.F. Effect of microalloying on the glass-forming ability of Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> bulk metallic glass. *J. Non. Cryst. Solids***2007**, *353*, 4218–4222, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.05
- [39] Mukherjee, S.; Schroers, J.; Zhou, Z.; Johnson, W.L.; Rhim, W.K. Viscosity and specific volume of bulk metallic glass-forming alloys and their correlation with glass forming ability. *Acta Mater.***2004**, *52*, 3689–3695, doi:10.1016/j.actamat.2004.04.023
- [40] Park, E.S.; Na, J.H.; Kim, D.H. Correlation between fragility and glass-forming ability/plasticity in metallic glass-forming alloys. *Appl. Phys. Lett.***2007**, *91*, 1–4, doi:10.1063/1.2759266.
- [41] Bordeenithikasem, P.; Liu, J.; Kube, S.A.; Li, Y.; Ma, T.; Scanley, B.E.; Broadbridge, C.C.; Vlassak, J.J.; Singer, J.P.; Schroers, J. Determination of critical cooling rates in metallic glass forming alloy libraries through laser spike annealing. *Sci. Rep.***2017**, *7*, 1–9, doi:10.1038/s41598-017-07719-2.
- [42] Hildal, K.; Sekido, N.; Perepezko, J.H. Critical cooling rate for Fe<sub>48</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>Y<sub>2</sub>C<sub>15</sub>B<sub>6</sub> bulk metallic glass formation. *Intermetallics***2006**, *14*, 898–902, doi:10.1016/j.intermet.2006.01.036.
- [43] Takeuchi, A.; Inoue, A. Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A***2001**, *304–306*, 446–451, doi:10.1016/S0921-5093(00)01446-5.
- [44] Peker, A.; Johnson, W.L. A highly processable metallic glass: Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10.0</sub>Be<sub>22.5</sub>. *Appl. Phys. Lett.***1993**, *63*, 2342–2344, doi:10.1063/1.110520.
- [45] Liu, N.; Ma, T.; Liao, C.; Liu, G.; Mota, R.M.O.; Liu, J.; Sohn, S.; Kube, S.; Zhao, S.; Singer, J.P.; et al. Combinatorial measurement of critical cooling rates in aluminum-base metallic glass forming alloys. *Sci. Rep.***2021**, *11*, 1–9, doi:10.1038/s41598-021-83384-w.
- [46] Yodoshi, N.; Yamada, R.; Kawasaki, A.; Makino, A. Evaluation of critical cooling rate of Fe<sub>76</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>10</sub>P<sub>5</sub> metallic glass by containerless solidification process. *J. Alloys Compd.***2015**, *643*, S2–S7, doi:10.1016/j.jallcom.2015.04.088.
- [47] Nishiyama, N.; Inoue, A. Supercooling investigation and critical cooling rate for glass formation in Pd-Cu-Ni-P alloy. *Acta Mater.***1999**, *47*, 1487–1495, doi:10.1016/S1359-6454(99)00030-0.
- [48] Pogatscher, S.; Uggowitzer, P.J.; Löffler, J.F. In-situ probing of metallic glass formation and crystallization upon heating and cooling via fast differential scanning calorimetry. *Appl. Phys. Lett.***2014**, *104*, doi:10.1063/1.4884940.
- [49] Shen, Y.; Li, Y.; Tsai, H.L. Evolution of crystalline phase during laser processing of Zr-based metallic glass. *J. Non. Cryst. Solids***2018**, *481*, 299–305, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.001.
- [50] Castellero, A.; Fiore, G.; Van Steenberge, N.; Battezzati, L. Processing a Fe<sub>67</sub>Mo<sub>4.5</sub>Cr<sub>2.3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>7</sub>P<sub>8.7</sub>B<sub>5.5</sub> metallic glass: Experimental and computed TTT and CCT curves. *J. Alloys Compd.***2020**, *843*, 156061, doi:10.1016/j.jallcom.2020.156061.
- [51] Liao, J.P.; Yang, B.J.; Zhang, Y.; Lu, W.Y.; Gu, X.J.; Wang, J.Q. Evaluation of glass formation and critical casting diameter in Al-based metallic glasses. *Mater. Des.***2015**, *88*, 222–226, doi:10.1016/j.matdes.2015.08.138.

- [52] Ashby, M.F.; Greer, A.L. Metallic glasses as structural materials. *Scr. Mater.***2006**, *54*, 321–326, doi:10.1016/j.scriptamat.2005.09.051.
- [53] Greer, A.L. Metallic glasses...on the threshold. *Mater. Today***2009**, *12*, 14–22, doi:10.1016/S1369-7021(09)70037-9.
- [54] Fornell, J.; Van Steenberge, N.; Varea, A.; Rossinyol, E.; Pellicer, E.; Suriñach, S.; Baró, M.D.; Sort, J. Enhanced mechanical properties and in vitro corrosion behavior of amorphous and devitrified Ti 40Zr 10Cu 38Pd 12 metallic glass. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.***2011**, *4*, 1709–1717, doi:10.1016/j.jmbbm.2011.05.028.
- [55] Peter, W.H.; Buchanan, R.A.; Liu, C.T.; Liaw, P.K.; Morrison, M.L.; Horton, J.A.; Carmichael, C.A.; Wright, J.L. Localized corrosion behavior of a zirconium-based bulk metallic glass relative to its crystalline state. *Intermetallics***2002**, *10*, 1157–1162, doi:10.1016/S0966-9795(02)00130-9.
- [56] Madge, S. V.; Caron, A.; Gralla, R.; Wilde, G.; Mishra, S.K. Novel W-based metallic glass with high hardness and wear resistance. *Intermetallics***2014**, *47*, 6–10, doi:10.1016/j.intermet.2013.12.003.
- [57] Wang, W.H. Bulk metallic glasses with functional physical properties. *Adv. Mater.***2009**, *21*, 4524–4544, doi:10.1002/adma.200901053.
- [58] Sharma, P.; Kaushik, N.; Kimura, H.; Saotome, Y.; Inoue, A. Nano-fabrication with metallic glass - An exotic material for nano-electromechanical systems. *Nanotechnology***2007**, *18*, doi:10.1088/0957-4484/18/3/035302.
- [59] Nieh, T.G.; Wadsworth, J.; Liu, C.T.; Ohkubo, T.; Hirotsu, Y. Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region. *Acta Mater.***2001**, *49*, 2887–2896, doi:10.1016/S1359-6454(01)00218-X.
- [60] Qiao, J.W.; Zhang, Y.; Jia, H.L.; Yang, H.J.; Liaw, P.K.; Xu, B.S. Tensile softening of metallic-glass-matrix composites in the supercooled liquid region. *Appl. Phys. Lett.***2012**, *100*, 9–13, doi:10.1063/1.3696026.
- [61] Zhang, Y.; Greer, A.L. Correlations for predicting plasticity or brittleness of metallic glasses. *J. Alloys Compd.***2007**, *434–435*, 2–5, doi:10.1016/j.jallcom.2006.08.094.
- [62] Khonik, V.A. Understanding of the structural relaxation of metallic glasses within the framework of the interstitialcy theory. *Metals (Basel)***2015**, *5*, 504–529, doi:10.3390/met5020504.
- [63] Schuh, C.A.; Hufnagel, T.C.; Ramamurty, U. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Mater.***2007**, *55*, 4067–4109, doi:10.1016/j.actamat.2007.01.052.
- [64] Dyre, J.C. Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids. *Rev. Mod. Phys.***2006**, *78*, 953–972, doi:10.1103/RevModPhys.78.953.
- [65] Yu, H.B.; Shen, X.; Wang, Z.; Gu, L.; Wang, W.H.; Bai, H.Y. Tensile plasticity in metallic glasses with pronounced  $\beta$  relaxations. *Phys. Rev. Lett.***2012**, *108*, 1–5, doi:10.1103/PhysRevLett.108.015504.

- [66] Langer, J.S. Shear-transformation-zone theory of plastic deformation near the glass transition. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.***2008**, *77*, 1–14, doi:10.1103/PhysRevE.77.021502.
- [67] Greer, A.L.; Cheng, Y.Q.; Ma, E. Shear bands in metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. R Reports***2013**, *74*, 71–132, doi:10.1016/j.mser.2013.04.001.
- [68] Maaß, R.; Klaumünzer, D.; Preiß, E.I.; Derlet, P.M.; Löffler, J.F. Single shear-band plasticity in a bulk metallic glass at cryogenic temperatures. *Scr. Mater.***2012**, *66*, 231–234, doi:10.1016/j.scriptamat.2011.10.044.
- [69] Meduri, C.; Hasan, M.; Adam, S.; Kumar, G. Effect of temperature on shear bands and bending plasticity of metallic glasses. *J. Alloys Compd.***2018**, *732*, 922–927, doi:10.1016/j.jallcom.2017.10.276.
- [70] Shuai, C.; Li, S.; Peng, S.; Feng, P.; Lai, Y.; Gao, C. Biodegradable metallic bone implants. *Mater. Chem. Front.***2019**, *3*, 544–562, doi:10.1039/c8qm00507a.
- [71] Li, H.F.; Zheng, Y.F. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications. *Acta Biomater.***2016**, *36*, 1–20, doi:10.1016/j.actbio.2016.03.047.
- [72] Tsai, P.H.; Lin, Y.Z.; Li, J.B.; Jian, S.R.; Jang, J.S.C.; Li, C.; Chu, J.P.; Huang, J.C. Sharpness improvement of surgical blade by means of ZrCuAlAgSi metallic glass and metallic glass thin film coating. *Intermetallics***2012**, *31*, 127–131, doi:10.1016/j.intermet.2012.06.014.
- [73] Huang, L.; Pu, C.; Fisher, R.K.; Mountain, D.J.H.; Gao, Y.; Liaw, P.K.; Zhang, W.; He, W. A Zr-based bulk metallic glass for future stent applications: Materials properties, finite element modeling, and in vitro human vascular cell response. *Acta Biomater.***2015**, *25*, 356–368, doi:10.1016/j.actbio.2015.07.012.
- [74] Aliyu, A.A.A.; Abdul-Rani, A.M.; Ginta, T.L.; Prakash, C.; Axinte, E.; Fua-Nizan, R. Investigation of nanoporosities fabricated on metallic glass surface by hydroxyapatite mixed EDM for orthopedic application. *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.***2017**, *13*, 523–528, doi:10.11113/mjfas.v13n4-2.830.
- [75] Wu, Z.; Du, P.; Xiang, T.; Li, K.; Xie, G. Ti-based bulk metallic glass implantable biomaterial with adjustable porosity produced by a novel pressure regulation method in spark plasma sintering. *Intermetallics***2021**, *131*, 107105, doi:10.1016/j.intermet.2021.107105.
- [76] Xie, G.; Kanetaka, H.; Kato, H.; Qin, F.; Wang, W. Porous Ti-based bulk metallic glass with excellent mechanical properties and good biocompatibility. *Intermetallics***2019**, *105*, 153–162, doi:10.1016/j.intermet.2018.12.002.
- [77] Wu, H.; Liang, L.; Lan, X.; Yin, Y.; Song, M.; Li, R.; Liu, Y.; Yang, H.; Liu, L.; Cai, A.; et al. Tribological and biological behaviors of laser clad Ti-based metallic glass composite coatings. *Appl. Surf. Sci.***2020**, *507*, 145104, doi:10.1016/j.apsusc.2019.145104
- [78] Rajan, S.T.; Das, M.; Kumar, P.S.; Arockiarajan, A.; Subramanian, B. Biological performance of metal metalloid (TiCuZrPd:B) TFMG fabricated by pulsed laser deposition. *Colloids Surfaces B Biointerfaces***2021**, *202*, 111684, doi:10.1016/j.colsurfb.2021.111684.

- [79] Lin, C.H.; Chen, C.H.; Huang, Y.S.; Huang, C.H.; Huang, J.C.; Jang, J.S.C.; Lin, Y.S. In-vivo investigations and cytotoxicity tests on Ti/Zr-based metallic glasses with various Cu contents. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *77*, 308–317, doi:10.1016/j.msec.2017.03.228.
- [80] Liu, Y.; Wang, H.J.; Pang, S.J.; Zhang, T. Ti–Zr–Cu–Fe–Sn–Si–Ag–Ta bulk metallic glasses with good corrosion resistance as potential biomaterials. *Rare Met.* **2020**, *39*, 688–694, doi:10.1007/s12598-018-1124-9.
- [81] Li, P.; Meng, L.; Wang, S.; Wang, K.; Sui, Q.; Liu, L.; Zhang, Y.; Yin, X.; Zhang, Q.; Wang, L. In situ formation of Ti<sub>47</sub>Cu<sub>38</sub>Zr<sub>7.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>Sn<sub>2</sub>Si<sub>1</sub>Nb<sub>2</sub> amorphous coating by laser surface remelting. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, doi:10.3390/ma12223660
- [82] Yan, H.M.; Liu, Y.; Pang, S.J.; Zhang, T. Glass formation and properties of Ti-based bulk metallic glasses as potential biomaterials with Nb additions. *Rare Met.* **2018**, *37*, 831–837, doi:10.1007/s12598-015-0664-5.
- [83] Liens, A.; Etiemble, A.; Rivory, P.; Balvay, S.; Pelletier, J.M.; Cardinal, S.; Fabrègue, D.; Kato, H.; Steyer, P.; Munhoz, T.; et al. On the potential of Bulk Metallic Glasses for dental implantology: Case study on Ti<sub>40</sub>Zr<sub>10</sub>Cu<sub>36</sub>Pd<sub>14</sub>. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, doi:10.3390/ma11020249.
- [84] Abdi, S.; Oswald, S.; Gostin, P.F.; Helth, A.; Sort, J.; Barõ, M.D.; Calin, M.; Schultz, L.; Eckert, J.; Gebert, A. Designing new biocompatible glass-forming Ti<sub>75-x</sub>Zr<sub>10</sub>Nb<sub>x</sub>Si<sub>15</sub> (x = 0, 15) alloys: Corrosion, passivity, and apatite formation. *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* **2016**, *104*, 27–38, doi:10.1002/jbm.b.33332.
- [85] Wang, Y.B.; Li, H.F.; Cheng, Y.; Zheng, Y.F.; Ruan, L.Q. In vitro and in vivo studies on Ti-based bulk metallic glass as potential dental implant material. *Mater. Sci. Eng. C* **2013**, *33*, 3489–3497, doi:10.1016/j.msec.2013.04.038.
- [86] Chen, N.; Shi, X.; Witte, R.; Nakayama, K.S.; Ohmura, K.; Wu, H.; Takeuchi, A.; Hahn, H.; Esashi, M.; Gleiter, H.; et al. A novel Ti-based nanoglass composite with submicron-nanometer-sized hierarchical structures to modulate osteoblast behaviors. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 2568–2574, doi:10.1039/c3tb20153h.
- [87] Meagher, P.; O’Cearbhaill, E.D.; Byrne, J.H.; Browne, D.J. Bulk Metallic Glasses for Implantable Medical Devices and Surgical Tools. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5755–5762, doi:10.1002/adma.201505347.
- [88] Sawyer, V.; Tao, X.; Dong, H.; Dashtbozorg, B.; Li, X.; Sammons, R.; Dong, H.S. Improving the tribological properties and biocompatibility of Zr-based bulk metallic glass for potential biomedical applications. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, doi:10.3390/MA13081960.
- [89] Abdul-Rani, A.M.; Aliyu, A.A.A.; Hastuty, S.; Ginta, T.L.; Rao, T.V.V.L.N.; Ali, S. Enhancing surface quality of Zr-Cu-Ni-Ti-Be through hydroxyapatite mixed EDM for potential orthopedic application. *AIP Conf. Proc.* **2018**, *2035*, doi:10.1063/1.5075609.

- [90] Hua, N.; Chen, W.; Wang, W.; Lu, H.; Ye, X.; Li, G.; Lin, C.; Huang, X. Tribological behavior of a Ni-free Zr-based bulk metallic glass with potential for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C***2016**, *66*, 268–277, doi:10.1016/j.msec.2016.04.078.
- [91] Subramanian, B.; Maruthamuthu, S.; Rajan, S.T. Biocompatibility evaluation of sputtered zirconium-based thin film metallic glass-coated steels. *Int. J. Nanomedicine***2015**, *10*, 17–29, doi:10.2147/IJN.S79977.
- [92] Huang, L.; Zhu, C.; Muntele, C.I.; Zhang, T.; Liaw, P.K.; He, W. Surface engineering of a Zr-based bulk metallic glass with low energy Ar- or Ca-ion implantation. *Mater. Sci. Eng. C***2015**, *47*, 248–255, doi:10.1016/j.msec.2014.11.009.
- [93] Hua, N.; Huang, L.; Chen, W.; He, W.; Zhang, T. Biocompatible Ni-free Zr-based bulk metallic glasses with high-Zr-content: Compositional optimization for potential biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C***2014**, *44*, 400–410, doi:10.1016/j.msec.2014.08.049.
- [94] Espallargas, N.; Aune, R.E.; Torres, C.; Papageorgiou, N.; Muñoz, A.I. Bulk metallic glasses (BMG) for biomedical applications-A tribocorrosion investigation of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> in simulated body fluid. *Wear***2013**, *301*, 271–279, doi:10.1016/j.wear.2012.12.053.
- [95] Hua, N.; Huang, L.; He, W.; Pang, S.; Zhang, T. A Ni-free high-zirconium-based bulk metallic glass with enhanced plasticity and biocompatibility. *J. Non. Cryst. Solids***2013**, *376*, 133–138, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.023.
- [96] Huang, L.; Cao, Z.; Meyer, H.M.; Liaw, P.K.; Garlea, E.; Dunlap, J.R.; Zhang, T.; He, W. Responses of bone-forming cells on pre-immersed Zr-based bulk metallic glasses: Effects of composition and roughness. *Acta Biomater.***2011**, *7*, 395–405, doi:10.1016/j.actbio.2010.08.002.
- [97] Sharma, A.; Kopylov, A.; Zadorozhnyy, M.; Stepashkin, A.; Kudelkina, V.; Wang, J.Q.; Ketov, S.; Churyukanova, M.; Louzguine-Luzgin, D.; Sarac, B.; et al. Mg-based metallic glass-polymer composites: Investigation of structure, thermal properties, and biocompatibility. *Metals (Basel)***2020**, *10*, 1–14, doi:10.3390/met10070867.
- [98] Abisegapriyan, K.S.; Rajeshwari, A.; Kundu, S.; Subramanian, B. Magnesium glassy alloy laminated nanofibrous polymer as biodegradable scaffolds. *J. Non. Cryst. Solids***2018**, *502*, 210–217, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.011.
- [99] Monfared, A.; Ghaee, A.; Ebrahimi-Barough, S. Preparation and characterization of crystallized and relaxed amorphous Mg-Zn-Ca alloy ribbons for nerve regeneration application. *J. Non. Cryst. Solids***2018**, *489*, 71–76, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.031.
- [100] Hua, N.; Chen, W.; Wang, Q.; Guo, Q.; Huang, Y.; Zhang, T. Tribocorrosion behaviors of a biodegradable Mg<sub>65</sub>Zn<sub>30</sub>Ca<sub>5</sub> bulk metallic glass for potential biomedical implant applications. *J. Alloys Compd.***2018**, *745*, 111–120, doi:10.1016/j.jallcom.2018.02.138.

- [101] Baulin, O.; Fabrègue, D.; Kato, H.; Liens, A.; Wada, T.; Pelletier, J.M. A new, toxic element-free Mg-based metallic glass for biomedical applications. *J. Non. Cryst. Solids***2018**, *481*, 397–402, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.024.
- [102] Li, H.; He, W.; Pang, S.; Liaw, P.K.; Zhang, T. In vitro responses of bone-forming MC3T3-E1 pre-osteoblasts to biodegradable Mg-based bulk metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. C***2016**, *68*, 632–641, doi:10.1016/j.msec.2016.06.022.
- [103] Li, H.; Pang, S.; Liu, Y.; Liaw, P.K.; Zhang, T. In vitro investigation of Mg-Zn-Ca-Ag bulk metallic glasses for biomedical applications. *J. Non. Cryst. Solids***2015**, *427*, 134–138, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.043.
- [104] Li, H.; Pang, S.; Liu, Y.; Sun, L.; Liaw, P.K.; Zhang, T. Biodegradable Mg-Zn-Ca-Sr bulk metallic glasses with enhanced corrosion performance for biomedical applications. *Mater. Des.***2015**, *67*, 9–19, doi:10.1016/j.matdes.2014.10.085.
- [105] 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**, *23*, 4793–4800, doi:10.1002/adfm.201203738.
- [106] Wang, J.; Huang, S.; Li, Y.; Wei, Y.; Xi, X.; Cai, K. Microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of Mn-doped Mg-Zn-Ca bulk metallic glass composites. *Mater. Sci. Eng. C***2013**, *33*, 3832–3838, doi:10.1016/j.msec.2013.05.020.
- [107] Esmaeili, A.; Ghaffari, S.A.; Nikkhah, M.; Malek Ghaini, F.; Farzan, F.; Mohammadi, S. Biocompatibility assessments of 316L stainless steel substrates coated by Fe-based bulk metallic glass through electro-spark deposition method. *Colloids Surfaces B Biointerfaces***2021**, *198*, 111469, doi:10.1016/j.colsurfb.2020.111469.
- [108] Li, S.; Wei, Q.; Li, Q.; Jiang, B.; Chen, Y.; Sun, Y. Development of Fe-based bulk metallic glasses as potential biomaterials. *Mater. Sci. Eng. C***2015**, *52*, 235–241, doi:10.1016/j.msec.2015.03.041.
- [109] Yang, C.; Bian, X.; Qin, J.; Guo, T.; Zhao, S. Fabrication and hyperthermia effect of magnetic functional fluids based on amorphous particles. *Appl. Surf. Sci.***2015**, *330*, 216–220, doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.023.
- [110] Zohdi, H.; Shahverdi, H.R.; Hadavi, S.M.M. Effect of Nb addition on corrosion behavior of Fe-based metallic glasses in Ringer's solution for biomedical applications. *Electrochem. commun.***2011**, *13*, 840–843, doi:10.1016/j.elecom.2011.05.017.
- [111] Zhao, K.; Jiao, W.; Ma, J.; Gao, X.Q.; Wang, W.H. Formation and properties of strontium-based bulk metallic glasses with ultralow glass transition temperature. *J. Mater. Res.***2012**, *27*, 2593–2600, doi:10.1557/jmr.2012.214.

- [112] Lee, M.; Choi, Y.; Sugio, K.; Matsugi, K.; Sasaki, G. Effect of aluminum carbide on thermal conductivity of the unidirectional CF/Al composites fabricated by low pressure infiltration process. *Compos. Sci. Technol.***2014**, *97*, 1–5, doi:10.1016/j.compscitech.2014.03.022.
- [113] Yin, H.L.; Liu, S.Q.; Zhao, L.C.; Cui, C.X.; Wang, X. Vacuum infiltration molding and mechanical property of short carbon fiber reinforced Ti-based metallic glass matrix composite. *J. Mater. Process. Technol.***2021**, *295*, 117151, doi:10.1016/j.jmatprotec.2021.117151.
- [114] Zhang, Z.; Kong, J.; Liu, X.; Song, X.; Dong, K. Preparation, microstructure and mechanical properties of tungsten fiber reinforced LaAlCuNi metallic glass matrix composites. *Intermetallics***2021**, *132*, doi:10.1016/j.intermet.2021.107139
- [115] Chen, S.; Li, W.Q.; Zhang, L.; Fu, H.M.; Li, Z.K.; Zhu, Z.W.; Li, H.; Zhang, H.W.; Wang, A.M.; Wang, Y.D.; et al. Dynamic compressive mechanical properties of the spiral tungsten wire reinforced Zr-based bulk metallic glass composites. *Compos. Part B Eng.***2020**, *199*, doi:10.1016/j.compositesb.2020.108219.
- [116] Zhou, J.; Wu, Y.; Wang, H.; Liu, X.; Jiang, S.; Wang, X.; Lu, Z. Work-hardenable Zr-based bulk metallic glass composites reinforced with ex-situ TiNi fibers. *J. Alloys Compd.***2019**, *806*, 1497–1508, doi:10.1016/j.jallcom.2019.07.270.
- [117] Zhang, B.; Fu, H.; Zhang, H.; Mu, J.; Wang, M. Synthesis and property of short tungsten fibre/Zr-based metallic glass composite. *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)***2019**, *35*, 1347–1354, doi:10.1080/02670836.2019.1624017.
- [118] Chen, S.; Zhang, L.; Fu, H.M.; Li, Z.K.; Zhu, Z.W.; Li, H.; Zhang, H.W.; Wang, A.M.; Wang, Y.D.; Zhang, H.F. Compressive mechanical properties and failure modes of Zr-based bulk metallic glass composites containing tungsten springs. *Mater. Des.***2018**, *160*, 652–660, doi:10.1016/j.matdes.2018.09.049.
- [119] Hamill, L.; Nutt, S. Adhesion of metallic glass and epoxy in composite-metal bonding. *Compos. Part B Eng.***2018**, *134*, 186–192, doi:10.1016/j.compositesb.2017.09.044.
- [120] Chen, G.; Hao, Y.; Chen, X.; Hao, H. Compressive behaviour of tungsten fibre reinforced Zr-based metallic glass at different strain rates and temperatures. *Int. J. Impact Eng.***2017**, *106*, 110–119, doi:10.1016/j.ijimpeng.2017.03.017.
- [121] Shamlaye, K.F.; Laws, K.J.; Ferry, M. Supercooled liquid fusion of carbon fibre-bulk metallic glass composites with superplastic forming properties. *Scr. Mater.***2016**, *111*, 127–130, doi:10.1016/j.scriptamat.2015.08.001.
- [122] Wang, Z.; Scudino, S.; Stoica, M.; Zhang, W.; Eckert, J. Al-based matrix composites reinforced with short Fe-based metallic glassy fiber. *J. Alloys Compd.***2015**, *651*, 170–175, doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.098.

- [123] Li, Z.K.; Fu, H.M.; Sha, P.F.; Zhu, Z.W.; Wang, A.M.; Li, H.; Zhang, H.W.; Zhang, H.F.; Hu, Z.Q. Atomic interaction mechanism for designing the interface of W/Zr-based bulk metallic glass composites. *Sci. Rep.***2015**, *5*, 1–6, doi:10.1038/srep08967.
- [124] Chen, J.H.; Chen, Y.; Jiang, M.Q.; Chen, X.W.; Zhang, H.F.; Dai, L.H. On the compressive failure of tungsten fiber reinforced Zr-based bulk metallic glass composite. *Int. J. Solids Struct.***2015**, *69–70*, 428–441, doi:10.1016/j.ijsolstr.2015.05.008.
- [125] Chen, J.H.; Chen, Y.; Jiang, M.Q.; Chen, X.W.; Fu, H.M.; Zhang, H.F.; Dai, L.H. Dynamic shear punch behavior of tungsten fiber reinforced Zr-based bulk metallic glass matrix composites. *Int. J. Impact Eng.***2015**, *79*, 22–31, doi:10.1016/j.ijimpeng.2014.07.006.
- [126] Zhang, B.; Fu, H.; Li, Z.; Zhu, Z.; Zhang, H.; Hu, Z. Anisotropic tensile properties of tungsten fiber reinforced Zr based metallic glass composites. *Mater. Sci. Eng. A***2014**, *619*, 165–170, doi:10.1016/j.msea.2014.09.084.
- [127] Chen, J.H.; Chen, Y.; Jiang, M.Q.; Chen, X.W.; Fu, H.M.; Zhang, H.F.; Dai, L.H. Direct Observation on the Evolution of Shear Banding and Buckling in Tungsten Fiber Reinforced Zr-Based Bulk Metallic Glass Composite. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.***2014**, *45*, 5397–5408, doi:10.1007/s11661-014-2493-9.
- [128] Khademian, N.; Gholamipour, R. Study on microstructure and fracture behavior of tungsten wire reinforced Cu-based and Zr-based bulk metallic glass matrix composites. *J. Non. Cryst. Solids***2013**, *365*, 75–84, doi:10.1016/j.jnoncrsol.2012.12.030
- [129] Zhang, B.Y.; Chen, X.H.; Wang, S.S.; Lin, D.Y.; Hui, X.D. High strength tungsten wire reinforced Zr-based bulk metallic glass matrix composites prepared by continuous infiltration process. *Mater. Lett.***2013**, *93*, 210–214, doi:10.1016/j.matlet.2012.11.086
- [130] Wang, Z.; Zhang, J.; Li, Y. Quasi-static and dynamic compressive characteristics of tungsten fiber/Zr-based bulk metallic glass matrix composites. *J. Comput. Theor. Nanosci.***2012**, *9*, 1427–1430, doi:10.1166/jctn.2012.2216.
- [131] Rong, G.; Huang, D.W.; Yang, M.C. Penetrating behaviors of Zr-based metallic glass composite rods reinforced by tungsten fibers. *Theor. Appl. Fract. Mech.***2012**, *58*, 21–27, doi:10.1016/j.tafmec.2012.02.003.
- [132] Jiang, F.; Chen, G.; Wang, Z.; Cao, Y.; Cheng, J.; Chen, G. Mechanical properties of tungsten fiber reinforced (Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub>)<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub> bulk metallic glass composites. *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Met. Mater. Eng.***2011**, *40*, 206–208, doi:10.1016/s1875-5372(11)60016-7.
- [133] Deng, S.T.; Diao, H.; Chen, Y.L.; Yan, C.; Zhang, H.F.; Wang, A.M.; Hu, Z.Q. Metallic glass fiber-reinforced Zr-based bulk metallic glass. *Scr. Mater.***2011**, *64*, 85–88, doi:10.1016/j.scriptamat.2010.09.014

- [134] Hyeon, D.Y.; Nam, C.; Ham, S.S.; Hwang, G.T.; Yi, S.; Kim, K.T.; Park, K. II Enhanced Energy Conversion Performance of a Magneto–Mechano–Electric Generator Using a Laminate Composite Made of Piezoelectric Polymer and Metallic Glass. *Adv. Electron. Mater.* **2021**, *7*, 1–9, doi:10.1002/aelm.202000969.
- [135]. Bao, W.; Chen, J.; Xie, G. Optimized strength and conductivity of multi-scale copper alloy/metallic glass composites tuned by a one-step spark plasma sintering (SPS) process. *J. Mater. Sci. Technol.* **2022**, *128*, 22–30, doi:10.1016/j.jmst.2022.04.024.
- [136] Li, Q.; Qin, D.; Lu, Y.; Zhu, X.; Lu, X. Laser additive manufacturing of ductile Fe-based bulk metallic glass composite. *J. Mater. Sci. Technol.* **2022**, *121*, 148–153, doi:10.1016/j.jmst.2022.01.013.
- [137] Zhu, R.T.; Yuan, J.L.; Wang, Z.; Shi, X.H.; Yang, H.J.; Qiao, J.W. Scripta Materialia in a Ti-based metallic glass matrix composite. *Scr. Mater.* **2022**, *218*, 114838, doi:10.1016/j.scriptamat.2022.114838.
- [138] Katakareddi, G.; Yedla, N. The effect of loading methods on the microstructural evolution and degree of strain localization in Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> metallic glass composite nanowires: A molecular dynamics simulation study. *J. Mol. Graph. Model.* **2022**, *115*, 108216, doi:10.1016/j.jmngm.2022.108216.
- [139] Nowosielski, R.; Gramatyka, P.; Sakiewicz, P.; Babilas, R. Ferromagnetic composites with polymer matrix consisted of nanocrystalline Fe-based filler. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *387*, 179–185, doi:10.1016/j.jmmm.2015.04.004.
- [140] Gizaw, E.T.; Yeh, H.H.; Chu, J.P.; Hu, C.C. Fabrication and characterization of nitrogen selective thin-film metallic glass/polyacrylonitrile composite membrane for gas separation. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *237*, 116340, doi:10.1016/j.seppur.2019.116340.
- [141] Kim, J.Y.; Gu, X.; Wraith, M.; Uhl, J.T.; Dahmen, K.A.; Greer, J.R. Suppression of catastrophic failure in metallic glass-polyisoprene nanolaminate containing nanopillars. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1972–1980, doi:10.1002/adfm.201103050.
- [142] Lasheras, A.; Gutiérrez, J.; Reis, S.; Sousa, D.; Silva, M.; Martins, P.; Lanceros-Mendez, S.; Barandiarán, J.M.; Shishkin, D.A.; Potapov, A.P. Energy harvesting device based on a metallic glass/PVDF magnetoelectric laminated composite. *Smart Mater. Struct.* **2015**, *24*, doi:10.1088/0964-1726/24/6/065024.
- [143] Eckert, J.; Das, J.; Pauly, S.; Duhamel, C. Mechanical properties of bulk metallic glasses and composites. *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 285–301, doi:10.1557/jmr.2007.0050.
- [144] Lin, S.; Ge, S.; Li, W.; Li, H.; Fu, H.; Wang, A.; Zhuang, Y.; Zhang, H.; Zhu, Z. Work-hardenable TiZr-based multilayered bulk metallic glass composites through the solid solution strengthening in ex-situ Ti layers. *J. Non. Cryst. Solids* **2021**, *553*, 120508, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2020.120508
- [145] Lin, S.; Zhu, Z.; Ge, S.; Zhang, L.; Liu, D.; Zhuang, Y.; Fu, H.; Li, H.; Wang, A.; Zhang, H. Designing new work-hardenable ductile Ti-based multilayered bulk metallic glass composites with ex-

- situ and in-situ hybrid strategy. *J. Mater. Sci. Technol.***2020**, *50*, 128–138, doi:10.1016/j.jmst.2019.12.037
- [146] Wang, X.; Zhao, L.; Hu, X.; Cheng, Y.; Liu, S.; Chen, P.; Cui, C. Fabrication and mechanical behavior of ex situ mg-based bulk metallic glass matrix composite reinforced with electroless Cu-coated SiC particles. *Materials (Basel)***2017**, *10*, doi:10.3390/ma10121371
- [147] Qin, Y.; Han, X.; Song, K.; Wang, L.; Cheng, Y.; Zhang, Z.; Xue, Q.; Sun, N.; Wang, J.; Sun, B.; et al. Stability of shear banding process in bulk metallic glasses and composites. *J. Mater. Res.***2017**, *32*, 2560–2569, doi:10.1557/jmr.2017.243.
- [148] Guo, W.; Wada, T.; Kato, H. Work-hardenable Mg-based bulk metallic glass matrix composites reinforced by ex-situ porous shape-memory-alloy particles. *Mater. Lett.***2016**, *183*, 454–458, doi:10.1016/j.matlet.2016.07.082.
- [149] Li, T.H.; Tsai, P.H.; Hsu, K.T.; Liu, Y.C.; Jang, J.S.C.; Huang, J.C. Significantly enhanced drilling ability of the orthopedic drill made of Zr-based bulk metallic glass composite. *Intermetallics***2016**, *78*, 17–20, doi:10.1016/j.intermet.2016.08.001
- [150] Wang, H. Sen; Wu, J.Y.; Liu, Y.T. Effect of the volume fraction of the ex-situ reinforced Ta additions on the microstructure and properties of laser-welded Zr-based bulk metallic glass composites. *Intermetallics***2016**, *68*, 87–94, doi:10.1016/j.intermet.2015.09.007.
- [151] Wang, H. Sen; Chen, H.G.; Jang, J.S.C.; Lin, D.Y.; Gu, J.W. Interfacial analysis of the ex-situ reinforced phase of a laser spot welded Zr-based bulk metallic glass composite. *Mater. Charact.***2013**, *86*, 242–249, doi:10.1016/j.matchar.2013.10.018.
- [152] Madge, S. V.; Louzguine-Luzgin, D. V.; Inoue, A.; Greer, A.L. Large compressive plasticity in a la-based glass-crystal composite. *Metals (Basel)***2013**, *3*, 41–48, doi:10.3390/met3010041.
- [153] Jang, J.S.C.; Li, J.B.; Lee, S.L.; Chang, Y.S.; Jian, S.R.; Huang, J.C.; Nieh, T.G. Prominent plasticity of Mg-based bulk metallic glass composites by ex-situ spherical Ti particles. *Intermetallics***2012**, *30*, 25–29, doi:10.1016/j.intermet.2012.03.038.
- [154] Li, J.B.; Jang, J.S.C.; Li, C.; Jian, S.R.; Tsai, P.H.; Hwang, J.D.; Huang, J.C.; Nieh, T.G. Significant plasticity enhancement of ZrCu-based bulk metallic glass composite dispersed by in situ and ex situ Ta particles. *Mater. Sci. Eng. A***2012**, *551*, 249–254, doi:10.1016/j.msea.2012.05.013.
- [155] Li, J.B.; Jang, J.S.C.; Jian, S.R.; Chen, K.W.; Lin, J.F.; Huang, J.C. Plasticity improvement of ZrCu-based bulk metallic glass by ex situ dispersed Ta particles. *Mater. Sci. Eng. A***2011**, *528*, 8244–8248, doi:10.1016/j.msea.2011.08.006.
- [156] Qiao, J.; Jia, H.; Liaw, P.K. Metallic glass matrix composites. *Mater. Sci. Eng. R Reports***2016**, *100*, 1–69, doi:10.1016/j.mser.2015.12.001.
- [157] Lin, S.; Ge, S.; Zhu, Z.; Li, W.; Li, Z.; Li, H.; Fu, H.; Wang, A.; Zhuang, Y.; Zhang, H. Double toughening Ti-based bulk metallic glass composite with high toughness, strength and tensile ductility via phase engineering. *Appl. Mater. Today***2021**, *22*, 100944, doi:10.1016/j.apmt.2021.100944.

- [158] Ren, Z.Q.; Churakova, A.A.; Wang, X.; Goel, S.; Liu, S.N.; You, Z.S.; Liu, Y.; Lan, S.; Gunderov, D. V.; Wang, J.T.; et al. Enhanced tensile strength and ductility of bulk metallic glasses Zr<sub>52.5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>14.6</sub>Ti<sub>5</sub> via high-pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. A***2021**, *803*, 140485, doi:10.1016/j.msea.2020.140485.
- [159] Jin, Y.; Xi, G.; Li, R.; Li, Z.A.; Chen, X.B.; Zhang, T. Nanoporous metallic-glass electrocatalysts for highly efficient oxygen evolution reaction. *J. Alloys Compd.***2021**, *852*, doi:10.1016/j.jallcom.2020.156876.
- [160] Zhang, J.; Liu, Y.; Yang, H.; Ren, Y.; Cui, L.; Jiang, D.; Wu, Z.; Ma, Z.; Guo, F.; Bakhtiari, S.; et al. Achieving 5.9% elastic strain in kilograms of metallic glasses: Nanoscopic strain engineering goes macro. *Mater. Today***2020**, *37*, 18–26, doi:10.1016/j.mattod.2020.02.020.
- [161] Ibrahim, M.Z.; Sarhan, A.A.D.; Kuo, T.Y.; Yusof, F.; Hamdi, M.; Lee, T.M. Developing a new laser cladded FeCrMoCB metallic glass layer on nickel-free stainless-steel as a potential superior wear-resistant coating for joint replacement implants. *Surf. Coatings Technol.***2020**, *392*, 125755, doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125755
- [162] Tkaczyk, M.; Hasiak, M.; Kaleta, J.; Dragnevski, K.I. Microstructural investigation and mechanical properties of rapidly solidified bulk nanocrystalline Fe-based alloys. *Mater. Today Proc.***2020**, *33*, 1775–1780, doi:10.1016/j.matpr.2020.05.050.
- [163] Huang, L.J.; Wang, H.; Liu, J.W.; Zhang, C.; Ouyang, L.Z.; Zhu, M. Low temperature de/hydrogenation in the partially crystallized Mg<sub>60</sub>Ce<sub>10</sub>Ni<sub>20</sub>Cu<sub>10</sub> metallic glasses induced by milling with process control agents. *J. Alloys Compd.***2019**, *792*, 835–843, doi:10.1016/j.jallcom.2019.04.029.
- [164] Hasani, S.; Ansariniya, M.; Seifoddini, A. Enhancement of mechanical properties of a soft magnetic Fe-based metallic glass. *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)***2019**, *35*, 865–871, doi:10.1080/02670836.2019.1594552.
- [165] Zhou, Q.; Ren, Y.; Du, Y.; Han, W.; Hua, D.; Zhai, H.; Huang, P.; Wang, F.; Wang, H. Identifying the significance of Sn addition on the tribological performance of Ti-based bulk metallic glass composites. *J. Alloys Compd.***2019**, *780*, 671–679, doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.262.
- [166] Yao, A.; Yang, H.; Wang, J.Q.; Xu, W.; Huo, J.; Li, R.W.; Qiu, H.; Chen, M. Flexible supercapacitor electrodes fabricated by dealloying nanocrystallized Al-Ni-Co-Y-Cu metallic glasses. *J. Alloys Compd.***2019**, *772*, 164–172, doi:10.1016/j.jallcom.2018.09.090.
- [167] Monson, T.C.; Zheng, B.; Delany, R.E.; Pearce, C.J.; Langlois, E.D.; Lepkowski, S.M.; Stevens, T.E.; Zhou, Y.; Atcity, S.; Lavernia, E.J. Soft Magnetic Multilayered FeSiCrB-Fe x N Metallic Glass Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering. *IEEE Magn. Lett.***2019**, *10*, doi:10.1109/LMAG.2019.2906832.
- [168] Codrean, C.; Cosma, C.; Toşa, D.; Buzdugan, D.; Dume, A.I. Composite materials fabricated of amorphous and nanocrystalline metallic powders. *Mater. Plast.***2019**, *56*, 744–749, doi:10.37358/mp.19.4.5262.

- [169] Ji, X.; Wu, J.; Pi, J.; Cheng, J.; Shan, Y.; Zhang, Y. Slurry erosion induced surface nanocrystallization of bulk metallic glass. *Appl. Surf. Sci.***2018**, *440*, 1204–1210, doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.263
- [170] Hoppe, M.; Ababii, N.; Postica, V.; Lupan, O.; Polonskyi, O.; Schütt, F.; Kaps, S.; Sukhodub, L.F.; Sontea, V.; Strunskus, T.; et al. (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al heterojunctions for volatile organic compound detection. *Sensors Actuators, B Chem.***2018**, *255*, 1362–1375, doi:10.1016/j.snb.2017.08.135.
- [171] Jian, W.R.; Wang, L.; Yao, X.H.; Luo, S.N. Balancing strength, hardness and ductility of Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> nanoglasses via embedded nanocrystals. *Nanotechnology***2018**, *29*, doi:10.1088/1361-6528/aa994f.
- [172] Tlili, A.; Pailhès, S.; Debord, R.; Ruta, B.; Gravier, S.; Blandin, J.J.; Blanchard, N.; Gomès, S.; Assy, A.; Tanguy, A.; et al. Thermal transport properties in amorphous/nanocrystalline metallic composites: A microscopic insight. *Acta Mater.***2017**, *136*, 425–435, doi:10.1016/j.actamat.2017.07.015.
- [173] Kim, Y.S.; Hong, S.H.; Park, H.J.; Kim, J.T.; Jeong, H.J.; Na, Y.S.; Lim, K.R.; Park, J.M.; Kim, K.B. Crystallization and phase transformation behavior of TiCu-based bulk metallic glass composite with B<sub>2</sub> particles. *J. Alloys Compd.***2017**, *707*, 87–91, doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.110.
- [174] Dusoe, K.J.; Vijayan, S.; Bissell, T.R.; Chen, J.; Morley, J.E.; Valencia, L.; Dongare, A.M.; Aindow, M.; Lee, S.W. Strong, ductile, and thermally stable Cu-based metal-intermetallic nanostructured composites. *Sci. Rep.***2017**, *7*, 1–8, doi:10.1038/srep40409.
- [175] Lan, X.; Wu, H.; Liu, Y.; Zhang, W.; Li, R.; Chen, S.; Zai, X.; Hu, T. Microstructures and tribological properties of laser clad Ti-based metallic glass composite coatings. *Mater. Charact.***2016**, *120*, 82–89, doi:10.1016/j.matchar.2016.08.026.
- [176] Lee, J.K.; Kim, S.Y.; Ott, R.T.; Kim, J.Y.; Eckert, J.; Lee, M.H. Effect of reinforcement phase on the mechanical property of tungsten nanocomposite synthesized by spark plasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.***2016**, *54*, 14–18, doi:10.1016/j.ijrmhm.2015.07.009.
- [177] Kim, J.; Kyeong, J.S.; Ham, M.H.; Minor, A.M.; Kim, D.H.; Park, E.S. Development of Mo-Ni-Si-B metallic glass with high thermal stability and H versus E ratios. *Mater. Des.***2016**, *98*, 31–40, doi:10.1016/j.matdes.2016.02.090.
- [178] Drescher, P.; Witte, K.; Yang, B.; Steuer, R.; Kessler, O.; Burkel, E.; Schick, C.; Seitz, H. Composites of amorphous and nanocrystalline Zr–Cu–Al–Nb bulk materials synthesized by spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.***2016**, *667*, 109–114, doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.161.
- [179] Veligatla, M.; Das, S.; Lee, W.K.; Hwang, J.; Thumthan, O.; Hao, Y.; Mukherjee, S. Tuning the Magnetic Properties of Cobalt-Based Metallic Glass Nanocomposites. *Jom***2016**, *68*, 336–340, doi:10.1007/s11837-015-1584-4.

- [180] Xing, Q.; Zhang, K.; Wang, Y.; Leng, J.; Jia, H.; Liaw, P.K.; Wang, Y. Effects of pre-compression on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of RE65Co25Al10 (RE = Ce, La, Pr, Sm and Gd) bulk metallic glasses. *Intermetallics***2015**, *67*, 94–101, doi:10.1016/j.intermet.2015.06.011
- [181] Bai, J.; Wang, J.; Li, L.; Kou, H.; Li, J. Thermal stability and the matrix induced brittleness in a Ti-based bulk metallic glass composite. *Mater. Res.***2015**, *18*, 83–88, doi:10.1590/1516-1439.326314.
- [182] Babilas, R.; Nowosielski, R.; Pawlyta, M.; Fitch, A.; Burian, A. Microstructural characterization of Mg-based bulk metallic glass and nanocomposite. *Mater. Charact.***2015**, *102*, 156–164, doi:10.1016/j.matchar.2015.02.019.
- [183] Kuan, S.Y.; Huang, J.C. Improving the ductility of thin film metallic glasses via nano-twinning. *Thin Solid Films***2014**, *561*, 43–47, doi:10.1016/j.tsf.2013.05.178.
- [184] Abdi, S.; Khoshkhoo, M.S.; Shuleshova, O.; Bönisch, M.; Calin, M.; Schultz, L.; Eckert, J.; Baró, M.D.; Sort, J.; Gebert, A. Effect of Nb addition on microstructure evolution and nanomechanical properties of a glass-forming Ti-Zr-Si alloy. *Intermetallics***2014**, *46*, 156–163, doi:10.1016/j.intermet.2013.11.010
- [185] Zhu, S.; Xie, G.; Wang, H.; Yang, X.; Cui, Z.; Inoue, A. Zr-based bulk metallic glass composite with in situ precipitated nanocrystals. *J. Alloys Compd.***2014**, *586*, 155–158, doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.050.
- [186] Zou, L.M.; Li, Y.H.; Yang, C.; Qu, S.G.; Li, Y.Y. Effect of Fe content on glass-forming ability and crystallization behavior of a (Ti<sub>69.7</sub>Nb<sub>23.7</sub>Zr<sub>4.9</sub>Ta<sub>1.7</sub>)<sub>100-x</sub>Fe<sub>x</sub> alloy synthesized by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.***2013**, *553*, 40–47, doi:10.1016/j.jallcom.2012.10.154.
- [187] Wang, D.J.; Huang, Y.J.; Wu, L.Z.; Shen, J. Mechanical, acoustic and electrical properties of porous Ti-based metallic glassy/nanocrystalline composites. *Mater. Des.***2013**, *44*, 69–73, doi:10.1016/j.matdes.2012.07.039.
- [188] Zadorozhnyy, V.Y.; Inoue, A.; Louzguine-Luzgin, D. V. Formation and investigation of the structure and mechanical properties of bulk metallic glassy composite (Ti-Zr)-(Cu-Ni-Co) alloys. *Intermetallics* **2012**, *31*, 173–176, doi:10.1016/j.intermet.2012.07.008.
- [189] Zadorozhnyy, V.Y.; Inoue, A.; Louzguine-Luzgin, D. V. Formation and investigation of the structure and mechanical properties of bulk metallic glassy composite (Ti-Zr)-(Cu-Ni-Co) alloys with the addition of Boron. *Mater. Sci. Eng. A* **2012**, *558*, 472–477, doi:10.1016/j.msea.2012.08.030.
- [190] Yu. Churyumov, A.; Bazlov, A.I.; Solonin, A.N.; Yu. Zadorozhnyi, V.; 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. Metallogr.* **2013**, *114*, 773–778, doi:10.1134/S0031918X13090044.
- [191] Zadorozhnyy, V.Y.; Inoue, A.; Louzguine-Luzgin, D. V. Investigation of the structure and mechanical properties of as-cast Ti-Cu-based alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *573*, 175–182, doi:10.1016/j.msea.2013.02.031.

- [192] Golovin, I.S.; Zadorozhnyy, V.Y.; Churyumov, A.Y.; Louzguine-Luzgin, D. V. Internal friction in a Ni-Ti-based glassy-crystal alloy. *J. Alloys Compd.* **2013**, *579*, 633–637, doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.102.
- [193] Tsarkov, A.A.; Churyumov, A.Y.; Zadorozhnyy, 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 Compd.* **2016**, *658*, 402–407, doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.175.
- [194] Sergiienko, R.A.; Shcheretskyi, O.A.; Zadorozhnyy, V.Y.; Verkhovliuk, A.M.; Louzguine-Luzgin, D. V. Investigation of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk amorphous alloy crystallization. *J. Alloys Compd.* **2019**, *791*, 477–482, doi:10.1016/j.jallcom.2019.03.270.
- [195] Tsarkov, A.A.; Zadorozhnyy, V.Y.; Solonin, A.N.; Louzguine-luzgin, D. V Effect of Aluminum, Iron and Chromium Alloying on the Structure and Mechanical Properties of (Ti-Ni)-(Cu-Zr) Crystalline/Amorphous Composite Materials. *Metals (Basel)*. **2020**, *10*, 1–12.
- [196] Duan, G.H.; Jiang, M.Q.; Liu, X.F.; Dai, L.H.; Li, J.X. In-situ observations on shear-banding process during tension of a Zr-based bulk metallic glass composite with dendrites. *J. Non. Cryst. Solids***2021**, *565*, 120841, doi:10.1016/j.jnoncrsol.2021.120841.
- [197] Bordeenithikasem, P.; Hofmann, D.C.; Firdosy, S.; Ury, N.; Vogli, E.; East, D.R. Controlling microstructure of FeCrMoBC amorphous metal matrix composites via laser directed energy deposition. *J. Alloys Compd.***2021**, *857*, 157537, doi:10.1016/j.jallcom.2020.157537
- [198] Lee, J.I.; Wat, A.; Kim, J.; Ryu, C.W.; Chang, H.J.; Park, E.S.; Ritchie, R.O. Synthesis of bioinspired ice-templated bulk metallic glass-alumina composites with intertwined dendritic structure. *Scr. Mater.***2019**, *172*, 159–164, doi:10.1016/j.scriptamat.2019.07.023.
- [199] Li, L.; Li, J.; He, Y.; Lai, M.; Zhu, M.; Wang, W.Y.; Kou, H.; Wang, J. A new microcosmic coordinated deformation model of Ti-based bulk metallic composites during tensile deformation. *Scr. Mater.***2019**, *172*, 23–27, doi:10.1016/j.scriptamat.2019.06.039.
- [200] Zhang, L.; Narayan, R.L.; Fu, H.M.; Ramamurty, U.; Li, W.R.; Li, Y.D.; Zhang, H.F. Tuning the microstructure and metastability of  $\beta$ -Ti for simultaneous enhancement of strength and ductility of Ti-based bulk metallic glass composites. *Acta Mater.***2019**, *168*, 24–36, doi:10.1016/j.actamat.2019.02.002.
- [201] Wang, Y.S.; Tian, F.; Qiao, B.B.; Ma, S.M.; Wang, X.T.; Wang, X.M.; Lan, A.D. Mechanical property and serration behavior of Ti-based metallic glassy composites reinforced by an in-situ dendritic phase. *Mater. Sci. Eng. A***2019**, *743*, 301–308, doi:10.1016/j.msea.2018.11.090.
- [202] Yang, S.; Li, X.C.; Wei, R.; Meng, M.; He, L.; Zhang, S.F. Deformation characteristic of a Ti-based bulk metallic glass composite with fine microstructure. *Mater. Sci. Eng. A***2018**, *733*, 224–231, doi:10.1016/j.msea.2018.07.049.

- [203] Kim, W.C.; Kim, K.C.; Na, M.Y.; Jeong, S.H.; Kim, W.T.; Kim, D.H. Formation of crystalline phase in the glass matrix of Zr-Co-Al glass-matrix composites and its effect on their mechanical properties. *Met. Mater. Int.* **2017**, *23*, 1216–1222, doi:10.1007/s12540-017-6851-1.
- [204] Hua, N.; Yue, F. Ultrafine-structured Ni-based bulk alloys with high strength and enhanced ductility. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, *692*, 17–23, doi:10.1016/j.msea.2017.03.019.
- [205] Okulov, I. V.; Bönisch, M.; Volegov, A.S.; Shahabi, H.S.; Wendrock, H.; Gemming, T.; Eckert, J. Micro-to-nano-scale deformation mechanism of a Ti-based dendritic-ultrafine eutectic alloy exhibiting large tensile ductility. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, *682*, 673–678, doi:10.1016/j.msea.2016.11.082.
- [206] Bu, F.; Wang, J.; Li, L.; Kou, H.; Xue, X.; Li, J. The effect of thermal cycling treatments on the thermal stability and mechanical properties of a Ti-based bulk metallic glass composite. *Metals (Basel)* **2016**, *6*, doi:10.3390/met6110274.
- [207] Yang, S.; Li, D.; Wang, X.S.; Guo, J.W.; Zhang, S.F.; He, L. Mechanical behavior and wear performance of a Ti-based bulk metallic glass composite containing dendritic and intermetallic phases. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, *672*, 135–142, doi:10.1016/j.msea.2016.07.004.
- [208] Gargarella, P.; Pauly, S.; Khoshkhoo, M.S.; Kiminami, C.S.; Kühn, U.; Eckert, J. Improving the glass-forming ability and plasticity of a TiCu-based bulk metallic glass composite by minor additions of Si. *J. Alloys Compd.* **2016**, *663*, 531–539, doi:10.1016/j.jallcom.2015.12.160.
- [209] Cui, J.; Li, J.S.; Wang, J.; Kou, H.C. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of a Ti-Based Bulk Metallic Glass Composite. *J. Mater. Eng. Perform.* **2015**, *24*, 2354–2358, doi:10.1007/s11665-015-1524-z.
- [210] Li, Y.; Kou, H.; Wang, J.; Li, J.; Hu, R. Enhanced mechanical properties of Ti-based metallic glass composites prepared under medium vacuum system. *J. Non. Cryst. Solids* **2015**, *413*, 15–19, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.01.013.
- [211] Ma, D.Q.; Jiao, W.T.; Zhang, Y.F.; Wang, B.A.; Li, J.; Zhang, X.Y.; Ma, M.Z.; Liu, R.P. Strong work-hardening behavior induced by the solid solution strengthening of dendrites in TiZr-based bulk metallic glass matrix composites. *J. Alloys Compd.* **2015**, *624*, 9–16, doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.099.
- [212] Okulov, I. V.; Wendrock, H.; Volegov, A.S.; Attar, H.; Kühn, U.; Skrotzki, W.; Eckert, J. High strength beta titanium alloys: New design approach. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *628*, 297–302, doi:10.1016/j.msea.2015.01.073.
- [213] Arora, H.S.; Mridha, S.; Grewal, H.S.; Singh, H.; Hofmann, D.C.; Mukherjee, S. Controlling the length scale and distribution of the ductile phase in metallic glass composites through friction stir processing. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, doi:10.1088/1468-6996/15/3/035011.

- [214] Chen, J.H.; Jiang, M.Q.; Chen, Y.; Dai, L.H. Strain rate dependent shear banding behavior of a Zr-based bulk metallic glass composite. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *576*, 134–139, doi:10.1016/j.msea.2013.03.082.
- [215] Qiao, J.W.; Zhang, Y.; Yang, H.J.; Sang, S.B. Dendritic and spherical crystal reinforced metallic glass matrix composites. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2013**, *20*, 386–392, doi:10.1007/s12613-013-0740-5.
- [216] Antonysamy, A.A.; Pauly, S.; Dhindaw, B.K.; Eckert, J. Influence of superheat on microstructure and mechanical properties of ductile Cu 47.5Zr 47.5Al 5 bulk metallic glass-matrix composite. *J. Mater. Eng. Perform.* **2011**, *20*, 1196–1205, doi:10.1007/s11665-010-9768-0.
- [217] Liu, B.C.; Zhang, Q.D.; Wang, H.J.; Li, X.Y.; Zu, F.Q. Significantly improved plasticity of bulk metallic glasses by introducing quasicrystal within high energy glass matrix. *Intermetallics* **2019**, *111*, 106504, doi:10.1016/j.intermet.2019.106504
- [218] Zhao, Y.Y.; Men, H.; Estévez, D.; Liu, Y.; Wang, X.; Li, R.W.; Chang, C. Mg-based bulk metallic glass composite containing in situ micro-sized quasicrystalline particles. *Scr. Mater.* **2014**, *78–79*, 21–24, doi:10.1016/j.scriptamat.2014.01.019.
- [219] Zhang, J.L.; Wang, Y.M.; Shek, C.H. Correlation between structures and properties in (Zr<sub>65</sub>Cu<sub>15</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>10</sub>)<sub>90</sub>Nb<sub>10</sub> alloys. *J. Mater. Res.* **2013**, *28*, 1218–1223, doi:10.1557/jmr.2013.22.
- [220] Makaya, A.; Tamura, T.; Miwa, K. Cooling slope casting process for synthesis of bulk metallic glass based composites with semisolid structure. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2010**, *41*, 1646–1657, doi:10.1007/s11661-010-0202-x.
- [221] Qiao, J.W.; Zhang, Y.; Liaw, P.K. Tailoring microstructures and mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass matrix composites by the Bridgman solidification. *Adv. Eng. Mater.* **2008**, *10*, 1039–1042, doi:10.1002/adem.200800149.
- [222] Perepezko, J.H.; Gao, M.; Wang, J.Q. Nanoglass and Nanocrystallization Reactions in Metallic Glasses. *Front. Mater.* **2021**, *8*, 1–23, doi:10.3389/fmats.2021.663862.
- [223] Perepezko, J.H.; Imhoff, S.D. Primary crystallization reactions in Al-based metallic glass alloys. *J. Alloys Compd.* **2010**, *504*, S222–S225, doi:10.1016/j.jallcom.2010.02.063.
- [224] Bondi, K.S.; Gangopadhyay, A.K.; Marine, Z.; Kim, T.H.; Mukhopadhyay, A.; Goldman, A.I.; Buhro, W.E.; Kelton, K.F. Effects of microalloying with 3d transition metals on glass formation in AlYFe alloys. *J. Non. Cryst. Solids* **2007**, *353*, 4723–4731, doi:10.1016/j.jnoncrsol.2007.06.063.
- [225] Song, L.; Xu, W.; Huo, J.; Li, F.; Wang, L.M.; Ediger, M.D.; Wang, J.Q. Activation Entropy as a Key Factor Controlling the Memory Effect in Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **2020**, *125*, 135501, doi:10.1103/PhysRevLett.125.135501.
- [226] Zhu, Z.G.; Wen, P.; Wang, D.P.; Xue, R.J.; Zhao, D.Q.; Wang, W.H. Characterization of flow units in metallic glass through structural relaxations. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, doi:10.1063/1.4819484.

- [227] R. Busch, J. Schroers, W.H.W. Thermodynamics and Kinetics of Bulk Metallic Glass Thermodynamics of Supercooled. **2007**, *32*, 620–623.
- [228] Löffler, J.F. Bulk metallic glasses. *Intermetallics* **2003**, *11*, 529–540, doi:10.1016/S0966-9795(03)00046-3.
- [229] Schroers, J. Processing of bulk metallic glass. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1566–1597, doi:10.1002/adma.200902776.
- [230] Hays, C.C.; Schroers, J.; Johnson, W.L.; Rathz, T.J.; Hyers, R.W.; Rogers, J.R.; Robinson, M.B. Vitrification and determination of the crystallization time scales of the bulk-metallic-glass-forming liquid Zr<sub>58.5</sub>Nb<sub>2.8</sub>Cu<sub>15.6</sub>Ni<sub>12.8</sub>Al<sub>10.3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1605–1607, doi:10.1063/1.1398605.
- [231] Gallino, I.; Wadhwa, P.; Busch, R. The effect of shear on the liquid–liquid transition and crystallization of the undercooled Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10.0</sub>Be<sub>22.5</sub> (Vit1) bulk metallic glass forming alloy. *J. Phys. Condens. Matter* **2021**, *33*, 474002, doi:10.1088/1361-648x/ac2272.
- [232] Sohrabi, S.; Gholamipour, R. Effect of Nb minor addition on the crystallization kinetics of Zr-Cu-Al-Ni metallic glass. *J. Non. Cryst. Solids* **2021**, *560*, 120731, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.120731.
- [233] Malekan, M.; Rashidi, R. Effective role of minor silicon addition on crystallization kinetics of Cu<sub>50</sub>Zr<sub>43</sub>Al<sub>7</sub> bulk metallic glass. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2021**, *127*, 1–9, doi:10.1007/s00339-021-04394-z.
- [234] Rashidi, R.; Malekan, M.; Gholamipour, R. Crystallization kinetics of Cu<sub>47</sub>Zr<sub>47</sub>Al<sub>6</sub> and (Cu<sub>47</sub>Zr<sub>47</sub>Al<sub>6</sub>)<sub>99</sub>Sn<sub>1</sub> bulk metallic glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **2018**, *498*, 272–280, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.06.042.
- [235] Wu, X.; Lan, S.; Li, X.; Yang, M.; Wu, Z.; Wei, X.; He, H.; Naeem, M.; Zhou, J.; Lu, Z.; et al. Continuous chemical redistribution following amorphous-to-crystalline structural ordering in a Zr-Cu-Al bulk metallic glass. *J. Mater. Sci. Technol.* **2022**, *101*, 285–293, doi:10.1016/j.jmst.2021.05.062.
- [236] Wang, X.L.; Almer, J.; Liu, C.T.; Wang, Y.D.; Zhao, J.K.; Stoica, A.D.; Haefner, D.R.; Wang, W.H. In situ synchrotron study of phase transformation behaviors in bulk metallic glass by simultaneous diffraction and small angle scattering. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 24–27, doi:10.1103/PhysRevLett.91.265501.
- [237] Zanaeva, E.N.; Milkova, D.A.; Bazlov, A.I.; Ubyivovk, E. V.; Tabachkova, N.Y.; Churyumov, A.Y.; Inoue, A. Crystallization and its kinetics of soft magnetic (Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>79</sub>B<sub>12</sub>P<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1</sub> glassy alloy ribbons. *J. Alloys Compd.* **2021**, *888*, 161475, doi:10.1016/j.jallcom.2021.161475.
- [238] Avettand-Fènoël, M.N.; Sauvage, X.; Marinova, M.; Addad, A. Multiscale investigation of the crystallization mechanisms and solute redistribution during annealing of a Fe<sub>64</sub>B<sub>24</sub>Y<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>Al<sub>10.4</sub> metallic glass. *J. Alloys Compd.* **2021**, *887*, 161264, doi:10.1016/j.jallcom.2021.161264.

- [239] Zhang, B.H.; Liu, J.H.; Zhou, H.T. Comprehensive study of the crystallization behavior, thermal stability, and magnetic properties of Co<sub>66.5</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>12</sub>Fe<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub> amorphous ribbon. *J. Non. Cryst. Solids* **2021**, *573*, 121132, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.121132.
- [240] Opitek, B.; Lelito, J.; Szucki, M.; Piwowarski, G.; Gondek, Ł.; Rogal, Ł. Analysis of the crystallization kinetics and thermal stability of the amorphous mg<sub>72</sub>zn<sub>24</sub>ca<sub>4</sub> alloy. *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 1–20, doi:10.3390/ma14133583.
- [241] Li, Z.; Xia, Z.; Hongying, W.; Pengfei, C.; Pandey, M. Role of alloying composition on crystallization kinetics of Fe(CoNi)PB bulk metallic glasses. *Phys. B Condens. Matter* **2021**, *609*, 412904, doi:10.1016/j.physb.2021.412904.
- [242] Semin, V.O.; Gudimova, E.Y.; Neiman, A.A.; D'yachenko, F.A.; Meisner, L.L. Local structure and medium-range order in a glassy Ti-Ta-based surface alloy after low-temperature annealing studied by electron nano-beam diffraction. *Mater. Charact.* **2021**, *174*, 110967, doi:10.1016/j.matchar.2021.110967.
- [243] Hong, S.H.; Park, H.J.; Song, G.; Liaw, P.K.; Kim, K.B. Ultrafine shape memory alloys synthesized using a metastable metallic glass precursor with polymorphic crystallization. *Appl. Mater. Today* **2021**, *22*, 100961, doi:10.1016/j.apmt.2021.100961.
- [244] Liu, B.; Jiang, X.; Yi, F.; Qiao, Y.; Ye, F. Untypical changes of electrical resistivity and viscosity of the La<sub>60</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>25</sub>Cu<sub>5</sub> metallic glass during crystallization. *J. Alloys Compd.* **2020**, *846*, 156370, doi:10.1016/j.jallcom.2020.156370.
- [245] Mandal, S.; Lee, D.E.; Park, T. Isothermal crystallization kinetics of (Cu<sub>60</sub>Zr<sub>25</sub>Ti<sub>15</sub>)<sub>99.3</sub>Nb<sub>0.7</sub> bulk metallic glass. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 1–10, doi:10.1038/s41598-020-67390-y.
- [246] Paul, T.; Singh, A.; Littrell, K.C.; Ilavsky, J.; Harimkar, S.P. Crystallization Mechanism in Spark Plasma Sintered Bulk Metallic Glass Analyzed using Small Angle Neutron Scattering. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 1–11, doi:10.1038/s41598-020-58748-3.
- [247] Butenko, P.N.; Betekhtin, V.I.; Korsukov, V.E.; Kadomtsev, A.G.; Narykova, M. V. Changes in the Defective Structure of the Surface of a Fe<sub>77</sub>Ni<sub>1</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> Metal Glass Ribbon under the Influence of Hydrostatic Pressure and Isothermal Annealing. *Phys. Solid State* **2020**, *62*, 1998–2003, doi:10.1134/S1063783420110104.
- [248] Gong, P.; Li, F.; Yin, G.; Deng, L.; Wang, X.; Jin, J. Thermal cycling effect on the kinetics of glass transition and crystallization of a Zr-based bulk metallic glass. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**, *142*, 63–73, doi:10.1007/s10973-020-09522-0.
- [249] Shi, H.; Li, Z.; Hu, Z.; Ding, Y.; Tang, T.; Shen, X. Enhancing strength and plasticity of Zr-based bulk metallic glasses by Zr partially substituted Fe and isothermal annealing. *J. Non. Cryst. Solids* **2020**, *543*, 120163, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2020.120163.
- [250] Li, M. Effect of annealing on strain rate sensitivity of metallic glass under nanoindentation. *Metals (Basel)*. **2020**, *10*, 1–10, doi:10.3390/met10081063.

- [251] Lelito, J. Crystallization kinetics analysis of the amorphous  $\text{mg72zn24ca4}$  alloy at the isothermal annealing temperature of 507 K. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 1–9, doi:10.3390/ma13122815.
- [252] Shi, H.; Tang, C.; Zhao, X.; Ding, Y.; Ma, L.; Shen, X. Effect of isothermal annealing on mechanical performance and corrosion resistance of Ni-free  $\text{Zr59Ti6Cu17.5Fe10Al7.5}$  bulk metallic glass. *J. Non. Cryst. Solids* **2020**, *537*, 120013, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2020.120013.
- [253] Yue, X.; Brechtel, J.; Wang, F.; Chang, Z.; Liaw, P.K.; Fan, C. Deformation behavior of annealed  $\text{Cu64Zr36}$  metallic glass via molecular dynamics simulations. *Mater. Des.* **2020**, *191*, 108660, doi:10.1016/j.matdes.2020.108660.
- [254] Chen, S.; Li, S.; Ma, J.; Yu, H.; Liu, H.; Peng, H. Ultrasonic vibration accelerated aging in La-based bulk metallic glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **2020**, *535*, 119967, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2020.119967.
- [255] Warski, T.; Włodarczyk, P.; Polak, M.; Zackiewicz, P.; Radon, A.; Wojcik, A.; Szlezzynger, M.; Kolano-Burian, A.; Hawelek, L. Influence of Cu content on structure and magnetic properties in  $\text{Fe86-xCuxB14}$  alloys. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, doi:10.3390/ma13061451.
- [256] Jiang, H.R.; Bochtler, B.; Frey, M.; Liu, Q.; Wei, X.S.; Min, Y.; Riegler, S.S.; Liang, D.D.; Busch, R.; Shen, J. Equilibrium viscosity and structural change in the  $\text{Cu47.5Zr45.1Al7.4}$  bulk glass-forming liquid. *Acta Mater.* **2020**, *184*, 69–78, doi:10.1016/j.actamat.2019.11.039.
- [257] Zhang, X.; Jiang, X.; Huo, G.; Zhang, Y.; Qiao, Y.; Ye, F.; Liu, B. Correlated unique variation of electrical resistivity to crystallization behavior of the  $\text{Zr52.5Cu17.9Ni14.6Al10Ti5}$  metallic glass. *Metals (Basel)*. **2019**, *9*, doi:10.3390/met9121298.
- [258] Wu, X.; Lan, S.; Wei, X.; Zhou, J.; Lu, Z.; Almer, J.D.; Wang, X.L. Elucidating the nature of crystallization kinetics in  $\text{Zr46Cu46Al8}$  metallic glass through simultaneous WAXS/SAXS measurements. *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *114*, doi:10.1063/1.5088984.
- [259] Liu, Y.; Pan, J.; Li, L.; Cheng, H. The structural relaxation study of Zr–Cu–Ni–Al metallic glass during heating by small-angle X-ray scattering. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2019**, *125*, 1–5, doi:10.1007/s00339-019-2611-z.
- [260] He, N.; Song, L.; Xu, W.; Huo, J.; Wang, J.Q.; Li, R.W. The evolution of relaxation modes during isothermal annealing and its influence on properties of Fe-based metallic glass. *J. Non. Cryst. Solids* **2019**, *509*, 95–98, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.035.
- [261] Cai, J.; Liu, H.; Zhu, J.; Wang, Z. Effect of nanocrystalline process on microstructure of Zr-based metallic glass. *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, doi:10.1088/2053-1591/aaf014.
- [262] Shen, Y.; Perepezko, J.H. Investigation of the nucleation delay time in Al-based metallic glasses by high rate calorimetry. *J. Non. Cryst. Solids* **2018**, *502*, 9–14, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.014.

- [263] Wu, Z.; Lan, S.; Wei, X.; Olds, D.; Page, K.; Shen, B.; Wang, X.L. Heterogeneous nucleation in Zr-Cu-Al-Ag metallic glasses triggered by quenched-in metastable crystals - A time-resolved neutron diffraction study. *Phys. B Condens. Matter* **2018**, *551*, 60–63, doi:10.1016/j.physb.2017.12.030.
- [264] Lyu, G.; Qiao, J.; Gu, J.; Song, M.; Pelletier, J.M.; Yao, Y. Experimental analysis to the structural relaxation of Ti<sub>48</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>12</sub>Cu<sub>5</sub>Be<sub>15</sub> metallic glass matrix composite. *J. Alloys Compd.* **2018**, *769*, 443–452, doi:10.1016/j.jallcom.2018.07.350.
- [265] Xu, T.; Jian, Z.; Chang, F.; Zhuo, L.; Zhang, T. Isothermal crystallization kinetics of Fe<sub>75</sub>Cr<sub>5</sub>P<sub>9</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub> metallic glass with cost-effectiveness and desirable merits. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *133*, 1309–1315, doi:10.1007/s10973-018-7208-9.
- [266] Xie, C.; Li, W.; Zheng, D.; Luo, J.; Cao, X.; Zhong, S.; Li, S. Non-isothermal Crystallization Kinetics and Magnetic Properties of FeCoNiCrZr Metallic Glass. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2018**, *31*, 2977–2982, doi:10.1007/s10948-018-4566-2.
- [267] Taghvaei, A.H.; Shirazifard, N.G.; Ramasamy, P.; Bednarčik, J.; Eckert, J. Thermal behavior, structural relaxation and magnetic study of a new Hf-microalloyed Co-based glassy alloy with high thermal stability. *J. Alloys Compd.* **2018**, *748*, 553–560, doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.199.
- [268] Paschalidou, E.M.; Fiore, G.; Xue, Y.; Scaglione, F.; Celegato, F.; Gebert, A.; Oswald, S.; Wolff, U.; Rizzi, P.; Battezzati, L. Comparing selective corrosion of Au-based amorphous, partially amorphous, and devitrified alloys. *J. Alloys Compd.* **2018**, *745*, 212–216, doi:10.1016/j.jallcom.2018.02.204.
- [269] Lan, S.; Wu, Z.; Wei, X.; Zhou, J.; Lu, Z.; Neuefeind, J.; Wang, X.L. Structure origin of a transition of classic-to-avalanche nucleation in Zr-Cu-Al bulk metallic glasses. *Acta Mater.* **2018**, *149*, 108–118, doi:10.1016/j.actamat.2018.02.028.
- [270] Xue, P.; Huang, Y.; Guo, S.; Fan, H.; Ning, Z.; Sun, J.; Liaw, P.K. Understanding the structure-Poisson's ratio relation in bulk metallic glass. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 7891–7899, doi:10.1007/s10853-018-2098-6.
- [271] Zhu, M.; Fa, Y.; Jian, Z.; Yao, L.; Jin, C.; Nan, R.; Chang, F. Non-isothermal crystallization kinetics and soft magnetic properties of the Fe<sub>67</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>28</sub> metallic glasses. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *132*, 173–180, doi:10.1007/s10973-017-6867-2.
- [272] Bazlov, A.I.; Tabachkova, N.Y.; Zolotarevsky, V.S.; Louzguine-Luzgin, D. V. Unusual crystallization of Al<sub>85</sub>Y<sub>8</sub>Ni<sub>5</sub>Co<sub>2</sub> metallic glass observed in situ in TEM at different heating rates. *Intermetallics* **2018**, *94*, 192–199, doi:10.1016/j.intermet.2017.12.024.
- [273] Song, L.; Xu, W.; Huo, J.; Wang, J.Q.; Wang, X.; Li, R. Two-step relaxations in metallic glasses during isothermal annealing. *Intermetallics* **2018**, *93*, 101–105, doi:10.1016/j.intermet.2017.11.016.
- [274] Zhang, X.Y.; Yuan, Z.Z.; Feng, X.L.; Cui, L.Z.; Li, D.X. Isothermal nanocrystallization behavior of bulk metallic glass composites in supercooled liquid region. *Rare Met.* **2017**, *36*, 919–924, doi:10.1007/s12598-014-0358-4.

- [275] Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Моделирование движения и разогрев шаров в планетарной шаровой мельнице. Влияние режимов обработки на продукты механоактивации смеси порошков Ni и Nb. М.: Материаловедение, **1999** г., №10, стр. 13-22.
- [276] Е.В. Шелехов, А.Н. Иванов, Е.И. Фомичева. Применение скользящего пучка для изучения поверхностных слоев на рентгеновском дифрактометре общего назначения. Заводская лаборатория, **1989**, №12, 41-47.
- [277] Ескина Г.М., Морозов В.П. Рентгенографический фазовый анализ. — Казань: Изд-во Казанского ун-та, **2010**.
- [278] Авакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий, Новосибирск:**2009** СО РАН, .
- [279] Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов. Механохимический синтез в металлических системах, Новосибирск, **2008**, 312 с.
- [280] Eckert J., Schultz L., Urban K. Appl. Phys. Letter, **1989**.
- [281] К.Н. Егорычев, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов. Перспективы применения механического активирования низкокэотермических материалов для синтеза композиционных материалов СВС – технологией. Известие вузов. Цветная металлургия. 1996, № 6, с. 49-52, Физика горения и взрыва **1994**, т. 30, № 5, с. 63-67.
- [282] Eckert J., Schultz L., Urban K. Synthesis of Ni-Ti and Fe-Ti alloys by mechanical alloying: formation of amorphous phases and extended solid solution // Journal of Non-Crystalline solids. **1991**. V.127. P.90-96.
- [283] Ю.А. Скаков, Е.В. Обручева, В.А. Умедман. Диффузионные процессы при механохимическом синтезе аморфных сплавов, **1996**, Т. 18, № 2, с. 74-79.
- [284] Kenji Suzuki, Crystal-To-Amorphous Solid Structure Transition Of Metallic Alloys By Mans Of Ball-Milling // Сибирский химический журнал, **1995**, Выпуск 5, С. 40-50.
- [285] R. Schulz, J. Lanteigne, M. Simoneau, P. Tessier, A. Van Neste and J.O. Strom Olsen. Synthesis Thermal Properties And Recrystallization Of Ball-Milled Stabilization Of Metastable Phases // Materials Science Forum, **1995**, Vols. 179-181, pp. 141-146.
- [286] Ю.А. Скаков. Структура аморфных металлических сплавов и условия аморфизации//МиТОМ, **2000**, № 10, С. 3-10.
- [287] Yermakov A.Ye., Gapontzev V.L., Kondratyev V.V., Gornostyrev Yu., Uimin M.A., Korobeinikov A. Yu. Phase instability of nanocrystalline driven alloys // Material Science Forum. **2000**. V. 343 – 346. Part 2. P. 577 – 584.
- [288] Фарбер В.М. Вклад диффузионных процессов в структурообразование при интенсивной пластической деформации металлов//МиТОМ, **2002**, № 8, С. 3-9.

- [289] Скаков Ю.А. Высокоэнергетическая холодная пластическая деформация, диффузия и механохимический синтез // *Металловедение и термическая обработка металлов*. **2004**. № 4. С. 3-12.
- [290] Скаков Ю.А. Образование и устойчивость метастабильных фаз при механохимическом синтезе // *Металловедение и термическая обработка металлов*. **2005**. № 7. С. 45 – 54.
- [291] Штремель М.А. Об участии диффузии в процессах механического легирования // *Металловедение и термическая обработка металлов*. **2002**. № 8. С. 10-12.
- [292] Штремель М.А. В какую сторону идёт диффузия? // *МиТОМ*, **2004**, № 4, С. 12 – 13.
- [293] Инденбом В. Л. Междоузельный (краудионный) механизм пластической деформации и разрушения // *Письма в ЖЭТФ*. **1970**. Т. 12. вып 11. С. 526 – 528,
- [294] Инденбом В. Л., Орлов А. Н. Долговечность материала под нагрузкой и накопление повреждений // *ФММ*. **1977**. Т. 43, №3. С. 469 – 492.
- [295] Неверов В. А. Исследование структурообразования при взаимной диффузии металлов // В кн.: *Металловедение, термическая обработка и химикотермическая обработка сплавов*. М.: изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. **2003**. С. 167 – 177.
- [296] Ларииков Л. Н., Фальченко В. М., Мазанко В. Ф. и др. (предложение междоузельного механизма диффузии при скоростной деформации) // *Доклады АН СССР*. **1975**. Т. 221, №5. С. 1073 – 1076.
- [297] Butyagin P.Y. *Russ. Chem. Rev. Harwood Acad. Publ.*, **1998**, 23, part 2, 91–155.
- [298] Schwarz R. *Mat. Sci. Forum*, **1998**, 269–272, 663–668.
- [299] Аввакумов Е.Г., Девяткина Е.Г., Косова Н.В. Физико\_технические проблемы переработки полезных ископаемых, **1993**, 2, 72–75.
- [300] Grigorjeva T.F., Varinova A.P., Boldyrev V.V., Ivanov E.Yu. *Solid State Ionics*, **1997**, 101–103, 17–23.
- [301] Красулин Ю.Л. Взаимодействие металла с полупроводником в твёрдой фазе. М.: Наука, **1971**. 119 с.
- [302] Клямкин С.Н., Бурнашева В.В., Семенов К.Н. Особенности взаимодействия в системе  $\text{Hf}_2\text{Fe}-\text{H}_2$  в области низких температур и высоких давлений // *Изв. Академии Наук. Сер. Химическая*, **1997**. № 1. С. 33-36.
- [303] В.Н. Анциферов, М.М. Серов *Получение закалкой из расплава волокон и материалов LAP LAMBERT Academic Publising*, **2014**, 67 с.
- [304] Moskovskikh D.O., Lin Y.C., Rogachev A.S., McGinn P.J., Mukasyan A.S., Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, 477-486.

- [305] B. Zan, H. Guo, C. Guoliang, Effect of Oxygen impurity and overheating on microstructure and mechanical properties of as-cast Zr<sub>52</sub>Cu<sub>17</sub>Ni<sub>14</sub>Al<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub> bulk glassy alloys // Xi you jin shu cai liao yu gong cheng – Rare Metal Materials and Engineering, 30 ,188, **2001**, pp. 190-193.
- [306] H. Lin, S. Jun, Effect of oxygen on the thermal stability of a bulk Zr-Cu-Ni-Al-Ti amorphous alloy // Jinshu xuebao - Acta Met. Scin., 42(2), **2006**, pp. 134–138.
- [307] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т.: Т.2 /Под общей редакцией Н.П.Лякишева.– М.:Машиностроение, **1997**.– 1024 с.
- [308] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т.: Т.3 /Под общей редакцией Н.П.Лякишева.– М.:Машиностроение, **1999**.– 880 с.
- [309] A. Inoue, Stabilization and high strain-rate superplasticity of metallic supercooled liquid // Mater. Sci. Eng. A, 267, **1999**, pp. 171 – 183.
- [310] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region // Mater. Trans., JIM, 30 (12), **1989**, pp. 965 – 972.
- [311] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // Acta Mater., 48, **2000**, pp. 279 – 306.
- [312] H. Hoffmann, Magnetic properties of thin ferromagnetic films in relation to their structure // Thin Solid Films, 58 (2), **1979**, pp. 223 – 233
- [313] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J. Appl. Phys., 64(10), **1988**, pp. 6044– 6046.
- [314] Н. В. Алексеечкин, О вычислении объемных долей конкурирующих фаз // Физика твердого тела, 42(7), **2000**, сс. 1316 – 1321.
- [315] Кан Р. Физическое металловедение. – М.:Мир, **1968**. – 490 с.
- [316] L. Liu, Z.F. Wu, J. Zhang, Crystallization kinetics of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk amorphous alloy // J. Alloys and Comp., 339, **2002**, pp. 90– 95.
- [317] Л. Х. Зиннурова, магистерская диссертационная работа на тему: "Получение и исследование композитных материалов на основе металлического стекла и полимера", **2017** год.
- [318] Л. Х. Гайсина, магистерская диссертационная работа на тему: "Получение и исследование композиционных материалов на основе металлического стекла и полимера", **2019** год.
- [319] Goldwasser D.J., Otocka E.P., Kear B.H., Mater. Sci. Eng. 34 **1978** 139-146.
- [320] Ozava T., J. of Therm. Anal. 2 ,**1970**, 301.
- [321] Kissinger H.E., Anal. Chem., 29 (1957) 1702.
- [322] Luo J., Duan H.P., Ma C.L., Pang S.J., Zhang T., Mater. Trans. **2006**, 47, 450.
- [323] Zucchi F., Grassi V., Frignani A., Monticelli C., TrabANELLI G., J. Appl. Electrochem. **2006**, 36, 195.
- [324] Zberg B, Uggowitzer PJ, Löffler JF. [MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants](#). Nature Materials **2009**;8(11):887-91.

- [325] Li Z.J., Gu X.N., Lou S.Q., Zheng Y.F., *Biomaterials* **2008**, 29, 1329.
- [326] Granel, H. et al. Optimized Bioactive Glass: The Quest for the Bony Graft. *Adv. Healthc. Mater.* **2019**,8, 1–15.
- [327] Amini, A. R., Laurencin, C. T. & Nukavarapu, S. P. Bone tissue engineering: Recent advances and challenges. *Crit. Rev. Biomed. Eng.* **2012**,40, 363–408.
- [328] Ebraheim, N. A., Elgafy, H. & Xu, R. Bone-graft harvesting from iliac and fibular donor sites: techniques and complications. *J. Am. Acad. Orthop. Surg.***2001**, 9, 210–218.
- [329] Urabe, K. et al. Current trends in bone grafting and the issue of banked bone allografts based on the fourth nationwide survey of bone grafting status from 2000 to 2004. *J. Orthop. Sci.* **2007**,12, 520–525.
- [330] Kim, Y., Rodriguez, A. E. & Nowzari, H. The Risk of Prion Infection through Bovine Grafting Materials. *Clin. Implant Dent. Relat. Res.***2016**, 18, 1095–1102.
- [331] Freed, L. E. et al. Joint resurfacing using allograft chondrocytes and synthetic biodegradable polymer scaffolds. *J. Biomed. Mater.* **1994**,Res. 28, 891–899.
- [332] Kumar, A.; Nayak, S.K.; Laha, T. Comparative Study on Wear and Corrosion Behavior of Plasma Sprayed Fe<sub>73</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>11</sub>B<sub>11</sub>C<sub>3</sub> and Fe<sub>63</sub>Cr<sub>9</sub>P<sub>5</sub>B<sub>16</sub>C<sub>7</sub> Metallic Glass Composite Coatings. *J. Therm. Spray Technol.* **2022**, 31, 1302–1316, doi:10.1007/s11666-021-01280-1.
- [333] Song, G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corros. Sci.* 49,**2007**, 1696–1701.
- [332] Ilich, J. Z. & Kerstetter, J. E. Journal of the American College of Nutrition Nutrition in Bone Health Revisited : A Story Beyond Calcium Nutrition in Bone Health Revisited : A Story. *Am. J. Nutr.* **2013**,19, 37–41.
- [335] Le, Q. C., Zhang, Z. Q., Shao, Z. W., Cui, J. Z. & Xie, Y. Microstructures and mechanical properties of Mg-2%Zn-0.4%RE alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 20,**2010**, s352–s356.
- [336] Dezfuli, S. N. et al. Advanced bredigite-containing magnesium-matrix composites for biodegradable bone implant applications. *Mater. Sci.,***2017**, Eng. C 79, 647–660.
- [337] Einhorn, T. A. Bone Regeneration and Repair. *The Journal of Bone & Joint Surgery.* **2016**,88.
- [338] Bommala, V. K., Krishna, M. G. & Rao, C. T. Magnesium matrix composites for biomedical applications: A review. *J. Magnes. Alloy.***2019**, 7, 72–79.
- [339] Ali, W., Mehboob, A., Han, M. G. & Chang, S. H. Experimental study on degradation of mechanical properties of biodegradable magnesium alloy (AZ31) wires/poly(lactic acid) composite for bone fracture healing applications. *Compos. Struct.***2019**, 210, 914–921.
- [340] Haghshenas, M. Mechanical characteristics of biodegradable magnesium matrix composites: A review. *J. Magnes. Alloy.* 5, **2017**,189–201.

- [341] Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J. & Dias, G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials.*,**2006**,17, 1728–1734.
- [342] Kim, J. Il, Nguyen, H. N., You, B. S. & Kim, Y. M. Effect of Y addition on removal of Fe impurity from magnesium alloys. *Scr. Mater.***2019**, 162, 355-360 .
- [343] Chen, J. et al. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.***2018**, 87, 68–79.
- [344] Rupert, T. J., Trenkle, J. C. & Schuh, C. A. Enhanced solid solution effects on the strength of nanocrystalline alloys. *Acta Mater.* **2011**,59, 1619–1631.
- [345] Swain, S. K., Gotman, I., Unger, R., Kirkpatrick, C. J. & Gutmanas, E. Y. Microstructure, mechanical characteristics and cell compatibility of  $\beta$ -tricalcium phosphate reinforced with biodegradable Fe-Mg metal phase. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*2016, 53, 434–444.
- [346] Yamamoto, A. & Hiromoto, S. Effect of inorganic salts, amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro. *Mater. Sci. Eng. C.* **2009**,20,1559–1568 .
- [347] Zhang, E., Xu, L., Yu, G., Pan, F. & Yang, K. In vivo evaluation of biodegradable magnesium alloy bone implant in the first 6 months implantation. *J. Biomed. Mater.***2009**, Res. A 90, 882–893 .
- [348] Y. Zheng, X. Xu, Z. Xu, J. Wang, H. C. *Metallic Biomaterials.***2017** (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [349]Gu, X. et al. Corrosion of, and cellular responses to Mg-Zn-Ca bulk metallic glasses. *Biomaterials*, **2010**, 31 1093–1103.
- [350] Yu, H. J. et al. Ductile biodegradable Mg-based metallic glasses with excellent biocompatibility. *Adv. Funct. Mater.***2013**, 23, 4793–4800 .
- [351] Nair, L. S. & Laurencin, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 32,**2007**, 762–798 .
- [352] Chan, D. S., Fnais, N., Ibrahim, I., Daniel, S. & Manoukian, J. Exploring polycaprolactone in tracheal surgery: A scoping review of in-vivo studies. *International Journal of Pediatric Otorhinolaryngology* **2019**,23, 38–42 .
- [353] Koenig, M. F. & Huang, S. J. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. *Polymer (Guildf).***1995**, 36, 1877–1882 .
- [354] Zhang, W., Hu, Y., Zhang, G. & Wang, Z. Formation of nanoscale metallic glassy particle reinforced al-based composite powders by high-energy milling. *Metals (Basel).* 7, **2017**,105-110.
- [355] Zhang, Y., Ouyang, H., Chwee, T. L., Ramakrishna, S. & Huang, Z. M. Electrospinning of gelatin fibers and gelatin/PCL composite fibrous scaffolds. *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* **2005**,72, 156–165 .
- [356] Gao, Y., Mccoul, D. J. & Gillispie, G. J. Rapid mineralization of hierarchical poly ( l-lactic acid )/ poly (  $\epsilon$  -caprolactone ) nano fi brous scaffolds by electrodeposition for bone regeneration. *Int. J. of Nanomedicine* 14,**2019**, 3929–3941.

- [357] Wang, Z. et al. Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber-reinforced Al alloy matrix composites. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 1–11 .
- [358] Yu, H.-J.; Wang, J.-Q.; Shi, X.; Louzguine-Luzgin, D.; Wu, H.-K.; Perepezko, J.H. Ductile Biodegradable Mg-Based Metallic Glasses with Excellent Biocompatibility. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 4793–4800
- [359] Nair, L.S.; Laurencin, C.T. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 762–798.
- [360] Dwivedi, R.; Kumar, S.; Pandey, R.; Mahajan, A.; Nandana, D.; Katti, D.S.; Mehrotra, D. Polycaprolactone as biomaterial for bone scaffolds: Review of literature. *J. Oral Biol. Craniofacial Res.* **2020**, 10, 381–388
- [361] Zadorozhnyy, M.Y. et al. Investigation of contact surfaces between polymer matrix and metallic glasses in composite materials based on high-density polyethylene. *Mater. Des.* **2016**, 92, 306–312 .
- [362] Bowman, H.F, Cravalho, EG, & Woods, M. Theory, Measurement, and Application of Thermal Properties of Biomaterials. *Annual Review of Biophysics and Bioengineering.* **1975**, 4 (1), 43–80.
- [363] Zadorozhnyy, V. Y. et al. Investigation of structure and thermal properties in composite materials based on metallic glasses with small addition of polytetrafluoroethylene. *J. Alloys Compd.* **2017**, 707, 264–268 .
- [364] Zadorozhnyy, V.; Churyukanova, M.; Stepashkin, A.; Zadorozhnyy, M.; Sharma, A.; Moskovskikh, D.; Wang, J.; Shabanova, E.; Ketov, S.; Louzguine-Luzgin, D.; et al. Structure and thermal properties of an Al-based metallic glass-polymer composite. *Metals (Basel)*. **2018**, 8, 1–10, doi:10.3390/met8121037.
- [365] Zadorozhnyy, V.Y.; Shelekhov, E. V.; Milovzorov, G.S.; Strugova, D. V.; Zinnurova, L.K. Analysis of the Background Temperature During the Mechanical Alloying of Metal Powders in the Planetary Ball Mill. *Inorg. Mater. Appl. Res.* **2018**, 9, 559–565, doi:10.1134/S2075113318040408.
- [366] Greer, A. L., Cheng, Y. Q. & Ma, E. Shear bands in metallic glasses. *Materials Science and Engineering R*: **2013**, Reports 74, 71–132. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
- [367] Torki, M.E.; Benzerga, A.A. A mechanism of failure in shear bands. *Extrem. Mech. Lett.* **2018**, 23, 67–71, doi:10.1016/j.eml.2018.06.008.
- [368] 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. *Scr. Mater.* **2019**, 167, 31–36, doi:10.1016/j.scriptamat.2019.03.030.
- [369] Park, E.S.; Kyeong, J.S.; Kim, D.H. Enhanced glass forming ability and plasticity in Mg-based bulk metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, 449–451, 225–229, doi:10.1016/j.msea.2006.03.142.
- [370] Park, E.S.; Kim, D.H.; Ohkubo, T.; Hono, K. Enhancement of glass forming ability and plasticity by addition of Nb in Cu-Ti-Zr-Ni-Si bulk metallic glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **2005**, 351, 1232–1238, doi:10.1016/j.jnoncrsol.2005.02.019.