Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 544.022.22:[546.3-14:546.3-161]

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ, СТЕКЛАХ И НАНОКРИСТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Э.Д. Курбанова, В.А. Полухин

ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

p.valery47@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.414

Аннотация: Исследователями проведен комплексный анализ как оригинального материала, так и имеющейся информации по фазово-структурным превращениям при охлаждении, стекловании и кристаллизации расплавов, с детальным отслеживанием процессов их упорядочения методами синхротронной рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, и с интерпретацией данных моделированием и термодинамическими расчетами.

Ключевые слова: *расплавы, аморфные сплавы, стеклование, рентгенография, дифференциальная сканирующая калориметрия, средний порядок, структурный фактор, теплоемкость, жидкофазные скрытые переходы, вязкость, диффузия, кроссовер.*

1. Введение

При специально подобранных высокоэнтропийных составах с неизменным присутствием элементов, образующих направленные связи, в масштабе ближнего порядка расплавов и стекол помимо икосаэдрических координаций формируются конфигурации, центрированные атомами, имеющими малые размеры (B, P , как и Si) или направленные связи (Si, Zr, Ti). С учетом небольших искажений из упаковок с 9–11 атомами образуются первичные координации по типу тригональных призм (с индексами Вороного $\{0,3,6\}$ для тригональной призмы), антипризмы Архимеда с индексами $\{0,5,4,0\}$ и др., что соответствует оценкам и EXAFS (extended X-ray absorption fine structure – тонкая спектроскопия рентгеновского поглощения) измерений [1-4]. В экспериментальных синхротронных рентгеновских наблюдениях (~ 1 Гц) *in situ* структурных изменений при охлаждении левитирующих (во избежание контактов со стенками) в условиях высокого вакуума капле, 50–60 мг высокотемпературных расплавов (относительно легко аморфизируемого состава $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15,4}Ni_{12,6}$) зафиксированы в объеме капле ранее не наблюдавшиеся эволюционные изменения структуры [5]. Схожие результаты были получены и в последующих экспериментах с глубоко охлажденными до температур стеклования T_g расплавов – $La_{50}Al_{35}Ni_{15}$, $Cu_{64}Zr_{36}$, $Cu_{55}Ti_{35}Zr_{10}$, $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15,4}Ni_{12,6}$, $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{10,0}Ni_{12,5}Be_{22,5}$, $La_{50}Al_{35}Ni_{15}$, $Zr-Ni-Al-Cu$, $Mg-Cu-Y$ и других исследованиях, включая

компьютерное моделирование [3-7]. Подтвердив, что для переохлажденных металлических расплавов, как при стекловании, так и при кристаллизации структурные изменения протекают в условиях неравновесных состояний и в связи со спецификой состава, а также скоростью охлаждения.

2. Анализ предкристаллизационных состояний. Полиморфизм

Классификация расплавов обычно проводится в зависимости от того характера аморфизации, т.е. со стеклованием в узком или широком температурном диапазоне (общепринятые термины в англоязычной терминологии). Со специально подобранным составом объемно-аморфизуемые сплавы $Pd_{41,25}Ni_{41,25}P_{17,5}$, $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ и многокомпонентные системы (на основе $Zr-Cu, Zr-Ti$), исследованы с помощью синхротронной техники и выявлены предкристаллизационные изменения структуры, атомной динамики в процессах их стеклования [1, 4-10]. Исследования велись с целью выявления в них полиморфизма, как на стадиях глубокого переохлаждения, а также при нагреве предшествующей девитрификации, а затем на стадии плавления кристаллических образцов [3, 10]. Зафиксированы аномалии - в виде экзотермических пиков DSC-калориметрии (differential scanning calorimetry) и при наблюдении структуры методами синхротронной рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии в аморфизуемых сплавах $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ [5]. Эти эффекты вызваны резким изменением кинетических свойств и скрытым λ -переходом, предшествующим процессу стеклования. Аналогичные эффекты наблюдались для систем и на основе $3d$ -металлов: $(Fe_{0,9}Co_{0,1})_{67,5}Nb_4Gd_{3,5}B_{25}$, $(Fe_{0,75-x}Dy_xB_{0,2}Si_{0,05})_{96}Nb_4$ и $(Fe_{0,76-x}Dy_xB_{0,24})_{96}Nb_4$ ($x = 0-0,07$) [1, 9, 10].

В рамках МД-моделирования охлаждения и стеклования расплавов на основе Pd ($Pd_{80}Si_{20}$, $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ и $Pd_{41,25}Ni_{41,25}P_{17,5}$) нами были рассчитаны структурные факторы, коэффициенты вязкости, диффузии и температурные интервалы, соответствующие динамическому кроссоверу T_D (фотонного прекурсора или экситона Регеля поперечных частот) и структурному кроссоверу T_A , отвечающему среднему упорядочению многоатомных кластеров «кластеров-вокруг-кластеров» $T_A \sim 2T_g$ ($T_A < T_D$ и $T_g \sim 500 \pm 50$ K), характеризующих переход к аномальной атомной динамике не аррениусовского типа [4]. Для сравнения также был проведен анализ полученных *in situ* (в онлайн режиме) в рамках синхротронных рентгеновских исследованиях структурных факторов $S(k)$ сплавов $Pd_{41,25}Ni_{41,25}P_{17,5}$ и $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ с нагревом их от 293 до ~ 643 K (со скоростью

~ 20 К/мин), где аномальные эффекты зафиксированы лишь для сплава $Pd_{41,25}Ni_{41,25}P_{17,5}$ вблизи температуры кристаллизации $T_c \sim 612$ К с уширением во втором максимуме первого подпика вблизи k_{12} . Эти изменения ($L-L$ фазово-структурных переходов) – как раз и соответствовали той же температурной области с термическим эффектом – C_p (изобарная удельная теплоемкость) при $T_c \sim 612$ К. В пиках ФРРА (функций радиального распределения атомов) особенности наблюдались в области среднего упорядочению ($< 1,1$ нм), соответствующих пятому максимуму (см. рис. 1) [9, 10].

Рис. 1. Изменение высоты со сдвигом положения главного пика, а также изменение высоты второго пика рентгеновского синхротронного структурного фактора $S(k)$ аморфного сплава $Pd_{41,25}Ni_{41,25}P_{17,5}$ в зависимости от температуры получасового отжига: 1 – $T = 583$ К и при 2 – $T \sim 643$ К. На вставке иллюстрация структурно-фазового перехода (экзотермический эффект $\Delta C_p \sim 45$ Дж/(моль·К)) в интервале жидких состояний: 3 – $T \sim T_g$ и 4 – $T \sim 613$ К, соответствующих интервалу – T_c с сопутствующим сдвигом в малоугловую область $\Delta k \sim 0,036$ нм $^{-1}$. k_1, k_{21}, k_{22} – волновые вектора, соответствующие положениям главного пика, подпикам второго расщепленного пика.

Как известно, именно в области среднего порядка (соответствующим кроссоверам T_D и T_A) происходят в жидкофазных неупорядоченных состояниях существенные изменения атомной кинетики, зонной структуры

и появления экситонов Регеля – фононных прекурсоров [10]. По данным МД-моделирования аморфизации предварительно наводороженных расплавов $Pd_{80}Si_{20}$, $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ выявлено также снижение температур кроссоверов (~ 110 K) и стеклования T_g , а для вторых пиков зафиксирована их аномальная инверсия ФРР, с более высоким правым «подпином».

3. Заключение

Проведен анализ аномального поведения вязкости в определенных температурных интервалах, эффекты классифицированы как структурные кроссоверы T_A и конкурирующие с ними динамические T_D – фононные прекурсоры [5, 11-14]. Для процессов стеклования-плавления, выявлены характерные особенности на кривых температурной зависимости теплоемкости в жидкофазной области с сопутствующим гистерезисом в малоугловой области $S(k)$. При МД-моделировании и экспериментальных наблюдениях аморфизации предварительно наводороженных расплавов $Pd_{80}Si_{20}$, $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ обнаружено: снижение температуры кроссоверов (~ 110 K) и стеклования T_g , а для вторых пиков ФРРА – аномальная инверсия, с более высоким правым «подпином». Таким образом, экспериментально выявлен факт, что при условии $T > T_c$ в расплаве наблюдаемого образца регистрируется смена термодинамически стабильного состояния охлажденного расплава $L1$ с более высокой температурой к пониженной с переходом в разупорядоченное и менее устойчивое $L2$.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 18-10-3-28) и программой фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-7-3-15).

Библиографический список:

1. **Polukhin, V.A.** Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters / V.A. Polukhin, N.A. Vatolin // Russian Chemical Reviews. – 2015. – V. 84. – № 5. – P. 498-539.
2. **Polukhin, V.A.** Statistic-geometry structure-analysis of molecular-dynamical model of amorphous and liquid aluminum / V.A. Polukhin, M.M. Dzugutov // Physics of Metals and Metallography. – 1981. – V. 51. – № 1. – P. 50-55.
3. **Lan, S.** Hidden amorphous phase and reentrant supercooled liquid in $Pd-Ni-P$ metallic glasses / S. Lan, Y. Ren, X.Y. Wei, et al. // Nature Communications. – 2017. – V. 8. – Art. № 14679. – 8 p.
4. **Polukhin, V.A.** Formation of a intermediate order in metallic glasses and a long order in nanocrystalline alloys with allowance for the character of binding and the transformation of the short order in a melt / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, N.A. Vatolin // Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – V. 2018. – I. 2. – P. 95-109.

5. **Wei, S.** Liquid–liquid transition in a strong bulk metallic glass-forming liquid / S. Wei, F. Yang, J. Bednarcik, et al. // *Nature Communications*. – 2013. – V. 4. – Art. № 2083. – 9 p.
6. **Polukhin, V.A.** Short-range order and character of atom motion in liquid-metals / V.A. Polukhin, M.M. Dzugutov, A.M. Evseev, et al. // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. – 1975. – V. 223. – № 3. – P. 650-652.
7. **Iwashita, T.** Elementary excitations and crossover phenomenon in liquids / T. Iwashita, D.M. Nicholson, T. Egami // *Physical Review Letters*. – 2013. – V. 110. – I. 20. – P. 205504-1-205504-5.
8. **Cheng, Y.Q.** Atomic level structure and structure–property relationship in metallic glasses / Y.Q. Cheng // *Progress in Materials Science*. – 2011. – V. 56. – I. 4. – P. 379-473.
9. **Bochtler, B.** Indications for a fragile-to-strong transition in the high- and low-temperature viscosity of the $Fe_{43}Cr_{16}Mo_6C_{15}B_{10}$ bulk metallic glass-forming alloy / B. Bochtler, O. Gross, R. Busch // *Applied Physics Letters*. – 2017. – V. 111. – I. 26. – P. 261902-1-261902-5.
10. **Полухин, В.А.** Предкристаллизационные изменения структурно-динамических характеристик аморфизируемых металлических расплавов при глубоком охлаждении, стекловании и гидрировании / В.А. Полухин, Н.И. Сидоров, Н.А. Ватолин // *Расплавы*. – 2018. – № 5. – С. 495-534.
11. **Suryanarayana, C.** Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue. – 2nd ed. – Boca Raton, London, New York: CRC Press. Taylor&Francis Group, 2017. – 520 p.
12. **Shimono, M.** Dynamics and geometry of icosahedral order in liquid and glassy phases of metallic glasses / M. Shimono, H. Onodera // *Metals*. – 2015. – V. 5. – I. 3. – P. 1163-1187.
13. **Ding, J.** Full icosahedra dominate local order in $Cu_{64}Zr_{34}$ metallic glass and super-cooled liquid / J. Ding, Y.-Q. Cheng, E. Ma // *Acta Materialia*. – 2014. – V. 69. – P. 343-354.
14. **Kraposhin, V.S.** Symmetry foundations of a polymer model for close-packed metallic liquids and glasses / V.S. Kraposhin, A.L. Talis // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2016. – V. 2016. – I. 2. – P. 101-108.

References:

1. **Polukhin, V.A.** Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters / V.A. Polukhin, N.A. Vatolin // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – V. 84. – № 5. – P. 498-539.
2. **Polukhin, V.A.** Statistic-geometry structure-analysis of molecular-dynamical model of amorphous and liquid aluminum / V.A. Polukhin, M.M. Dzugutov // *Physics of Metals and Metallography*. – 1981. – V. 51. – № 1. – P. 50-55.
3. **Lan, S.** Hidden amorphous phase and reentrant supercooled liquid in $Pd-Ni-P$ metallic glasses / S. Lan, Y. Ren, X.Y. Wei, et al. // *Nature Communications*. – 2017. – V. 8. – Art. № 14679. – 8 p.
4. **Polukhin, V.A.** Formation of a intermediate order in metallic glasses and a long order in nanocrystalline alloys with allowance for the character of binding and the transformation of the short order in a melt / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, N.A. Vatolin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2018. – V. 2018. – I. 2. – P. 95-109.
5. **Wei, S.** Liquid–liquid transition in a strong bulk metallic glass-forming liquid / S. Wei, F. Yang, J. Bednarcik, et al. // *Nature Communications*. – 2013. – V. 4. – Art. № 2083. – 9 p.
6. **Polukhin, V.A.** Short-range order and character of atom motion in liquid-metals / V.A. Polukhin, M.M. Dzugutov, A.M. Evseev, et al. // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. – 1975. – V. 223. – № 3. – P. 650-652.

7. **Iwashita, T.** Elementary excitations and crossover phenomenon in liquids / T. Iwashita, D.M. Nicholson, T. Egami // *Physical Review Letters*. – 2013. – V. 110. – I. 20. – P. 205504-1-205504-5.
8. **Cheng, Y.Q.** Atomic level structure and structure–property relationship in metallic glasses / Y.Q. Cheng // *Progress in Materials Science*. – 2011. – V. 56. – I. 4. – P. 379-473.
9. **Bochtler, B.** Indications for a fragile-to-strong transition in the high- and low-temperature viscosity of the $Fe_{43}Cr_{16}Mo_6C_{15}B_{10}$ bulk metallic glass-forming alloy / B. Bochtler, O. Gross, R. Busch // *Applied Physics Letters*. – 2017. – V. 111. – I. 26. – P. 261902-1-261902-5.
10. **Polukhin, V.A.** Predkristallizacionnyye izmeneniya strukturno-dinamicheskikh harakteristik amorfizuemyykh metallicheskih rasplavov pri glubokom ohlazhdenii, steklovanii i gidrirovanii / V.A. Polukhin, N.I. Sidorov, N.A. Vatolin // *Rasplavy*. – 2018. – no. 5. – P. 495-534.
11. **Suryanarayana, C.** Bulk metallic glasses / C. Suryanarayana, A. Inoue. – 2nd ed. – Boca Raton, London, New York: CRC Press. Taylor&Francis Group, 2017. – 520 p.
12. **Shimono, M.** Dynamics and geometry of icosahedral order in liquid and glassy phases of metallic glasses / M. Shimono, H. Onodera // *Metals*. – 2015. – V. 5. – I. 3. – P. 1163-1187.
13. **Ding, J.** Full icosahedra dominate local order in $Cu_{64}Zr_{34}$ metallic glass and super-cooled liquid / J. Ding, Y.-Q. Cheng, E. Ma // *Acta Materialia*. – 2014. – V. 69. – P. 343-354.
14. **Kraposhin, V.S.** Symmetry foundations of a polymer model for close-packed metallic liquids and glasses / V.S. Kraposhin, A.L. Talis // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2016. – V. 2016. – I. 2. – P. 101-108.

STRUCTURE – DYNAMIC EFFECTS IN METAL MELTS, GLASSES AND NANOCRYSTALS IN DEPENDENCE OF TEMPERATURE

E.D. Kurbanova, V.A. Polukhin

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.414

Abstract: The researchers have conducted a comprehensive analysis of both the original material characteristics and the available information on phase-structural transformations during cooling, glass transition and crystallization of melts, with detailed tracking of their ordering with using the methods as synchrotron X-ray diffraction, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry measurements, and with the interpretation of data by molecular dynamic simulation and thermodynamic calculations.

Keywords: *melts, amorphous alloys, glass transition, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, medium order, structural factor, heat capacity, hidden liquid transitions, viscosity, diffusion, crossover.*

Полухин Валерий Анатольевич – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Курбанова Эльмира Джумиудовна – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»

Valeriy A. Polukhin – Dr. Sc., Chief Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Elmira J. Kurbanova – Ph. D., Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences