

*На правах рукописи*

**Цыплаков Александр Николаевич**



**РЕЛАКСАЦИЯ МОДУЛЯ СДВИГА И ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ В  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ Pd И Zr**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный педагогический университет»

- Научный руководитель** доктор физико-математических наук, профессор  
**Хоник Виталий Александрович**
- Официальные оппоненты:** **Глезер Александр Маркович**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
НИТУ «Московский институт стали и сплавов»,  
ведущий научный сотрудник
- Аронин Александр Семенович**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБУН «Институт физики твердого тела РАН»,  
заведующий лабораторией структурных исследований
- Ведущая организация** ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина»

Защита состоится «17» ноября 2016 года в 15 час. 10 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 в Воронежском государственном университете по адресу: 394018, Воронеж, Университетская пл. 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета, с авторефератом – на сайте ВУЗа <http://www.vsu.ru> и на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки РФ - <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан «03» октября 2016 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Дрождин Сергей Николаевич

**Актуальность темы.** Металлические стекла (МС) являются твердыми телами с некристаллической структурой. Интерес к МС обусловлен как фундаментальными причинами, включающими в первую очередь природу их структуры и структурной релаксации, так и прикладными аспектами, поскольку они обладают уникальным комплексом физико-механических свойств, позволяющим применять их в различных областях техники. Отсутствие фундаментального понимания физической природы структуры и структурной релаксации МС ограничивает реализацию их прикладного потенциала.

Одной из нерешенных задач физики структурной релаксации МС является природа структурных конфигураций, называемых часто дефектами и ответственных за релаксацию физических свойств некристаллического вещества при термообработке. Изменение концентрации таких структурных конфигураций приводит к изменению физических свойств МС. Эти конфигурации являются скорее элементами структуры МС, нежели дефектами в обычном понимании этого термина. Для описания дефектов был предложен ряд феноменологических концепций, построенных главным образом на основе модели свободного объема<sup>1</sup> и модели зон сдвиговых превращений (STZ)<sup>2</sup>.

Свободный объем определяется как превышение объема областей с пониженной плотностью над некоторой «идеальной аморфной структурой». Этот подход широко применяется для описания различных свойств МС, таких, например, как диффузия, вязкость, ползучесть<sup>3</sup>. Модель свободного объема, однако, имеет ряд серьезных недостатков как общетеоретического характера<sup>4</sup>, так и связанных с особенностями интерпретации экспериментов<sup>5</sup>. Зоны сдвиговых превращений – группы атомов (около десятка), восприимчивых к сдвигу при приложении внешнего напряжения. Процесс сдвига напоминает зарождение дислокационной петли, которая не распространяется.

Помимо указанных дефектов, структурную релаксацию связывают с дефектами типа упругих диполей, которые взаимодействуют с приложенным сдвиговым механическим напряжением<sup>6</sup>. В некотором смысле это взаимодействие аналогично взаимодействию электрического диполя с электрическим полем.

<sup>1</sup> Spaepen, F. Mechanism for the flow and fracture of metallic glasses / F. Spaepen, D. A. Turnbull // *Scr. Metall.* – 1974 – Vol. 8. – P. 563.

<sup>2</sup> Langer, J. S. Microstructural shear localization in plastic deformation of amorphous solids / J. S. Langer // *Phys. Rev. E.* – 2001. – Vol. – 64. – P. 011504.

<sup>3</sup> Kawamura, Y. Newtonian and non-Newtonian viscosity of supercooled liquid in metallic glasses / Y. Kawamura, T. Nakamura, H. Kato, H. Mano, A. Inoue // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2001. - Vol. 304–306 - P.674.

<sup>4</sup> Miracle D. B. Structural aspects of metallic glasses / D. B. Miracle, T. Egami, K. M. Flores, K. F. Kelton // *Materials Research Bulletin.* — 2007. — Vol. 32. — P. 629–634.

<sup>5</sup> Bobrov, O.P. Shear viscosity of bulk and ribbon glassy Pd40Cu30Ni10P20 well below and near the glass transition / O. P. Bobrov, V. A. Khonik, S. A. Lyakhov // *J. Appl. Phys.* - 2006. - Vol. 100. - P. 033518.

<sup>6</sup> Kobelev, N. P. On the nature of heat effects and shear modulus softening in metallic glasses: A generalized approach / N. P. Kobelev, V. A. Khonik, A. S. Makarov, G. V. Afonin, Yu. P. Mitrofanov // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – P. 033513.

Альтернативный подход к описанию структурной релаксации МС основан на межузельной теории, предложенной Гранато в 1992 году<sup>7</sup>. В рамках этого подхода плавление простых металлических кристаллов интерпретируется как результат тепловой генерации межузельных атомов в расплывленной (гантельной) конфигурации<sup>8</sup>. В жидком состоянии эти конфигурации не теряют своей идентичности. При охлаждении жидкости они конфигурационно «замораживаются», так что получается твердое некристаллическое вещество, содержащее определенное количество этих дефектов. В рамках межузельной теории центральной физической величиной является нерелаксированный модуль сдвига  $G$  (т.е. модуль сдвига, измеренный за время много меньше характерного времени структурных перестроек), который прямо связан с концентрацией межузельных дефектов. Это позволяет относительно просто отслеживать изменение их концентрации путем измерений  $G$ , что представляет эффективный инструмент анализа кинетики релаксации.

Межузельная теория в настоящее время является одним из наиболее перспективных подходов, поскольку она приводит к довольно многочисленным успешным интерпретациям ряда свойств равновесных и переохлажденных жидкостей, а также стекол<sup>8,9</sup>. В частности, она позволяет объяснить эмпирическое правило плавления Линдемана и энтропию плавления (правило Ричардса). Межузельная теория в настоящее время интенсивно развивается в плане интерпретации релаксационных явлений в МС<sup>9</sup>. В рамках этой теории удастся теоретически описать кинетику тепловых эффектов, что, однако, требует тщательной экспериментальной апробации. Обнаруженная корреляция между релаксацией модуля сдвига и скоростью изменения энтальпии (тепловым потоком) МС требует дальнейшего экспериментального исследования. Это необходимо как для апробации этого подхода, так и для его дальнейшего развития применительно к релаксационным явлениям в МС<sup>10,11</sup>.

Безотносительно к межузельной теории, модуль сдвига в последние годы все больше и больше рассматривается как важнейший термодинамический параметр (являющийся второй производной энергии Гиббса по

---

<sup>7</sup> Granato, A. Interstitialcy model for condensed matter states of face-centered-cubic metals / A. Granato // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 68. – P. 974-977.

<sup>8</sup> Granato, A. Melting, thermal expansion, and the Lindemann rule for elemental substances / A. Granato, D. M. Joncich, V. A. Khonik // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P.171911.

<sup>9</sup> Khonik, V. A. Understanding of the structural relaxation of metallic glasses within the framework of the Interstitialcy theory / V. A. Khonik // *Metals.* – 2015. – Vol. 5. – P. 504-529.

<sup>10</sup> Mitrofanov, Yu. P. On the nature of enthalpy relaxation below and above the glass transition of metallic glasses / Y. Mitrofanov, A. S. Makarov, V. A. Khonik, A. V. Granato, D. M. Joncich, S. V. Khonik // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101. – P. 131903.

<sup>11</sup> Makarov, A. S. “Defect” – induced heat flow and shear modulus relaxation in a metallic glass / A. S. Makarov, V. A. Khonik, G. Wilde, Yu. P. Mitrofanov, S. V. Khonik // *Intermetallics.* – 2014. – Vol. 44. – P. 106-109.

сдвиговой деформации), контролирующей кинетику релаксации в переохлажденных жидкостях и стеклах<sup>12,13</sup>. В частности, предполагается, что модуль сдвига определяет энергию активации элементарных атомных перестроек, начало пластического течения, сдвиговую вязкость МС, а также проявляет многочисленные корреляции с микроструктурными характеристиками, температурой стеклования, температурой плавления, реологическими свойствами стеклообразующих жидкостей и др<sup>13</sup>.

Несмотря на то, что модуль сдвига играет ключевую роль в кинетике релаксации переохлажденных жидкостей и стекол, целый ряд закономерностей его изменения в процессе структурной релаксации остается невыясненным. Это относится как к особенностям релаксации при нагреве МС различного химического состава, так и к релаксационному поведению после сложных термообработок. Исследования экспериментальных особенностей кинетики релаксации модуля сдвига могут дать важный материал для анализа природы структурной релаксации.

С учетом вышеизложенного, в настоящей работе были определены следующие общие цели:

1. Экспериментальное исследование особенностей кинетики релаксации модуля сдвига и тепловых явлений, возникающих при структурной релаксации ряда объемных МС.
2. Физическая интерпретация установленных особенностей структурной релаксации.

Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие конкретные задачи:

- Проведение прецизионных измерений высокочастотного модуля сдвига, внутреннего трения и калориметрических исследований ряда объемных МС, а также интерпретация полученных результатов.
- Определение спектров энергий активации и расчет на этой основе концентрации дефектов и ее изменения при структурной релаксации.
- Расчет изменения модуля сдвига МС после сложного высокотемпературного отжига с последующей закалкой до комнатной температуры.

**Научная новизна** работы определяется тем, что в ней **впервые**:

- Установлено, что охлаждение МС из состояния переохлажденной жидкости с малой скоростью вызывает значительный гистерезис модуля сдвига и внутреннего трения. Природа обнаруженного явления интерпретирована в рамках межузельной теории как результат снижения или роста концентрации дефектов типа межузельных гантелей в условиях большого времени релаксации, значительно превышающего максвелловское время релаксации.

<sup>12</sup> Dyre, C. The glass transition and elastic models of glass-forming liquids / C. Dyre // Rev. Mod. Phys. – 2006. – Vol. 78. – P. 953-972.

<sup>13</sup> Wang, W. H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses / W. H. Wang // Prog. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 57. – P. 487-656.

- На основе межузельной теории разработан и экспериментально апробирован метод восстановления спектра энергии активации структурной релаксации из калориметрических данных. Показано, что этот метод дает практически тот же результат, что и известный метод восстановления спектра энергии активации из данных по релаксации модуля сдвига.

- Показано, что теплота структурной релаксации в расчете на один дефект для исследуемых стекол практически совпадает с теоретическим значением энтальпии формирования дефектов, предсказываемой межузельной теорией.

- Для аномального МС  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  (плотность этого стекла снижается при кристаллизации) установлено, что кинетика тепловыделения и теплопоглощения, наблюдаемая при структурной релаксации, как и для обычных МС, может быть хорошо описана на языке релаксации модуля сдвига, отражающей релаксационное изменение концентрации дефектов типа межузельных гантелей.

- Показано, что межузельная теория позволяет весьма точно предсказать величину модуля сдвига МС после сложной термообработки при высоких температурах с последующей закалкой до комнатной температуры.

- Обнаружено, что хранение МС на основе Pd при комнатной температуре в течение 9 лет приводит к возникновению эффекта кроссовера модуля Юнга. Показано, что этот эффект связан со специфическим изменением спектра структурной релаксации и может быть интерпретирован на основе межузельной теории.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные в работе экспериментальные и теоретические результаты проясняют физическую природу взаимосвязи упругих и тепловых эффектов, а также природу структурной релаксации МС в целом. Показано, что исследованные явления могут быть непротиворечиво количественно интерпретированы на основе межузельной теории как результат генерации или отжига структурных дефектов типа межузельных гантелей, замороженных при закалке расплава. Непосредственное практическое значение имеет разработанная на основе межузельной теории методика восстановления спектра энергий активации структурной релаксации МС с помощью калориметрических данных, а также метод расчета релаксации модуля сдвига после сложной термообработки с последующей закалкой до комнатной температуры.

**На защиту выносятся:**

- 1) Совокупность экспериментальных результатов изучения кинетики релаксации модуля сдвига, внутреннего трения и тепловых явлений в объемных МС на основе Pd и Zr.

- 2) Методика и результаты восстановления энергетического спектра структурной релаксации МС на основе Zr и Pd из калориметрических данных.

3) Результаты изучения кроссовер-эффекта в МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ , подверженного естественному старению.

4) Интерпретация полученных результатов в рамках межузельной теории и модели упругих диполей.

**Апробация работы.** Полученные в работе результаты были представлены на XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (г. Самара, 8-11 июня 2015 г.), XXIII Международной научной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» (RPS-23) (г. Воронеж, 16-19 сентября 2015 г.), VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015)» (г. Воронеж, 10-13 ноября 2015 г.).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 6 статьях [1-6], опубликованных в международных физических журналах, входящих в перечень ВАК рецензируемых научных журналов для опубликования основных научных результатов диссертаций и индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus.

**Личный вклад автора.** Автор лично осуществил работу по приготовлению объемных МС для исследования, отладке и настройке дилатометрической установки, а также лично выполнил дилатометрические измерения и определение плотности. Измерения высокочастотного модуля сдвига, калориметрические измерения и контроль структурного состояния исследуемых МС были выполнены совместно с соавторами по публикациям. Автор принимал личное участие в обсуждении и анализе результатов, формулировке выводов исследований и подготовке всех публикаций в печать. Постановка целей и задач исследований осуществлена научным руководителем проф. В.А. Хоником.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, общих выводов по работе и списка литературы, содержащего 139 наименований. Объем диссертации составляет 132 страницы текста, включая 53 рисунка.

#### **Краткое содержание диссертации**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, поставлены цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая ценность работы, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **главе I** представлен литературный обзор по теме диссертации. Изложены общие термодинамические и релаксационные представления о стекловании и структурной релаксации металлических стекол, влиянии структурной релаксации на их упругие свойства, а также связь между релаксацией модуля сдвига и тепловыми явлениями.

В **главе II** описываются методика приготовления образцов, результаты их структурного анализа, представлены методики измерения теплового потока, модуля сдвига, модуля Юнга, внутреннего трения и методики измерения плотности и дилатометрических измерений.

В настоящей работе экспериментальные исследования проводились на МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ ,  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  и  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  (ат. %). Данный выбор обусловлен тем, что, во-первых, сплавы указанных составов являются легко стеклующимися. Кроме того, МС на основе Pd являются стойкими к окислению и поэтому удобны для проведения экспериментов при высоких температурах. Наконец, объемное МС  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  является необычным в силу того, что его плотность *уменьшается* при кристаллизации. Структурное состояние образцов  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$  в исходном состоянии и после их полной кристаллизации контролировалось с помощью рентгеновской дифракции. Структурное состояние МС  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  исследовалось с использованием синхротронного излучения в НИЦ «Курчатовский институт».

Измерения теплового потока проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметра Hitachi DSC 7020.

Модуль сдвига измерялся непосредственно во время термической обработки (*in situ*) с помощью высокоточной методики электромагнитного акустического преобразования (ЭМАП). Возбуждение и регистрация резонансных сдвиговых колебаний на частотах 600-700 кГц осуществлялись с помощью специального автоматизированного аппаратно-программного комплекса. Относительная точность определения изменения модуля сдвига составляла  $\sim 10^{-5}$ .

Измерения модуля Юнга проводились в изотермических условиях в режиме затухающих низкочастотных (200 – 500 Гц) изгибных колебаний на ленточных образцах.

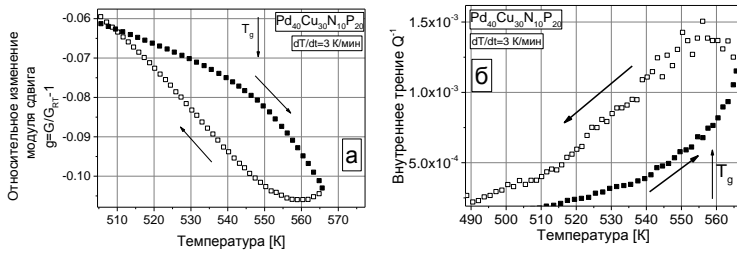
Изменения плотности определялись dilatометром. Измерения абсолютной величины плотности проводились при помощи метода Архимеда.

В **главе III** представлены результаты исследований тепловых и упругих эффектов, обусловленных структурной релаксацией объемных МС на основе Zr и Pd.

В **разделе 3.1** представлены результаты экспериментов по измерению модуля сдвига и внутреннего трения для ряда МС в процессе нагрева выше температуры стеклования  $T_g$  с последующим контролируемым охлаждением. Результаты оказались весьма интересными и неожиданными. Переход от нагрева к охлаждению в области переохлажденной жидкости вопреки ожиданию вызывает продолжение снижения модуля сдвига; хотя оно и сменяется его последующим ростом, но в значительном температурном интервале модуль сдвига при охлаждении оказывается ниже модуля сдвига, измеряемого при нагреве (рис. 1 (а)). Таким образом, формируется большой гистерезис модуля сдвига. Гистерезис наблюдается и при измерении внутреннего трения (рис. 1 (б)).



Анализ полученных данных в рамках реологической модели Максвелла показал, что максвелловские времена релаксации  $\tau_m$  для исследуемых стекол малы и составляют вблизи  $T_g$  от 3 с до 16 с. При столь малых величинах постоянной времени структурной релаксации в условиях низкой скорости нагрева и охлаждения (3 К/мин) полная релаксация к состоянию метастабильного равновесия при температурах вблизи  $T_g$  должна происходить за такие же по порядку величины времена, так что заметного гистерезиса  $G$  и  $Q^{-1}$  быть не должно. Между тем, наблюдается весьма значительный гистерезис. Наличие этого гистерезиса свидетельствует о том, что реальные времена релаксации значительно больше и модель Максвелла для оценки времени релаксации неприменима



**Рис. 1.** Температурная зависимость относительного изменения модуля сдвига и внутреннего трения в области переохлажденной жидкости для МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ . Аналогичные данные получены и для других МС. Последовательность нагрева и охлаждения указана стрелками. Скорость нагрева и охлаждения составляла 3 К/мин [4].

Гистерезис  $G$  вблизи  $T_g$  был интерпретирован в рамках межузельной теории. Характерное время релаксации  $\tau$  при этом определяется нерелаксированным модулем сдвига, что позволяет оценить  $\tau \approx 2900$  с. Это время намного больше, чем максвелловское время релаксации  $\tau_m(T_g)$ , указанное выше. В силу большого времени релаксации снижение концентрации дефектов в результате структурной релаксации стекла имеет место не только при нагреве, как можно было бы ожидать, но также и при охлаждении.

Для описания кинетики релаксации модуля сдвига было использовано дифференциальное уравнение, полученное ранее на основе межузельной теории<sup>14</sup>,

$$\frac{dg_{rel}}{dT} = \frac{\ln(G_{eq}/G_0) - g_{rel}}{T\tau_0 \exp\left[\frac{G_0 V_c}{k_B T}(1 + g_{rel})\right]}, \quad (1)$$

где  $g_{rel}$  – релаксационный вклад в относительное изменение модуля сдвига,  $G_0$  – модуль сдвига исходного стекла при комнатной температуре,  $G_{eq}$  –

<sup>14</sup> Mitrofanov, Yu. P. Relaxation of the shear modulus of a metallic glass near the glass transition / Yu. P. Mitrofanov, V. A. Khonik, A. V. Granato, D. M. Joncich, S. V. Khonik // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – P073518.

квазиравновесный модуль сдвига (т.е. значение модуля сдвига в состоянии метастабильного равновесия),  $V_c$  – характеристический объем релаксации (предполагается, что он увеличивается с температурой вследствие теплового расширения),  $\tau_0$  – предэкспоненциальный фактор, по порядку величины равный обратной дебаевской частоте. Для сопоставления расчета по выражению (1) с экспериментом был выделен релаксационный вклад в экспериментально измеренную зависимость  $G(T)$ . Для этого температурная зависимость абсолютного модуля сдвига

$G(T)$  была преобразована в относительное изменение модуля сдвига как  $g(T) = G(T)/G_{RT} - 1$ , где  $G_{RT}$  – модуль сдвига при комнатной температуре. Эта зависимость показана на рис. 2 в виде светлых квадратов для температур  $T > 500$  К. Поскольку для МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  интенсивная релаксация модуля сдвига происходит выше 450 К, ниже этой температуры величина  $g(T)$  была аппроксимирована линейной функцией  $g_{linf}(T) = 0,100 - 3,15 \times 10^{-4} \times T$  (см. рис. 2, сплошная прямая). Далее был найден релаксационный вклад в относительном изменении модуля сдвига:  $g_{rel}(T) = g(T) - g_{linf}(T)$  (см. рис. 2, темные кружки). Результаты эксперимента и расчета показаны на рис. 2, откуда видно, что расчет вполне удовлетворительно описывает наблюдаемое релаксационное изменение модуля сдвига как при нагреве, так и при охлаждении.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что гистерезис  $G$  и  $Q^{-1}$  вблизи  $T_g$  в рамках межузельной теории обусловлен снижением или ростом концентрации дефектов типа межузельных гантелей в условиях большого времени релаксации, значительно превышающего максвелловское время. Знак релаксации определяется соотношением между текущим модулем сдвига и модулем сдвига в состоянии метастабильного равновесия при данной температуре.

В разделе 3.2 показано, что межузельная теория позволяет весьма точно предсказывать величину модуля сдвига МС после изотермической

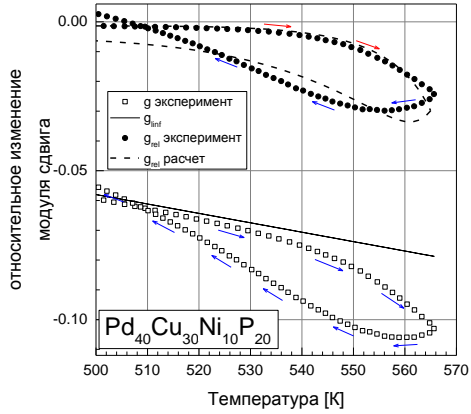


Рис. 2. Температурная зависимость относительного изменения модуля сдвига  $g$ , линейной аппроксимации  $g_{linf}$ , а также экспериментального и вычисленного релаксационных вкладов  $g_{rel}$  относительного изменения модуля сдвига [4].

термообработки при высоких температурах с последующей закалкой до комнатной температуры.

Детальный эксперимент по измерению модуля сдвига при комнатной температуре объемного МС  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  после высокотемпературного отжига и последующей заправки проделал Kahl с соавторами<sup>15</sup>. Большая часть полученных ими данных приведена на рис. 3. Эксперимент (измерение 1) начинался с отжига в течение 1 часа при последовательно возрастающих температурах  $T_a$ . После каждого отжига следовала закалка в воду и далее проводились измерения модуля сдвига при комнатной температуре. Видно, что модуль сдвига постепенно увеличивается с температурой отжига  $T_a$  вплоть до отжига при температуре стеклования  $T_g$ . При более высоких температурах, т.е. при  $T_a > T_g$ , модуль сдвига убывает. Темные символы (измерение 2) показывают величину модуля сдвига при комнатной температуре после нагрева образцов выше  $T_g$  и последующей длительной изотермической термообработке при некоторых  $T_a < T_g$ . Видно, что такая термообработка приводит к значительному росту модуля сдвига в сравнении с простым отжигом ниже  $T_g$ .

Несмотря на довольно сложный характер показанных на рис. 3 результатов, они могут быть количественно объяснены с помощью основного уравнения межузельной теории, связывающего модуль сдвига стекла  $G$  и концентрацию дефектов  $c$  типа межузельных гантелей

$$G(T) = G_x(T) \exp[-\alpha \beta c(T)], \quad (2)$$

где  $G_x$  – модуль сдвига соответствующего кристалла,  $\beta$  – сдвиговая восприимчивость,  $\alpha \approx 1$ . Для этого были взяты результаты измерений модуля сдвига в условиях линейного нагрева для свежезакаленного и релаксированного образцов<sup>16</sup> того же химического состава и с помощью этих данных была рассчитана концентрация дефектов при помощи выражения (2) как  $c = -\beta^{-1} \ln(G_{eq}/G_x)$ . Если нагреть стекло до некоторой температуры  $T_a$  и

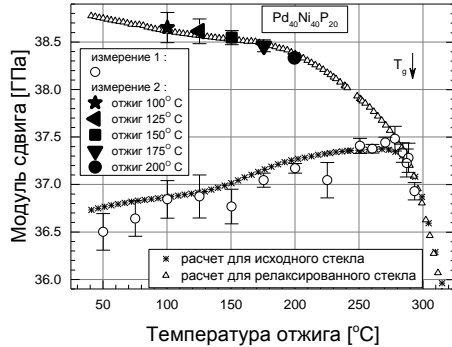


Рис. 3. Модуль сдвига объемного МС  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  при комнатной температуре после различных изотермических отжигов вместе с рассчитанным модулем сдвига при помощи уравнения (2) [5].

<sup>15</sup> Kahl, A. Dynamical and quasistatic structural relaxation paths in  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  glass // A. Kahl, T. Koeppel, D. Bedorf, R. Richert, M. L. Lind, M. D. Demetriou, W. L. Jonson, W. Arnold, M. D. Demetriou // App. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – P. 201903.

<sup>16</sup> Makarov, A. S. “defect” – induced heat flow and shear modulus relaxation in a metallic glass // A. S. Makarov, V. A. Khonik, G. Wilde, Yu. P. Mitrofanov, S. V. Khonik // intermetallics. – 2014. – Vol. 44. – P. 106-109.

охлаждать его с бесконечно большой скоростью, то концентрация дефектов при комнатной температуре будет точно такой же, как и до закалки (т.е. при  $T = T_a$ ), поэтому модуль сдвига при комнатной температуре  $G^{RT}$  можно рассчитать при помощи выражения (2), где  $c$  это концентрация дефектов при комнатной температуре после быстрой закалки от температуры  $T_a$ . Результаты расчета величины  $G^{RT}(T_a)$  показаны на рис. 3 вместе с литературными данными<sup>15</sup>. Как видно, наблюдается очень хорошее соответствие расчета эксперименту. Это означает, что межузельная теория позволяет правильно рассчитать величину модуля сдвига МС после сложной высокотемпературной термообработки с последующей быстрой закалкой до комнатной температуры.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования кинетики структурной релаксации посредством совместного анализа релаксации модуля сдвига и тепловых эффектов, возникающих при термообработке. В качестве объекта исследований было выбрано аномальное МС  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ , плотность которого уменьшается при кристаллизации, в отличие от подавляющего большинства других МС, плотность которых при кристаллизации растет. В качестве идеологической основы для этих исследований вновь была выбрана межузельная теория, в рамках которой тепловой поток  $W$  при нагреве стекла определяется выражением<sup>10</sup>

$$W = \frac{\dot{T}}{\beta\rho} \left[ \frac{G^{RT}}{G_x^{RT}} \frac{dG_x}{dT} - \frac{dG}{dT} \right], \quad (3)$$

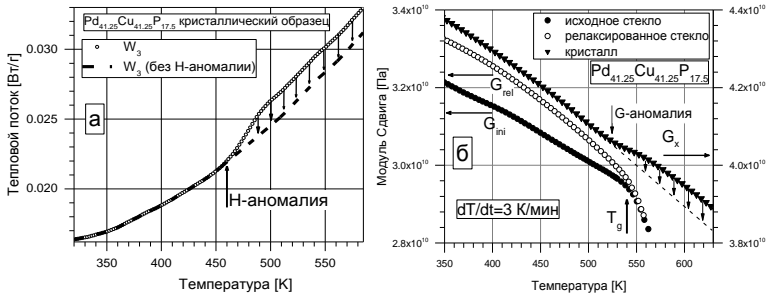
где  $\dot{T}$  – скорость нагрева,  $\rho$  – плотность стекла МС  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ , индекс «RT» обозначает комнатную температуру, а индекс «x» соответствует кристаллическому состоянию. Кроме этого, использовалась модель упругих диполей<sup>6</sup>, которая в значительной степени идеологически схожа с межузельной теорией. В рамках модели упругих диполей тепловой поток  $W$  задается соотношением

$$W = \frac{3\dot{T}}{\rho\beta\bar{\Omega}} \left( \frac{dG_x}{dT} - \frac{dG}{dT} \right), \quad (4)$$

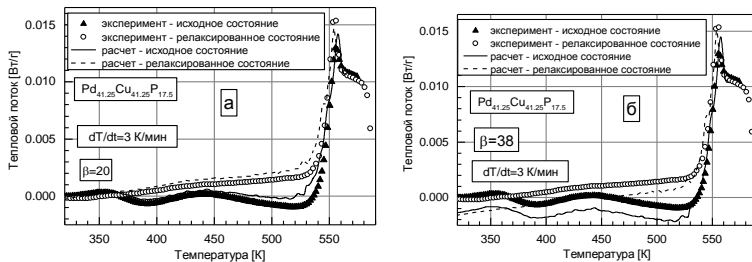
где  $\bar{\Omega} \approx 1,38$  – усредненный форм-фактор, учитывающий различные типы диполей, остальные величины имеют тот же смысл, что и выше.

Эксперименты по измерению  $W$  и  $G$  выполнялись для исходного и релаксированного стекла, а также после его полной кристаллизации. Установлено, что  $W(T)$  для МС  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  в кристаллическом состоянии проявляет аномалию, которая состоит в следующем. Поскольку теплоемкость кристалла плавно увеличивается с повышением температуры, то следовало бы ожидать плавный рост  $W$  в кристалле  $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ . Однако, в диапазоне температур 460–490 К наблюдается значительное изменение скорости изменения теплового потока, которое было названо «Н-аномалией» (рис. 4 (а)). Аналогичная аномалия проявляется и на температурной зависимости модуля сдвига – «G-аномалия» (рис. 4 (б)). Анализ природы этих аномалий выходит за рамки настоящего исследования, но они учитывались при проверке выражений (3) и (4). Формально это можно сделать путем вычитания

вкладов в  $W$  и  $G$ , вызванных этими аномалиями. Сравнение экспериментального теплового потока (с поправкой на Н-аномалию) с тепловым потоком, рассчитанным при помощи выражений (3) и (4) (с учетом G-аномалии), показывает в целом хорошее соответствие между экспериментальными и вычисленными данными (рис. 5). Уравнение (3), полученное в рамках межзудельной теории, дает очень хорошее описание теплового потока во всем диапазоне температур. Тепловой поток, рассчитанный с помощью соотношения (4) в рамках модели упругих диполей, также дает хорошее описание кинетики экспериментального теплового потока вблизи и выше  $T_g$ . Ниже  $T_g$  это уравнение дает немного худший результат, чем уравнение (3).



**Рис. 4.** Температурная зависимость (а) теплового потока в кристаллическом состоянии ( $W_3$ ) и (б) модуля сдвига в исходном, релаксированном и кристаллическом состояниях. Начало Н- и G-аномалии показано стрелками. Стрелками, направленными вниз, обозначены вклады, обусловленные Н- и G- аномалиями [3].



**Рис. 5.** Температурная зависимость экспериментального теплового потока (после вычитания Н-аномалии) вместе с вычисленными тепловыми потоками в рамках межзудельной теории (а) с помощью соотношения (3) и в рамках модели упругих диполей (б) с помощью соотношения (4) [3].

Представленный анализ свидетельствует, что выделение (значительно ниже температуры стеклования  $T_g$ ) и поглощение (вблизи и выше  $T_g$ ) теплоты при нагреве МС может быть связано с изменением концентрации структурных дефектов, подобных межузельным гантелям (упругим диполям) в простых кристаллических металлах. Кроме того, полученные данные подтверждают наличие связи между свойствами стекла и соответствующего кристалла.

В разделе 3.4 предложен и апробирован метод, позволяющий из калориметрических данных восстановить спектр энергий активации структурной релаксации. В основу этого метода положена межузельная теория.

Согласно литературе, спектр энергий активации можно восстановить, используя экспериментальные данные по релаксации модуля сдвига<sup>17</sup>:

$$n_g(E_0) = \beta^{-1} \frac{d}{dE_0} \frac{\Delta G_{sr}(E_0)}{GRT}, \quad (5)$$

где  $\Delta G_{sr} = G_{ini} - G_{rel}$  – изменение модуля сдвига в результате структурной релаксации ( $G_{ini}$  и  $G_{rel}$  – модули сдвига в исходном и релаксированном состояниях, соответственно),  $E_0 = AT$  – характеристическая энергия активации, где  $A \approx 3,17 \times 10^{-3}$  эВ/К. В диссертации предложен способ восстановления спектра энергий активации  $n_w$  из калориметрических данных. Соответствующий расчет показал, что

$$n_w(E_0) = \rho \frac{\Delta W_{sr}(E_0)}{TAGRT}, \quad (6)$$

где  $\Delta W_{sr} = W_{rel} - W_{ini}$  – тепловой поток, характеризующий тепловыделение при структурной релаксации ( $W_{ini}$  и  $W_{rel}$  – тепловые потоки в исходном и релаксированном состояниях, соответственно),  $\dot{T}$  – скорость нагрева,  $G^{RT}$  – модуль сдвига при комнатной температуре.

Таким образом, спектр энергий активации можно получить двумя независимыми способами: из данных по релаксации модуля сдвига с помощью выражения (5) и из термограмм ДСК, воспользовавшись выражением (6). На рис. 6 представлены спектры, полученные из независимых данных

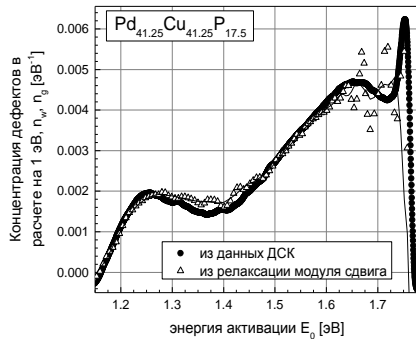


Рис. 6. Спектр энергий активации для объемного МС Pd<sub>41.25</sub>Cu<sub>41.25</sub>Al<sub>17.5</sub>, полученный из данных ДСК ( $n_w$ ) и данных по релаксации модуля сдвига ( $n_g$ ) с помощью уравнений (5) и (6), соответственно [1].

<sup>17</sup> Khonik, S. V. Evidence of distributed interstitialcy-like relaxation of the shear modulus due to structural relaxation of metallic glasses / S. V. Khonik, A. V. Granato, D. M. Joncich, A. Pompe, V. A. Khonik // Phys. Rev.Lett. – 2008. – Vol. 100. – P. 065501.

калориметрии и модуля сдвига с помощью соотношений (5) и (6). Как видно, наблюдается хорошее соответствие между восстановленными спектрами.

Интегрирование спектра энергий активации позволяет определить абсолютную концентрацию  $\Delta c$  дефектов, отожжённых при структурной релаксации:

$$\Delta c_w = \int_{E_0^i}^{E_0^f} n_w(E_0) dE_0 \text{ и } \Delta c_g = \int_{E_0^i}^{E_0^f} n_g(E_0) dE_0, \quad (7)$$

где  $\Delta c_w$  определяется из спектра  $n_w(E_0)$ , полученного из данных ДСК, а  $\Delta c_g$  – из спектра  $n_g(E_0)$ , полученного из данных по релаксации модуля сдвига. Пределы интегрирования  $E_0^i$  и  $E_0^f$  соответствуют энергии активации, для которой наблюдаются нулевые значения  $n_g$  и  $n_w$ . Например, для стекла  $\text{Pd}_{41,25}\text{Cu}_{41,25}\text{P}_{17,5}$  это условие соответствует энергиям  $E_0^i = 1,16$  эВ и  $E_0^f = 1,77$  эВ для  $n_w$ ,  $E_0^i = 1,16$  эВ и  $E_0^f = 1,76$  эВ для  $n_g$  (см. рис.6). Оба метода дают почти одинаковое значение концентрации дефектов, отожжённых при структурной релаксации:  $\Delta c_w = 0,00165$  и  $\Delta c_g = 0,00161$  (параметры структурной релаксации для исследованных стекол приведены в таблице 1). С помощью уравнения (2) можно рассчитать полную абсолютную концентрацию  $c$  дефектов, замороженных при закалке расплава (см. табл. 1). Из таблицы 1 видно, что в то время как общая концентрация замороженных дефектов составляет около 1,5%-2%, только лишь около одной десятой части этих дефектов отжигается в процессе структурной релаксации ниже  $T_g$ .

**Таблица 1.** Параметры структурной релаксации исследованных МС.  $\Delta c_w$  – изменение концентрации дефектов в результате структурной релаксации, вычисленное из данных ДСК;  $\Delta c_g$  – изменение концентрации дефектов, вычисленное из данных по релаксации модуля сдвига;  $c$  – полная концентрация дефектов;  $Q_d$  – количество теплоты, приходящееся на один дефект;  $H_f$  – энтальпия образования межузельной гантели, вычисленной по формуле (8).

	$\text{Pd}_{41,25}\text{Cu}_{41,25}\text{P}_{17,5}$	$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	$\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$
$\Delta c_g$ %	0,00161	0,00332	0,00206
$\Delta c_w$ %	0,00165	0,00314	0,0022
$c$	0,0156	0,0234	0,0168
$Q_d$ [эВ]	2,75	2,98	3,84
$H_f$ [эВ]	2,72	3,09	3,71

Зная концентрацию дефектов, отожжённых при структурной релаксации, можно определить количество теплоты релаксации  $Q_d$ , приходящееся на один дефект. Фактически величину  $Q_d$  следует рассматривать как экспериментальную энтальпию образования дефекта. С другой стороны, та же

самая величина может быть рассчитана в рамках межузельной теории. Согласно межузельной теории, энтальпия образования  $H_f$  межузельной гантели определяется величиной модуля сдвига  $G$ , т.е.<sup>7</sup>

$$H_f = \alpha G \Omega, \quad (8)$$

где  $\Omega$  – объем, приходящийся на атом,  $\alpha \approx 1$ . Результат расчета величины  $H_f$  и  $Q_d$  для трех МС представлены в таблице 1, из которой видно, что теплота структурной релаксации  $Q_d$ , приходящаяся на один дефект, почти в точности совпадает с энтальпией образования  $H_f$  межузельной гантели, рассчитанной в рамках межузельной теории.

Таким образом, исследование спектров энергий активации свидетельствует в пользу гипотезы о том, что структурная релаксация металлических стекол может быть интерпретирована как изменение концентрации дефектов, замороженных в структуру стекла при закалке и подобных по своим свойствам межузельным гантелям.

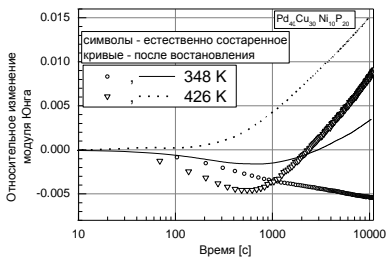
В разделе 3.5 представлены результаты экспериментального исследования изотермической кроссовер-релаксации в МС Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> и ее анализ на основе межузельной теории.

Эксперименты проводились на ленточном МС, хранившемся при комнатной температуре в течении девяти лет с момента его приготовления. Обнаружено, что такая термообработка приводит к возникновению явления кроссовера: при изотермических измерениях выше комнатной температуры наблюдается сначала продолжительное снижение модуля Юнга  $M$ , а затем логарифмический рост  $M$  со временем. Некоторые результаты этих измерений показаны на рис. 7. С другой стороны, известно, что физические свойства термически состаренного МС могут быть частично или даже полностью восстановлены путем закалки из метастабильного жидкого состояния при высоких температурах. Поэтому нами был проведен эксперимент по восстановлению свойств естественно состаренных образцов. С этой целью образец нагревали выше температуры стеклования, а затем закаливали в воду. После этого на образцах были проведены эксперименты, идентичные таковым для естественно состаренных образцов. На рис. 7 видно, что после закалки наблюдается резкое изменение кинетики релаксации модуля Юнга: в зависимости от температуры в значительной степени снижается или полностью исчезает эффект кроссовера. Таким образом, наблюдается значительное восстановление структуры МС. Этот эффект, очевидно, связан с определенными изменениями спектра энергий активации после восстановления.

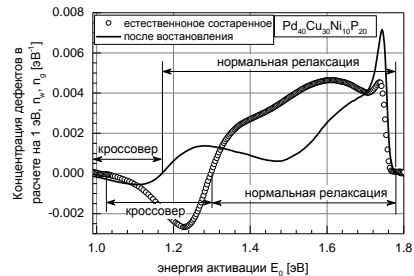
Проследим связь между наблюдаемой релаксацией модуля Юнга и спектром энергий активации. Для малых изменений модуля Юнга  $M$  и модуля сдвига  $G$  можно принять  $\frac{dM}{M} \approx \frac{dG}{G}$ . Отсюда видно, что любые изменения в спектре должны привести к соответствующим изменениям в релаксации модуля Юнга, поскольку спектр энергий активации прямо связан с релаксацией модуля сдвига (см. раздел 3.4).



В рамках предположения, что за кроссовер-релаксацию ответственны межузельные дефекты, замороженные при закалке расплава, с использованием данных ДСК и формулы (6) были восстановлены спектры энергии активации  $n_0$  для состаренного стекла, а также после восстановления его свойств (рис. 8). Отрицательные значения  $n_0$  для обоих состояний соответствуют генерации дефектов в процессе кроссовер-релаксации (уменьшению модуля Юнга), а положительные значения  $n_0$  – уменьшению концентрации дефектов, т.е. нормальной релаксации (увеличению модуля Юнга). Интегрирование отрицательной части  $n_0$  дает изменение концентрации дефектов при кроссовер-релаксации. Это позволяет рассчитать количество теплоты  $Q_d^{crs}$ , необходимой для образования одного дефекта, представляющей собой фактически энтальпию образования дефекта. Расчет дает значение  $Q_d^{crs}$  равное 2,85 эВ. С другой стороны, энтальпия  $H_f$  образования межузельной гантели в рамках межузельной теории определяется с помощью соотношения (8). Подставляя соответствующие параметры для исследуемого стекла, находим  $H_f = 2,76$  эВ. Таким образом, теплота  $Q_d^{crs}$ , приходящаяся на дефект, при кроссовер-релаксации очень близка к энтальпии формирования межузельной гантели. Этот факт подтверждает развиваемый подход к описанию структурной релаксации МС в рамках межузельной теории.



**Рис. 7.** Относительное изменение модуля Юнга  $\Delta M/M$  естественно состаренного стекла, а также после восстановления его свойств [6].



**Рис. 8.** Спектр энергий активации  $n_0$ , полученный из данных ДСК с помощью соотношения (6) для состояний после естественного старения и последующего восстановления свойств закалкой из состояния переохлажденной жидкости. Стрелками показаны диапазоны энергий активации, соответствующие нормальной и аномальной («кроссовер») релаксации [6].

### **Общие выводы по работе**

1) На примере ряда МС на основе Pd и Zr впервые обнаружен значительный гистерезис модуля сдвига  $G$  и внутреннего трения  $Q^{-1}$  при термодублировании от комнатной температуры до температур выше температуры стеклования. Показано, что кинетику релаксации модуля сдвига можно количественно интерпретировать в рамках межузельной теории как результат релаксации подсистемы дефектов типа межузельных гантелей. Природа наблюдаемого гистерезиса  $G$  и  $Q^{-1}$  связана с большими временами релаксации, которые значительно превышают максвелловское время релаксации.

2) Для аномального МС  $\text{Pd}_{41,25}\text{Cu}_{41,25}\text{P}_{17,5}$  установлена взаимосвязь между тепловыми явлениями и релаксацией модуля сдвига. Показано, что кинетика экспериментально измеряемого теплового потока коррелирует с изменением модуля сдвига при термообработке. В рамках межузельной теории и модели упругих диполей из данных по релаксации модуля сдвига вычислена температурная зависимость теплового потока, которая хорошо совпадает с результатами дифференциальной сканирующей калориметрии.

3) На основе межузельной теории разработан метод восстановления спектра энергии активации структурной релаксации из калориметрических данных. Восстановленные по этому методу спектры хорошо согласуются со спектрами энергии активации, определенными из данных по релаксации модуля сдвига.

4) Для ленточного стекла  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ , подвергнутого естественному старению при комнатной температуре в течение 9 лет, обнаружен эффект кроссовер-релаксации модуля Юнга, отсутствующий в свежезакаленном состоянии. Показано, что природа этого эффекта обусловлена специфической эволюцией энергетического спектра структурной релаксации в результате естественного старения и может быть интерпретирована на основе межузельной теории.

5) Показано, что межузельная теория позволяет с хорошей точностью предсказать релаксацию модуля сдвига после сложного высокотемпературного отжига с последующей закалкой до комнатной температуры.

6) Анализ всего массива полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что межузельная теория дает взаимосогласованное количественное описание ряда упругих и тепловых релаксационных явлений в МС при сложной термообработке.

**Публикации по диссертации**

1. Tsyplakov, A. N. Determination of the activation energy spectrum of structural relaxation in metallic glasses using calorimetric and shear modulus relaxation data / A. N. Tsyplakov, Yu. P. Mitrofanov, A. S. Makarov, G. V. Afonin, V. A. Khonik // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P.123507.

2. Хоник, В. А. Гистерезис модуля сдвига и внутреннего трения при структурной релаксации металлических стекол на основе Pd и Zr в окрестности интервала стеклования / В. А. Хоник, Ю. П. Митрофанов, А. С. Макаров, Г. В. Афонин, А. Н. Цыплаков // *ФТТ.* – 2015. – Т. 57. – С. 1544-1548.

3. Tsyplakov, A. N. Relationship between the heat flow and relaxation of the shear modulus in bulk PdCuP metallic glass / A. N. Tsyplakov, Yu. P. Mitrofanov, V. A. Khonik, N. P. Kobelev, A. A. Kaloyan // *J. Alloys Comp.* – 2015. – Vol. 618. – P. 449-454.

4. Khonik, V. A. Structural relaxation and shear softening of Pd- and Zr-based bulk metallic glasses near the glass transition / V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, A. S. Makarov, R. A. Konchakov, G. V. Afonin, A. N. Tsyplakov // *J. Alloys Comp.* – 2015. – Vol. 628. – P. 27-31.

5. Makarov, A. S. Prediction of the annealing effect on room-temperature shear modulus of a metallic glass / A. S. Makarov, V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, A. N. Tsyplakov // *Intermetallics.* – 2016. – Vol. 69. – P. 10-12.

6. Khonik, V. A. Crossover and normal structural relaxation in naturally aged glassy Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> / V. A. Khonik, G. V. Afonin, A. Yu. Vinogradov, A. N. Tsyplakov, S. V. Tyutin // *Intermetallics.* – 2016. – Vol. 74. – P. 53-59.

**Статьи 1-6 опубликованы в изданиях Перечня ВАК РФ, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.**

Научное издание

**ЦЫПЛАКОВ Александр Николаевич**

**РЕЛАКСАЦИЯ МОДУЛЯ СДВИГА И ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ В  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ Pd И Zr**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 19.09.2016. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печать трафаретная.  
Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 1,25. Уч.-изд. л. 1,16. Заказ 237. Тираж 100 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Воронежский государственный педагогический университет».

Отпечатано с готового оригинала-макета в типографии университета.  
394043, г. Воронеж, ул. Ленина, 86. Тел. (473) 255-58-32, 255-61-83.