

01,07

Калориметрия процессов кристаллизации аморфных сплавов на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu

© Л.В. Спивак¹, Н.Е. Щепина², С.К. Гребеньков¹

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

E-mail: lspivak2@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2025 г.

В окончательной редакции 18 июня 2025 г.

Принята к публикации 19 июня 2025 г.

Исследовано влияние степени полиномиального сглаживания экспериментальных данных дифференциальной сканирующей калориметрии аморфных металлических сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, $Ti_{30.2}Ni_{49.8}Hf_{20}$, $Ti_{40.5}Ni_{49.8}Zr_{9.7}$, $Ti_{50.2}Ni_{24.8}Cu_{24.4}Al_{0.6}$, $Ti_{50.2}Ni_{24.8}Cu_{24.4}Fe_{0.6}$ на определяемые значения экзотермических эффектов при кристаллизации. Показано, что значения термодинамических параметров, полученных из этих данных, практически не зависят от степени полиномиального сглаживания. Однако такая процедура влияет, и весьма существенно, на кинетические характеристики процесса кристаллизации аморфных сплавов металл–металл при их нагреве. Энтальпия процесса кристаллизации таких сплавов оказалась на порядок меньше, чем при обычной кристаллизации сплавов такого же состава. Начало кристаллизации этих сплавов формально может быть описано функциями с обострением, что характеризует начальный процесс кристаллизации как спонтанный и высокоскоростной. Введение в состав сплавов тугоплавких компонентов, таких как Hf и Zr, несколько подавляют эту тенденцию. Существенно, что при кристаллизации аморфных сплавов на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu температуры максимальной скорости возникновения центров кристаллизации и максимальной скорости их роста практически совпадают друг с другом, что при обычной кристаллизации из расплавов не наблюдается.

Ключевые слова: аморфное состояние, энтальпия, энтропия, функции с обострением.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60935.112-25

1. Введение

Калориметрические исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) в большинстве сплавов квазибинарной системы TiNi–TiCu, как правило, не завершаются определением таких термодинамических характеристик процесса кристаллизации, как энтальпия и энтропия этого фазового перехода (см. например, [1–5]). Даже при наличии информации о тепловом эффекте превращения дальнейшее определение энтальпии фазового перехода и тем более его энтропии не производится [5,6]. Некоторым исключением следует считать работу [7], осуществившую попытку определить эти характеристики в некоторых сплавах на основе квазибинарной системы TiNi–TiCu. Однако общие закономерности процессов кристаллизации в таких аморфных сплавах там не рассматривались. Следует также отметить, что в аморфных металлических сплавах (АМС) системы металл–металл закономерности процессов кристаллизации изучены в значительной меньшей степени, чем при изучении кристаллизации АМС системы металл–металлоид (см. [6,8]).

Общим для исследования методом DSC процессов кристаллизации при нагреве АМС является стремление, при учете базовой составляющей измерений, исключить из рассмотрения случайные и трудно контролируемые

факторы, способные повлиять на содержательную часть измерений. Одним из таких приемов является аппроксимация экспериментальных данных полиномом первой или более высокой степени. Основанием для такого подхода принято считать, что эта процедура практически не искажает многие определяемые из данных DSC характеристики, такие как точки начала и завершения превращения, температуры максимальной скорости эндотермических или экзотермических процессов, температурных интервалов протекания фазовых превращений, тепловые эффекты фазовой трансформаций и т.п. Тем не менее, непосредственных доказательств этого утверждения нами не найдено. Мы оценим справедливость этого утверждения на примере различных аморфных сплавов системы TiNi–TiCu. Как оказалось, пока не обсуждалось, влияет ли такое преобразование исходных экспериментальных данных на интерпретацию кинетических особенностей фазовой трансформации при кристаллизации АМС. Выяснению этих вопросов и посвящено настоящее исследование.

2. Методика исследования

Объектом исследования служили АМС системы металл–металл следующего состава: $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (молярный вес 54.50 g/mol), $Ti_{30.2}Ni_{49.8}Hf_{20}$ (молярный

вес 79.4 g/mol), $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{24.4}\text{Al}_{0.6}$ (молярный вес 54.26 g/mol), $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{25.24.8}\text{Cu}_{24.4}\text{Fe}_{0.5}$ (молярный вес 54.57 g/mol), $\text{Ti}_{40.5}\text{Ni}_{49.8}\text{Zr}_{9.7}$ (молярный вес 57.53 g/mol).

Сплавы были получены методом планарного литья. Скорость охлаждения $\sim 10^6$ K/min. Толщина ленты 30–40 μm .

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе STA „Jupiter“ 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение образцов производили со скоростью 5, 10, 20 и 40 K/min в атмосфере аргона (99.998 % Ar). Скорость потока газа 25–30 ml/min. Масса образцов лежала в пределах 15–20 mg.

Обработка экспериментальных данных по DSC, в том числе и определение температур критических точек, реализованы с использованием программного обеспечения Proteus Analyses и пакета Fityk.

Как известно, AMC чаще всего представляют собой упругую ленту толщиной в несколько десятых микрометров. Для изготовления в тигле диаметром 4 mm и высотой 4 mm навески из аморфной ленты нарезают пластинки произвольной геометрии, укладывают их до заполнения объема тигля и накрывают тигель крышкой с отверстием. Внутри тигля отсутствует качественный контакт для теплопередачи между пластинками. Это, в частности, влияет на регистрацию теплового эффекта системой его измерения: одно из следствий — осцилляция регистрируемых значений теплового потока. Для сглаживания таких осцилляций в программе Proteus Analyses предусмотрено представление экспериментальных данных полиномами 0–8-й степени. В настоящей работе рассмотрено влияние такой аппроксимации на результаты обработки экспериментальных данных полиномом нулевой (без сглаживания), четвертой и восьмой степени.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* показано влияние скорости нагрева на вид сигнала DSC для сплава базового состава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$. По оси ординат отложена так называемая приведенная теплоемкость $C_{p_{\text{excess}}}$, представляющая собой нормированные на скорость нагрева (β) и массу (m_s) образцов данные DSC-анализа (см. [9]):

$$C_{p_{\text{excess}}} = \frac{\dot{Q}_s - \dot{Q}_{\text{Bl}}}{m_s \beta} (\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}). \quad (1)$$

Здесь \dot{Q}_s и \dot{Q}_{Bl} — тепловые потоки при нагреве с образцом и без образца соответственно.

С увеличением скорости нагрева смещаются в область более высоких температур все характерные точки экзотермического процесса кристаллизации: температуры начала и конца превращения и температура максимальной скорости развития кристаллизационного процесса. Последнее позволяет методом Киссинджера [10] оценить эффективную энергию активации этого процесса, E_a . Она оказалась равной 500 ± 20 kJ/mol.

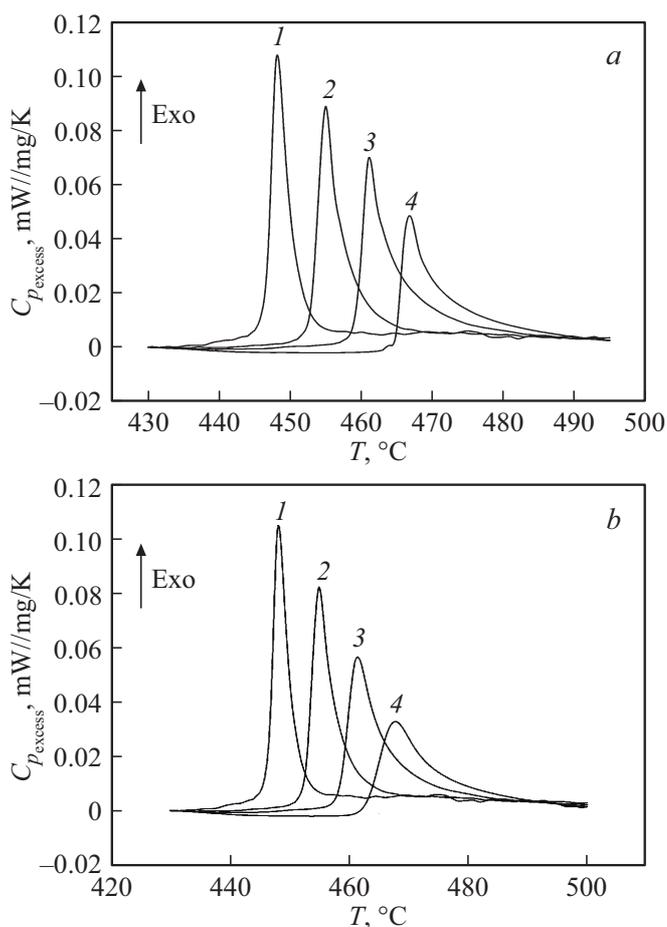


Рис. 1. Влияние скорости нагрева на изменение сигнала DSC при нагреве AMC $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$: *a* — без аппроксимации DSC; *b* — при аппроксимации DSC. Скорость нагрева: кривая 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 40 K/min.

С ростом скорости нагрева увеличивается температурный интервал фазовой трансформации: с 13° для нагрева со скоростью 5 K/min до 50° для скорости нагрева 40 K/min. С ускорением нагрева незначительно возрастают энтальпия и энтропия процесса кристаллизации. Однако такие изменения меньше погрешностей определения по площади экзотермического сигнала самого теплового эффекта превращения. Так, среднее значение энтальпии для всех скоростей нагрева, ΔH_{av} , равно 1270 ± 80 J/mol; энтропии, ΔS_{av} — 1.7 ± 0.1 J/(mol · K).

Одним из известных способов определения типа фазового перехода по данным DSC является (см. [11–15]) сравнение температур максимума сигнала DSC и максимума его второй производной по температуре. Для данного конкретного случая это расхождение не превышает 0.1° для всех скоростей нагрева. В этом случае превращение следует считать фазовым переходом первого рода (ФП-I).

Существует и иной подход к рассмотрению механизмов фазового превращения, характеризующий кривые DSC в режиме нагрева параметром порядка реакции p

при данном фазовом переходе [10]. Порядок реакции n можно определить из приведенного в [10] соотношения:

$$n = 1.26\sqrt{S}. \quad (2)$$

Здесь S — фактор формы кривой DSC в районе температур регистрации теплового эффекта: отношение тангенсов наклона касательных в точках перегиба экспериментальной DSC-зависимости.

Теоретически были рассчитаны формы кривых дифференциального термического анализа [15] и DSC [16–18] для различных механизмов фазовой трансформации: диффузионного, реакции на границе раздела фаз, процесса роста зародышей и т.п. Из них для первых двух механизмов с учетом фактора формы порядок реакции $n < 1$. Для процесса, контролируемого возникновением и ростом зародыша, $n \rightarrow 1.3$. В этом случае зависимость $da/dT(T)$ (da/dt — скорость реакции) проходит через максимум и в идеале представляет собой симметричную кривую ($S = 1$).

Попытка представить изменение сигнала DSC при кристаллизации со скоростью нагрева 5 K/min в программе Fituk не оказалось успешной, поскольку в диапазоне температур этого процесса, 13°, оказывается всего несколько измеренных точек. Поэтому данная процедура было осуществлена для нагрева сплава со скоростью 40 K/min, при котором температурный интервал превращения значительно шире (50°). Результат такого анализа показан на рис. 2, а. Как видно, экзотермический эффект этого превращения можно представить как суперпозицию двух вкладов. Логично вклад от процесса P_1 следует отнести к возникновению центров кристаллизации, а от P_2 — к росту таких центров. Примечательно, что температуры максимальной скорости таких процессов отличаются друг от друга на доли градуса. Оценка параметра порядка, например, для случая нагрева со скоростью 40 K/min дает значение $n \rightarrow 10$. Это в несколько раз превышает значение n , которое следует из анализа данных DSC (см. [15–18]). Причина — высокая асимметрия формы экзотермического сигнала DSC. Началу процесса перехода сплава из аморфного состояния в кристаллическое отвечает скачок первой производной сигнала DSC по температуре (скорость процесса). Следовательно, динамику изменения сигнала DSC в момент начала кристаллизации можно представить как функцию с обострением [19]: (режимы с обострением (blow-up) — режимы, в которых благодаря нелинейным источникам величины изменяются в режиме неограниченного роста за конечное время), т.е. процесс кристаллизации аморфной фазы носит взрывной характер. Это можно интерпретировать так, что по достижению некоторой температуры основная масса аморфной фазы претерпевает переход в новое состояние за счет спонтанного возникновения огромного числа новых центров кристаллизации, и только затем реализуется их рост на завершающем этапе перехода аморфной матрицы в кристаллическую.

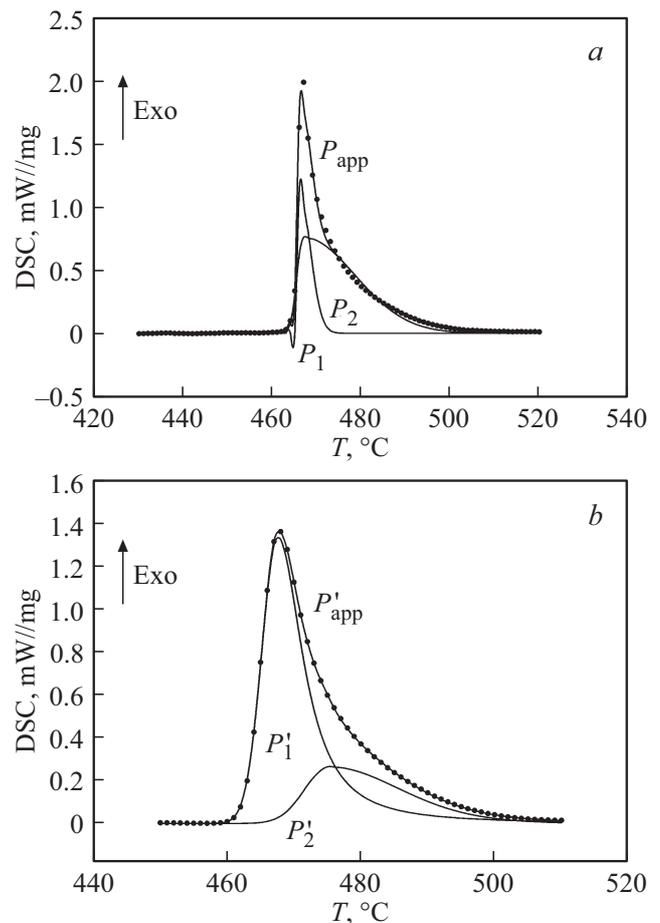


Рис. 2. Структура экзотермического эффекта при нагреве со скоростью 40 K/min AMC Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅: а — без аппроксимации DSC; б — при аппроксимации DSC. Точки — экспериментальные данные; P_{app} (P'_{app}) — результат аппроксимации; P_1 (P'_1) и P_2 (P'_2) — подпики.

На рис. 1, б показана оценка влияния скорости нагрева на изменение сигнала DSC при его представлении полиномом четвертой степени. Как видно из приведенных данных, отмеченные выше закономерности влияния скорости нагрева на данные DSC в этом случае сохраняются. Температура максимума скорости процесса кристаллизации отличается менее чем на 1° от исходного, без аппроксимации, состояния. То же относится и к значениям энтальпии и энтропии процессов при различных скоростях нагрева. Более того, с точностью до нескольких градусов воспроизводится и влияние скорости нагрева на интервал температур развития кристаллизации.

При аппроксимации сигнала DSC полиномом 4-й степени изменяется форма сигнала DSC в районе температур регистрации экзотермического эффекта (рис. 2, б). Экзотермический пик выглядит в данном случае существенно менее асимметричным, чем без аппроксимации. Параметр порядка реакции n имеет значение 2.7 и не соответствует данным анализа DSC в различных

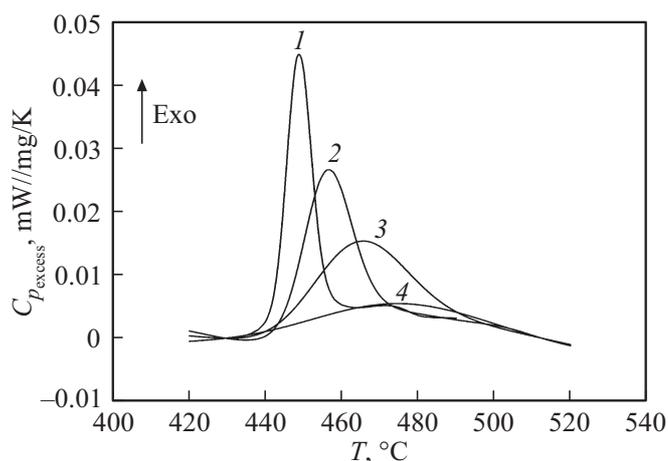


Рис. 3. Влияние скорости нагрева на изменение сигнала DSC при нагреве АМС $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ — при аппроксимации DSC полиномом 8-й степени. Скорость нагрева: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 40 K/min.

литературных источниках. Из приведенных на рис. 2 результатов следует, что процесс кристаллизации можно представить как суперпозицию двух подпроцессов: возникновения зародышей и их последующего роста. Без аппроксимации (рис. 2, а) температуры максимальной скорости этих двух процессов (T_{1m} и T_{2m}) совпадают друг с другом (468.4°C).

Вклад каждого из процессов, организующих суммарный экзотермический эффект, при скорости нагрева 40 K/min: процесс P_1 — $\Delta H_{P_1} = 316 \text{ J/mol}$, $\Delta S_1 = 0.4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; процесс P_2 — $\Delta H_{P_2} = 1020 \text{ J/mol}$, $\Delta S_{P_2} = 1.4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$.

Вклад каждого из процессов, организующих суммарный экзотермический эффект, при скорости нагрева 40 K/min (аппроксимация данных DSC полиномом четвертой степени), можно представить следующим образом: процесс P'_1 — $\Delta H_{P'_1} = 480 \text{ J/mol}$, $\Delta S_1 = 1.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; процесс P'_2 — $\Delta H_{P'_2} = 370 \text{ J/mol}$, $\Delta S_{P'_2} = 0.4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. Столь малое значение энтропии косвенно может указывать на слабо выраженную перетасовку атомов в процессе, ответственном за экзотермический эффект P'_2 .

На рис. 3 показано влияние скорости нагрева на изменение сигнала DSC при его представлении полиномом 8-й степени. Как видно из приведенных данных, отмеченные выше закономерности влияния скорости нагрева на данные DSC в этом случае сохраняются. Температура максимума скорости процесса кристаллизации отличается менее чем на 1° от исходного состояния. Однако в этом случае для нагрева со скоростью 40 K/min отсутствует возможность корректного анализа составляющих теплового эффекта. Поэтому проведено осреднение по данным для скоростей нагрева 5–10–20 K/min. Получены следующие результаты: $\Delta H_{av} = 1380 \pm 100 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $\Delta S_{av} = 1.8 \pm 0.1 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $n = 1.5$. Отличие в средних

значениях энтальпии и энтропии фазового превращения от исходного состояния в этом случае лежат в диапазоне $5 \pm 1\%$. Для аппроксимации полиномом четвертой степени это различие не превышает 1–2%.

Анализ данных DSC для сплавов $\text{Ti}_{30.2}\text{Ni}_{49.8}\text{Hf}_{20}$, $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{24.4}\text{Al}_{0.6}$, $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{24.4}\text{Fe}_{0.6}$, $\text{Ti}_{40.5}\text{Ni}_{49.8}\text{Zr}_{9.7}$ показывает практически полное качественное соответствие с данными, полученными для сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$. Результаты исследования этих сплавов представлены в табл. 1.

Что касается влияния степени полиномиальной аппроксимации исходных данных на определение параметра порядка реакции n , то с увеличением этой степени уменьшается асимметрия сигнала DSC при регистрации теплового эффекта кристаллизации без значимого изменения величины энтальпии и энтропии такого фазового превращения.

Если считать, что процесс P_1 связан с зарождением центров кристаллизации, а процесс P_2 — с их дальнейшим ростом, то из данных, приведенных в табл. 1, следует, что тепловой эффект первого процесса меньше, чем второго. Соответственно, соотносятся и энтропийные характеристики этого фазового перехода. Следует отметить относительно низкое значение энтропии. Косвенно это можно трактовать как малую степень перетасовки атомов при реализации первого этапа кристаллизации. Последнее может быть некоторым объяснением для предположения о причине изменения DSC сигнала как функции с обострением.

Однако при аппроксимации экспериментальных данных полиномом четвертой степени (табл. 1) отмеченная закономерность меняет знак. При этом увеличивается расхождение между температурой максимума скорости образования центров кристаллизации и температурой максимума скорости их роста при этом типе фазовой трансформации. Аппроксимация экспериментальных данных полиномом восьмой степени сохраняет эту тенденцию, и различие в температурах таких максимумов увеличивается.

Степень сглаживания экспериментальных данных DSC в пределах ошибок их измерения не оказывает принципиального влияния на средние значения энтальпии и энтропии кристаллизации металлических аморфных сплавов на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu.

Если обратиться к данным о величине энтальпии при кристаллизации базовых металлов, входящих в состав рассматриваемых аморфных сплавов, то эти значения лежат в интервале 15–25 kJ/mol [20], соответственно для энтропии 8–10 J/(mol·K). Для кристаллизации из жидкого состояния композиций, рассматриваемых в настоящей работе, такие данные отсутствуют. Можно попытаться при аддитивном подходе весьма грубо оценить возможные значения энтальпии и энтропии при обычной кристаллизации исследованных сплавов. Получились следующие значения, сведенные в табл. 2.

Эти значения близки по величине соответствующим значениям при кристаллизации из жидкого состояния

Таблица 1. Результаты анализа данных DSC

Степень полинома	Свойство	Ti _{50.2} Ni _{24.8} Cu _{24.4} Fe _{0.6}	Ti _{50.2} Ni _{24.8} Cu _{24.4} Al _{0.6}	Ti ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅	Ti _{30.2} Ni _{49.8} Hf ₂₀	Ti _{40.5} Ni _{49.8} Zr _{9.7}
0	E_F , kJ/mol	470 ± 20	470 ± 30	500 ± 20	650 ± 30	680 ± 200
	n	> 100	> 100	≫ 10	→ 5	→ 3
	ΔH_{av} , J/mol	1470 ± 50	1250 ± 70	1270 ± 80	780 ± 40	760 ± 80
	ΔS_{av} , J/(mol · K)	2.0 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1
	T_{1m} , °C	466.1	468.4	466.0	534.1	499.1
	T_{2m} , °C	466.3	468.5	466.9	534.4	499.9
	ΔH_{P1} , J/mSol	256	520	316	322	321
	ΔP_1 , J/(mol · K)	0.3	0.5	0.4	0.4	0.4
	ΔH_{P2} , J/mol	1280?	790	1020	570	770
	ΔS_{P2} , J/(mol · K)	1.7	0.8	1.4	0.7	1.0
4	E_F , kJ/mol	470 ± 20	470 ± 30	500 ± 20	650 ± 30	680 ± 200
	n	2.5	2.2	2.7	1.7	2.0
	ΔH_{av} , J/mol	1580 ± 100	1230 ± 60	1310 ± 200	790 ± 60	760 ± 60
	ΔS_{av} , J/(mol · K)	2.2 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.8 ± 0.3	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1
	T'_{1m} , °C	469.4	468.9	467.6	535.3	499.5
	T'_{2m} , °C	481.6	471.9	485.2	546.5	503.9
	$\Delta H_{P'1}$, J/mol	1160	610	480	740	390
	$\Delta S_{P'1}$, J/(mol · K)	1.6	0.7	1.3	0.9	0.5
	$\Delta H_{P'2}$, J/mol	360	840	370	170	500
	$\Delta S_{P'2}$, J/(mol · K)	0.5	0.9	0.4	0.2	0.6
8	E_F , kJ/mol	470 ± 20	470 ± 30	500 ± 20	650 ± 30	680 ± 200
	n	1.5	1.4	1.5	1.3	1.8
	ΔH_{av} , J/mol	1450 ± 100	1190 ± 80	1380 ± 100	760 ± 60	700 ± 50
	ΔS_{av} , J/(mol · K)	2.0 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.8 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1

Таблица 2. Значения энтальпии и энтропии при обычной кристаллизации исследованных сплавов

Сплав	ΔH^* , kJ/mol	ΔS , J/(mol · K)
Ti ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅	15.3	8.7
Ti _{30.2} Ni _{49.8} Hf ₂₀	18.7	9.4
Ti _{50.2} Ni _{24.8} Cu _{24.4} Al _{0.6}	15.2	8.8
Ti _{50.2} Ni _{24.8} Cu _{24.5} Fe _{0.5}	15.2	8.8
Ti _{40.5} Ni _{49.8} Zr _{9.7}	16.7	9.1

базовых металлов и заметно отличаются от полученных экспериментально при кристаллизации аморфных сплавов такого же состава (табл. 1).

Отсюда следует, что при обычной кристаллизации расплавов базовых элементов энтальпия кристаллизации аморфного сплава меньше этого значения на порядок и более. А для значений энтропии — более чем в 5 раз. Причина этого связана, по-видимому, с высоким термодинамическим стимулом превращения и наличием в аморфном сплаве значительного количества „замороженных“ центров кристаллизации [21,22]. Оба этих фактора существенно менее выражены при обычной кристаллизации металлических расплавов. Однако подобная тенденция наблюдается и в этом случае [23].

4. Заключение

Оценка термодинамических характеристик кристаллизации АМС, таких как энергия активации процесса кристаллизации, энтальпия, энтропия, максимальная скорость развития процесса и т.п., практически не зависит от представления экспериментальных данных полиномом нулевой или более высокой степени. Однако способ сглаживания экспериментальных данных искажает оценку кинетических характеристик исследуемых фазовых превращений.

Процесс кристаллизации аморфных сплавов металл-металл всегда включает две составляющие: возникновение центров кристаллизации и их последующий рост. Начальный этап кристаллизации при нагреве АМС на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu (металл-металл) в кинетическом плане может быть описан функциями с обострением. На проявления такого кинетического эффекта особенно сильно влияют небольшие, менее 1 at.%, добавки алюминия или железа.

Относительно низкие значения энтальпии и энтропии фазового превращения по сравнению с этими характеристиками при кристаллизации близких по составу расплавов, могут служить косвенным, интегральным, свидетельством существования в рентгеноаморфных АМС большого числа „замороженных“ центров кристаллизации.

Существенно, что при кристаллизации исследованных сплавов совпадают температуры максимальной скорости возникновения зародышей кристаллизации и максимальной скорости роста кристаллов, что при обычной кристаллизации из расплавов не наблюдается. Поэтому можно предположить существование более выраженной степени структурной организации металлических сплавов в аморфном состоянии в отличие от моделей плотной случайной упаковки жидкости.

Замещение меди в квазибинарной системе TiNi–TiCu тугоплавкими компонентами, гафнием или цирконием, увеличивает значение энергии активации процесса кристаллизации, энтальпию и энтропию фазовой трансформации и несколько нивелирует на ее начальном этапе взрывной характер кристаллизации.

Влияние на проявление взрывного характера начальной стадии кристаллизации небольших добавок железа или алюминия, по-видимому, является следствием того, что их присутствие способствует более полной аморфизации таких сплавов при сверхбыстром охлаждении (см., например, [5]).

Благодарности

Авторы выражают признательность А.В. Шелякову (МИФИ) за представленные для исследования сплавы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.H. Chang, S.K. Wu, H. Kimura. *Intermetallics* **15**, 3, 233 (2007).
- [2] Н.Н. Ситников, А.В. Шеляков, Р.В. Сундеев, И.А. Хабибуллина. *ФТТ* **62**, 5, 649 (2020). <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.05.49223> [N.N. Sitnikov, A.V. Shelyakov, R.V. Sundeev, I.A. Khabibullina. *Phys. Solid State* **62**, 5, 733 (2020).]
- [3] A. Shelyakov, N. Sitnikov, I. Zaletova, K. Borodako, N. Tabachkova. *Metals* **13**, 7, 1175 (2023). <https://doi.org/10.3390/met13071175>
- [4] A. Glezer, N. Sitnikov, R. Sundeev, A. Shelyakov, I. Khabibullina. *Mater.* **12**, 17, 2670 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12172670>
- [5] A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, I.A. Zaletova, S.A. Eroshenkov, N. Sevryukov. *J. Phys. Conf. Ser.* **2056**, 1, 012042 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2056/1/012042>
- [6] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. *Аморфные металлы. Металлургия, М.* (1987). 328 с. [K. Suzuki, H. Fujimori, K. Hashimoto. *Materials Science of Amorphous Metals*. Ohm-sha, Tokyo (1982).]
- [7] Л.В. Спивак, А.В. Шеляков. *Изв. РАН. Сер. физ.* **73**, 9, 1337 (2009). [L.V. Spivak, A.V. Shelyakov. *Bull. RAN. Ser. Phys.* **73**, 9, 1266 (2009).]
- [8] D.V. Louzguine-Luzgin. *Mater.* **17**, 14, 3573 (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17143573>
- [9] S.M. Sarge, G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger. *Calorimetry. Fundamentals Instrumentation and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany (2014). 304 p.
- [10] H.E. Kissinger. *Analytical Chem.* **29**, 11, 1702 (1957). <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
- [11] А.М. Глезер, И.Е. Пермякова. *Материаловедение* **6**, 30 (2006).
- [12] P.J. Van Ekeren. In: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 1* / Ed. M.E. Brown. Elsevier Science B.V. (1998). P. 75–83.
- [13] *Introduction to thermal analysis* / Ed. M.E. Brown. Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2001). 264 p.
- [14] В.А. Алешкевич. *Молекулярная физика*. Физматлит, М. (2016). 307 с.
- [15] J. Piątkowski, V. Przeliorz, V. Szymshal. *Archives. Foundry Eng.* **17**, 2, 207 (2017).
- [16] J. Šesták. *Thermophysical Properties of Solids, Their Measurements Theoretical and Theoretical Thermal Analysis*. Elsevier, Amsterdam (1984). 440 p.
- [17] A.K. Galwey, M.E. Brown. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 1. Principles and Practice* / Ed. M.E. Brown. Elsevier Science B.V. (1998). 147 p.
- [18] K. Hono, D.H. Ping. *Mater. Characterization* **44**, 1–2, 203 (2000).
- [19] Е.С. Куркина, Е.Н. Князева. *Изв. вузов. ПНД* **21**, 4, 135 (2013). <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2013-21-4-135-217>
- [20] *Smithells Metals Reference Book, 8th ed.* / Eds W.F. Gale, T.C. Totemeier. Elsevier Butterworth-Heinemann (2004). 2080 p.
- [21] E. Jakubczyk, L. Krajezyk, P. Siemion, M. Jakubczyk. *Optica Applicata* **37**, 4, 359 (2007).
- [22] K. Yang, B. Li, X.-H. Fan, X. Wang. *J. Therm. Anal. Calorim.* **148**, 3, 689 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11778-7>
- [23] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина. *ФТТ* **61**, 8, 1407 (2019). [L.V. Spivak, N.E. Shchepina. *Phys. Solid State* **61**, 8, 1347 (2019).]

Редактор Е.В. Толстякова