

УДК 544.022.22:[546.3-14:546.3-161]

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ, СТЕКОЛ И НАНОКРИСТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ГИДРИРОВАНИЯ

© 2019 г. Н. А. Ватолин^а, В. А. Полухин^{а,*}, Н. И. Сидоров^а^аИнститут Металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: p.valery47@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.03.2018

После доработки 21.07.2018

Принята к публикации 10.08.2018

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

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

DOI: 10.1134/S0235010619040121

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, ТТП), антипризмы Архимеда с индексами {0, 5, 4, 0} и др., что соответствует оценкам и EXAFS измерений [1–5]. В экспериментальных синхротронных рентгеновских наблюдениях (~1 Пэ) *in situ* структурных изменений при охлаждении левитирующих (во избежание контактов со стенками) в условиях высокого вакуума капель, 50–60 мг высокотемпературных расплавов (относительно легко аморфизируемого состава $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$) зафиксированы в объеме капель ранее не наблюдавшиеся эволюционные изменения структуры [6]. 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, $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ и других исследованиях, включая компьютерное моделирование [4–8]. 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.

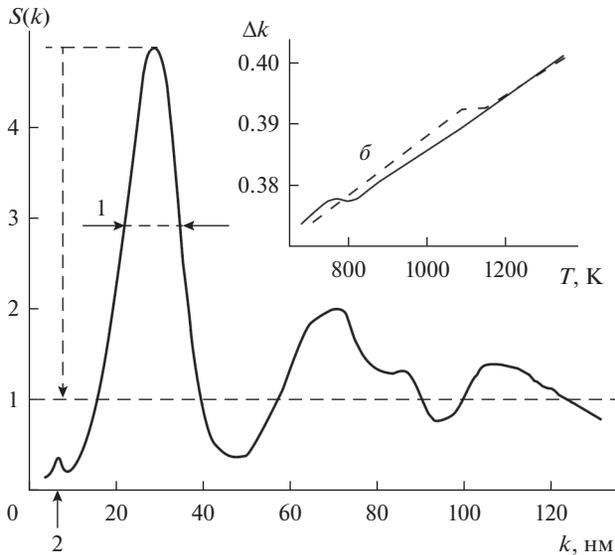


Рис. 1. Гистерезис на полувысоте с разницей полуширины (l) и углов наклона главного пика $S(k)$, зафиксированной при сопоставлении структурных факторов в интервале 800–1150 К расплавов $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}V_{22.5}$, соответственно, предкристаллизационного состояния и полученного постадийным нагревом: расстеклования/нанокристаллизации/плавления от 800 до 1200 К.

АНАЛИЗ ПРЕДКРИСТАЛИЗАЦИОННЫХ 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-аморфизируемые сплавы $Pd_{41.25}Ni_{41.2}P_{17.5}$, $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 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, 5–9]. 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 [4]. Зафиксированы аномалии в виде экзотермических пиков DSK-калориметрии и при наблюдении структуры методами синхротронной рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии в аморфизируемых сплавах $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}V_{22.5}$ [6], рис. 1. 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–M–Y–B (M = Mo, W, Nb), $(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{67.5}Nb_4Gd_{3.5}B_{25}$, $(Fe_{0.75-x}Dy_xB_{0.2}Si_{0.05})_{96}Nb_4$ и $(Fe_{0.76-x}Dy_xB_{0.24})_{96}Nb_4$ ($x = 0-0.07$) [1, 10–12].

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 кроссоверов – динамического T_D – фононных прекурсоров (экситонов Регеля поперечных частот) и структурного среднего упорядочения многоатомных кластеров “кластеров-вокруг-

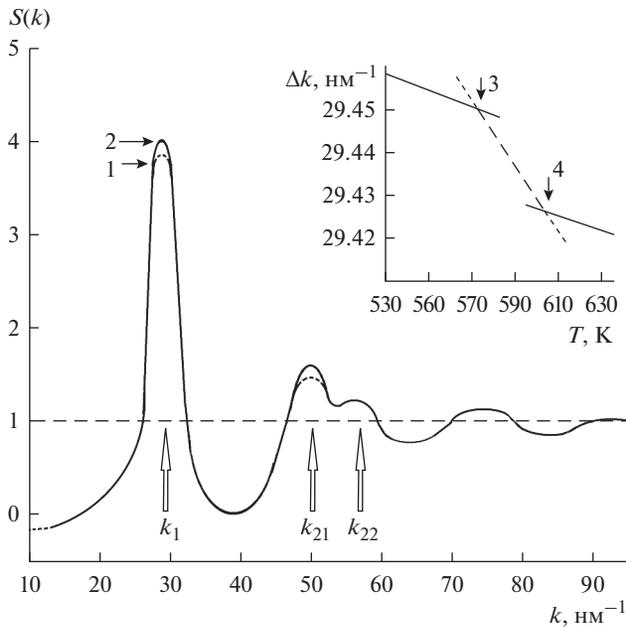


Рис. 2. Изменение высоты со сдвигом положения главного пика, а также изменение высоты второго пика рентгеновского синхротронного структурного фактора $S(k)$ аморфного сплава $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ в зависимости от температуры отжига. 1 и 2 – соответственно, высоты главного пика при температуре 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 \cdot К) в интервале от состояния $L1(3 \sim T_g)$ к $L2(4 - T \sim 613$ К), соответствующего интервалу – T_C с сопутствующим сдвигом в малоугловую область $\Delta k \sim 0.036$ nm^{-1} .

кластеров” $T_A \sim 2T_g$ ($T_A < T_D$ и $T_g \sim 500 \pm 50$ К), характеризующих переход к аномальной атомной динамике не аррениусовского типа [5]. Для сравнения также был проведен анализ полученных *in situ* (в онлайн режиме) в рамках синхротронных рентгеновских исследованиях структурных факторов $S(k)$ сплавов $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ и $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ с нагревом их от 293 до ~ 643 К (со скоростью ~ 20 К/мин), где аномальные эффекты зафиксированы лишь для сплава $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ вблизи $T_C \sim 612$ К с уширением во втором максимуме первого подпика вблизи k_{21} , рис. 2. Эти изменения (L-L фазово-структурных переходов) – как раз и соответствовали той же температурной области с термическим эффектом – C_p при $T_C \sim 612$ К. В пиках ФРП особенности наблюдались в области среднего упорядочению (>1.1 нм), соответствующих пятому максимуму. 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 [13]. По данным МД-моделирования аморфизации предварительно наводороженных расплавов $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ выявлено также снижение температур кроссоверов (~ 110 К) и стеклования T_g , а для вторых пиков зафиксирована их аномальная инверсия ФРП, с более высоким правым “подпиком” [14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ аномального поведения вязкости в определенных температурных интервалах, эффекты классифицированы как структурные кроссоверы и конкурирующие с ними фононные прекурсоры. 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 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ обнаружено: снижение температуры кроссоверов (~ 110 К) и стеклования T_g , а для вторых пиков ФРП – аномальная инверсия, с более высоким правым “подпикум”. Таким образом, экспериментально выявлен факт, что при условии $T > T_C$ расплав наблюдаемого образца смены 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 Института металлургии УрО РАН и при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 18-10-3-28.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology & Engineering. Second Edition. CRC Press. Taylor&Francis. 2017.
2. Polukhin V.A., Vatin N.A. Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters // Russ. Chem. Rev. 2015. **84**. № 5. P. 498–539.
3. Polukhin V.A., Dzugutov M.M. Statistic–geometry structure–analysis of molecular-dynamical model of amorphous and liquid aluminum // Metals and Metallography. 1981. **51**. № 1. P. 50–55.
4. Lan S., Ren Y., Wei X.Y. Hidden amorphous phase and reentrant supercooled liquid in Pd–Ni–P metallic glasses // Nature Communications. 2017. **8**. P. 14679.
5. Polukhin V.A., Vatin N.A., Kurbanova E.D. // Russ. Metall. (Metally). 2018. № 2. P. 95–109.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518020167>
6. Wei S., Yang F., Bednarcik J., Kaban I. Shuleshova O., Meyer A., Busch R. Liquid–liquid transition in a strong bulk metallic glass-forming liquid // Nature Communications. 2013. **4**. P. 2083.
7. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev A.M. et al. Short-range Order and Character of Atom Motion in Liquid-metals // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1975. **223**. № 3. P. 650–652.
8. Iwashita T, Nicholson DM, Egami T. Elementary Excitations and Crossover Phenomenon in Liquids // Physical Review Letters. 2013. **110**. № 20. P. 205504.
9. Polukhin V.A. Kurbanova E.D. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. **89**. № 3. P. 531–546.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415030243>
10. Bochtler B., Gross O. Busch R. // Appl. Phys. Lett. 2017. **111**. № 26. P. 261902(1–5).
<https://doi.org/10.1063/1.5013108>
11. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer analysis of the stability of copper films on grapheme // J. Phys. Chem. A. 2014. **88**. № 6. P. 995–999.
12. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}_x$ in liquid and amorphous states // Physics of Metals and Metallography. 1984. № 3. **57**. P. 176–179.

13. Galashev A. E., Polukhin V. A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // Colloid Journal. **73**. № 6. P. 761–767.

14. Vatolin N. A., Polukhin V. A., Belyakova R. M., Pastukhov E. A. Simulation of the influence of Hydrogen on the structural properties of amorphous Iron // Matter. Science Eng. 1988. **99**. № 2. P. 551–554.

15. Полухин В. А., Сидоров Н. И., Ватолин Н. А. Предкристаллизационные изменения структурно-динамических характеристик аморфизируемых металлических расплавов при глубоком охлаждении, стекловании и гидрировании // Расплавы. 2018. № 5. С. 495–435.

Changes in Structural and Dynamic Characteristics of Metal Melts, Glasses and Nanocrystals Depending on Temperature and Hydrogenation

N. A. Vatolin¹, V. A. Polukhin¹, N. I. Sidorov¹

¹Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

Researchers conducted a comprehensive analysis of both the original material and the available information on phase-structural transformations during cooling, glass transition and crystallization of melts, with detailed tracking of their ordering methods using synchrotron X-ray diffraction, scanning electron microscopy, DSC calorimetric measurements, and interpretation of data by modeling and thermodynamic by calculations.

Keywords: melts, amorphous alloys, vitrification, X-ray diffraction, DSC calorimetry, medium order, structural factor, heat capacity, hidden liquid transitions, viscosity, diffusion, crossover

REFERENCES

1. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology & Engineering. Second Edition. CRC Press. Taylor&Francis. 2017.
2. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters // Russ. Chem. Rev. 2015. **84**. № 5. P. 498–539.
3. Polukhin V.A., Dzugutov M.M. Statistic-geometry structure-analysis of molecular-dynamical model of amorphous and liquid aluminum // Metals and Metallography. 1981. **51**. № 1. P. 50–55.
4. Lan S., Ren Y., Wei X.Y. Hidden amorphous phase and reentrant supercooled liquid in Pd–Ni–P metallic glasses // Nature Communications. 2017. **8**. P. 14679.
5. Polukhin V.A., Vatolin N.A., Kurbanova E. D. // Russ. Metall. (Metally). 2018. № 2. P. 95–109. <https://doi.org/10.1134/S0036029518020167>
6. Wei S., Yang F., Bednarcik J., Kaban I. Shuleshova O., Meyer A., Busch R. Liquid–liquid transition in a strong bulk metallic glass-forming liquid // Nature Communications. 2013. **4**. P. 2083.
7. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev A.M. et al. Short-range Order and Character of Atom Motion in Liquid-metals // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1975. **223**. № 3. P. 650–652.
8. Iwashita T, Nicholson DM, Egami T. Elementary Excitations and Crossover Phenomenon in Liquids // Physical Review Letters. 2013. **110**. № 20. P. 205504.
9. Polukhin V.A. Kurbanova E.D. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. **89**. № 3. P. 531–546. <https://doi.org/10.1134/S0036024415030243>
10. Bochtler B., Gross O. Busch R. // Appl. Phys. Lett. 2017. **111**. № 26. P. 261902(1–5). <https://doi.org/10.1063/1.5013108>
11. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer analysis of the stability of copper films on grapheme // J. Phys. Chem. A. 2014. **88**. № 6. P. 995–999.

12. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}_x$ in liquid and amorphous states // *Physics of Metals and Metallography*. 1984. № 3. **57**. P. 176–179.
13. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // *Colloid Journal*. **73**. № 6. P. 761–767.
14. Vatin N. A., Polukhin V.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Simulation of the influence of Hydrogen on the structural properties of amorphous Iron // *Matter. Science Eng.* 1988. **99**. № 2. P. 551–554.
15. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatin N.A. Pre-crystallization changes of the structural-dynamic characteristics of amorphous metal melts during deep cooling, glass transition and hydrogenation // *Melts*. 2018. № 5. P. 495–435.