

На правах рукописи



Митрофанов Юрий Петрович

**Сдвиговая упругость как интегральный индикатор структурной
релаксации металлических стекол**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Воронеж – 2019

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

Научный консультант доктор физико-математических наук, профессор
Хоник Виталий Александрович

Официальные оппоненты: Аронин Александр Семенович
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБУН Институт физики твердого
тела РАН, лаборатория структурных
исследований, заведующий

Гундеров Дмитрий Валерьевич
доктор физико-математических наук, Институт
физики молекул и кристаллов – обособленное
структурное подразделение ФГБНУ Уфимского
федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория физики твердого тела, ведущий
научный сотрудник

Васин Михаил Геннадьевич
доктор физико-математических наук, ФГБУН
Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.
Верещагина РАН, отдел теоретической физики,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Защита состоится 27 июня 2019 года в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.015.15 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ») по адресу: Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» и на сайте <http://www.bsu.edu.ru>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.015.15
при НИУ «БелГУ», д.ф.-м.н.



И.Е. Внуков

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Металлические стекла являются некристаллическими материалами, обладающими комплексом необычных и практически важных свойств¹. В зависимости от химического состава, к ним относятся чрезвычайно большой предел упругости, высокая механическая прочность (сопоставимая с прочностью лучших кристаллических сплавов на основе железа и титана) и одновременно высокий предел текучести, высокие твердость и коррозионная стойкость, отличные магнитомягкие (или магнитожесткие) характеристики и др. Кроме этого, металлические стекла проявляют способность к сверхпластической формовке при высоких температурах, подобно оксидным и полимерным стеклам. Это определяет уникальный спектр технологических возможностей для формовки изделий как гражданского, так и специального назначения¹.

Однако, некристаллическость металлических стекол (как и стекол в целом) является источником неравновесности их структуры. Этот факт обуславливает важнейшую особенность металлических стекол: термическое или термомеханическое воздействие вызывает атомные перестройки в пределах некристаллического состояния, которые называют структурной релаксацией. Движущей силой структурной релаксации является уменьшение энергии Гиббса. Степень структурной неупорядоченности со временем снижается и, следовательно, сопровождается изменениями свойств металлического стекла, часто имеющими весьма значительный характер (например, сдвиговая вязкость металлического стекла вследствие структурной релаксации может изменяться на несколько порядков)².

Механизм структурной релаксации металлических стекол остается дискуссионным, несмотря на многолетние исследования этого явления. Более того, такая ситуация сохраняется в целом для стеклообразного состояния вещества. Главный вопрос, который задают исследователи: «Какова природа атомно-молекулярных перестроек стекла, сопровождающихся снижением энергии Гиббса неупорядоченной структуры и, соответственно, изменением ее физико-химических свойств?» Многолетний поиск ответа на этот вопрос для металлических стекол позволил исследователям заключить, что структурная релаксация в металлических стеклах происходит путем некоррелированных термо- или механически активируемых перестроек в областях структуры наноскопического масштаба. Эти области получили несколько обобщенных названий: «дефекты», «центры релаксации», «зоны сдвиговых трансформаций», «единицы течения» и др. При этом их конкретная микроскопическая природа остается предметом многочисленных дискуссий. Соответствующие модельные

¹ Suryanarayana C. Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue // CRC Press, Boca Raton, 2011. – 525 p.

² Greer A.L. Metallic Glasses, in: Physical Metallurgy (5th edition) / A.L. Greer // Vol. 3, Eds. D.E. Laughlin, K. Hono. Elsevier, Amsterdam, 2014. – P. 305–385.

представления с разной степенью успешности позволяют объяснить различные особенности релаксации некристаллической металлической структуры.

Существует мнение³ о том, что решение вышеописанной проблемы необходимо искать в рамках так называемых упругих моделей (elastic models). Эти модели предполагают наличие универсальной взаимосвязи между медленной (релаксационной) и быстрой (атомно-молекулярной) динамикой неупорядоченной структуры. Основное следствие этой концепции заключается в том, что существует простая линейная взаимосвязь между свободной энергией активации структурной релаксации и мгновенными упругими характеристиками вещества – мгновенными (нерелаксированными) модулями упругости. Более того, определяющая роль принадлежит не дилатационной компоненте упругой энергии, а сдвиговой. Другими словами, нерелаксированный модуль сдвига является ключевым параметром, характеризующим структурную релаксацию переохлажденных жидкостей и стекол³.

Применительно к переохлажденным жидкостям упругие модели разрабатывались такими известными физиками-теоретиками как, например, С.В. Немилов^{4,5} и Дж. Дьюре^{6,7}. Оба автора приходят к выводу о том, что свободная энергия активации атомных перестроек переохлажденной жидкости прямо пропорциональна нерелаксированному модулю сдвига. Таким образом, особенности поведения нерелаксированного модуля сдвига будут определять температурную зависимость вязкости переохлажденной жидкости, в том числе и особенности ее поведения при стекловании.

На наличие универсальной взаимосвязи между медленной и быстрой динамикой в стеклообразующих системах указывает наличие «бозонного пика»⁸ – низкоэнергетических (ниже 10 мэВ) возбуждений в колебательном спектре атомов стекла, избыточных по сравнению с дебаевской компонентой. Природа бозонного пика также остается дискуссионной и является предметом широкого спектра исследований. Однако, имеются основания считать, что источником бозонного пика являются флуктуации сдвиговых напряжений, которые появляются вследствие неоднородности структуры стекла на наноскопическом

³ Dyre J.C. The glass transition and elastic models of glass-forming liquids / J.C. Dyre // *Reviews of Modern Physics*. – 2006. – Vol. 78. – P. 953–972.

⁴ Немилов С.В. Кинетика элементарных процессов в конденсированном состоянии. II. Сдвиговая релаксация и уравнение состояния твердых тел / С.В. Немилов // *Журнал физической химии*. – 1968. – Т. XLII, №6. – С. 1391–1396.

⁵ Nemilov S.V. Interrelation between shear modulus and the molecular parameters of viscous flow for glass forming liquids / S.V. Nemilov // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – Vol. 352. – P. 2715–2725.

⁶ Dyre J.C. Local elastic expansion model for viscous-flow activation energies of glass-forming molecular liquids / J.C. Dyre, N.B. Olsen, T. Christensen // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 53. – P. 2171–2174.

⁷ Dyre J.C. Source of non-Arrhenius average relaxation time in glass-forming liquids / J.C. Dyre // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 235–237. – P. 142–149.

⁸ Shintani H. Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass / H. Shintani, H. Tanaka // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7. – P. 870–877.

масштабе⁹. Более того, представление о бозонном пике стекла как о результате термического возбуждения «дефектов» представляется наиболее обоснованным и аргументированным, и находит динамичное развитие в последнее время¹⁰.

Вышеизложенное определяет *актуальность* настоящего диссертационного исследования и его общую идею о том, что сдвиговая упругость является одним из важнейших и информативных индикаторов эволюции структуры переохлажденных жидкостей и стекол при термообработке.

Степень разработанности темы исследования

К моменту начала работы над диссертацией в научной литературе *отсутствовали* сколь-нибудь подробные *экспериментальные in situ исследования* эволюции сдвиговой упругости металлических стекол, т.е. измерений нерелаксированного модуля сдвига непосредственно в процессе термообработки. Аналогичная ситуация была (и остается) характерной для других типов стекол (оксидных, халькогенидных и др.). Сложности, связанные с экспериментальной реализацией измерений такого типа, являются очевидными. С одной стороны, измерения нерелаксированного модуля сдвига необходимо проводить *in situ* при температурах, значительно бóльших комнатной. Такая особенность создает принципиальные трудности для создания надежного акустического контакта между преобразователем/приемником (датчиком) акустических волн и исследуемым образцом. С другой стороны, такие измерения должны выполняться с высокой точностью с тем, чтобы тонкие эффекты релаксации были идентифицируемы при анализе получаемых данных.

Концепция упругих моделей предполагает, что свободная энергия активации атомных перестроек в металлических некристаллических структурах в основном определяется упругой энергией, связанной с «дефектами». В литературе «дефекты» металлических стекол, как правило, связывают с областями пониженной плотности. Соответствующий подход получил развитие в рамках модели свободного объема. Релаксация «свободного объема» чаще всего принимается в качестве причины релаксации физических свойств металлических стекол. С одной стороны, эта модель имеет недостатки общетеоретического плана¹¹. Для описания релаксации свойств на ее основе используют несколько подгоночных параметров, которые не имеют ясного физического смысла или принимают нереалистичные значения. С другой стороны, модель свободного объема также вступает в противоречие с рядом

⁹ Maruzzo A. Heterogeneous shear elasticity of glasses: the origin of the boson peak / A. Maruzzo, W. Schirmacher, A. Fratolocchi, G. Ruocco // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1407-1–1407-7.

¹⁰ Brink T. Structural origins of the boson peak in metals: From high-entropy alloys to metallic glasses / T. Brink, L. Koch, K. Albe // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 94. – P. 224203-1–224203-9.

¹¹ 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.

экспериментальных фактов¹². Кроме этого, компьютерное моделирование¹³ показывает, что изменение внутренней энергии стекла при структурной релаксации обусловлено не только (и не столько) изменением объема системы.

Таким образом, можно сделать заключение, что релаксация свойств металлических стекол связана не только с объемом или связана с ним не той степени, в какой предполагает модель свободного объема. Подробные экспериментальные данные об эволюции сдвиговой упругости металлических стекол могут послужить, с одной стороны, экспериментальным базисом для проверки имеющихся теоретических представлений о структурной релаксации, а, с другой стороны, для разработки нового теоретического подхода к этой проблеме.

Цель и задачи работы

Вышеизложенное определило **цель** диссертационной работы – установление экспериментальных закономерностей изменения сдвиговой упругости металлических стекол при термообработке и, на основе этого, разработка нового подхода к интерпретации физических механизмов релаксационных явлений в металлических стеклах.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка и создание экспериментальной установки для прецизионных измерений нерелаксированного модуля сдвига металлических стекол непосредственно в процессе термообработки.

2. Экспериментальное исследование изменений нерелаксированного модуля сдвига металлических стекол в условиях структурной релаксации, в состоянии переохлажденной жидкости и при кристаллизации.

3. Проверка гипотезы о прямой пропорциональности между свободной энергией активации структурной релаксации и нерелаксированным модулем сдвига применительно к переохлажденной металлической жидкости.

4. Разработка модели релаксации, описывающей кинетику нерелаксированного модуля сдвига в условиях интенсивной структурной релаксации.

5. Проверка гипотезы о взаимосвязи бозонного пика и сдвиговой упругости металлических стекол.

Методология и методы исследования

В диссертационной работе использовались следующие *экспериментальные* методы: 1) для приготовления металлических стекол – методы реактивной закалки и вакуумного всасывания расплава; 2) для контроля

¹² 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 // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 100. – P. 033518-1–033518-9.

¹³ Cheng Y.Q. Indicators of internal structural states for metallic glasses: local order, free volume, and configurational potential energy / Y.Q. Cheng, E. Ma // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93. – P. 051910-1–051910-3.

структурного состояния образцов стекол – рентгеноструктурный анализ; 3) для исследования физических свойств – методы дифференциальной и адиабатической калориметрии, дилатометрии, а также метод электромагнитного акустического резонанса. Последний метод является основным экспериментальным методом в настоящей диссертации: он является методической основой экспериментального комплекса, разработанного для *in situ* исследования эволюции сдвиговой упругости металлических стекол.

В диссертации исследовано 16 металлических стекол, принадлежащих к трем разным группам – на основе Pd, Zr и La. По своим физико-химическим свойствам некоторые составы являются типичными представителями металлических стекол, другие обладают необычными свойствами (например, высокая пластичность при комнатной температуре, лучшая стеклообразующая способность, высокая стойкость к коррозии и др.). Большой набор химических составов, обладающих типичными и нетипичными физико-химическими свойствами, позволяет установить общие эмпирические закономерности релаксации сдвиговой упругости некристаллических металлических сред.

Экспериментальные данные, полученные в диссертации, проанализированы в рамках *теоретического* подхода, предлагаемого упругими моделями. Анализ данных показал, что эффективным инструментом для интерпретации эксперимента является межузельная теория. Нерелаксированный модуль сдвига является ее ключевым параметром. Межузельная теория предложена Э.В. Гранато (A.V. Granato)^{14,15} для анализа термодинамических равновесий в однокомпонентных металлических системах. Согласно этой теории, плавление кристаллов связано с тепловой генерацией межузельных дефектов в их наиболее устойчивой расщепленной (гантельной) конфигурации. Теория опирается на основные свойства межузельных гантелей – высокая чувствительность к сдвиговому напряжению (превышающая на порядок таковую для вакансий), специфические низкочастотные моды в колебательном спектре (на частотах в 5-7 раз меньших дебаевской частоты) и, соответственно, высокая колебательная энтропия. Последнее свойство определяет быстрое снижение энергии Гиббса дефектов вблизи температуры плавления и соответствующий рост их концентрации. Теория устанавливает взаимосвязь свойств кристаллического, жидкого и стеклообразного состояний. В рамках такого подхода источниками релаксации металлического стекла являются «дефекты» типа межузельных гантелей¹⁶. Концентрация таких «дефектов» является функционально (экспоненциально) связанной с нерелаксированным модулем сдвига, что позволяет рассчитать кинетику концентрации «дефектов» и на основе нее описать релаксационные свойства стекла.

¹⁴ Granato A.V. Interstitialcy model for condensed matter states of face-centered-cubic metals / A.V. Granato // *Physical Review Letters*. – 1992. – Vol. 68. – P. 974–977.

¹⁵ Granato A.V. Interstitialcy theory of simple condensed matter / A.V. Granato // *The European Physical Journal B*. – 2014. – Vol. 87. – P. 18-1–18-6.

¹⁶ 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 // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 100. – P. 065501-1–065501-4.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней **впервые**:

1. На основе метода электромагнитного акустического резонанса разработана и реализована методика измерения температурных и временных зависимостей модуля сдвига металлических материалов на частотах около 500–1000 кГц в диапазоне температур 300–1000 К с уникальной относительной точностью соответственно от 0.005 % до 0.02 %.

2. Получены детальные *in situ* (т.е. непосредственно в процессе термообработки) экспериментальные данные о релаксации модуля сдвига ниже и выше температуры стеклования для ряда металлических стекол на основе Zr, Pd и La, в том числе после разной тепловой предыстории.

3. Обнаружен эффект «возврата» («восстановления») модуля сдвига в металлическом стекле после протекания структурной релаксации.

4. Определены температурные зависимости метастабильных равновесных значений модуля сдвига в стеклообразном и переохлажденном жидком состояниях. Показано, что температура, отделяющая эти состояния, имеет признаки псевдокритической температуры Каузмана.

5. Экспериментально показано, что для переохлажденных металлических жидкостей свободная энергия активации атомных структурных перестроек прямо пропорциональна нерелаксированному модулю сдвига в соответствии с основной гипотезой упругих моделей.

6. Разработана модель релаксации модуля сдвига в условиях линейного нагрева, которая хорошо соответствует экспериментально наблюдаемым особенностям кинетики релаксации модуля сдвига металлических стекол.

7. Получены экспериментальные доказательства того, что тепловые эффекты, сопровождающие нагрев металлического стекла – экзотермический тепловой поток при структурной релаксации, эндотермический тепловой поток при стекловании, а также экзотермическая реакция при кристаллизации переохлажденной жидкости – внутренне связаны с релаксацией сдвиговой упругости некристаллической металлической структуры. Эта связь интерпретирована как результат релаксации подсистемы «дефектов» типа межузельных гантелей.

8. Получены экспериментальные доказательства того, что низкотемпературный бозонный пик теплоемкости металлических стекол внутренне связан со сдвиговой упругостью и энтальпией некристаллической металлической структуры. Этот пик можно интерпретировать как результат теплового возбуждения «дефектов» типа межузельных гантелей.

9. Обнаружены экспериментальные свидетельства существования универсальной взаимосвязи упругих и тепловых свойств стеклообразного, переохлажденного жидкого и кристаллического состояний металлических систем.

10. Показано, что нерелаксированный модуль сдвига является важнейшим макроскопическим параметром структурной релаксации металлических стекол и переохлажденных металлических жидкостей. Аргументировано утверждение о

том, что релаксация некристаллической металлической структуры связана с «дефектами» наноскопического масштаба, обладающих характерными свойствами межузельных гантелей в кристаллических металлах.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты диссертации могут послужить *фундаментальной основой* для создания и разработки адекватной теории структурных «дефектов» и релаксационных явлений в металлических стеклах и переохлажденных жидкостях. При этом изменение сдвиговой упругости является важнейшим индикатором эволюции некристаллической металлической структуры.

Прямая *практическая ценность* работы состоит в разработанном экспериментальном комплексе, позволяющем выполнять высокотемпературные автоматические *in situ* измерения модуля сдвига проводящих твердых тел с уникальной точностью в широком диапазоне температур. Кроме того, результаты исследования эффекта «возврата» модуля сдвига представляют практическую значимость, поскольку могут служить методической основой для создания технологии по восстановлению свойств термически состаренных стекол.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные закономерности изменения сдвиговой упругости при термообработке металлических стекол.
2. Доказательство прямой пропорциональности между свободной энергией активации атомных структурных перестроек и нерелаксированным модулем сдвига переохлажденных металлических жидкостей.
3. Взаимосвязь изменений энтальпии и нерелаксированного модуля сдвига при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол.
4. Пропорциональность между высотой бозонного пика теплоемкости и величиной нерелаксированного модуля сдвига металлических стекол.
5. Связь механизма релаксации модуля сдвига и энтальпии некристаллической металлической структуры ниже и выше температуры стеклования с релаксацией подсистемы «дефектов», которые по своим свойствам аналогичны межузельным гантелям в кристаллических металлах.
6. Экспериментальные свидетельства существования универсальной взаимосвязи упругих и тепловых свойств стекол, переохлажденных жидкостей и материнских кристаллов для металлических стеклообразующих систем.
7. Нерелаксированный модуль сдвига является интегральным индикатором структурной релаксации металлических стекол.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечена применением современного аналитического и прецизионного измерительного оборудования, известных и апробированных экспериментальных методов. Научные положения

и выводы диссертации не противоречат фундаментальным законам термодинамики и принципам физики конденсированного состояния.

По материалам диссертации опубликовано 30 печатных работ. Основные результаты диссертации представлены в 18 статьях в ведущих отечественных и международных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и входящих в перечень ВАК (см. ниже соответствующий список работ [1-18]). Остальные 12 работ – статьи и тезисы докладов в сборниках трудов научных конференций. Статьи [2-9, 11-18] опубликованы в изданиях, входящих в первый (Q1) или второй (Q2) квартиль по импакт-фактору JCR Science Edition (Web of Science). Средневзвешенный импакт-фактор журналов по списку [1-18] составляет 2.982.

Основные результаты диссертации были представлены на следующих отечественных и международных конференциях, научных школах и семинарах: IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН – 2008) (6–9 октября 2008 года, г. Воронеж), XVII Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (23–25 июня 2009 года, г. Самара), 7 Всероссийской конференции-школе «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (28 сентября – 2 октября 2009 года, г. Воронеж), V Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (MPFP–2010) (21–26 июня 2010 года, г. Тамбов), XXII Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» (14–18 сентября 2010 года, г. Воронеж), DPG-Frühjahrstagung (DPG Spring Meeting) of the Condensed Matter Section (SKM) (10–15 марта 2013 года, г. Регенсбург, Германия), 20th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM – 2013) (30 июня – 5 июля 2013 года, г. Турин, Италия), Colloquium of current topics in materials physics (Institute of Materials Physics, Westfälische Wilhelms-Universität) (15 октября 2013 года, г. Мюнстер, Германия), Workshop: Bridging the Scales in Glasses II (21–23 октября 2013 года, г. Дрезден, Германия), XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (8–11 июня 2015 года, г. Самара), XXIII Международной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения В.С. Постникова, «Релаксационные явления в твердых телах» (16 – 19 сентября 2015 года, г. Воронеж), VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН – 2015) (10–13 ноября 2015 года, г. Воронеж), VIII Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (MPFP – 2016) (27 июня – 1 июля 2016 года, г. Тамбов), Colloquium of current topics in materials physics (Institute of Materials Physics, Westfälische Wilhelms-Universität) (17 апреля 2018 года, г. Мюнстер, Германия), IX Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (MPFP – 2018) (посвященной 100-летию со дня основания Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина) (25 июня – 29 июня 2018

года, г. Тамбов), X Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», памяти академика Г.В. Курдюмова (ФППК – 2018) (29 октября – 2 ноября 2018 года, г. Черногловка).

Личный вклад автора

Постановка большинства задач исследования осуществлялась *автором самостоятельно*. Постановка и решение некоторых задач проводились *совместно с научным консультантом* д.ф.-м.н., проф. В.А Хоником.

Автором *лично* решены следующие задачи: 1) разработка, создание и апробация экспериментального комплекса для *in situ* измерений модуля сдвига; 2) измерения модуля сдвига, их анализ и обработка; 3) разработка и апробация модели релаксации модуля сдвига для температур ниже и выше температуры стеклования; 4) дилатометрические измерения, обработка полученных данных и их анализ; 5) решение задачи о взаимосвязи изменений энтальпии и сдвиговой упругости некристаллической металлической среды, его экспериментальное доказательство и интерпретация; 6) вывод и апробация соотношений, связывающих высоту бозонного пика теплоемкости и нерелаксированный модуль сдвига металлических стекол; 7) формулировка основных положений и выводов диссертационной работы.

Приготовление образцов металлических стекол, высокотемпературные и низкотемпературные калориметрические измерения, а также рентгеноструктурные исследования выполнены *автором либо самостоятельно, либо соавторами по публикациям*. Подготовка публикаций в печать осуществлялись *либо автором самостоятельно, либо при его активном участии или под его руководством*.

На разных этапах работы исследования проводилась в сотрудничестве со следующими коллегами:

- Prof. A.V. Granato (1926–2015) (University of Illinois at Urbana-Champaign, USA) – обсуждение результатов и выводов;
- Проф. А.Н. Васильев (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ)) – измерения низкотемпературной теплоемкости и техническая поддержка исследований;
- Prof. G. Wilde и Priv. Doz. S.V. Divinski (Institute of Materials Physics, Westfälische Wilhelms-Universität (IMP WWU)) – общая и техническая поддержка, обсуждение результатов;
- Ст. науч. сотрудник Н.П. Кобелев (Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН), г. Черногловка) – обсуждение результатов и обработка данных;
- Доц. Г.В. Афонин, доц. А.С. Макаров, к. ф.-м. н. А.Н. Цыплаков, к. ф.-м. н. А.В. Лысенко и к. ф.-м. н. С.А. Ляхов (Воронежский государственный педагогический университет (ВГПУ)), а также к. ф.-м. н. С.В. Хоник (Воронежский государственный университет (ВГУ)) – приготовление металлических стекол, калориметрические измерения, рентгеноструктурные исследования, измерения сдвиговой вязкости, обсуждение инженерно-технических вопросов и результатов экспериментов.

Гранты и научные стажировки

Исследования диссертационной работы были поддержаны российскими и международными фондами и организациями:

- Министерство образования и науки РФ (госзадания № 3.114.2014/К и 3.1310.2017/4.6);
- Российский фонд фундаментальных исследований (гранты № 09-02-97510-р_центр_а, 09-0-01236-а, 12-0-00945-а);
- Правительство Воронежской области (премия правительства Воронежской области среди молодых ученых в 2014 году за цикл научных работ «Нерелаксированный модуль сдвига как ключевой параметр, контролирующей кинетику структурной релаксации металлических стекол»);
- Фонд Александра фон Гумбольдта (Alexander von Humboldt-Stiftung) (стипендия для молодых исследователей, научная стажировка в 2012–2014 гг. в Институте материаловедения Вестфальского университета имени Вильгельма (IMP WWU), г. Мюнстер, Германия; грант на приобретение лабораторного оборудования в 2015 году);
- Немецкая служба академических обменов (Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD)) (стипендия для преподавателей и научных сотрудников университетов, научная стажировка в феврале-апреле 2018 году в IMP WWU).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка литературы (содержащего 352 цитируемых источника) и приложения. Объем диссертации составляет 226 страниц текста, включающих 80 рисунков и 5 таблиц.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, определена цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая ценность работы, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **главе I** представлен краткий обзор актуальной научной литературы по теме диссертации: представлены современное состояние фундаментальных исследований структурной релаксации переохлажденных жидкостей и стекол с точки зрения релаксации упругости вещества; описана фундаментальная идея о том, что нерелаксированный модуль сдвига – важнейший индикатор особенностей эволюции некристаллической структуры (например, свободной энергии активации атомных структурных перестроек и др.); приведены результаты экспериментальных исследований релаксации упругости переохлажденных металлических жидкостей и металлических стекол. На основе выполненного обзора дано обоснование актуальности диссертации.

В **главе II** описаны экспериментальные методы, используемые в диссертационном исследовании – методы получения металлических стекол, идентификации их структурного состояния, калориметрии и дилатометрии, а

также метод исследования релаксации сдвиговой упругости металлических стекол – метод электромагнитного акустического резонанса (ЭМАР)¹⁷. В основе метода ЭМАР лежит явление электромагнитного акустического преобразования¹⁸. Основное достоинство метода ЭМАР состоит в отсутствии акустического контакта между образцом и излучателем/приемником волн, что позволяет проводить акустические измерения непосредственно в процессе термообработки материала в широком интервале температур.

Метод ЭМАР является основополагающим в настоящей диссертации. Он послужил методической основой при разработке и создании автоматизированного экспериментального комплекса для *in situ* исследования кинетики нерелаксированного модуля сдвига металлических стекол. Разработанный экспериментальный комплекс обладает набором уникальных физико-технических характеристик: 1) относительная точность измерения резонансной частоты f_{res} акустических колебаний до $5 \cdot 10^{-6}$; 2) система терморегулирования в диапазоне 300–1000 К со стабилизацией температуры не выше 0.2 К; 3) длительные изотермические измерения (до нескольких дней) и/или измерения в условиях линейного нагрева или охлаждения в диапазоне скоростей от 0.2 до 12 К/мин; 4) автоматическая система подстройки частоты f_{res} и температуры, записи и обработки данных, в том числе с возможностью определения внутреннего трения. Все программное обеспечение для работы с экспериментальным комплексом разработано автором и является уникальным в своем роде. В случае реализации сдвиговых акустических колебаний образца временная и/или температурная зависимость резонансной частоты f_{res} позволяет рассчитать относительное изменение модуля сдвига $\Delta G/G$, зависящее как от температуры и тепловой предыстории металлического стекла, так и от его химического состава. Относительная точность измерения $\Delta G/G$ может достигать значения 0.005 %. Экспериментальный комплекс выполняет измерения при остаточном давлении около 0.1 Па.

В диссертационной работе исследовано 16 металлических стекол на основе Pd, Zr и La: Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, Pd_{43.2}Cu₂₈Ni_{8.8}P₂₀, Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}, Zr₄₆Cu₄₆Al₈, Zr₄₆(Cu_{4/5}Ag_{1/5})₄₆Al₈, Zr₄₆Cu₄₅Al₇Ti₂, Zr₄₇Cu₄₅Al₇Fe₁, Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al₅, Zr₄₈Cu₄₈Al₄, Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀, Zr_{50.7}Cu₂₈Ni₉Al_{12.3}, Zr_{51.9}Cu_{23.3}Ni_{10.5}Al_{14.3}, Zr₅₃Cu_{18.7}Ni₁₂Al_{16.3}, Zr₆₅Cu₁₅Ni₁₀Al₁₀, Zr₅₆Co₂₈Al₁₆ и La₅₅Al₂₅Co₂₀ (ат. %). Исходные (кристаллические) сплавы приготавливались путем прямого сплавления химических компонентов в лабораториях ряда отечественных и зарубежных научно-образовательных организаций: ВГУ, ИФТТ РАН, Институт физики Китайской академии наук (ИФ КАН) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (IP CAS), г. Пекин, КНР) и Харбинский институт технологий (Harbin Institute of Technology (HIT), г.

¹⁷ Hirao M. EMATS for science and industry: noncontacting ultrasonic measurements / M. Hirao, H. Ogi // New-York: Springer, 2003. – 372 p.

¹⁸ Васильев А.Н., Гайдуков Ю.П., Каганов М.И., Попова Е.А., Фикс В.Б. Трансформация электромагнитной энергии в звуковую электропроводимости в металлах в магнитном поле (нормальный скин-эффект) // Физика низких температур. – 1989. – Т. 15. – С. 160–167.

Харбин, КНР). Образцы металлических стекол были получены методом реактивной закалки или вакуумного всасывания расплава в медную изложницу. Характерные размеры получаемых отливок лежали в диапазоне $(0.7 \div 2.5) \times (4 \div 5) \times (60 \div 65)$ мм³, т.е. экспериментальные исследования в диссертации выполнялись для объемных металлических стекол. Для измерений модуля сдвига из отливок вырезались образцы размером около $(0.7 \div 2) \times (4 \div 5) \times (4 \div 5)$ мм³. Отливки стекол были приготовлены в лабораториях ВГПУ, ИФТТ РАН, IP CAS и НИТ.

Структурное состояние исходных (свежезакаленных) и отожженных образцов контролировалось методами рентгеноструктурного анализа в лабораториях ВГУ, ИФТТ РАН, IP CAS, НИТ, IMP WWU, а также на синхротроне Научно-исследовательского центра «Курчатовский институт» (г. Москва).

Калориметрические исследования выше комнатной температуры выполнялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии на оборудовании в лабораториях ВГПУ (Hitachi DSC 7020), ВГУ (Mettler-Toledo DSC1), IP CAS (Perkin Elmer DSC 8000) и IMP WWU (Perkin-Elmer Diamond DSC). Результаты калориметрических измерений позволили определить температурные зависимости тепловых потоков, а также калориметрические температуры стеклования (T_g) и кристаллизации (T_x) переохлажденной жидкости.

Низкотемпературные (2-100 К) калориметрические измерения выполнены на лабораторном комплексе PPMS (Quantum Design Inc.) в МГУ на кафедре физики низких температур, а также в лаборатории IMP WWU.

Кроме этого, в диссертации представлены результаты дилатометрических измерений для металлических стекол на основе Zr, выполненные с помощью термомеханического анализатора ТА ТМА Q400 в Институте экспериментальной физики Словацкой академии наук (Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, г. Кошице, Словакия).

В главе III изложены результаты экспериментального исследования релаксации сдвиговой упругости для вышеуказанной совокупности металлических стекол. Измерения релаксации модуля сдвига G выполнены ниже и выше T_g в изотермических условиях, а также при линейном нагреве со скоростью R_h .

Измерения G при $R_h = const$ были выполнены для всех вышеуказанных стекол. При этом измерения показывают, что при нагреве исходного стекла до температуры $T_a > T_x$ характер изменения G является немонотонным (см. пример на рис. 1). Ниже некоторой характеристической температуры T_{sr} модуль сдвига металлического стекла снижается приблизительно линейно с температурой, вследствие обычного ангармонизма атомных колебаний (рис. 1). Выше T_{sr} наблюдается отклонение от линейной зависимости – происходит рост модуля сдвига относительно ангармонической компоненты вследствие интенсивной структурной релаксации. Таким образом, модуль сдвига металлических стекол на частотах около 0.5–1 МГц включает как нерелаксационную, так и

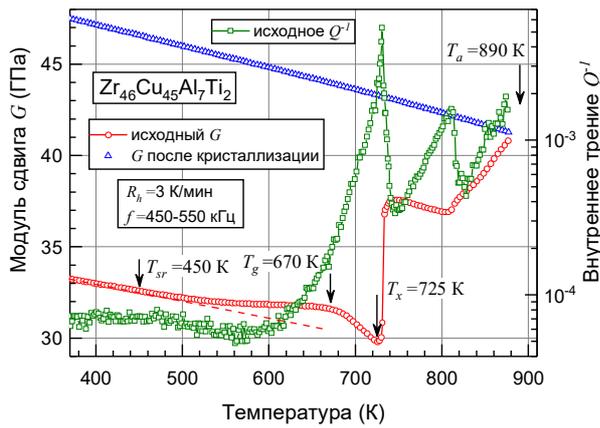


Рис. 1. Температурная зависимость модуля сдвига G металлического стекла $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$. Здесь и далее пунктирная прямая линия характеризует ангармоническую компоненту модуля сдвига в стеклообразном состоянии. [14]

детектирование резонансного сигнала при $T > T_g$ становится затруднительным.

Потому исследования кинетики G при кристаллизации переохлажденной жидкости были сделаны только для стекол $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$, $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$ и $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$. При этом установлено, что выше T_x наблюдается быстрый рост модуля сдвига (рис. 1). Измерения после кристаллизации (т.е. после нагрева до $T_a \gg T_x$) показывают, что модуль сдвига кристаллического состояния примерно на 30–40 % выше исходного стекла. При этом величина G с ростом температуры снижается практически линейно.

Измерения G для стекол $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ и $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ при разных

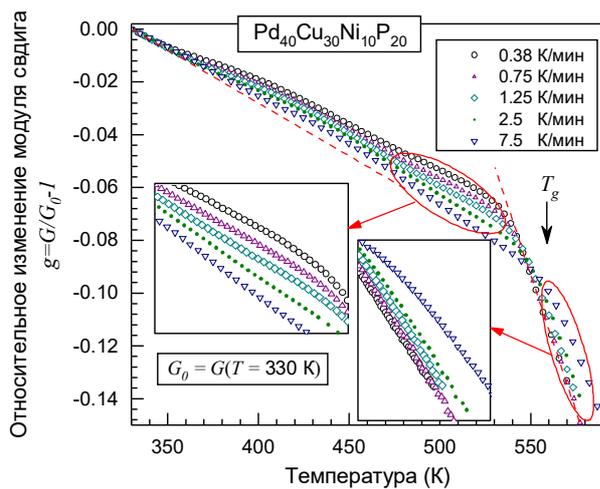


Рис. 2. Температурная зависимость относительного изменения модуля сдвига стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ при разных скоростях нагрева R_h . Температура стеклования T_g при 5 К/мин составляет ≈ 555 К. [7]

релаксационную компоненту. Вблизи T_g наблюдается значительное снижение температурного коэффициента модуля сдвига (dG/dT) (примерно в 3–4 раза в зависимости от химического состава стекла). Дальнейший нагрев метастабильной жидкости сопровождается практически линейным снижением ее модуля сдвига с температурой.

Переход стекла в переохлажденную жидкость сопровождается быстрым ростом внутреннего трения (см. пример на рис. 1), вследствие которого

детектирование резонансного сигнала при $T > T_g$ становится затруднительным. Потому исследования кинетики G при кристаллизации переохлажденной жидкости были сделаны только для стекол $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$, $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$ и $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$. При этом установлено, что выше T_x наблюдается быстрый рост модуля сдвига (рис. 1). Измерения после кристаллизации (т.е. после нагрева до $T_a \gg T_x$) показывают, что модуль сдвига кристаллического состояния примерно на 30–40 % выше исходного стекла. При этом величина G с ростом температуры снижается практически линейно.

Измерения G для стекол $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ и $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ при разных скоростях нагрева R_h показывают (см. пример на рис. 2), что ниже T_g с ростом R_h температура T_{sr} начала структурной релаксации растет, а величина релаксации G падает. Выше T_g значение G не зависит от величины R_h для стекла $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$, в то время как для $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ наблюдается обратная ситуация – величина G зависит от R_h . Последний факт отражает относительно большие времена релаксации τ_G модуля сдвига метастабильной жидкости $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ в сравнении с составом

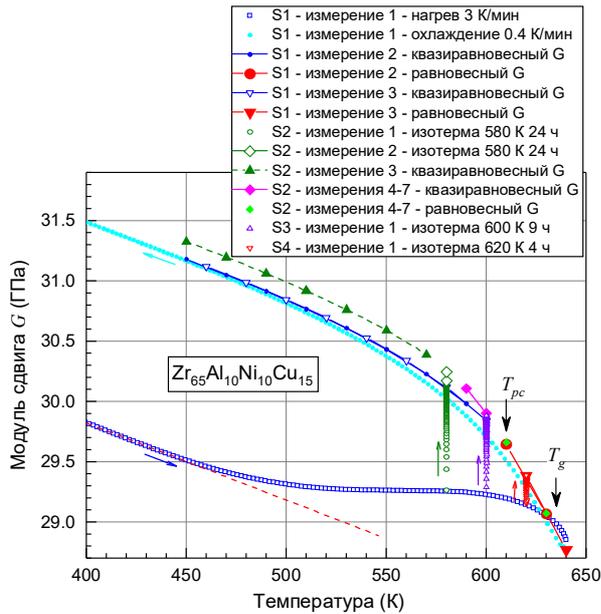


Рис. 3. Модуль сдвига стекла $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ для 4-х образцов (S1–S4) в исходном («измерение 1») и релаксированном состояниях, а также в состоянии метастабильного равновесия. Температура T_{pc} отделяет область равновесных (G_{eq}) и квазиравновесных (G_{qeq}) значений модуля сдвига. Температура стеклования T_g при 3 К/мин составляет ≈ 635 К. [18]

Исследования релаксации модуля сдвига были выполнены в изотермических условиях ниже и выше T_g для стекол $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$, $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$, $Zr_{51.9}Cu_{23.3}Ni_{10.5}Al_{14.3}$, $Zr_{53}Cu_{18.7}Ni_{12}Al_{16.3}$ и $Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$. Для исходного стеклообразного состояния

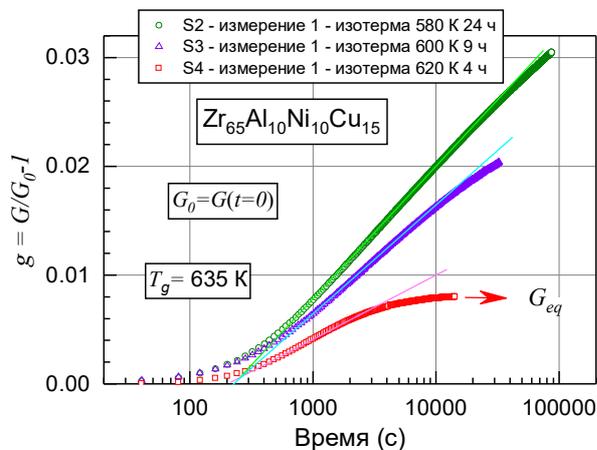


Рис. 4. Изотермическая релаксация модуля сдвига в стекле $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ для 3-х образцов (S2-S4) ниже и вблизи T_g . [18]

$Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$, что находит подтверждение при изотермической релаксации G вблизи и выше T_g (см. ниже).

Если после первого нагрева (см. данные «S1 – измерение 1 – нагрев 3 К/мин» на рис. 3) метастабильную жидкость медленно (со скоростью $R_c \sim 1-10$ К/мин) охладить до комнатной температуры T_{rt} (см. данные «S1 – измерение 1 – охлаждение 0.4 К/мин» на рис. 3), при температуре T_{rt} реализуется релаксированное стеклообразное состояние. Оно характеризуется модулем сдвига G_{rel} , величина которого выше исходного значения (G_{ini}) на $\approx 3-6\%$, в зависимости от химического состава стекла и скорости охлаждения R_c . Разница $\Delta G_{sr} = G_{rel} - G_{ini}$ характеризует изменение модуля сдвига стекла в результате структурной релаксации.

Исследования релаксации модуля сдвига были выполнены в изотермических условиях ниже и выше T_g для стекол $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$, $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$, $Zr_{51.9}Cu_{23.3}Ni_{10.5}Al_{14.3}$, $Zr_{53}Cu_{18.7}Ni_{12}Al_{16.3}$ и $Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$. Для исходного стеклообразного состояния (т.е. ниже T_g) установлено, что после переходного периода длительностью около нескольких килосекунд модуль сдвига линейно растет с логарифмом времени (см. рис. 4). Изотермические измерения вблизи T_g показывают, что в этом случае темп роста G замедляется – наблюдается насыщение модуля сдвига, свидетельствующее о достижении системы состояния метастабильного равновесия. Выше T_g происходит смена знака релаксации G – наблюдается падение модуля сдвига со временем до состояния равновесия.

Для стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ установлено, что выше T_g характеристическое время τ_G изотермической релаксации модуля сдвига составляют порядка 1000 с, что в 20–45 раз больше максвелловского времени релаксации τ_M (его значения получены из расчета на основе независимых результатов измерений G и сдвиговой вязкости η в изохронных условиях). Сделан вывод о том, что максвелловское время релаксации τ_M нельзя использовать в качестве универсального временного эталона для описания релаксационных процессов в металлических переохлажденных жидкостях и металлических стеклах. Кроме того, полученные значения времени τ_G объясняют наблюдаемую выше T_g зависимость модуля сдвига от скорости нагрева (см. выше рис. 2).

Изотермические данные, полученные ниже и выше T_g для стекол $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ и $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ (например, см. рис. 4 для стекла $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$), показали, что после специальной термообработки в этих системах реализуются метастабильные равновесные состояния. Установлено, что в релаксированном стекле ниже и выше T_g в изотермических условиях величина G быстро (экспоненциально) снижается со временем до состояния насыщения (см. рис. 5). При этом существует характеристическая температура

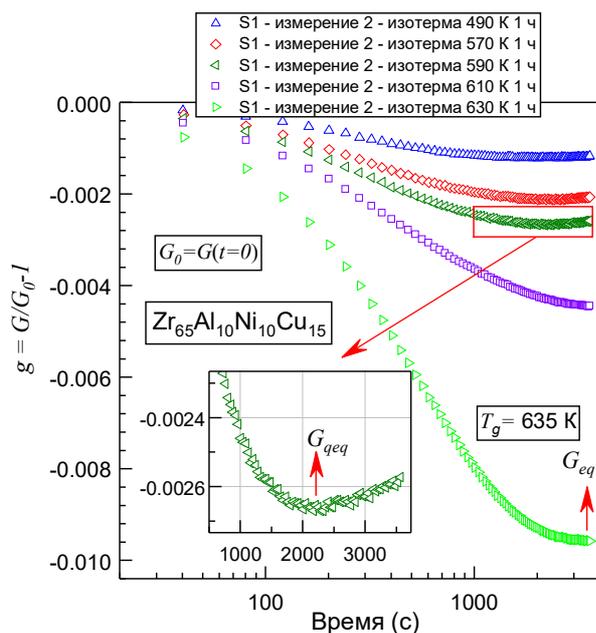


Рис. 5. Изотермическая релаксация модуля сдвига в релаксированном стекле $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ ниже и вблизи T_g . Вставка на рисунке демонстрирует кроссовер-релаксацию модуля сдвига. [18]

T_{pc} , ниже которой наблюдается кроссовер-релаксация модуля сдвига – быстрое падение G сменяется его медленным ростом. Минимальное значение модуля сдвига G_{geq} , достигаемое в этом случае, соответствует метастабильному квазиравновесному состоянию, которое зависит от температуры и тепловой предыстории, т.е. существует спектр квазиравновесных структурных состояний. При $T \geq T_{pc}$ релаксация сопровождается только снижением величины G до «истинного» метастабильного равновесного значения G_{eq} , которое определяется только температурой и не зависит от тепловой предыстории. Температура T_{pc} для обоих стекол на

$\approx 25 \text{ K}$ ниже calorиметрической температуры стеклования T_g . Показано, что эта температура соответствует низкотемпературному пределу линейной экстраполяции модуля сдвига из состояния переохлажденной жидкости. Таким образом, в соответствии с первоначальной идеей Каузмана, температура T_{pc}

является псевдокритической температурой¹⁹, которая определяет нижнюю температурную границу существования переохлажденного жидкого состояния.

Для металлического стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ установлено, что рост нерелаксированного модуля сдвига G в результате структурной релаксации не является «истинно» необратимым. Способность к релаксации G можно полностью восстановить путем закалки состаренных (релаксированных)

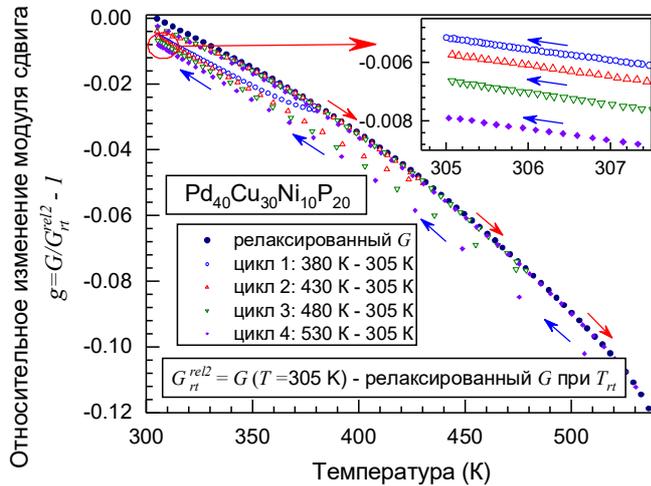


Рис. 6. Относительное изменение модуля сдвига для релаксированного стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$. Нагрев исходного образца выполнялся до 580 К со скоростью 1 К/мин, после которого следовало охлаждение с той же самой скоростью до T_{rt} . Далее следовало термоциклирование от T_{rt} до разных температур $T_q = 380$ К, 430 К, 480 К и 530 К, и обратно. При этом охлаждение носило свободный характер (максимальная скорость охлаждения R_c лежала в интервале 1.5–6.5 К/мин в зависимости от T_q). [6]

температур $T_q > T_g$. С другой стороны, проводилась медленная закалка ($R_c \approx 1$ –10 К/мин) состаренного образца от разных температур как для $T_q > T_g$, так и для $T_q < T_g$. Установлено, что степень восстановления величины G растет с температурой T_q и скоростью закалки R_c . При этом эффект возврата модуля G наблюдается даже при R_c порядка нескольких К/мин (см. рис. 6).

Совокупность экспериментальных данных была проанализирована в рамках концепции упругих моделей и межузельной теории. Результаты анализа и интерпретации данных представлены в диссертации в **главе 4**.

образцов из области переохлажденной жидкости. Для этого необходимо нагреть состаренное стекло до температур $T_q > T_g$ и, далее, быстро охладить его до комнатной температуры T_{rt} со скоростью $R_c \approx 200$ К/с. Такая процедура позволяет полностью восстановить значение нерелаксированного модуля сдвига G . Как изотермические, так и измерения в условиях линейного нагрева показывают, что при последующей термообработке ниже T_g наблюдается релаксация G закаленного стекла аналогичная таковой в исходном стекле.

Исследовано влияние условий закалки на возврат (восстановление) величины G . С одной стороны, выполнялась быстрая закалка ($R_c \approx 180$ –210 К/с) состаренного образца от разных

¹⁹ Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures / W. Kauzmann // Chemical Reviews. – 1948. – Vol. 43 (2). – P. 219–256; понятие «псевдокритическая температура» не следует путать с «температурой Каузмана», имеющей физический смысл температуры, при которой энтропия переохлажденной жидкости становится равной энтропии соответствующего материнского кристалла.

В рамках упругих моделей^{5,6}, свободная энергия активации ΔF структурных перестроек в переохлажденных жидкостях определяется величиной нерелаксированного макроскопического модуля сдвига G :

$$\Delta F(T) = G(T)V_c, \quad (1)$$

где V_c – характеристический объем. При этом величина ΔF определяет температурную зависимость сдвиговой вязкости $\eta(T)$ ^{5,6}:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp[\Delta F(T)/k_B T], \quad (2)$$

где $\eta_0 = const$. Следовательно, с одной стороны, согласно уравнению (1) зависимость $G(T)$ дает температурную зависимость свободной энергии активации $\Delta F(T)$. С другой стороны, согласно уравнению (2) энергия ΔF определяется из величины $k_B T \ln(\eta/\eta_0)$. Проверка соотношений (1) и (2) была выполнена для стекол $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ и $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$. В качестве примера на рис. 7 представлена зависимость $G(T)$ (справа), а также температурная зависимость величины $kT \ln(\eta/\eta_0)$ (слева) (она определена из экспериментальной зависимости $\eta(T)$, полученной в работе²⁰ из измерений ползучести). Линейная аппроксимация температурных зависимостей $kT \ln(\eta/\eta_0)$ и G выше T_g (обозначена на рис. 7 сплошными линиями) свидетельствует о прямой пропорциональности между макроскопическим

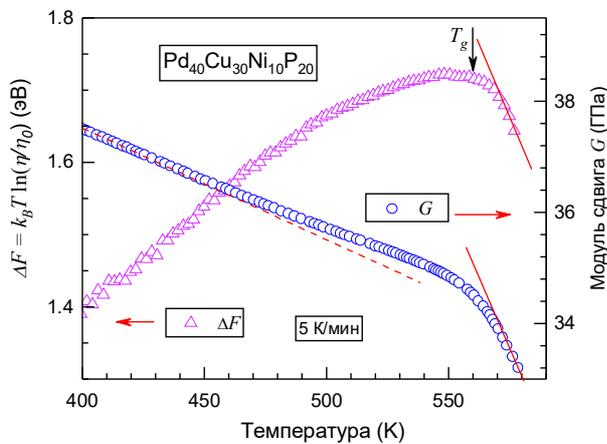


Рис. 7. Величина свободной энергии активации $\Delta F = kT \ln(\eta/\eta_0)$ (слева) для металлического стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, полученная из экспериментальных значений сдвиговой вязкости η ($\eta_0 = 0.0001$ Па·с). Справа отложена температурная зависимость нерелаксированного модуля сдвига G . Сплошными линиями обозначена линейная аппроксимация зависимостей G и $kT \ln(\eta/\eta_0)$ выше T_g .

модулем сдвига и свободной энергией активации, в соответствии с уравнением (1). Коэффициент V_c составляет $\approx 8 \cdot 10^{-30}$ м³.

Полученные результаты подтвердили гипотезу о том, что сдвиговая вязкость η выше T_g подчиняется соотношению (2) с одной свободной энергией активации ΔF , определяемой макроскопическим модулем сдвига G , в соответствии с уравнением (1). Однако, ниже T_g имеет место интенсивная структурная релаксация и величина $kT \ln(\eta/\eta_0)$ увеличивается с температурой, в то время как G уменьшается (см. рис. 7). Этот результат вступает в противоречие с исследуемой гипотезой.

²⁰ Bobrov O.P. Shear viscosity of bulk and ribbon glassy $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ well below and near the glass transition / O.P. Bobrov, V.A. Khonik, S.A. Lyakhov, K. Csach, K. Kitagawa, H. Neuhäuser // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol.100. – P. 033518-1–033518-9.

Несостоятельность соотношения (2) ниже T_g является ожидаемой, поскольку известно, что сдвиговая вязкость металлических стекол при $T < T_g$ контролируется в основном структурной релаксацией²¹ и необходимо использовать представления о спектре энергий активации. Поэтому простой экспоненциальный закон (2) становится неприменим для описания кинетики величины η для $T < T_g$.

Однако, в соответствии с современными представлениями о гетерогенности структуры металлических стекол^{12,22}, соотношение (1) можно интерпретировать как пропорциональность между *локальной свободной энергией активации* и *локальным модулем сдвига*. Тогда распределение значений локальных модулей сдвига будет приводить к распределению по энергиям активации в соответствии с соотношением (1). Соответствующий спектр энергий активации n_0 можно определить из изменения макроскопического модуля сдвига¹⁰, обусловленного структурной релаксацией, и далее использовать его для вычисления сдвиговой вязкости. Такая процедура позволила в диссертации объяснить экспериментальные особенности кинетики сдвиговой вязкости η ниже T_g (при этом использовались уравнения модели направленной структурной релаксации¹⁸).

Для линейного нагрева спектр энергий активации n_0 (концентрации «дефектов» на единицу энергии активации) был получен с помощью соотношения¹⁰

$$n_0(E_0) = -(\alpha\beta)^{-1} dg_{sr}(E_0)/dE_0, \quad (3)$$

где $g_{sr}(E_0) = \Delta G_{sr}(E_0)/G_{rt}$ ¹⁰ (G_{rt} – значение модуля сдвига в исходном состоянии при температуре T_{rt}) или $g_{sr}(E_0) \approx \Delta G_{sr}(E_0)/G_{rel}(E_0)$ ²³, E_0 – характеристическая энергия активации (энергия, соответствующая максимальной скорости протекания структурной релаксации в данный момент времени¹⁸; $E_0 = AT$ при линейном нагреве, где параметр A слабо зависит от скорости нагрева и составляет примерно $3.1 \cdot 10^{-3}$ эВ/К), α – параметр, характеризующий поле упругих напряжений «дефекта»²⁴ (при дальнейшем анализе он принят равным единице, как для меди⁸; какая-либо информация о параметре α для

²¹ Khonik V.A. The kinetics of irreversible structural relaxation and rheological behavior of metallic glasses under quasi-static loading // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – Vol. 296. – P. 147–157.

²² Wagner H. Local elastic properties of a metallic glass / H. Wagner, D. Bedorf, S. Küchemann, M. Schwabe, B. Zhang, W. Arnold, K. Samwer // Nature Materials. – 2011. – Vol. 10. – P. 439–442.

²³ Makarov A.S. Interrelationship between the shear modulus of a metallic glass, concentration of frozen-in defects, and shear modulus of the parent crystal / A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik // Applied Physics Letters 2013. – Vol. 102. – P. 091908.

²⁴ Kobelev N.P. Theoretical analysis of the interconnection between the shear elasticity and heat effects in metallic glasses / N.P. Kobelev, V.A. Khonik // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – Vol. 427. – P. 184–190.

металлических стекол отсутствует, хотя имеются ожидания²¹, что его значения также близки к единице), β – безразмерный параметр релаксации («сдвиговая восприимчивость» – параметр, характеризующий чувствительность модуля сдвига к формированию «дефектов» типа межузельных гантелей; этот параметр связан также с нелинейными упругими свойствами некристаллической структуры; для металлических стекол эта величина *a priori* неизвестна, но определяется экспериментально²⁵). При расчете спектра энергий активации n_0 использовались значения β , полученные в рамках анализа теплоты структурной релаксации и релаксации модуля сдвига (см. анализ ниже, а результаты определения β в табл. 1). В качестве примера на рис. 8 представлены результаты расчета $n_0(E_0)$ для 4-х металлических стекол в условиях линейного нагрева.

Кроме того, для всех температур изотермических испытаний ниже T_g был подтвержден кинетический закон изотермической релаксации модуля сдвига, полученный ранее¹⁰ в рамках межузельной теории. Результаты аппроксимации изотермических данных позволили найти спектр энергий активации и сравнить его со спектрами, полученным в условиях линейного нагрева. Установлено хорошее соответствие между этими *независимо* определенными спектрами.

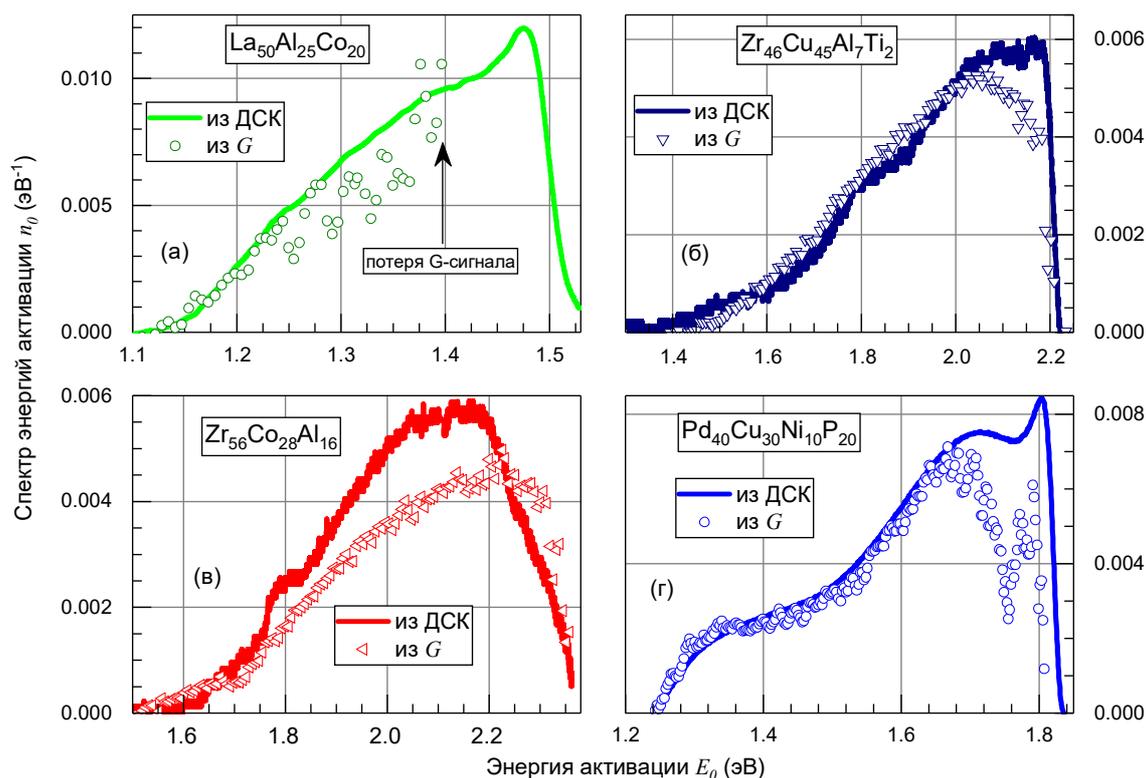


Рис. 8. Спектр энергий активации структурной релаксации для металлических стекол $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}$ (а), $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$ (б), $\text{Zr}_{56}\text{Co}_{28}\text{Al}_{16}$ (в) и $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ (г), вычисленный из данных для релаксации модуля сдвига и калориметрии с помощью формул (3) и (11), соответственно. Расчет спектров выполнен при значениях сдвиговой восприимчивости β , представленных в табл. 1. [15]

²⁵ Makarov A.S. Determination of the susceptibility of the shear modulus to the defect concentration in a metallic glass / A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. – Vol. 370. – P. 18–20.

В диссертации разработана модель релаксации модуля сдвига. При этом использовалось соотношение (1) и основное уравнение межузельной теории^{8,9}:

$$G = \mu \exp(-\alpha\beta c), \quad (4)$$

где μ – модуль сдвига бездефектного кристалла, c – концентрация «дефектов». В результате получено дифференциальное уравнение для относительного изменения модуля сдвига g при структурной релаксации в процессе линейного нагрева стекла со скоростью \dot{T} :

$$\frac{dg}{dT} = \frac{\gamma - g}{\dot{T}\tau_0 \exp[G_0 V_c (1 + g)/k_B T]}, \quad (5)$$

где $\gamma(T) = \beta c_0 (1 - c_{eq}(T))/c_0$, $G_0 = \mu \exp(-\alpha\beta c_0)$ – исходный модуль сдвига стекла, c_0 – исходная концентрация «дефектов», $c_{eq}(T) = -(\alpha\beta)^{-1} \ln(G_{eq}(T)/\mu)$ – равновесная концентрация «дефектов» при $T > T_g$, $G_{eq}(T)$ – равновесный модуль сдвига при $T > T_g$, τ_0 – время порядка обратной дебаевской частоты.

Используя экспериментальные температурные зависимости равновесного модуля сдвига при $T > T_g$, было выполнено численное решение уравнения (5) для стекол $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ и $\text{Zr}_{46}(\text{Cu}_{4/5}\text{Ag}_{1/5})_{46}\text{Al}_8$. Величина характеристического объема V_c в расчетах являлась подгоночным параметром. Наилучшее соответствие с экспериментом было получено при значениях $V_c = 8.0 \cdot 10^{-30}$ и $7.9 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ для стекол $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ и $\text{Zr}_{46}(\text{Cu}_{4/5}\text{Ag}_{1/5})_{46}\text{Al}_8$, соответственно. Необходимо отметить, что полученное значение V_c для состава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ совпадает с таковым, найденным выше при анализе $G(T)$ и энергии $\Delta F(T)$. В целом выполненный расчет удовлетворительно воспроизводит детали эксперимента для обоих стекол. Как и в эксперименте, релаксационный вклад в модуль сдвига растет с понижением скорости нагрева и вблизи T_g достигает максимума при $g \approx 0.03$. При этом высота максимума g воспроизводится весьма точно для стекла $\text{Zr}_{46}(\text{Cu}_{4/5}\text{Ag}_{1/5})_{46}\text{Al}_8$ и менее точно для стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$. Выше T_g релаксационный вклад быстро снижается, становясь отрицательным.

Заметное расхождение между расчетом и экспериментов становится при температурах ниже T_g : реальный релаксационный вклад оказывается больше расчетного. Это расхождение обусловлено принятым в расчетах приближением о единственном значении свободной энергии активации. Между тем, как обсуждалось выше, структурная релаксация металлических стекол ниже T_g реализуется с распределенными энергиями активации. В соответствии с выше предложенной гипотезой, физической причиной спектра энергий активации может быть наличие довольно широкого спектра локальных упругих модулей. Однако, последовательный учет такого распределения существенно усложняет расчеты и не является принципиально важным для формулировки выводов диссертации.

В рамках межузельной теории выполнена интерпретация эффекта восстановления (возврата) величины модуля сдвига в состаренном (релаксированном) стекле $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, а также эффекта снижения модуля сдвига закаленного стекла относительно исходного состояния. Результаты анализа показывают, что последняя особенность обусловлена наличием в спектре закаленного стекла *дополнительных «дефектов» с низкой энергией активации*, отсутствующих в исходном стекле.

Успехи межузельной теории в интерпретации закономерностей релаксации модуля сдвига металлических стекол (в том числе и для разных структурных состояний стекла) обусловил задачу поиска и построения соотношений для объяснения важнейших тепловых явлений, наблюдаемых в металлических стеклах: 1) высокотемпературные тепловые эффекты, наблюдаемые выше комнатной температуры при структурной релаксации и стекловании; 2) низкотемпературный (5-15 К) «бозонный пик» теплоемкости.

Согласно межузельной теории^{8,9}, энтальпия формирования H_f

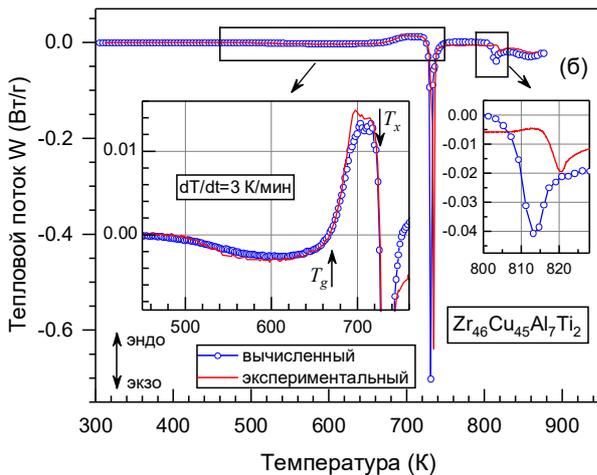
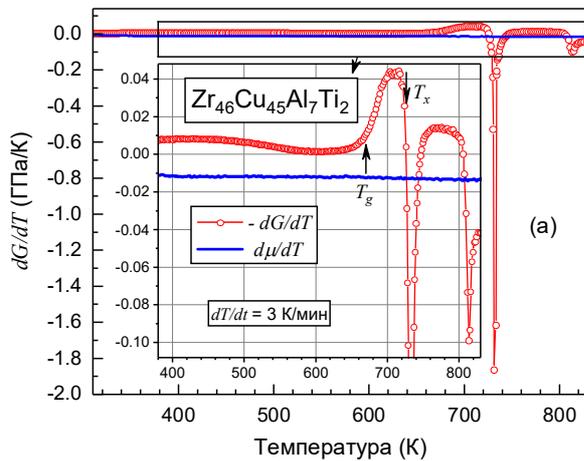


Рис. 9. Температурная зависимость первой производной по температуре для модуля сдвига в исходном (dG/dT) и кристаллическом ($d\mu/dT$) состояниях для стекла $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Ti}_2$ (а). На этой основе вычислен тепловой поток с помощью соотношения (7), который отлично согласуется с экспериментом (б). [14]

межузельной гантели связана с нерелаксированным модулем сдвига G : $H_f \approx \alpha \Omega G$, где Ω – объем, приходящийся на атом. Тогда изменение молярной энтальпии ΔH_μ системы при изменении конечного числа «дефектов» можно вычислить по формуле

$$\Delta H_\mu = \alpha \Omega N_a \int_{c_{rt}}^c G(c) dc, \quad (6)$$

где N_a – число Авогадро, c_{rt} – концентрация «дефектов» при комнатной температуре. В результате, для температурной зависимости теплового потока W при нагреве со скоростью $\dot{T} = \text{const}$ получается простое соотношение:

$$W(T) = \frac{\dot{T}}{\beta \rho} \left[\frac{G_{rt}}{\mu_{rt}} \frac{d\mu(T)}{dT} - \frac{dG(T)}{dT} \right], \quad (7)$$

где ρ – плотность стекла, G_{rt} и μ_{rt} – модуль сдвига стекла и кристалла при комнатной температуре, соответственно. Если расплав в ходе приготовления стекла был закален на другую температуру, то коэффициент G_{rt}/μ_{rt} должен быть взят при

соответствующей температуре закалки.

Из соотношения (7) видно, что между тепловым потоком (W) и релаксацией модуля сдвига (dG/dT) должна наблюдаться простая взаимосвязь. Действительно, если $d\mu/dT \approx const$, то тепловой поток, вычисленный на основе экспериментальных данных для величины dG/dT , должен совпадать с экспериментально измеренным тепловым потоком.

Экспериментальная проверка этой гипотезы является непростой задачей в силу того, что требуется высокая точность экспериментальных данных – соотношение (7) включает разность производных по температуре модуля сдвига стекла (dG/dT) и кристалла ($d\mu/dT$). Однако, модернизация экспериментального комплекса в части детектирования и обработки сигнала позволила добиться требуемой точности. Так, для состава $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$ были получены высокоточные данные для температурной зависимости $G(T)$ исходного стекла и переохлажденной жидкости, в том числе при ее кристаллизации, а также для материнского кристалла (т.е. после кристаллизации) (см. рис. 1). На рис. 9 (а) представлены полученные экспериментальные зависимости величин dG/dT и $d\mu/dT$. Видно, что величина $d\mu/dT$ почти не меняется с температурой в сравнении с величиной dG/dT .

На рис. 9 (б) показана температурная зависимость теплового потока, вычисленного из экспериментальных данных dG/dT и $d\mu/dT$ с помощью соотношения (7). В расчетах принималось $\rho = 7021 \text{ кг/м}^3$, $\dot{T} = 3 \text{ К/мин}$ и $\beta = 18$. Как видно, наблюдается *отличное соответствие* между *вычисленной калориметрической кривой и экспериментом* как ниже, так и выше T_g , в том числе *при кристаллизации*.

Тепловой поток, определяемый формулой (7), можно представить как разницу ΔH между энтальпией стекла H_g и материнского кристалла H_x :

$$\Delta H(T) = H_g - H_x = \frac{m}{\dot{T}} \int [W_g(T) - W_x] dT = \frac{V}{\beta} \left[\frac{G_r}{\mu_r} \Delta\mu - \Delta G \right], \quad (8)$$

где W_g – тепловой поток стекла, W_x – тепловой поток кристалла (который можно рассматривать как константу в соответствии с законом Дюлонга-Пти), V – объем, $\Delta\mu$ и ΔG изменение модуля сдвига кристалла и стекла при изменении температуры от T_r до T . Поскольку при отсутствии структурной релаксации температурные коэффициенты модулей сдвига стекла и материнского кристалла равны²⁰, соответствующие изменения модуля сдвига, вызванные ангармонизмом межатомного взаимодействия, также равны. Следовательно, в этом случае, в соответствии с соотношением (8), величина ΔH будет оставаться неизменной. При температуре близкой к комнатной структурная релаксация в стекле отсутствует, а теплоемкость стекла равна теплоемкости эталонного кристалла²⁶.

²⁶ Bünz J. Direct measurement of the kinetics of volume and enthalpy relaxation of an Au-based bulk metallic glass / J. Bünz, G. Wilde // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – P. 223503-1–223503-10.

Следовательно, в этом температурном диапазоне будет выполняться условие $W_g - W_x = 0$, а величина ΔH будет постоянной. При более высоких температурах, разница $W_g - W_x$ будет равна тепловому потоку, возникшему из-за изменения концентрации «дефектов». При этом кинетика ΔH будет определяться кинетикой ΔG в соответствии с уравнением (8).

Установленная взаимосвязь тепловых эффектов с релаксацией сдвиговой упругости предполагает, что энергетический спектр структурной релаксации можно получить из калориметрических данных.

После отжига исходного стекла, характеризуемого тепловым потоком W_{ini} и модулем сдвига G_{ini} , получается релаксированное стекло, состояние которое описывается тепловым потоком W_{rel} и модулем сдвига G_{rel} . Разница $\Delta W_{sr} = W_{ini} - W_{rel}$ позволяет определить теплоту структурной релаксации Q_{sr} . При этом из уравнения (7) следует простая взаимосвязь между ΔW_{sr} и ΔG_{sr} :

$$\Delta W_{sr}(T) = \frac{\dot{T}}{\beta\rho} \frac{d\Delta G_{sr}(T)}{dT}. \quad (9)$$

Формула (9) предполагает простое соотношение между теплотой структурной релаксации Q_{sr} и соответствующим изменением модуля сдвига стекла, взятым при комнатной температуре (ΔG_{rt}):

$$Q_{sr} = -\frac{\Delta G_{rt} V_{\mu}}{\beta}, \quad (10)$$

где V_{μ} – молярный объем. Из экспериментальных значений Q_{sr} и ΔG_{rt} были определены значения сдвиговой восприимчивости β для 7 стекол (см. табл. 1). Полученные значения β использовались для расчета спектра энергий активации из экспериментальных данных по релаксации модуля сдвига с помощью соотношения (3) (см. рис. 8).

С другой стороны, из соотношения (9) следует формула для расчета спектра энергий активации $n_0^w(E_0)$ по данным калориметрии:

$$n_0^w(E_0) = -\frac{\rho}{\alpha \dot{T} \Delta G_{rt}} \Delta W_{sr}(E_0). \quad (11)$$

Для 7 металлических стекол установлено, что спектры, определенные независимым путем из данных по калориметрии и релаксации модуля сдвига, хорошо согласуются друг с другом (см. примеры на рис. 8).

Количество теплоты Q_{sr} определяется концентрацией Δc_{sr} кинетических релаксационных единиц («дефектов»), отождествленных при структурной релаксации, и теплотой Q_d , приходящейся на один «дефект». Последняя величина фактически представляет собой энтальпию H_f образования дефекта.

| <i>N</i> | <i>Стекло</i> | G_{rt} [ГПа] | ΔG_{rt} [ГПа] | ρ [г/см ³] | V_μ [см ³ /моль] | $\Delta G_{rt}V_\mu$ [кПа·м ³ /моль] | Q_{sr} [Дж/моль] | | |
|----------|--|------------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--|-----------------------|---|---------------|
| 1 | La ₅₅ Al ₂₅ Co ₂₀ | 15.46 ²⁷ | 0.973 | 5.802 ²⁸ | 16.36 | 15.91 | 629 | | |
| 2 | Zr ₄₆ Cu ₄₆ Al ₈ | 34.3 ²⁸ | 1.546 | 7.021 ²⁸ | 10.37 | 16.02 | 786 | | |
| 3 | Zr ₄₆ Cu ₄₅ Al ₇ Ti ₂ | 33.61 ²⁷ | 1.654 | 7.021 ²⁸ | 10.40 | 17.21 | 811 | | |
| 4 | Zr ₅₆ Co ₂₈ Al ₁₆ | 33.89 ²⁷ | 1.473 | 6.500 ²⁹ | 11.06 | 16.29 | 934 | | |
| 5 | Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀ | 38.6 ³⁰ | 2.573 | 9.405 ³⁰ | 7.68 | 19.76 | 931 ³¹ | | |
| 6 | Pd _{41.25} Cu _{41.25} P _{17.5} | 32.7 ³² | 1.059 | 9.400 ³² | 8.03 | 8.51 | 432 | | |
| 7 | Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀ | 33.6 | 1.274 | 9.280 | 7.94 | 10.12 | 642 | | |
| <i>N</i> | β | Δc_{sr} [%] | Δc_{sr}^w [%] | Δc_{sr}^g [%] | $\overline{\Delta c_{sr}}$ [%] | N_μ [10 ²⁰ /моль] | Q_d [эВ] | Ω [м ³ /10 ²⁹] | H_f [эВ] |
| 1 | 25 | 0.241 | 0.252 | – | 0.246 | 14.8 | 2.65 | 2.72 | 2.63 |
| 2 | 20 | 0.216 | 0.230 | 0.200 | 0.215 | 13.0 | 3.79 | 1.72 | 3.69 |
| 3 | 21 | 0.226 | 0.239 | 0.225 | 0.230 | 13.9 | 3.66 | 1.73 | 3.63 |
| 4 | 17 | 0.244 | 0.256 | 0.215 | 0.238 | 14.3 | 4.07 | 1.84 | 3.89 |
| 5 | 21 | 0.304 | 0.319 | 0.332 | 0.318 | 19.2 | 3.04 | 1.28 | 3.08 |
| 6 | 20 | 0.162 | 0.175 | 0.174 | 0.170 | 10.3 | 2.63 | 1.33 | 2.73 |
| 7 | 16 | 0.236 | 0.258 | 0.208 | 0.234 | 14.1 | 2.85 | 1.32 | 2.77 |

Табл. 1. Параметры сдвиговой упругости и структурной релаксации: модуль сдвига G_{rt} при комнатной температуре; изменение модуля сдвига ΔG_{rt} при комнатной температуре в результате структурной релаксации; плотность ρ ; молярный объем V_μ ; величина $\Delta G_{rt}V_\mu$; теплота Q_{sr} , выделившаяся при структурной релаксации; сдвиговая восприимчивость β ; концентрация «дефектов», отоженных при структурной релаксации: (1) концентрация Δc_{sr} , вычисленная по формуле $\Delta c_{sr} = (\alpha\beta)^{-1} \ln(1 + \Delta G_{rt}/G_{rt})$, (2) концентрация Δc_{sr}^w , вычисленная путем интегрирования спектра энергий активации, который получен из данных калориметрии с помощью уравнения (11), (3) концентрация Δc_{sr}^g , вычисленная путем интегрирования спектра энергий активации, который получен из данных по релаксации модуля сдвига с помощью уравнения (3); усредненная концентрация $\overline{\Delta c_{sr}}$; количество N_μ «дефектов» в одном моле; теплота Q_d , приходящаяся на один «дефект»; объем атома Ω ; энтальпия H_f формирования межузельной гантели, вычисленная по формуле $H_f = \alpha\Omega G_{rt}$.

²⁷ Wang D.P. Understanding the correlations between Poisson's ratio and plasticity based on microscopic flow units in metallic glasses / D.P. Wang, D.Q. Zhao, D.W. Ding, H.Y. Bai, W.H. Wang // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115. – P. 123507-1–123507-4.

²⁸ Wang W.H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses / W.H. Wang // Progress in Materials Science. – 2012. – Vol. 57. – P. 487–656.

²⁹ Tan J. Formation of ZrCoAl bulk metallic glasses with high strength and large plasticity / J. Tan, F.S. Pan, Y. Zhang, B.A. Sun, J. He, N. Zheng, M. Stoica, U. Kuhn, J. Eckert // Intermetallics. – 2012. – Vol. 31. – P. 282–286.

³⁰ Lambson E.F. Elastic behaviour and vibrational anharmonicity of a bulk Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass / E.F. Lambson, W.A. Lambson, J.E. Macdonald, M.R.J. Gibbs, G.A. Saunders, D. Turnbull // Physical Review B. – 1986. – Vol. 33. – P. 2380-2385.

³¹ 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.

³² 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 // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 618. – P. 449–454.

Для определения величины Q_d было вычислено абсолютное количество N_μ «дефектов», приходящихся на 1 моль вещества: $N_\mu = \overline{\Delta c_{sr}} N_A$, где $\overline{\Delta c_{sr}}$ – средняя концентрация «дефектов» ($\overline{\Delta c_{sr}} = (\Delta c_{sr} + \Delta c_{sr}^w + \Delta c_{sr}^g) / 3$), где $\Delta c_{sr} = (\alpha\beta)^{-1} \ln(1 + \Delta G_{rt} / G_{rt})$, Δc_{sr}^w и Δc_{sr}^g – концентрация «дефектов», полученная путем интегрирования спектра энергий активации по данным калориметрии и релаксации модуля сдвига, соответственно).

В результате определены теплоты Q_d , и выполнено их сравнение с величиной энтальпии H_f межзельной гантели (см. табл. 1). Установлено, что теплота Q_d структурной релаксации, приходящаяся на один «дефект», с точностью 5 % совпадает с энтальпией H_f межзельной гантели.

В диссертации представлены также экспериментальные исследования изотермической релаксации удельного объема для металлических стекол $Zr_{47}Cu_{45}Al_7Fe_1$, $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$ и $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$. Результаты дилатометрических и калориметрических измерений показали, что *соотношение между теплотой и изменением объема при структурной релаксации* можно объяснить в рамках межзельной теории на основе соотношения, предложенного в работе ³³.

В последнем разделе главы 4 представлены результаты исследования взаимосвязи низкотемпературного бозонного пика теплоемкости металлических стекол с их сдвиговой упругостью. В рамках межзельной теории считается³⁴, что бозонный пик теплоемкости обусловлен тепловой активацией межзельных гантелей на первый возбужденный энергетический уровень. При этом величина этого дополнительного низкоэнергетического вклада растет с ростом концентрации «дефектов». Поскольку концентрация межзельных гантелей определяет величину нерелаксированного модуля сдвига G , между высокотемпературной релаксацией модуля G и низкотемпературным бозонным пиком теплоемкости в металлическом стекле должна наблюдаться взаимосвязь.

Измерения низкотемпературной теплоемкости C (2-100 К) были выполнены для стекол $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$ и $Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$. Теплоемкость C и модуль сдвига G были определены для исходного состояния стекла, а также после предварительного отжига – нагрева стекла до некоторой температуры T_a и последующего охлаждения до комнатной температуры. В результате после термообработки при комнатной температуре получалось либо релаксированное стеклообразное состояние, либо частично или полностью кристаллическое.

Теплоемкость $C(T)$, перестроенная в величину C/T^3 (см. рис. 10 (а)), демонстрирует наличие избыточного вклада по сравнению с кристаллическим

³³ Khonik V.A. Alternative understanding for the enthalpy vs volume change upon structural relaxation of metallic glasses / V.A. Khonik, N.P. Kobelev // Journal of Applied Physics. - 2014. – Vol. 115 – P. 093510-1–093510-3.

³⁴ Granato A.V. Interstitial resonance modes as source of the boson peak in glasses and liquids / A.V. Granato // Physica B. – 1996. – Vol. 219&220. – P. 270–272.

состоянием. Из данных $C(T)$ был вычтен линейный член γT , который характеризует электронную компоненту C_{el} и вклад C_{TLS} от двухуровневых туннелирующих систем. Процедура определения коэффициента γ была выполнена стандартным способом – линейная аппроксимация теплоемкости в виде $C/T = \beta_C T^2 + \gamma$ в диапазоне $\approx 2-5$ К позволила определить свободный член γ и коэффициент $\beta_C = 12\pi^4 R/5\Theta_D^3$, где Θ_D – дебаевская температура и R – универсальная газовая постоянная (см. рис. 10 (б)). В результате получены температурные зависимости фоновой составляющей C_{ph} , т.е. $C_{ph} = C - \gamma T$. Для всех исследованных составов установлено, что предварительная термообработка стекла приводит к снижению величины низкотемпературного фоновой составляющей.

В рамках межузельной теории, материнский кристалл считается основным состоянием вещества, а избыточная по сравнению с кристаллом внутренняя

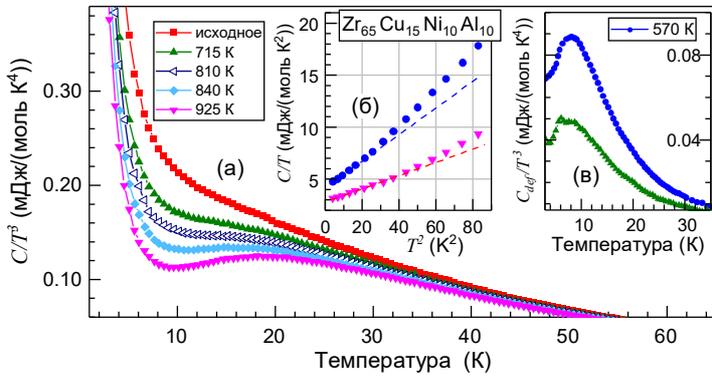


Рис. 10. Температурная зависимость теплоемкости стекла $Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$ в исходном состоянии, а также после частичной (715, 810 и 840 К) или полной кристаллизации (925 К). [17]

энергия стекла связана с упругой энергией системы «дефектов» типа межузельных гантелей. Для анализа свойств этой системы, необходимо из теплоемкости стекла вычесть величину теплоемкости кристаллического состояния. Таким образом, теплоемкость C_{def} , связанная с «дефектами», вычисляется по формуле

энергия стекла связана с упругой энергией системы «дефектов» типа межузельных гантелей. Для анализа свойств этой системы, необходимо из теплоемкости стекла вычесть величину теплоемкости кристаллического состояния. Таким образом, теплоемкость C_{def} , связанная с «дефектами», вычисляется по формуле

вычисляется по формуле $C_{def} = C_{ph}^g - C_{ph}^{cr}$, где C_{ph}^g и C_{ph}^{cr} – фонная теплоемкость стекла и материнского кристалла,

соответственно. На рис. 10 (в) представлен типичный результат для величины C_{def} , представленной в форме $C_{def}(T)/T^3$. Тогда высоту бозонного пика H_B можно определить как

$$H_B = \left[(C_{ph}^g - C_{ph}^{cr}) / T^3 \right]_{\max} = C_{def} / T_B^3, \quad (12)$$

где T_B – температура бозонного пика, т.е. температура при которой функция $C_{def}(T)/T^3$ достигает максимума. Установлено, что величина H_B снижается нелинейно с температурой отжига T_a . В качестве примера на рис. 11 (а) показана зависимость высоты бозонного пика H_B и величины G/μ от температуры отжига T_a для стекла $Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$.

Из экспериментальных данных G/μ с помощью соотношения (4) была вычислена концентрация c «дефектов» (см. рис. 11 (б)). Установлено, что для всех стекол между величинами H_B и c наблюдается линейная взаимосвязь. При

этом угловой коэффициент dH_B/dc равен 4.7 ± 0.4 мДж/(моль·К⁴), 5.9 ± 0.1 мДж/(моль·К⁴), 5.2 ± 0.9 мДж/(моль·К⁴) и 3.5 ± 0.2 мДж/(моль·К⁴) для стекол Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5} и Zr₆₅Cu₁₅Ni₁₀Al₁₀, соответственно.

В диссертации получено соотношение, которое в рамках межузельной теории связывает высоту бозонного пика H_B и концентрацию c «дефектов»:

$$H_B = \frac{234R}{\Theta_{cr}^3} \left[0.09 f \left(\frac{\omega_{cr}}{\omega_R} \right)^3 + \frac{3}{2} \alpha \beta \right] c = \Gamma c, \quad (13)$$

где Θ_{cr} – дебаевская температура кристалла, ω_{cr} – дебаевская частота кристалла, ω_R – резонансная частота межузельной гантели, f – число резонансных мод, приходящихся на один «дефект». Для меди $f = 5$ и $\nu = \omega_D/\omega_R \approx 7$,⁸ а для металлических стекол эти величины *a priori* неизвестны. Вследствие этого параметр $p = f\nu^3$ необходимо интерпретировать как подгоночный.

Используя экспериментальные значения величины dH_B/dc и параметра β (см. ³⁵) были получены значения p . Дебаевская температура Θ_{cr} в кристаллическом состоянии для составов Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5} и Zr₆₅Cu₁₅Ni₁₀Al₁₀ составляет 348, 314, 340 и 317 К, соответственно. В таком случае величина p оказывается равной 787, 715, 839 и 315 для Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5} и Zr₆₅Cu₁₅Ni₁₀Al₁₀, соответственно. Полагая, что число резонансных мод в стекле близко к значению, как в кристаллическом состоянии (т.е. $f = 5$), для стекол Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5} и Zr₆₅Cu₁₅Ni₁₀Al₁₀ получаются приемлемые значения $\nu = 5.4, 5.2, 5.5$ и 4 , соответственно.

Температура T_B бозонного пика в эксперименте составляет около 10 К, в зависимости от химического состава стекла. В отсутствие дисперсии ω_R из

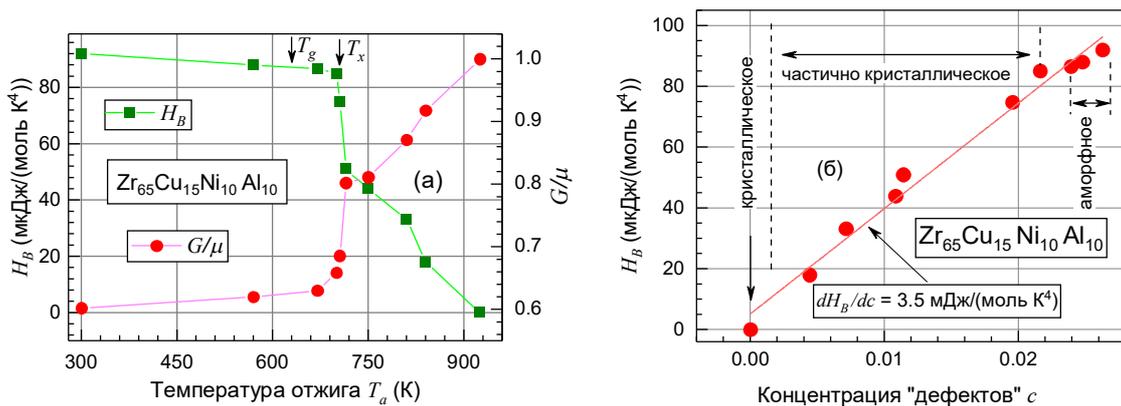


Рис. 11. Зависимость высоты H_B бозонного пика теплоемкости и величины G/μ от температуры отжига T_a (а). Между величиной H_B и концентрацией «дефектов» c , вычисленной из G/μ с помощью формулы (4), наблюдается линейная взаимосвязь (б). [17]

³⁵ Afonin G.V. On the origin of heat effects and shear modulus changes upon structural relaxation and crystallization of metallic glasses / G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – Vol. 475. – P. 48–52.

полученных значений Θ_{cr} и ν вычислена величина T_B с помощью формулы $T_B \approx \Theta_{cr}/5\nu$.³³ Величина T_B при расчете лежит в интервале 12–16 К. Если допустить дисперсию частоты ω_R (реально существующую в кристаллах), то уменьшение ω_R в 1.5 раза даст значения температуры T_B бозонного пика $8 < T_B < 11$ К, совпадающие с экспериментом.

Из уравнений (6) и (13) получено соотношение, которое связывает высоту бозонного пика H_B и избыточную энтальпию ΔH_g стеклообразного состояния:

$$H_B = \frac{\Gamma}{\alpha\beta} \ln \left(\frac{\mu}{\mu - \beta\rho\Delta H_g} \right). \quad (14)$$

Величина ΔH_g здесь представляет собой разницу между энтальпией стекла и материнского кристалла. Используя данные калориметрии, для состава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ были получены экспериментальные значения ΔH_g и H_B для разных структурных состояний – от исходного стеклообразного до полностью кристаллического. На рис. 12 представлена полученная зависимость $H_B(\Delta H_g)$. При этом параметры $\mu = 46.5$ ГПа, $\rho = 9280$ кг/м³ и $\beta = 19.7$ взяты из экспериментов, а значение α принято равным 1. Наклон экспериментальной зависимости $H_B(\Delta H_g)$ равен $(5.14 \pm 0.29) \times 10^{-4}$ Дж/(моль·К⁴). Для значений $\beta = 19.7$, $\Theta_{cr} = 314$ К, $f = 5$ и $\nu = 6.5$ рассчитано значение наклона $\Gamma/\alpha\beta = 4.9 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль·К⁴), которое в пределах ошибки совпадает с экспериментом.

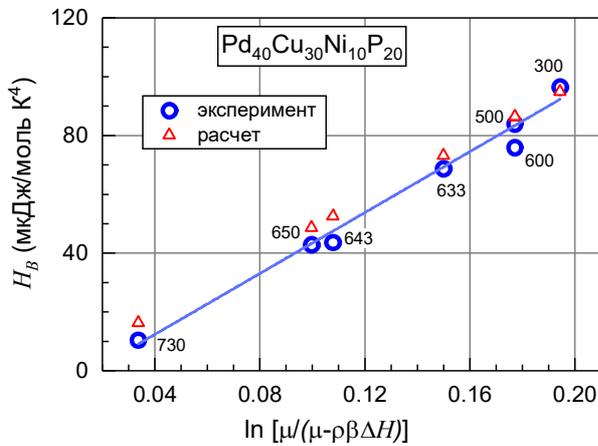


Рис. 12. Зависимость высоты H_B бозонного пика теплоемкости от избыточной энтальпии ΔH_g , полученная из эксперимента и вычисленная с помощью формулы (14). Цифры вблизи точек соответствуют температурам предварительного отжига стекла. Величина μ – модуль сдвига материнского кристалла.

Полученные в диссертации соотношения (7) и (8) указывают на фундаментальную взаимосвязь тепловых эффектов, наблюдаемых в металлических стеклах и переохлажденных металлических жидкостях, с макроскопической сдвиговой упругостью как самого стеклообразного и переохлажденного жидкого состояния, так и материнского кристалла. Тот факт, что соотношение (7) правильным образом описывает кинетику всех тепловых эффектов, наблюдаемых при нагреве металлического стекла (включая эффекты происходящие при кристаллизации переохлажденной жидкости), является веским доказательством того, что разница между внутренней энергией стекла и материнского кристалла определяется главным образом полями упругих деформаций, создаваемых «дефектами» типа межузельных гантелей

(концентрация которых изменяется как во время структурной релаксации стекла, так и во время кристаллизации переохлажденной жидкости). Анализ изменения величины низкотемпературной теплоемкости металлических стекол после структурной релаксации и кристаллизации также свидетельствует о наличии *универсальной взаимосвязи тепловых и упругих свойств кристаллического, переохлажденного жидкого и стеклообразного состояний*, которую можно успешно описать в рамках межузельной теории с помощью соотношений (13) и (14).

Заключение

Общие выводы по диссертации

1. С использованием разработанного и изготовленного экспериментального комплекса детально исследована эволюция сдвиговой упругости при термообработке 16-ти металлических стекол на основе Pd, Zr и La. Измерения модуля сдвига выполнены на частотах 300-1500 кГц в условиях линейного нагрева и/или изотермического отжига ниже и выше калориметрической температуры стеклования T_g , как для исходного состояния, так и после предварительной термообработки, вплоть до полной кристаллизации.

2. Установлены кинетические закономерности изменения нерелаксированного модуля сдвига ниже и выше T_g для разных структурных состояний и тепловых предысторий. В частности показано, что структурная релаксация ниже T_g в исходном металлическом стекле приводит к значительному росту нерелаксированного модуля сдвига G . Изотермические измерения вблизи и выше T_g обнаружили явление кроссовер-релаксации – рост G сменяется его падением, отражающим релаксационные процессы в состоянии переохлажденной жидкости. Доказано, что рост модуля сдвига G ниже T_g не является необратимым. Релаксационную способность и величину модуля сдвига можно частично или даже полностью восстановить до исходного уровня путем закалки состаренных (релаксированных) образцов из состояния переохлажденной жидкости.

3. Определены температурные зависимости нерелаксированного модуля сдвига G , характеризующие метастабильные равновесные состояния стекла и переохлажденной жидкости. Полученные данные свидетельствуют о существовании псевдокритической температуры Каузмана T_{pc} , определяющей нижнюю температурную границу существования метастабильной переохлажденной жидкости.

4. Показана прямая пропорциональность между нерелаксированным макроскопическим модулем сдвига и свободной энергией активации атомных структурных перестроек для металлических переохлажденных жидкостей. Предложена и обоснована гипотеза о том, что для стеклообразного состояния такая взаимосвязь сохраняется на локальном уровне. Это проявляется в наличии

энергетического спектра структурной релаксации вследствие неоднородности (гетерогенности) структуры металлического стекла.

5. В рамках межузельной теории построена и апробирована модель релаксации, позволяющая описать установленные закономерности изменения нерелаксированного модуля сдвига ниже и выше температуры стеклования.

6. Экспериментально доказана взаимосвязь тепловых эффектов, возникающих при нагреве металлического стекла и переохлажденной жидкости, с релаксацией сдвиговой упругости некристаллической структуры. Показано, что изменение энтальпии при этом пропорционально изменению нерелаксированного модуля сдвига. Установленная взаимосвязь интерпретирована в рамках межузельной теории как результат релаксации подсистемы «дефектов» типа межузельных гантелей.

7. В рамках межузельной теории на основе независимых экспериментальных данных по релаксации модуля сдвига и калориметрии рассчитаны энергетические спектры структурной релаксации, которые хорошо согласуются друг с другом.

8. Экспериментально доказана взаимосвязь бозонного пика теплоемкости с релаксацией сдвиговой упругости и энтальпией металлических стекол. Установленная взаимосвязь объяснена на основе межузельной теории.

9. Совокупность полученных результатов свидетельствуют о том, что: 1) макроскопический нерелаксированный модуль сдвига является важнейшим интегральным термодинамическим параметром, характеризующим эволюцию структуры металлических стекол и переохлажденных металлических жидкостей при термообработке; 2) существует универсальная взаимосвязь тепловых и упругих свойств кристаллического, переохлажденного жидкого и стеклообразного состояний; 3) эволюция сдвиговой упругости некристаллической металлической структуры может быть описана как результат релаксации подсистемы «дефектов», которые по своим свойствам аналогичны межузельным гантелям в кристаллических металлах.

Основные публикации по теме диссертации

В рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus

1. Митрофанов Ю.П. Изотермическая кинетика и возврат релаксации высокочастотного модуля сдвига в процессе структурной релаксации объемного стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ / Ю.П. Митрофанов, В.А. Хоник, А.Н. Васильев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 135, вып. 5. – С. 951–957.

2. Khonik V.A. Relationship between the shear modulus G , activation energy, and shear viscosity η in metallic glasses below and above T_g : Direct *in situ* measurements of G and η / V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, S.A. Lyakhov, A.N. Vasiliev, S.V. Khonik, D.A. Khoviv // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – P. 132204-1–132204-4.

3. Khonik V.A. Recovery of structural relaxation in aged metallic glass as determined by high-precision *in situ* shear modulus measurements / V.A. Khonik,

Yu.P. Mitrofanov, S.A. Lyakhov, D.A. Khoviv, R.A. Konchakov // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105. – P. 123521-1–123521-5.

4. Vasiliev A.N. Relationship between low-temperature boson heat capacity peak and high-temperature shear modulus relaxation in a metallic glass / A.N. Vasiliev, T.N. Voloshok, A.V. Granato, D.M. Joncich, Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 172102-1–172102-4.

5. Khonik V.A. Unexpectedly large relaxation time determined by *in situ* high-frequency shear modulus measurements near the glass transition of bulk glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ / V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, S.V. Khonik, S.N. Saltykov // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – Vol. 356. – P. 1191–1193.

6. Mitrofanov Yu.P. Recovery of the shear modulus of relaxed bulk glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ by cooling from elevated temperatures at low rates / Yu.P. Mitrofanov, S.V. Khonik, S.A. Lyakhov, A.M. Khoviv, V.A. Khonik // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19. – P. 419–422.

7. 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 // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109. – P. 073518-1–073518-4.

8. Mitrofanov Yu.P. Relaxation of a metallic glass to the metastable equilibrium: Evidence for the existence of the Kauzmann pseudocritical temperature / Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik, A.M. Khoviv // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100. – P. 171901-1–171901-4.

9. Mitrofanov Yu.P. On the nature of enthalpy relaxation below and above the glass transition of metallic glasses / Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 101. – P. 131903-1–131903-4.

10. Митрофанов Ю.П. Релаксация высокочастотного модуля сдвига в объемном металлическом стекле Zr₄₆(Cu_{4/5}Ag_{1/5})₄₆Al₈ / Ю.П. Митрофанов, Г.В. Изотова, Г.В. Афонин, С.В. Хоник, Н.П. Кобелев, А.А. Калоян, В.А. Хоник // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54, вып. 11. – С. 2017–2021.

11. 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 // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 116. – P. 123507-1–123507-5.

12. Mitrofanov Yu.P. Impact of plastic deformation and shear band formation on the boson heat capacity peak of a bulk metallic glass / Yu.P. Mitrofanov, M. Peterlechner, S.V. Divinski, G. Wilde // *Physical Review Letters*. – 2014. – Vol. 112. – P. 135901-1–135901-5.

13. Mitrofanov Yu.P. The impact of elastic and plastic strain on relaxation and crystallization of Pd-Ni-P-based bulk metallic glasses / Yu.P. Mitrofanov, M. Peterlechner, I. Binkowski, M.Yu. Zadorozhnyy, I.S. Golovin, S.V. Divinski, G. Wilde // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 90. – P. 318–329.

14. Mitrofanov Y.P. Towards understanding of heat effects in metallic glasses on the basis of macroscopic shear elasticity / Y.P. Mitrofanov, W.H. Wang, A.S.

Makarov, W.H. Wang, V.A. Khonik // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 23026-1–23026-6.

15. Mitrofanov Yu.P. Interrelationship between heat release and shear modulus change due to structural relaxation of bulk metallic glasses / Yu.P. Mitrofanov, D.P. Wang, W.H. Wang, V.A. Khonik // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 677. – P. 80–86.

16. Mitrofanov Yu.P. Densification-induced heat release upon structural relaxation of Zr-based bulk metallic glasses / Yu.P. Mitrofanov, K. Csach, A. Juríková, J. Miškuf, W.H. Wang, V.A. Khonik // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2016. – Vol. 448. – P. 31–35.

17. Khonik V.A. Boson heat capacity peak in metallic glasses: Evidence of the same defect-induced heat absorption mechanism in structurally relaxed and partially crystallized states / V.A. Khonik, N.P. Kobelev, Yu.P. Mitrofanov, K.V. Zakharov, A.N. Vasiliev // Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters. – 2018. – Vol. 12. – P. 1700412-1–1700412-4.

18. Mitrofanov Yu.P. Different metastable equilibrium states in metallic glasses occurring far below and near the glass transition / Yu.P. Mitrofanov, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 497. – P. 48–55.

В сборниках трудов научных конференций

19. Митрофанов Ю.П. Применение бесконтактного электромагнитно-акустического преобразования для изучения структурной релаксации в металлических стеклах / Ю.П. Митрофанов, В.А. Хоник // Материалы IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН–2008», 6–9 октября 2008 г., Воронеж. – С. 442–444.

20. Митрофанов Ю.П. Кинетика релаксации высокочастотного модуля сдвига объемного металлического стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ в условиях линейного нагрева / Ю.П. Митрофанов, Т.А. Михайловская, В.А. Хоник // Материалы XVII Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов», 23–25 июня 2009 г., Самара, Россия. – С. 69.

21. Хоник В.А. Соотношение между модулем сдвига, активационной энергией и сдвиговой вязкостью в металлическом стекле ниже и выше температуры стеклования / В.А. Хоник, Ю.П. Митрофанов, С.А. Ляхов, А.Н. Васильев, С.В. Хоник, Д.А. Ховив // Материалы 7 Всероссийской конференции-школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)», 28 сентября–2 октября 2009 г., Воронеж. – С. 366–368.

22. Митрофанов Ю.П. Кинетика релаксации высокочастотного модуля сдвига металлического стекла при разных скоростях нагрева / Ю.П. Митрофанов, Т.А. Михайловская, В.А. Хоник // Материалы 7 Всероссийской конференции-школы «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)», 28 сентября – 2 октября 2009 г., Воронеж. – С. 247–249.

23. Митрофанов Ю.П. Необычно большое время релаксации, определенное при измерении высокочастотного модуля сдвига вблизи температуры стеклования в объемном стекле $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ / Ю.П. Митрофанов, В.А. Хоник, С.В. Хоник, А.Н. Цыплаков // Материалы V международной школы-конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений (MPFP)», 21–26 июня 2010 г., Тамбов, Россия. – С. 886.

24. Митрофанов Ю.П. О связи модуля сдвига и энергии активации атомных перестроек в металлическом стекле / Митрофанов Ю.П., Лысенко А.В., Ляхов С.А., Хоник В.А. // Материалы V международной школы-конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений (MPFP)», 21–26 июня 2010 г., Тамбов, Россия. – С. 887.

25. Митрофанов Ю.П. О причине роста высокочастотного модуля сдвига при структурной релаксации объемных металлических стекол / Ю.П. Митрофанов, С.В. Хоник, А.Н. Цыплаков, В.А. Хоник // Материалы XXII Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах», 14–18 сентября 2010 г., Воронеж, Россия. – С. 229.

26. Mitrofanov Yu. Relationship between enthalpy relaxation and shear modulus relaxation below and above the glass transition of metallic glasses / Yu. Mitrofanov, A. Makarov, V. Khonik, A. Granato, D. Joncich, S. Khonik // DPG-Frühjahrstagung (DPG Spring Meeting) of the Condensed Matter Section (SKM), March 10-15, 2013, Regensburg, Germany. – P. MM15.

27. Цыплаков А.Н. Определение спектра энергий активации структурной релаксации металлических стекол, используя данные калориметрии и релаксации модуля сдвига / А.Н. Цыплаков, Ю.П. Митрофанов, А.С. Макаров, Г.В. Афонин, В.А. Хоник // Материалы XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов», 8–11 июня 2015 г., Самара, Россия. – С. 208.

28. Mitrofanov Yu.P. Shear modulus controlled heat release and absorption upon structural relaxation and crystallization of metallic glass / Yu.P. Mitrofanov, D.P. Wang, A.S. Makarov, W.H. Wang, V.A. Khonik // Тезисы докладов XXIII Международной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения В.С. Постникова, «Релаксационные явления в твердых телах», 16 – 19 сентября 2015 года, Воронеж. – С. 129.

29. Цыплаков А.Н. Определение концентрации «дефектов», ответственных за структурную релаксацию металлических стекол, на основе данных по калориметрии и релаксации модуля сдвига / А.Н. Цыплаков, Ю.П. Митрофанов, А.С. Макаров, Г.В. Афонин, В.А. Хоник // Материалы VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН–2015», 10–13 ноября 2015 г., Воронеж. – С. 304–305.

30. Митрофанов Ю.П. Связь между свойствами стекла и материнского кристалла / Ю.П. Митрофанов, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // Материалы X Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», памяти академика Г.В. Курдюмова (ФППК – 2018), 29 октября – 2 ноября 2018 года, г. Черногловка. – С. 147.