

*На правах рукописи*



**МАКАРОВ АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ**

**ДИАУПРУГИЙ ЭФФЕКТ И ТЕРМОДИНАМИКА  
РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
СТЕКЛАХ**

1.3.8. – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Воронеж – 2026

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:** **Гундеров Дмитрий Валерьевич,**  
доктор физико-математических наук, Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, заведующий лабораторией Физики металлов.

**Сидоров Валерий Евгеньевич,**  
доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет», директор научно-образовательного центра «Расплав».

**Ткач Виктор Иванович,**  
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», главный научный сотрудник.

**Ведущая организация** ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина».

Защита состоится 17.09.2026 года в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.1.078.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, Большой конференц-зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета 24.1.078.01 по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук

 Кольчугина Н.Б.

### **Общая характеристика работы**

**Актуальность темы исследования.** Металлические стекла (МС), относящиеся к классу аморфных металлов и сплавов, принципиально отличаются от своих кристаллических аналогов структурой на атомарном уровне. В отличие от кристаллических материалов, они лишены дальнего порядка, обладая аморфной структурой с ближним и средним порядком, формируемой в процессе сверхбыстрого охлаждения расплава [1].

Некристаллическая структура обуславливает уникальный комплекс физико-механических свойств МС, обеспечивая рекордные механические характеристики: прочность на сжатие (до 6.02 ГПа), сверхвысокий предел текучести (до 5.63 ГПа), прочность на разрыв (до 6.20 ГПа), сочетающуюся с высокой твердостью (до 1653 HV) и способностью к упругой деформации ~2% при комнатной температуре. Отсутствие дальнего порядка в структуре определяет не только выдающиеся механические характеристики, но и ценные функциональные свойства: возможность достижения атомарно-гладкой поверхности, минимальную диссипацию энергии в колебательных системах вследствие низкого внутреннего трения, стабильность электросопротивления в широком температурном интервале, а также обрабатываемость в состоянии переохлажденной жидкости, позволяющую реализовывать высокотемпературную сверхпластическую формовку. Магнитомягкие свойства МС обуславливают их высокую эффективность при работе в высокочастотных магнитопроводах, в то время как высокая коррозионная стойкость расширяет номенклатуру потенциальных применений данных материалов. Совокупность биосовместимости, коррозионной стойкости и превосходных механических характеристик определяет перспективность использования МС в качестве материала для биомедицинских имплантатов [2].

Развитие подходов к синтезу сплавов, а также представлений о природе формирования и эволюции структуры аморфного состояния существенно расширяет потенциал МС как перспективных материалов будущего. Это направление соответствует приоритетам научно-технологического развития, закрепленным в Перечне важнейших наукоемких технологий (раздел «Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками») согласно Указу Президента Российской Федерации от 18 июня 2024 г. № 529.

Ключевым условием формирования некристаллической структуры МС является достаточно высокая скорость охлаждения расплава, предотвращающая кристаллизацию. С момента открытия первого МС предприняты значительные усилия по поиску новых стеклообразующих сплавов и систематическому изучению критериев их стеклообразующей способности (СОС). Тем не менее, фундаментальные причины, по которым одни металлические расплавы легко образуют стабильное стекло, а другие кристаллизуются, в целом не установлены [3].

С другой стороны, физические свойства твердого стеклообразного состояния существенно зависят от его термической предыстории [1]. Эта зависимость обусловлена непрерывным изменением атомной структуры МС в направлении конфигурации, соответствующей метастабильному равновесному

состоянию. Этот процесс известен как структурная релаксация (СР). Считается, что СР реализуется через атомные перестройки в локальных областях структуры, именуемых дефектами. Термин дефект используется в специфическом смысле, отличном от его значения для кристаллической решетки, и обозначает локальные области аморфной матрицы, чьи характерные свойства заметно отличаются от усредненных по объему стекла [4]. Для описания признаков и роли дефектов в обратимых и необратимых процессах структурной релаксации МС предложен ряд модельных подходов. Эти концепции с различной степенью успешности объясняют отдельные аспекты релаксации [5]. Однако их общий недостаток заключается в искусственном введении понятия дефектов, что, в свою очередь, не позволяет установить связь между свойствами металлических расплавов, стекол и их кристаллических аналогов.

Идеологическую основу настоящего исследования составляют представления о том, что дефектная подсистема МС формируется в процессе плавления кристалла с последующей закалкой расплава [6]. Дестабилизация кристаллической решетки при плавлении обусловлена быстрой лавинообразной генерацией межузельных дефектов, обладающих гантельной (расщепленной) конфигурацией [7]. Эти дефекты сохраняют свою идентифицируемость в жидкой фазе в виде струноподобных конфигураций; их взаимодействие описывается в терминах «пересечения» струн и образования кластеров. Результирующая зависимость характерных параметров струн от их концентрации является ключевым итогом данного процесса [6].

Соотношение между долей кластеров и одиночных струноподобных конфигураций поддерживается в динамическом равновесии, то есть процессы кластеризации и распада кластеров протекают одновременно. Реактивная закалка расплава фиксирует («замораживает») в структуре МС это неравновесное для твердого стеклообразного состояния соотношение кластеров и одиночных конфигураций, характерное для расплава. В МС малые кластеры и одиночные упругие диполи формируют дефектную подсистему аморфной матрицы, тогда как крупные кластеры ответственны за икосаэдрическое упорядочение. Следовательно, структурная релаксация МС определяется изменением концентрации замороженных дефектов межузельного типа (малых кластеров и одиночных упругих диполей) [6].

Хотя дефекты межузельного типа в МС не сохраняют характерный для кристаллов геометрический образ, они наследуют их ключевые свойства: неустойчивое положение ядра диполя обуславливает высокую чувствительность к внешнему сдвиговому напряжению, повышенную колебательную энтропию и специфические низко- и высокочастотные моды в колебательном спектре атомов, образующих дефект. Приложение внешнего сдвигового напряжения индуцирует кооперативное движение примерно двух десятков атомов вблизи ядра дефекта, что приводит к значительному снижению модуля сдвига – диаупругому эффекту [6].

Ключевая особенность разрабатываемого подхода заключается в явном учете свойств кристалла и расплава при описании релаксации свойств МС. Главный параметр модели – концентрация дефектов межузельного типа –

непосредственно связан с измеряемой макроскопической величиной, модулем сдвига. Это позволяет аналитически связать релаксационные и тепловые явления в МС с данной концентрацией, создавая основу для описания и прогнозирования их механических и тепловых свойств.

К началу работы над диссертацией в литературе отсутствовали физические представления, которые позволили бы осуществить количественную интерпретацию диаупругих релаксаций, хрупкости и избыточных термодинамических функций МС. Существовавшие подходы не позволяли установить взаимосвязь между диаупругими релаксациями, тепловыми явлениями и избыточными термодинамическими функциями, а также не обладали предсказательной силой. Разработка таких представлений представляет собой актуальную задачу физики конденсированного состояния. Актуальность исследования дополнительно обусловлена непрерывно расширяющейся областью практического применения МС, требующей прогнозируемых физических свойств. Понимание механизмов эволюции структурного состояния стеклообразных металлических сплавов, связанной с изменениями их дефектной структуры, составляет научную основу для целенаправленного создания МС с заданными физико-химическими свойствами.

**Степень разработанности темы исследования.** В литературе представлен ряд модельных подходов для интерпретации релаксационных явлений в МС [5]. Наиболее распространенной является феноменологическая теория свободного объема (англ. Free Volume Theory), основанная на работах Тернбалла (англ. Turnbull), Коэна (англ. Cohen) и Спаерна (англ. Spaepen). Несмотря на многократное усовершенствование и применение для описания СР и пластической деформации, данный подход подвергается критике из-за принципиальных теоретических ограничений и неспособности объяснить ряд ключевых экспериментальных результатов. Следует отметить также модель квазиточечных дефектов (англ. Quasi-Point Defects Model), которая развивает теорию свободного объема за счет введения концепции микродоменов сдвига. Широко представлена теория зон сдвиговых превращений (англ. Shear Transformation Zones Theory, STZ), ориентированная на описание пластической деформации, отличается математической сложностью. Хотя эта теория удовлетворительно описывает процессы деформации и разрушения, она не учитывает СР – самопроизвольную эволюцию структуры, критически важную для МС. Модель кооперативного сдвига (англ. Cooperative Shearing Model), созданная для описания кинетики сдвиговой вязкости стеклообразующих систем, основана на модификации уравнений теории зон сдвиговых превращений. Часто используется и модель единиц течения (англ. Flow Units Model), интерпретирующая СР и деформацию через взаимодействие «жидкоподобных дефектов» с «нулевым сопротивлением сдвигу» в упругой аморфной матрице.

Указанные модели успешно описывают отдельные аспекты СР и пластической деформации МС [5]. Однако их общим недостатком является, с одной стороны, искусственное введение понятия дефектов, что препятствует установлению связи между свойствами металлических расплавов, стекол и их

кристаллических аналогов. С другой стороны, в данных моделях отсутствует связь релаксационных явлений с процессами кристаллизации, которые, по сути, также представляют собой релаксацию структуры. Развитие указанных модельных представлений и аналогичных концепций определяет современную тенденцию в интерпретации физических механизмов релаксации МС. Ключевой вклад в их разработку внесли такие исследователи (и группы под их руководством), как И.Б. Кекало, И.В. Золотухин, А. Van den Beukel, K. Samwer, H.S Chen, W. L. Johnson, F. Spaepen, K. F. Kelton, T. Egami, E. Ma, W. H. Wang, J. C. Qiao, J. F. Löffler, R. Busch, G. Wilde, A. L. Greer, J. C. Dyre и др.

При этом в литературе однозначно установлено, что нерелаксированный (высокочастотный) модуль сдвига представляет собой фундаментальный физический параметр, определяющий элементарные процессы СР и деформации в некристаллических материалах, включая МС, на наноскопическом уровне [8]. Ключевое следствие данной концепции заключается в линейной зависимости свободной энергии активации СР от мгновенных (нерелаксированных) модулей упругости вещества. При этом определяющая роль принадлежит не дилатационной, а сдвиговой компоненте упругой энергии. Эта идея восходит к работам С.В. Немилова 1960-х годов, который впервые предположил пропорциональность энергии активации вязкого течения в оксидных стеклах модулю сдвига [9]. Аналогичные концепции были позднее предложены Дайре (англ. Dyre), Джонсоном (англ. Johnson) и Самвером (англ. Samwer) с соавторами, а также другими исследователями (см. обзор [8]).

Принципиальная новизна подхода, разрабатываемого в настоящей диссертации, заключается в явном учете свойств кристаллической фазы и расплава при описании релаксационных явлений в МС. Согласно используемой концепции формирования дефектной структуры стеклообразного состояния, свойства МС должны коррелировать со свойствами его кристаллического аналога (полученного кристаллизацией стекла и не претерпевшего каких-либо последующих фазовых превращений). Данный аспект не рассматривается в существующих моделях, за исключением разрабатываемой в рамках настоящей работы. Показано, что именно учет связи «кристалл–расплав–стекло» позволяет последовательно с единых позиций интерпретировать широкий спектр релаксационных явлений в МС.

**Целью** работы является анализ и количественное описание связи между диаупругими релаксациями, тепловыми явлениями, релаксацией объема и избыточными термодинамическими функциями МС в рамках единого подхода с учетом взаимозависимости свойств кристалла, расплава и стекла.

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

1. Осуществить экспериментальную проверку гипотезы о равенстве температурных коэффициентов модулей сдвига для стеклообразного и кристаллического состояний сплавов в отсутствие СР, а также о характере зависимости интегральной теплоты структурной релаксации МС от модуля сдвига.
2. Разработать и экспериментально апробировать методы расчета температурной зависимости модуля сдвига, тепловых эффектов и

релаксационной составляющей относительного изменения объема (плотности) при изохронном нагреве МС.

3. Разработать метод расчета хрупкости (англ. fragility) МС, основанный на анализе температурной зависимости модуля сдвига в интервале переохлажденной жидкости, и провести его проверку путем сопоставления с экспериментальными данными по сдвиговой вязкости.

4. Разработать на основе калориметрических данных метод расчета избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) МС.

5. Установить закономерности изменений избыточной энтропии МС в зависимости от их термической предыстории.

6. Разработать энтропийный подход для количественной оценки структурного упорядочения МС.

7. Выявить корреляционные связи между СОС металлических расплавов, избыточными термодинамическими функциями и параметром структурного порядка МС.

8. Провести сравнительный анализ температурных зависимостей избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса), с одной стороны, для МС в состояниях стекла и переохлажденной жидкости и, с другой стороны, для переохлажденных расплавов тех же химических составов.

#### **Научная новизна.** В работе впервые:

– Экспериментально показано, что температурные коэффициенты модулей сдвига для стеклообразного и кристаллического состояний в отсутствие СР совпадают.

– Предложен и апробирован метод расчета температурной зависимости нерелаксированного модуля сдвига МС, основанный на совместном использовании калориметрических данных и измерений модуля сдвига стекла после кристаллизации.

– Сформулирован и апробирован метод расчета хрупкости (англ. fragility) МС, основанный на анализе температурной зависимости модуля сдвига в состоянии переохлажденной жидкости.

– Предложен метод расчета избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) МС относительно их кристаллических аналогов.

– Установлена корреляция между сдвиговой вязкостью МС при температуре стеклования и их избыточной энтропией при этой же температуре.

– Установлена корреляция максимальной избыточной энтропии МС в состоянии переохлажденной жидкости, а также введенного на ее основе безразмерного параметра структурного порядка, с критериями СОС расплавов. Показано, что увеличение максимальной избыточной энтропии (количественной меры структурной неупорядоченности) способствует повышению СОС, тогда как рост параметра структурного порядка (увеличение упорядоченности системы) приводит к ее снижению.

– В рамках единого подхода, учитывающего взаимосвязь кристалла, расплава и стекла, установлены и количественно описаны взаимосвязи между

диаупругими релаксациями, тепловыми явлениями, релаксацией объема, фрагильностью и избыточными термодинамическими функциями МС.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разрабатываемый формализм представляет собой полностью оригинальный подход, основанный на двух ключевых положениях: 1) учете установленного факта, что нерелаксированный (высокочастотный) модуль сдвига служит основным физическим параметром, контролирующим элементарные процессы СР в некристаллических материалах; 2) учете фундаментальной взаимосвязи между свойствами кристаллического, жидкого и твердого стеклообразного состояний. Полученные в диссертации результаты позволяют объединить разрозненные экспериментальные данные по релаксации ряда физических свойств МС в целостную, экспериментально подтвержденную концепцию, а также предложить новые критерии для направленного синтеза и обработки стекол с прогнозируемыми свойствами.

Установленные закономерности изменения избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) для широкого круга сплавов могут служить основой для целенаправленного выбора стеклообразующих систем с заданными свойствами. Разработанный энтропийный подход и введение безразмерного параметра структурного порядка позволяют количественно оценивать степень структурной упорядоченности МС и проследить ее эволюцию в процессах СР. Это создает основу для построения теоретических концепций, направленных на расчет релаксационной способности различных систем стеклообразующих сплавов. Оценка релаксационной стойкости МС приобретает ключевое значение для контроля их термической стабильности в заданных эксплуатационных условиях, что, в свою очередь, расширяет перспективы практического применения более широкого круга металлических стеклообразователей.

Результаты, касающиеся выявленных взаимосвязей структурного разупорядочения, СОС и дефектной структуры стекла представляют собой новый подход к проблеме СОС металлических расплавов. Это отвечает общемировой тенденции по созданию основы для перехода от эмпирического поиска составов металлических стеклообразователей к формированию физически обоснованного пространства признаков при разработке новых аморфных материалов. Практическая значимость работы определяется также возможностью использования полученных результатов в качестве верифицированной базы данных для обучения моделей искусственного интеллекта, ориентированных на прогнозирование СОС металлических расплавов.

Разработанные методы расчета могут найти применение в материаловедческих и технологических лабораториях при создании новых аморфных материалов для машиностроения и других отраслей промышленности. Полученные в работе результаты вместе с массивом экспериментальных данных используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «ВГПУ» (г. Воронеж) при реализации основных образовательных программ по дисциплинам «Физика некристаллических материалов», «Избранные вопросы

физики конденсированного состояния» и «Физика некристаллических твердых тел».

**Методология и методы исследования.** В основе методологии исследования лежит последовательное применение модифицированной межузельной теории (МТ) и разрабатываемого энтропийного подхода для интерпретации релаксационного поведения МС.

Ключевые методы включают:

1. Теоретическое применение базовых положений модифицированной МТ, устанавливающих взаимосвязь между концентрацией дефектов межузельного типа (упругих диполей) и изменением модуля сдвига (диаупругий эффект) в МС.
2. Разработку энтропийного подхода, направленного на описание процессов упорядочения в некристаллических материалах и определение минимальной работы, необходимой для преобразования дефектной подсистемы МС.
3. Экспериментальную верификацию теоретических положений: 1) прецизионные измерения модуля сдвига методом электромагнитно-акустического преобразования (ЭМАП); 2) регистрация тепловых эффектов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); 3) использование метода дилатометрии для оценки изменений объема и плотности; 4) измерения ползучести МС для расчета температурной зависимости сдвиговой вязкости; 5) метод рентгеновской дифракцией для контроля структурного состояния исследуемых образцов.
4. Корреляционный анализ связей свойств кристаллического, жидкого и твердого стеклообразного состояний.

Экспериментальные исследования в диссертации охватили 40 сплавов, относящихся к следующим системам: Zr–Cu–Al, Zr–Co–Al, Cu–Hf–Al, La–Al–Ni, La–Al–Co, Pd–Cu–P, Pd–Ni–P, Pt–Cu–Ni–P, Zr–Cu–Al–Ni, Zr–Cu–Al–Ti, Zr–Cu–Al–Fe, Zr–Cu–Ag–Al, Zr–Cu–Co–Al, Zr–Cu–Ni–Al–Nb, Zr–Cu–Al–Ni–Ti, Cu–Zr–Hf–Al–Ag, а также высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) Ti–Zr–Hf–Be–Cu, Ti–Zr–Hf–Be–Ni, Pt–Pd–Cu–Ni–P, Ti–Zr–Hf–Cu–Be–Ni, Zr–Cu–Hf–Al–Ag–Ni Zr–Hf–Al–Ni–Cu–Co–Ti и др. Этот репрезентативный набор включает сплавы на основе благородных, переходных и редкоземельных элементов; микролегированные; низко-, средне- и высокоэнтропийные сплавы.

Такая вариативность исследуемых систем позволяет, во-первых, в рамках комплексного анализа охватить различные характеристики МС (механические и тепловые свойства, структурные и функциональные особенности, СОС и др.), а во-вторых, убедиться, что выявленные взаимосвязи носят общий характер и не обусловлены спецификой отдельной системы.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Разработанные в рамках МТ методы расчета температурной зависимости нерелаксированного модуля сдвига, релаксационной составляющей относительного изменения объема (плотности) и фрагильности МС.
2. Результаты исследований, показывающие, что изменение энтальпии при структурной релаксации МС описывается энтальпией формирования дефектов межузельного типа (упругих диполей) и изменением их концентрации, определяемым из анализа релаксации модуля сдвига в рамках МТ.

3. Метод расчета избыточных термодинамических функций – энтальпии, энтропии и энергии Гиббса – МС относительно кристаллического состояния на основе калориметрических данных.
4. Экспериментально установленные закономерности эволюции избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) свежезакаленных и релаксированных МС при их изохронном нагреве.
5. Метод расчета тепловых эффектов, возникающих при изохронном нагреве МС, основанный на анализе изменения избыточной энтропии стекла с использованием соотношений общей термодинамики и учете диаупругого эффекта.
6. Энтропийный подход к описанию упорядочения МС с помощью безразмерного параметра структурного порядка.
7. Экспериментально установленная корреляция максимального значения параметра структурного порядка МС в состоянии переохлажденной жидкости с критической скоростью охлаждения расплава.
8. Экспериментально установленная корреляция максимальной избыточной энтропии МС в состоянии переохлажденной жидкости с шестью параметрами СОС, определяемыми по характеристическим калориметрическим температурам.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов обеспечивается следующими факторами: 1) комплексная экспериментальная проверка с использованием современного аналитического и прецизионного измерительного оборудования, а также применением известных и апробированных методик; 2) широкий и репрезентативный охват исследуемых систем, обеспечивающий статистическую значимость и общность выявленных закономерностей; 3) сопоставление с литературными данными, полученными независимыми исследователями альтернативными методами; 4) согласованность результатов с принципами физики конденсированного состояния и фундаментальными термодинамическими законами.

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях, научных школах и семинарах: Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (2019, 2022, 2025, Воронеж); Международная конференция «Физика конденсированных состояний» (2021, 2025, Черноголовка); Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», памяти академика Г.В. Курдюмова (2020, 2022, 2024, Черноголовка); Школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (2024, Уфа); Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (2018, 2024, Воронеж); Петербургские чтения по проблемам прочности и молодежная школа-семинар «Механика, химия и новые материалы» (2024, Санкт-Петербург); Международная конференция «Физика и технология перспективных материалов» (2023, Уфа); Международная школа «Физическое материаловедение» (2023, Тольятти); Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (2021, 2022,

Екатеринбург, Тольятти); Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (2019, 2021, Москва); Заседание Научного Совета по физике конденсированных сред при отделении физических наук Российской академии наук (РАН) (2020, Черноголовка).

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния» (отрасль науки – физико-математические).** Содержание диссертации полностью соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния» (отрасль науки – физико-математические): п.1–3, 5 и 6 Паспорта.

**Личный вклад автора.** Автором лично выполнены следующие задачи:

1. Экспериментальная проверка гипотезы о равенстве температурных коэффициентов модуля сдвига для стеклообразного и кристаллического состояний в отсутствие СР, а также установление характера зависимости интегральной теплоты структурной релаксации МС от величины их модуля сдвига.
2. Разработка и экспериментальная апробация комплекса методов расчета температурной зависимости нерелаксированного модуля сдвига, тепловых эффектов, а также релаксационной составляющей относительного изменения объема (плотности) при изохронном нагреве МС.
3. Разработка метода оценки фрагильности МС, основанного на анализе температурной зависимости модуля сдвига в интервале переохлажденной жидкости, и его верификация путем сопоставления с прямыми экспериментальными данными по сдвиговой вязкости.
4. Разработка метода расчета избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) МС, базирующегося исключительно на калориметрических данных.
5. Установление закономерностей изменения избыточной энтропии МС в ходе СР.
6. Разработка энтропийного подхода для количественной оценки степени структурного упорядочения МС.
7. Выявление и анализ корреляционных связей между СОС металлических расплавов, величинами избыточных термодинамических функций и предложенным параметром структурного порядка.
8. Проведение сравнительного анализа температурных зависимостей избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для переохлажденных металлических расплавов и стекол.

Постановка и решение части задач выполнены совместно с научным консультантом д.ф.-м.н., проф. В.А. Хоником. Экспериментальные работы по приготовлению отдельных образцов МС, калориметрические, дилатометрические измерения и рентгеноструктурные исследования проведены соавторами публикаций. Формулировка выводов исследования и подготовка публикаций к печати осуществлены автором самостоятельно или при его активном участии и поддержке соавторов.

**Гранты и премии.** Основные результаты диссертации были получены при поддержке российских научных фондов и организаций: Министерство образования и науки РФ, Государственное задание №3.1310.2017/ПЧ (2017–

2019 г.), Министерство науки и высшего образования РФ, Грант Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук, МК-1101.2020.2 (2020–2021 г.), РНФ, № 20-62-46003 (2020–2022 г.), РНФ, № 23-12-00162 (2023–2025 г.).

Премии автора: лауреат премии Совета ректоров высших учебных заведений Воронежской области в 2022 г. (приказ департамента образования, науки и молодежной политики Воронежской области от 17.11.2022 №263-л/с); лауреат премии правительства Воронежской области в области науки и образования (постановление правительства Воронежской области от 20 декабря 2019 г. №1260); лауреат премии правительства Воронежской области в области науки и образования (постановление правительства Воронежской области от 18 декабря 2014 г. №1190).

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 27 статьях, которые опубликованы в ведущих отечественных и международных рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ, а также входящих в единый государственный перечень научных изданий – «Белый список». Из них 14 статей опубликованы в изданиях, отнесенных к первому квартилю (Q1) реферативной базы данных Scopus (см. ниже список публикаций автора по теме диссертации [1–27]).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, перечня сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, содержащего 344 наименования источников. Объем диссертации составляет 325 страниц. В тексте диссертации представлено 74 рисунка и 19 таблиц.

### **Основное содержание работы**

**Введение** диссертации содержит обоснование актуальности темы и анализ существующего уровня ее изучения. В нем определены цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Изложены методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, и подтверждено соответствие работы паспорту специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния» (отрасль науки – физико-математические). Кроме того, приведены данные о достоверности и апробации результатов, личном вкладе автора, поддержке исследования научными фондами, а также о структуре и объеме диссертации.

**Первая глава** содержит обзор актуальной литературы по теме диссертации. Проанализированы эмпирические критерии и параметры СОС металлических расплавов, стратегии легирования, а также особенности стеклования ВЭС. Проведенный анализ выявил необходимость углубленного изучения взаимосвязи между СОС и термодинамическими параметрами кристаллической и аморфной фаз.

Значительное внимание уделено релаксационным явлениям и диаупругому эффекту. В рамках МТ Гранато рассмотрена роль межзельных дефектов в дестабилизации кристаллической решетки при их критической концентрации (5–10%) и последующем формировании кластеров в расплаве.

Показано, что реактивная закалка расплава «вмораживает» эти кластерные образования в некристаллическую структуру МС. Стабильность структуры МС обусловлена преимущественно крупными кластерами (из 5–7 дефектов) с икосаэдрической симметрией. Ключевым механизмом СР является изменение концентрации (на 0.2–0.5%) менее стабильных одиночных дефектов и их мелких скоплений (из 2–3 дефектов), что вызвано процессами их кластеризации или распада более крупных образований. Таким образом, идентификация дефектов в стекле возможна не геометрически, как в кристалле, а через анализ их характерных свойств и эволюции.

В термодинамическом аспекте отмечен традиционный фокус на избыточных функциях переохлажденного расплава для оценки кинетики кристаллизации, при том что расчет избыточных термодинамических функций непосредственно для МС остается актуальной задачей. Обсуждаются также проблемы интерпретации релаксации плотности, данные по которой не согласуются с моделью свободного объема, что указывает на необходимость новых подходов.

Рассмотрены классификации стеклообразователей, в том числе по Анжеллу. Универсальная роль хрупкости (безразмерная величина, определяемая как наклон зависимости логарифма сдвиговой вязкости от приведенной обратной температуры вблизи температуры стеклования) подтверждается ее корреляциями с упругими и тепловыми свойствами, однако ее практическое вычисление затруднено значительным разбросом экспериментальных данных. Сделан вывод, что исследования в этой области сохраняют высокую фундаментальную и прикладную значимость для целенаправленного создания новых материалов с заданными свойствами.

**Во второй главе** представлена методология исследования, обоснован выбор и последовательное применение комплекса экспериментальных подходов для изучения взаимосвязи между диаупругими релаксациями, термическими явлениями, релаксацией объема, хрупкостью и избыточными термодинамическими функциями МС. Ключевые методы включают: рентгеновскую дифракцию и дифракцию синхротронного излучения для структурного анализа; оригинальную установку для *in situ* мониторинга резонансной частоты акустических колебаний на основе метода ЭМАП, позволяющую проводить прецизионные измерения нерелаксированного модуля сдвига; дилатометрию и измерения сдвиговой вязкости для количественной оценки релаксационного изменения объема и хрупкости. ДСК применена для определения основных температурных характеристик (температуры стеклования, кристаллизации, солидус и ликвидус) и измерения энтальпий релаксации, кристаллизации и плавления. На основе данных разностного теплового потока для образцов в исходном, релаксированном и кристаллизованном состояниях рассчитаны избыточные термодинамические функции.

В табл. 1 представлены сведения о составах МС, исследуемых в рамках настоящей работы, а также приведены значения температур стеклования  $T_g$  и начала кристаллизации  $T_x$  МС, измеренные при скорости нагрева 3 К/мин. Помимо того, в табл. 1 приведены температуры ликвидус  $T_L$  и величины

энтропии смешения сплавов, нормированные на универсальную газовую постоянную  $\Delta S_{\text{mix}}/R$ .

Таблица 1 – Исследуемые МС. Представлены МС, полученные в объемной (О) и ленточной (Л) форме.

№	Состав (ат.%)	Фор.	$T_g$ [K]	$T_x$ [K]	$T_L$ [K]	$\frac{\Delta S_{\text{mix}}}{R}$
1.	Cu <sub>50</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>5</sub>	Л, О	714	769	1200	0.86
2.	Zr <sub>47.5</sub> Cu <sub>47.5</sub> Al <sub>5</sub>	О	682	735	–	0.86
3.	Zr <sub>46</sub> Cu <sub>46</sub> Al <sub>8</sub>	Л, О	694	752	1163	0.92
4.	Cu <sub>49</sub> Hf <sub>42</sub> Al <sub>9</sub>	Л, О	778	821	1249	0.93
5.	La <sub>55</sub> Al <sub>35</sub> Ni <sub>10</sub>	О	513	568	890	0.93
6.	Cu <sub>50</sub> Zr <sub>40</sub> Al <sub>10</sub>	О	680	747	1179	0.94
7.	Zr <sub>47</sub> Cu <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Fe <sub>1</sub>	О	696	755	1223	0.95
8.	Zr <sub>46</sub> Cu <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Ti <sub>2</sub>	Л, О	674	727	1233	0.98
9.	La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Co <sub>20</sub>	О	472	515	771	0.99
10.	Zr <sub>55</sub> Co <sub>25</sub> Al <sub>20</sub>	О	740	800	1489	0.99
11.	Zr <sub>65</sub> Cu <sub>15</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	Л, О	625	704	1124	1.03
12.	Pd <sub>41.25</sub> Cu <sub>41.25</sub> P <sub>17.5</sub>	Л, О	541	590	861	1.04
13.	Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>	О	558	650	1000	1.05
14.	(Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub> ) <sub>99.4</sub> Fe <sub>0.6</sub>	О	572	645	–	1.09
15.	(Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub> ) <sub>99</sub> Co <sub>1</sub>	О	570	643	–	1.10
16.	Zr <sub>46</sub> (Cu <sub>4/5</sub> Ag <sub>1/5</sub> ) <sub>46</sub> Al <sub>8</sub>	О	670	730	1228	1.15
17.	Zr <sub>48</sub> Cu <sub>34</sub> Ag <sub>8</sub> Al <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub>	О	675	737	1140	1.20
18.	Zr <sub>50</sub> Cu <sub>25</sub> Co <sub>12.5</sub> Al <sub>12.5</sub>	Л	695	738	–	1.21
19.	Pd <sub>43.2</sub> Cu <sub>28</sub> P <sub>20</sub> Ni <sub>8.8</sub>	О	562	640	835	1.25
20.	Zr <sub>57</sub> Cu <sub>15.4</sub> Ni <sub>12.6</sub> Al <sub>10</sub> Nb <sub>5</sub> (Vit106)	О	665	720	1115	1.25
21.	Pt <sub>42.5</sub> Cu <sub>27</sub> P <sub>21</sub> Ni <sub>9.5</sub>	О	510	576	863	1.26
22.	Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> P <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub>	О	560	635	848	1.28
23.	Zr <sub>52.5</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> Ti <sub>5</sub>	Л, О	635	689	1120	1.31
24.	Cu <sub>37.8</sub> Zr <sub>31.6</sub> Hf <sub>13.4</sub> Al <sub>8.7</sub> Ag <sub>8.4</sub>	Л, О	705	760	1144	1.42
25.	Ti <sub>32.8</sub> Zr <sub>30.2</sub> Be <sub>22.7</sub> Cu <sub>9</sub> Ni <sub>5.3</sub>	О	601	653	945	1.45
26.	Zr <sub>31</sub> Ti <sub>27</sub> Be <sub>26</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>6</sub>	О	610	657	1023	1.46
27.	(Ti <sub>37.31</sub> Be <sub>26.39</sub> Zr <sub>22.75</sub> Cu <sub>9</sub> Al <sub>4.55</sub> ) <sub>94</sub> Ni <sub>6</sub>	О	613	674	1144	1.56
28.	(Ti <sub>37.31</sub> Be <sub>26.39</sub> Zr <sub>22.75</sub> Cu <sub>9</sub> Al <sub>4.55</sub> ) <sub>94</sub> Co <sub>6</sub>	О	620	688	1147	1.56
29.	Pt <sub>20</sub> Pd <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> P <sub>20</sub>	Л	562	619	860	1.61
30.	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub>	О	619	676	1194	1.61
31.	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub>	О	603	650	1108	1.61
32.	Zr <sub>35</sub> Cu <sub>25</sub> Hf <sub>13</sub> Al <sub>11</sub> Ag <sub>8</sub> Ni <sub>8</sub>	Л, О	710	775	1112	1.63
33.	Zr <sub>30</sub> Hf <sub>25</sub> Al <sub>20</sub> Co <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>5</sub>	Л, О	775	805	1337	1.64
34.	Zr <sub>28</sub> Ti <sub>24</sub> Be <sub>23</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>9</sub> Ag <sub>6</sub>	О	618	676	1025	1.65
35.	Zr <sub>40</sub> Cu <sub>25</sub> Hf <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>7</sub> Ti <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> Y <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	Л	662	721	–	1.66
36.	Hf <sub>21</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Be <sub>19</sub> Ni <sub>12.5</sub> Cu <sub>7.5</sub>	О	627	668	1065	1.74
37.	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> Ni <sub>12.5</sub> Cu <sub>7.5</sub>	О	630	674	1040	1.74

Продолжение табл. 1.

№	Состав (ат.%)	Фор.	$T_g$ [K]	$T_x$ [K]	$T_L$ [K]	$\frac{\Delta S_{mix}}{R}$
38.	Zr <sub>35</sub> Hf <sub>17.5</sub> Al <sub>12.5</sub> Ni <sub>12</sub> Cu <sub>10</sub> Co <sub>7.5</sub> Ti <sub>5.5</sub>	Л, О	695	745	1206	1.77
39.	Ti <sub>16.7</sub> Zr <sub>16.7</sub> Hf <sub>16.7</sub> Cu <sub>16.7</sub> Ni <sub>16.7</sub> Be <sub>16.7</sub>	Л, О	667	713	1100	1.79
40.	Zr <sub>16.7</sub> Hf <sub>16.7</sub> Al <sub>16.7</sub> Co <sub>16.7</sub> Ni <sub>16.7</sub> Cu <sub>16.7</sub>	Л	723	798	1351	1.79

Выбор исследуемых сплавов обусловлен стремлением охватить широкий спектр свойств и составов МС, чтобы провести анализ и реализовать количественное описание связи между диаупругими релаксациями, тепловыми явлениями, релаксацией объема и избыточными термодинамическими функциями МС и убедиться, что наблюдаемые взаимосвязи не являются артефактом конкретной системы, а носят общий характер.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию взаимосвязи температурных коэффициентов модуля сдвига МС и их кристаллических аналогов, а также изучению диаупругого эффекта в МС. Основой анализа являются базовые уравнения МТ, в которые входит модуль сдвига кристаллического аналога. Данный формализм отражает фундаментальную связь между аморфным и кристаллическим состояниями материала. С энергетической точки зрения кристаллический аналог рассматривается в рамках МТ как основное состояние. Ключевое уравнение МТ может быть представлено в следующем виде [7]:

$$G = \mu \cdot \exp(-\beta c), \quad (1)$$

где  $G$  – модуль сдвига МС,  $\mu$  – модуль сдвига кристаллического аналога,  $\beta$  – безразмерная сдвиговая восприимчивость,  $c$  – концентрация дефектов межузельного типа. Под термином «кристаллический аналог» понимается поликристаллическая структура сплава, возникшая в результате полной кристаллизации МС и не претерпевшая каких-либо последующих фазовых превращений.

Уравнение (1) после дифференцирования по температуре  $T$  можно представить в виде:

$$\beta \frac{dc(T)}{dT} = \frac{d}{dT} \ln \left( \frac{\mu(T)}{G(T)} \right). \quad (2)$$

Согласно формализму МТ, в условиях, когда реализуется неизменная концентрация дефектов  $c(T) = const$ , СР в МС отсутствует. Из формулы (2) следует, что, если МС находится в условиях, исключающих интенсивную СР, правая часть уравнения должна обращаться в ноль. Нулевое значение правой части уравнения (2) эквивалентно равенству

$$\frac{d \ln[G(T)]}{dT} = \frac{d \ln[\mu(T)]}{dT}. \quad (3)$$

Следовательно, нулевое значение правой части уравнения (2) эквивалентно равенству температурных коэффициентов модуля сдвига МС их кристаллических аналогов:

$$\frac{1}{G} \frac{dG}{dT} = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT}. \quad (4)$$

Уравнение (3) можно переписать в более удобной для экспериментальной верификации форме:

$$\frac{d \ln G}{d \ln \mu} = \frac{dG/G}{d\mu/\mu} = 1. \quad (5)$$

Согласно формуле (5), в условиях, исключаяющих структурную релаксацию МС (постоянная концентрация дефектов  $c(T) = const$ ), относительные изменения модулей сдвига стекла  $dG/G$  и его кристаллического аналога  $d\mu/\mu$  должны совпадать.

Исследованы температурные зависимости нерелаксированного модуля сдвига для 31 МС и их кристаллических аналогов. *In situ* измерения температурных зависимостей нерелаксированного модуля сдвига выполнены при помощи экспериментальной установки, основанной на регистрации резонансной частоты сдвиговых колебаний методом ЭМАП.

Результаты измерения температурных зависимостей модуля сдвига для 31 МС и их кристаллических аналогов позволяют рассчитать правую часть уравнения (2) и проверить справедливость уравнения (5).

Типичный вид температурных зависимостей нерелаксированного модуля сдвига показан на рис. 1 на примере эквипотного высокоэнтропийного металлического стекла (ВЭМС)  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$  в свежезакаленном, релаксированном и полностью кристаллическом состояниях. Там же для исходного и релаксированного состояний представлены рассчитанные отношения температурных коэффициентов модуля сдвига стекла и его кристаллического аналога  $d \ln G / d \ln \mu$ . Релаксированное состояние исследуемых МС достигалось путем предварительного нагрева свежезакаленных образцов до температуры, соответствующей середине интервала переохлажденной жидкости (между калориметрической температурой стеклования  $T_g$  и температурой начала кристаллизации  $T_x$ ), с последующим контролируемым охлаждением до комнатной температуры. Значения  $T_g$  и  $T_x$  для исследуемых МС приведены в табл. 1.

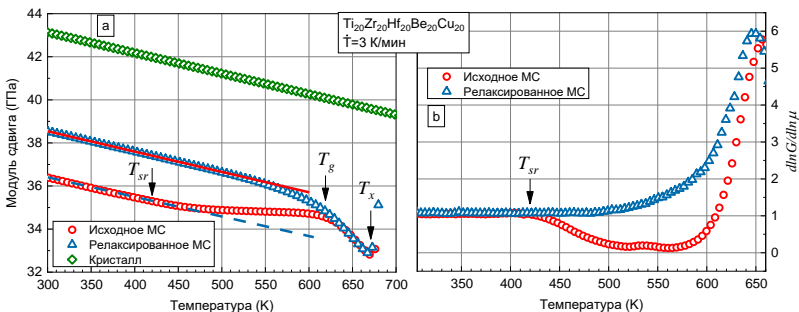


Рис. 1. Температурная зависимость модулей сдвига эквипотного ВЭМС  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$  в свежезакаленном состоянии, после релаксации и полной кристаллизации (а). Отношение температурных коэффициентов модуля сдвига ВЭМС  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$  и его кристаллического аналога  $d \ln G / d \ln \mu$  (б).

Альтернативный метод верификации уравнения (5) представлен на рис. 2, иллюстрирующем корреляцию температурных коэффициентов модуля сдвига для релаксированного стеклообразного  $G^{-1}dG/dT$  и кристаллического состояний  $\mu^{-1}d\mu/dT$  сплавов. Анализ данных выявляет систематический рост производной  $d\ln G/dT$  с увеличением  $d\ln\mu/dT$ . Линейная аппроксимация методом наименьших квадратов демонстрирует наклон  $d\ln G/d\ln\mu = 0.98 \pm 0.05$ , что свидетельствует о равенстве в пределах погрешности температурных коэффициентов модуля сдвига для кристаллического и стеклообразного состояний в отсутствие релаксационных процессов. Таким образом, уравнение (5) дает правильный прогноз.

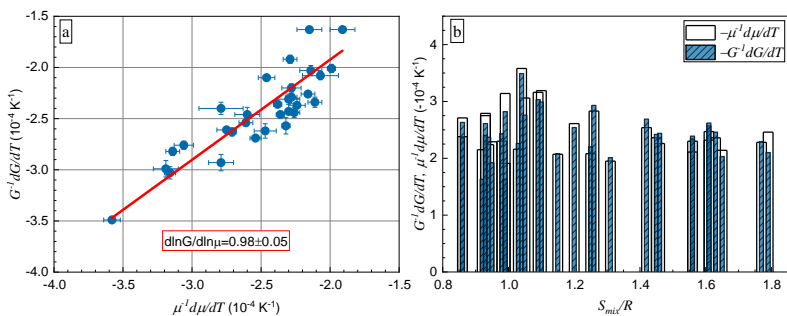


Рис. 2. Связь температурных коэффициентов модуля сдвига для релаксированного стеклообразного  $G^{-1}dG/dT$  и кристаллического состояний  $\mu^{-1}d\mu/dT$  сплавов (а). Температурные коэффициенты модуля сдвига для релаксированного стеклообразного  $G^{-1}dG/dT$  и кристаллического состояний  $\mu^{-1}d\mu/dT$  сплавов в зависимости от приведенной энтропии смешения  $S_{mix}/R$  (б).

**В четвертой главе** представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования СР, кристаллизации и связанных с ними теплофизических свойств МС. Экспериментальная база работы включает параллельные измерения нерелаксированного модуля сдвига методом ЭМАП, калориметрию и дилатометрию в интервале температур от комнатной до температуры полной кристаллизации.

Основным теоретическим фундаментом исследования выступила МТ. В ее рамках установлена и подтверждена количественная корреляция между интегральной теплотой релаксации и модулем сдвига при комнатной температуре, что свидетельствует о связи избыточной внутренней энергии МС с упругой энергией дефектов межузельного типа.

Основное уравнение МТ (1) свидетельствует о том, что модуль сдвига стекла  $G$  контролируется модулем сдвига кристаллического аналога  $\mu$  и концентрацией дефектов межузельного типа  $c$ . В рамках данного подхода структурная релаксация МС интерпретируется как результат рекомбинации и/или генерации дефектов межузельного типа.

Используя уравнение (1), можно выразить изменение концентрации дефектов межузельного типа в виде:

$$\Delta c_{sr}(T) = c(T) - c_{rt} = \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{G_{rt} \mu(T)}{\mu_{rt} G(T)} \right), \quad (6)$$

где индексы «rt» соответствуют значениям при комнатной температуре.

С использованием уравнения (6) молярное изменение концентрации дефектов при релаксации описывается выражением:

$$\Delta N_{sr}(T) = \Delta c_{sr}(T) \cdot N_A = \frac{N_A}{\beta} \ln \left( \frac{G_{rt} \mu(T)}{\mu_{rt} G(T)} \right), \quad (7)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро.

При условии постоянства энтальпии формирования дефектов  $H_f$ , пропорциональной модулю сдвига  $G$ , кинетика изменения молярной энтальпии МС принимает вид:

$$\Delta H_{sr}(T) = H_f \cdot \Delta N_{sr}(T) = \frac{H_f N_A}{\beta} \ln \left( \frac{G_{rt} \mu(T)}{\mu_{rt} G(T)} \right). \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет прогнозировать температурную зависимость изменения молярной энтальпии  $\Delta H_{sr}(T)$  при СР на основе данных по релаксации сдвиговой упругости при известной величине  $H_f$ , которую в рамках МТ можно оценить как  $H_f = G_{rt} \Omega$ ,  $\Omega$  – атомный объем.

Экспериментально кинетика  $\Delta H_{sr}(T)$  может быть определена методом ДСК при заданной скорости нагрева  $\dot{T}$ :

$$\Delta H_{sr}(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int \Delta W(T) dT, \quad (9)$$

где  $\Delta W$  – тепловой поток, регистрируемый калориметром.

Согласованность результатов, полученных при помощи уравнений (8) и (9), будет свидетельствовать о существовании прямой взаимосвязи между изменением молярной энтальпией  $\Delta H_{sr}(T)$  и изменением концентрации дефектов  $\Delta N_{sr}(T)$ , рассчитанным на основе релаксации модуля сдвига. На рис. 3 сопоставлены изохронные кинетики изменения молярной энтальпии  $\Delta H_{sr}(T)$ , определенной по данным калориметрических экспериментов (уравн. (9)), и рассчитанные как произведение  $H_f \Delta N_{sr}(T)$  в соответствии с уравнением (8) на примере МС  $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$  и  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$ .

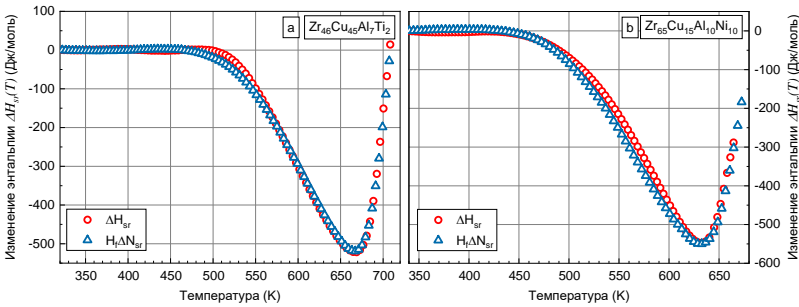


Рис. 3. Экспериментальные  $\Delta H_{sr}(T)$  (эксперимент ДСК) и рассчитанные  $H_f \Delta N_{sr}(T)$  по формуле (8) температурные зависимости изменения молярной энтальпии свежезакаленных МС.

Наблюдается высокая степень согласования температурных зависимостей изменения молярных энтальпий  $\Delta H_{sr}(T)$  и  $H_f \Delta N_{sr}(T)$  для всех исследуемых МС. Это подтверждает прямую пропорциональность между экспериментальной энтальпией релаксации  $\Delta H_{sr}(T)$  и изменением концентрации дефектов  $\Delta N_{sr}(T)$  в процессе СР.

Кинетика изменения удельной энтальпии в процессе СР при изохронном нагреве МС может быть достаточно точно описана соотношением (8), выведенным в рамках МТ. Используя соответствующие уравнения, несложно получить выражение для температурной зависимости модуля сдвига МС

$$G(T) = \frac{G_{sr}}{\mu_{sr}} \mu(T) - \beta \rho \Delta H_{sr}(T), \quad (10)$$

где  $\mu(T)$  – зависимость модуля сдвига кристаллического состояния сплава,  $G_{sr}/\mu_{sr}$  – отношение модулей сдвига стекла и кристалла при комнатной температуре, соответственно,  $\rho$  – плотность МС,  $\beta$  – сдвиговая восприимчивость, а  $\Delta H_{sr}(T)$  – изменение удельной энтальпии, которое можно определить методом ДСК при помощи соотношения (9). Поскольку изменения плотности при структурной релаксации измеряются долями процента, можно также принять, что  $\rho \approx \text{const}$ .

На рис. 4 представлены экспериментальные температурные зависимости модуля сдвига для ВЭМС  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$  и  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Ni}_{20}$  в трех состояниях: исходном, релаксированном и полностью кристаллизованном. Расчет  $G(T)$ , выполненный по формуле (10) с использованием параметров, указанных на рисунке, показан сплошными (исходное состояние) и штриховыми (релаксированное состояние) линиями. Расчетные кривые сопоставлены с экспериментальными данными для указанных состояний сплавов.

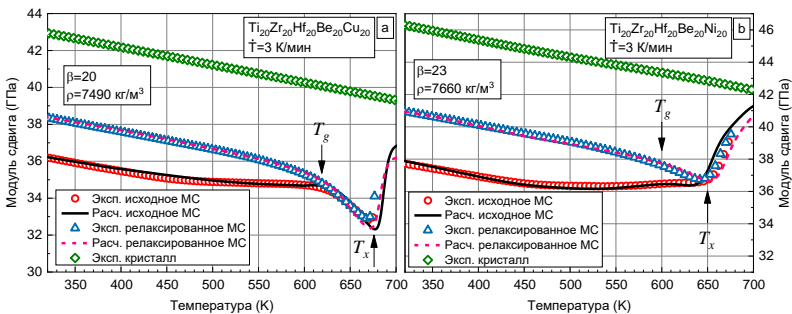


Рис. 4. Экспериментальные и рассчитанные по формуле (10) температурные зависимости модуля сдвига в исходном стеклообразном, релаксированном стеклообразном и кристаллическом состояниях.

Расчет воспроизводит все особенности экспериментальных зависимостей модуля сдвига  $G(T)$  как для исходных, так и для релаксированных состояний: а) ангармоническое линейное снижение модуля сдвига вплоть до начала экзотермической СР, а также рост модуля сдвига  $G$  относительно

ангармонической компоненты до температуры стеклования  $T_g$  для исходных образцов; б) отсутствие роста модуля сдвига, обусловленного СР, в релаксированных образцах; в) резкое увеличение модуля сдвига при кристаллизации МС, наблюдаемое при  $T > T_x$ .

Максимальные расхождения между расчетными и экспериментальными данными составляют 7–10% для различных МС. Эти отклонения наблюдаются при температурах  $T > T_x$  (в области резкого скачка модуля сдвига, вызванного кристаллизацией) и могут быть обусловлены: 1) изменением объема при кристаллизации стекла; 2) искажением измерения температуры вследствие значительного тепловыделения при кристаллизации; 3) возможным ускорением кристаллизации под действием ультразвука. Ниже температуры начала кристаллизации  $T_x$  соответствие расчетных и экспериментальных кривых значительно лучше, а отклонение не превышает 1%. Можно констатировать, что уравнение (10) является хорошим инструментом для прогнозирования температурной зависимости модуля сдвига МС.

Релаксационные изменения, индуцированные термической обработкой стекла, приводят, с одной стороны, к изменению макроскопической избыточной энтропии  $\Delta S_d$ , а с другой – характеризуются изменением концентрации дефектов на величину  $dc$ . Известно, что изменение концентрации собственных точечных дефектов в металлах и сплавах вызывает диаупругий эффект, проявляющийся в снижении нерелаксированного модуля сдвига [6]. Изменение энтропии  $\Delta S_d$  может быть рассчитано как отношение минимальной работы  $R_{min}$ , необходимой для преобразования дефектной подсистемы, к абсолютной температуре  $T$  [10]:

$$\Delta S_d = -\frac{R_{min}}{T}. \quad (11)$$

Минимальная работа  $R_{min}$  связана с энергетическим барьером для элементарных перестроек дефектов  $\delta R_{min} = dF_d$ , приводящих к их рекомбинации, генерации или преобразованию в другие энергетические состояния. Поскольку элементарные акты структурных перестроек происходят в пикосекундном временном масштабе, мгновенные упругие свойства среды контролируют величину потенциальных барьеров для этих перестроек. Согласно работе Немилова [9], свободная энергия активации  $F_d$  атомных перестроек определяется произведением нерелаксированного модуля сдвига  $G$  и характеристического объема перестройки  $V$ :

$$F_d = GV. \quad (12)$$

Увеличение концентрации дефектов на  $dc$  вызывает снижение модуля сдвига  $G$  (диаупругий эффект):

$$\frac{1}{dc} \frac{d(\Delta G_{rel})}{G} = B, \quad (13)$$

где  $B$  – сдвиговая восприимчивость,  $\Delta G_{rel}$  – релаксационный вклад в модуль сдвига.

Удельный разностный тепловой поток  $\Delta W(T)$  определяется выражением:

$$\Delta W(T) = \frac{\dot{T}}{m} \frac{\delta Q(T)}{dT}, \quad (14)$$

где  $m$  – масса образца,  $\dot{T}$  – реализуемая скорость нагрева,  $\delta Q$  – тепловая энергия, выделяемая или поглощаемая образцом по сравнению с реперным тиглем.

Используя вышеозначенные соотношения, можно установить количественную связь между тепловыми эффектами и релаксацией модуля сдвига в МС:

$$\Delta W(T) = \frac{\dot{T} n d(\Delta G_{rel}(T))}{\rho B \frac{dT}{dt}}, \quad (15)$$

где  $n = V/\Omega$  – безразмерный коэффициент, показывающий, во сколько раз характеристический объем элементарных атомных перестроек  $V$  превышает атомный объем  $\Omega$ ,  $\rho$  – плотность МС.

Важно отметить, что результаты расчетов по формуле (15) допускают прямое сопоставление с тепловым потоком, измеренным методом ДСК. На рис. 5 представлены экспериментальные термограммы ДСК и рассчитанные кривые для эквивалентного ВЭМС TiZrHfCuNiBe в исходном и релаксированном состояниях. Расчет удельного теплового потока  $\Delta W(T)$  проводился по уравнению (15) с использованием значений параметров  $\dot{T}$ ,  $B/n$  и  $\rho$ , указанных на том же рисунке. Параметр  $B/n$  был определен методом наименьших квадратов путем минимизации отклонения между экспериментальными значениями  $\Delta W$  и данными расчета по формуле (15).

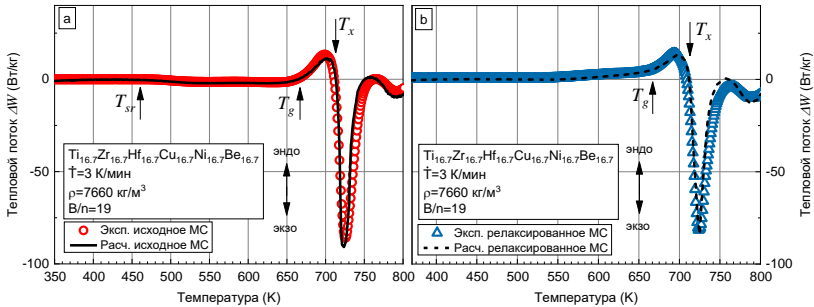


Рис. 5. Экспериментальные и рассчитанные по формуле (15) термограммы ДСК эквивалентного ВЭМС TiZrHfCuNiBe в исходном (а) и релаксированном (б) состояниях.

Результаты параллельных измерений  $\Delta W(T)$  методом ДСК и  $\Delta G_{rel}(T)$  методом ЭМАП в процессе СР и кристаллизации МС показали, что уравнение (15) корректно описывает: 1) экзотермический эффект ниже calorиметрической температуры стеклования  $T_g$  для исходного состояния МС; 2) эндотермическое поглощение тепла в области переохлажденной жидкости ( $T_g < T < T_x$ ) для исходного и релаксированного состояний МС; 3) наиболее выраженный тепловой эффект – выделение тепла при кристаллизации исходных и релаксированных МС.

Таким образом, предложенный и апробированный термодинамический подход к описанию кинетики тепловых эффектов, обусловленных СР и

кристаллизацией, демонстрирует взаимосвязь между тепловыми потоками и диаупругим откликом в МС.

По аналогии с тем, как образование точечных дефектов (в частности, межузельных атомов) меняет объем кристалла, изменение плотности МС при СР можно интерпретировать с помощью уравнений, описывающих соответствующее относительное изменение объема.

При создании концентрации дефектов межузельного типа  $\Delta c$  относительное изменение объема МС определяется выражением:

$$\frac{\Delta V}{V} = (r_i - 1)\Delta c, \quad (16)$$

где  $r_i$  – релаксационный объем дефектов межузельного типа.

Изменение концентрации дефектов  $\Delta c$  как функция температуры при линейном нагреве определяется соотношением (6). Учитывая связь между объемными изменениями и плотностью ( $\Delta V/V = -\Delta\rho/\rho$ ) и комбинируя ее с уравнением (16), получаем релаксационную составляющую относительного изменения объема (плотности) МС:

$$\frac{\Delta\rho(T)}{\rho_{rt}} = \frac{r_i - 1}{\beta} \ln \left[ \frac{\mu_{rt} G(T)}{G_{rt} \mu(T)} \right]. \quad (17)$$

Уравнение (17) демонстрирует, что релаксационная составляющая относительного изменения плотности в зависимости от температуры может быть рассчитано на основе данных модуля сдвига. Данное уравнение применимо как для исходного, так и для релаксированного состояния МС.

Результаты расчета кинетики релаксационной составляющей относительного изменения плотности по соотношению (17) для МС  $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$  в исходном (а) и релаксированном (б) состояниях сопоставлены на рис. 6 с экспериментальными дилатометрическими данными. В расчетах использованы величины, также представленные на рис. 6. В целом наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов. В частности, уравнение (17) описывает уплотнение ниже температуры стеклования  $T_g$  для исходного состояния, обусловленное снижением концентрации дефектов. В релаксированном состоянии данное уплотнение отсутствует, что указывает на неизменность концентрации дефектов в этом температурном диапазоне, как и ожидается для релаксированной структуры. Этот вывод подтверждается отсутствием релаксации модуля сдвига, отмеченным ранее. Снижение концентрации дефектов выше температуры начала кристаллизации  $T_x$  приводит к увеличению плотности примерно на 0.6%.

Расчет тепловых эффектов и изохронной кинетики релаксационной составляющей относительного изменения плотности для других исследованных МС также демонстрирует сопоставимое качество. Полученные результаты свидетельствуют о наличии взаимосвязи между диаупругими релаксациями, тепловыми эффектами и релаксацией объема в МС. Установленная связь может быть описана в рамках единого подхода, учитывающего взаимозависимость свойств кристаллического и стеклообразного состояний.

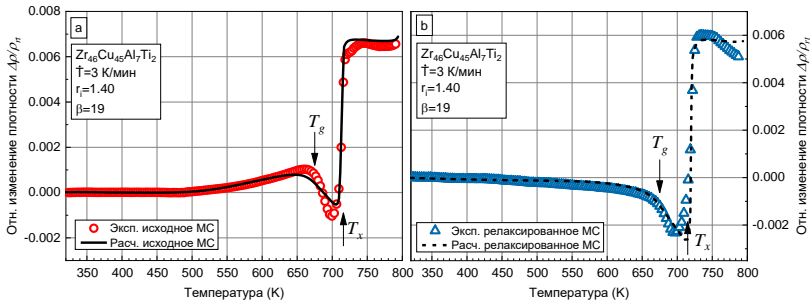


Рис. 6. Экспериментальные и рассчитанные по формуле (17) изохронные кинетики релаксационной составляющей относительного изменения плотности МС  $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$  в исходном (а) и релаксированном (б) состояниях.

**Пятая глава** посвящена исследованию взаимосвязи термодинамики и кинетики релаксации МС. В первой части предложен метод расчета фрагильности, основанный на анализе температурной зависимости модуля сдвига в интервале переохлажденной жидкости. Во второй части сформулирован метод выделения избыточных термодинамических функций, обусловленных некристаллическим состоянием стекла, на основе calorimetric data. Проанализированы источники этих функций, их роль в процессах стеклования и вязкости, а также предложена термодинамическая мера структурного порядка, коррелирующая со  $SOS$  расплава. Показаны универсальная роль избыточной энтропии и согласованность термодинамических функций для переохлажденных расплавов и стекол.

Сдвиговая вязкость представляет собой ключевой кинетический параметр переохлажденных жидкостей и МС, температурная зависимость которой вблизи температуры стеклования представляет значительный теоретический и практический интерес. Исторически этот интерес связан с эмпирической классификацией стекол начала XX века на «короткие» и «длинные», отражавшую ширину температурного интервала, в котором происходит заданное изменение вязкости при охлаждении. В 1980–1990-х годах данное свойство было количественно описано Анджелло посредством безразмерного параметра – фрагильность  $m_\eta$  (англ. fragility) [11].

Количественная оценка фрагильности  $m_\eta$  заключается в определении наклона логарифма вязкости  $\log_{10}\eta(T_g/T)$  как функции приведенной обратной температуры  $T_g/T$  в окрестности  $T_g$  [11]:

$$m_\eta = \left( \frac{d \log_{10} \eta}{d(T_g/T)} \right) \Big|_{T=T_g}. \quad (18)$$

Согласно МТ скорость изменения равновесной концентрации дефектов межузельного типа  $c$  определяет фрагильность по Гранато  $\gamma$  виде

$$\gamma = \beta T_g \left. \frac{dc}{dT} \right|_{T=T_g}. \quad (19)$$

Фрагильность Гранато  $\gamma$  связана с фрагильностью Анджелла  $m_\eta$  (уравнение (18)) простым соотношением  $m_\eta = 17(\gamma + 1)$ . Температурная зависимость сдвиговой вязкости  $\eta(T)$  стеклообразующего расплава связана с модулем сдвига  $G(T)$  соотношением

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{G(T)V}{kT}\right), \quad (20)$$

где  $\eta_0 = hN_A/V_\mu$  – предэкспоненциальный множитель ( $N_A$  – число Авогадро,  $h$  – постоянная Планка и  $V_\mu$  – молярный объем),  $V$  – характеристический объем элементарных атомных перестроек,  $k$  – постоянная Больцмана. Для применения уравнения (20) к процессу стеклования металлического расплава необходимо принять  $\eta = 10^{12}$  Па·с, а вместо  $G(T)$  использовать данные в интервале стеклования  $G_{scl}(T)$ . Тогда с помощью соотношений (1), (19) и (20) можно получить уравнение для расчета фрагильности, определяемой с использованием данных релаксации модуля сдвига и обозначаемой далее как  $m_G$ ,

$$m_G = \left(1 - T_g \frac{d \ln G_{scl}(T)}{dT}\right) \log_{10} \frac{\eta_g}{\eta_0}. \quad (21)$$

Уравнение (21) можно использовать для расчета фрагильности с использованием температурной зависимости модуля сдвига МС в состоянии переохлажденной жидкости  $G_{scl}(T)$ .

Экспериментальные данные температурных зависимостей сдвиговой вязкости  $\eta(T)$  были использованы для определения фрагильности  $m_\eta$  по формуле (18). Полученные значения  $m_\eta$  для исследуемых МС представлены в табл. 2. Видно, что полученные в рамках настоящей работы значения фрагильности  $m_\eta$  согласуются с литературными данными, основанными на независимых исследованиях вязкости и времени релаксации. Следует отметить, что применение различных протоколов определения фрагильности приводит к расхождению получаемых значений, достигающему для некоторых сплавов нескольких сотен процентов.

Для расчета фрагильности  $m_G$  по формуле (21) были использованы данные релаксации модуля сдвига МС в состоянии переохлажденной жидкости. Поскольку температурные зависимости модуля сдвига МС в области переохлажденной жидкости близки к линейным, линейность кривых  $\ln G_{scl}(T)$  выражена еще отчетливее. Следовательно, состояние переохлажденной жидкости МС характеризуется единственным значением производной  $d \ln G_{scl}(T)/dT$ . В табл. 2 представлены значения фрагильности  $m_G$ , рассчитанные по уравнению (21). Параметр  $m_G$  сравнивался с фрагильностью  $m_\eta$ , определенной непосредственно по данным вязкости в соответствии с определением (18). Значения  $m_G$  варьируются в диапазоне 26–37 и демонстрируют близкое соответствие или точное совпадение со значениями  $m_\eta$  для каждого стекла. Относительная разница  $(m_G - m_\eta)/m_\eta$  не превышает 10%. Таким образом, можно констатировать, что предложенный

способ определения хрупкости на основе данных по релаксации модуля сдвига в интервале переохлажденной жидкости демонстрирует хорошую согласованность с другими методами. Следовательно, хрупкость МС может быть определена с использованием данных релаксации модуля сдвига.

Таблица 2 – Значения производной  $d \ln G_{scl}(T)/dT$  рассчитаны по данным релаксации модуля сдвига МС в области переохлажденной жидкости. Хрупкость  $m_G$  определена из этой производной с помощью уравнения (21). Хрупкость  $m_\eta$  получена независимо, путем прямого анализа данных сдвиговой вязкости с применением уравнения (18). В таблице также приведены литературные значения хрупкости для исследуемых МС.

№	Состав (ат.%)	$d \ln G_{scl}/dT$ [ $\times 10^3 \text{ K}^{-1}$ ]	$m_G$	$m_\eta$	Лит.
1.	Zr <sub>46</sub> Cu <sub>46</sub> Al <sub>8</sub>	-1.34±0.01	31	28	43 [12]
2.	Cu <sub>49</sub> Hf <sub>42</sub> Al <sub>9</sub>	-1.55±0.08	35	32	–
3.	Zr <sub>46</sub> Cu <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Ti <sub>2</sub>	-1.40±0.01	32	33	–
4.	Zr <sub>65</sub> Cu <sub>15</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	-1.16±0.01	28	28	30 [13]
5.	Pd <sub>41.25</sub> Cu <sub>41.25</sub> P <sub>17.5</sub>	-2.15±0.04	35	35	–
6.	Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> P <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub>	-2.33±0.01	37	38	54 [14]
7.	Zr <sub>52.5</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub> Ti <sub>5</sub>	-0.93±0.01	26	25	50 [15]
8.	Zr <sub>35</sub> Hf <sub>17.5</sub> Al <sub>12.5</sub> Ni <sub>12</sub> Cu <sub>10</sub> Co <sub>7.5</sub> Ti <sub>5.5</sub>	-1.12±0.01	29	28	–
9.	Ti <sub>16.7</sub> Zr <sub>16.7</sub> Hf <sub>16.7</sub> Cu <sub>16.7</sub> Ni <sub>16.7</sub> Be <sub>16.7</sub>	-1.25±0.01	30	29	29 [16]

В литературе широко распространен подход, основанный на определении избыточных термодинамических функций переохлажденных металлических расплавов [17]. Однако прямое применение данного подхода к МС невозможно ввиду использования полиномиальных аппроксимаций. В связи с этим, одной из задач настоящей диссертации стала разработка метода выделения избыточных термодинамических функций МС, обусловленных исключительно их некристаллическим состоянием, на основе калориметрических данных.

Избыточная энтальпия МС относительно их кристаллических аналогов (обычно представляющих собой смесь различных кристаллических фаз) обуславливает тепловые эффекты, регистрируемые калориметрически. Следовательно, избыточная энтальпия  $\Delta H_{G-X}(T)$  и энтропия  $\Delta S_{G-X}(T)$  МС как функция температуры может быть напрямую рассчитана с помощью данных ДСК, используя дифференциальный молярный тепловой поток  $\Delta W(T)$ , т.е. разницу между тепловым потоком, исходящим от стекла  $W_G(T)$ , и тепловым потоком, связанным с полностью кристаллизованным материалом  $W_X(T)$ , т.е.  $\Delta W(T) = W_G(T) - W_X(T)$ , при нагревании со скоростью  $\dot{T}$ :

$$\Delta H_{G-X}(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int_T^{T_{cr}} \Delta W(T) dT, \quad (22)$$

$$\Delta S_{G-X}(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int_T^{T_{cr}} \frac{\Delta W(T)}{T} dT, \quad (23)$$

где пределы интегрирования  $T$  и  $T_{cr}$  выбраны таким образом, чтобы избыточная энтальпия и энтропия при температуре полной кристаллизации  $T_{cr}$  обращалась в ноль ( $\Delta H_{G-X}(T_{cr}) = 0$  и  $\Delta S_{G-X}(T_{cr}) = 0$ ). Важно отметить, что величина  $\Delta S_{G-X}(T)$  в уравнении (23) представляет собой полную избыточную энтропию, включающую как колебательную, так и конфигурационную составляющие. Избыточная энергия Гиббса  $\Delta\Phi_{G-X}(T)$  для изобарного процесса определяется из соотношения  $d\Delta\Phi_{G-X} = -\Delta S_{G-X}dT$  [10]:

$$\Delta\Phi_{G-X}(T) = \int_T^{T_{cr}} \Delta S_{G-X}(T)dT. \quad (24)$$

Результаты расчета избыточных термодинамических функций по уравнениям (22)–(24) на примере МС  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  представлены на рис. 7.

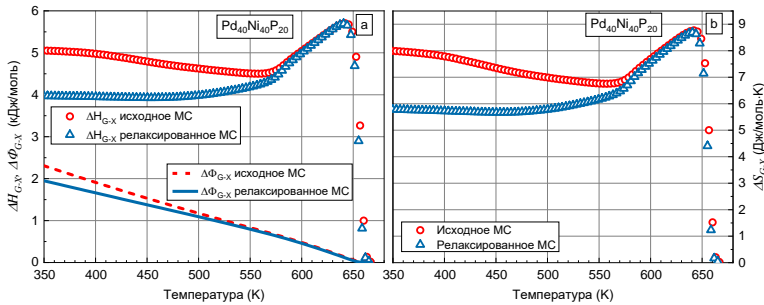


Рис. 7. Температурные зависимости избыточных термодинамических функций МС  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  в исходном и релаксированном состоянии: энтальпия  $\Delta H_{G-X}(T)$ , энергия Гиббса  $\Delta\Phi_{G-X}(T)$  (а) и энтропия  $\Delta S_{G-X}(T)$  (б), рассчитанные с использованием уравнений (22)–(24).

С использованием рассчитанных значений избыточной энтропии кристаллизации была оценена энтропия формирования на один дефект  $S_f$ , которая составила  $S_f = (20 - 30)k$  ( $k$  – постоянная Больцмана). Подобные значения энтропии формирования  $S_f$  характерны как для межузельных гантелей в кристаллах [6]. Следует отметить, что поскольку данная оценка базируется непосредственно на экспериментальных данных, она не зависит от модельных представлений, используемых при анализе.

Следует подчеркнуть, что предложенный метод выделения избыточных термодинамических функций МС основан на простой и физически прозрачной концепции. Величины, необходимые для его применения, могут быть относительно легко получены из результатов калориметрических измерений.

Согласно МТ, энергия подсистемы дефектов межузельного типа (упругих диполей) МС  $\Delta H_{el}$  непосредственно определяется его модулем сдвига  $G$  и модулем сдвига кристаллического аналога  $\mu$  следующим соотношением:

$$\Delta H_{el} = \frac{m_\mu}{\rho\beta}(\mu - G), \quad (25)$$

где  $\rho$  – плотность МС,  $m_\mu$  – молярная масса, а  $\beta$  – безразмерная сдвиговая восприимчивость. Через соотношение (25) величина  $\Delta H_{el}$  напрямую связывает

макроскопические, измеримые свойства – модуль сдвига стекла  $G$  и кристалла  $\mu$  – с концентрацией дефектов  $c$  и тепловыми эффектами (выделением или поглощением тепла) при релаксации и кристаллизации.

На рис. 8 представлены результаты сопоставления избыточной упругой энергии подсистемы дефектов  $\Delta H_{el}$  (уравнение (25)) и избыточной энтальпии  $\Delta H_{G-X}$  (уравнение (22)) на примере МС  $Zr_{47}Cu_{45}Al_7Fe_1$  и  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ .

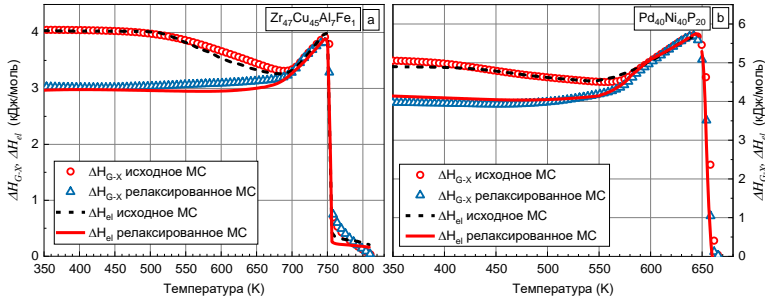


Рис. 8. Температурные зависимости избыточной энтальпии  $\Delta H_{G-X}(T)$  (рассчитанной на основе калориметрических измерений) и избыточной упругой энергии подсистемы дефектов межузельного типа  $\Delta H_{el}(T)$  (полученной на основе измерений модуля сдвига стекла и кристалла) для МС в исходном и релаксированном состояниях.

Аналогичные результаты получены для других исследованных МС. Максимальное расхождение между избыточной упругой энергией подсистемы дефектов межузельного типа  $\Delta H_{el}$  и избыточной энтальпией  $\Delta H_{G-X}$  не превышает 15%. Это позволяет сделать важный вывод: избыточная энтальпия МС в основном определяется упругой энергией подсистемы межузельных дефектов, унаследованных из расплава. При нагреве до температуры полной кристаллизации  $T_{cr}$  эти дефекты полностью аннигилируют, а их энергия диссипирует в тепло, что согласуется с предыдущими предположениями.

Начало 2000-х годов ознаменовалось синтезом новых кристаллических материалов, содержащих пять и более металлических элементов с атомной долей каждого от 5 до 35%. Эти материалы, характеризующиеся высокой энтропией смешения  $\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$  ( $R$  – универсальная газовая постоянная,  $c_i$  – молярная доля  $i$ -го элемента,  $n$  – число компонент сплава), получили название ВЭС. Впоследствии было обнаружено, что расплавы ВЭС могут быть закалены в некристаллическое состояние, образуя ВЭСМ. С тех пор количество исследований ВЭСМ значительно возросло.

В работе была исследована сдвиговая вязкость 14 МС, различающихся энтропией смешения  $\Delta S_{mix}$ . На основе полученных данных рассчитаны температурные зависимости вязкости. Установлено, что логарифм сдвиговой вязкости при температуре стеклования  $\log \eta(T_g)$  систематически возрастает с увеличением энтропии смешения  $\Delta S_{mix}$  (рис. 9). Для понимания природы этой зависимости рассчитана избыточная энтропия стекла относительно кристаллического состояния  $\Delta S_{G-X}(T)$  как функция температуры, с

использованием калориметрических данных и уравнения (23). Обнаружено, что избыточная энтропия стекла  $\Delta S_{G-X}$  (как при комнатной температуре  $\Delta S_{rt}$ , так и при температуре стеклования  $\Delta S_{T_g}$ ) снижается по мере роста энтропии смешения  $\Delta S_{mix}$ . При этом величина логарифма сдвиговой вязкости при температуре стеклования  $\log \eta(T_g)$  демонстрирует ожидаемое уменьшение с ростом избыточной энтропии стекла (рис. 9).

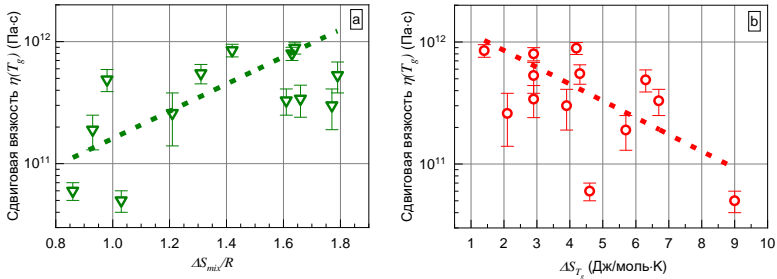


Рис. 9. Зависимость сдвиговой вязкости при температуре стеклования  $\log \eta(T_g)$  от нормированной энтропии смешения  $\Delta S_{mix}/R$  (а) и от избыточной энтропии при температуре стеклования  $\Delta S_{T_g}$  (б) для 14 исследованных МС. Прямые линии получены аппроксимацией данных методом наименьших квадратов.

Таким образом, выявлена следующая причинно-следственная связь: МС с высокой энтропией смешения характеризуются пониженной избыточной энтропией. Это, в свою очередь, приводит к снижению их релаксационной способности. Следствием пониженной релаксационной способности является повышенная сдвиговая вязкость при  $T_g$ . Согласно предложенной интерпретации, пониженная избыточная энтропия МС  $\Delta S_{G-X}$  связана с меньшей концентрацией замороженных из расплава дефектов межузельного типа (упругих диполей), ответственных за релаксационные процессы.

Продуктивное использование концепции избыточных термодинамических функций МС (относительно кристаллического состояния) для описания упругой энергии подсистемы дефектов, а также интерпретации повышенной вязкости ВЭМС при  $T_g$ , привело к разработке подхода для описания структурной упорядоченности МС.

Введем простой безразмерный параметр структурного порядка  $\xi$  в виде:

$$\xi(T) = 1 - \frac{\Delta S_{G-X}(T)}{\Delta S_{melt}}, \quad (26)$$

где  $\Delta S_{G-X}(T)$  – температурная зависимость избыточной энтропии МС относительно кристалла, рассчитанная по уравнению (23).  $\Delta S_{melt}$  – прирост энтропии при нагревании кристалла от температуры солидуса  $T_S$  до температуры ликвидуса  $T_L$ :

$$\Delta S_{melt} = \frac{1}{T} \int_{T_S}^{T_L} \frac{W(T)}{T} dT, \quad (27)$$

$W(T)$  – температурная зависимость теплового потока.

Параметр структурного порядка  $\xi$  варьируется в пределах  $0 \leq \xi \leq 1$ , отражая переход структуры от полностью неупорядоченного (жидкоподобного) состояния ( $\Delta S_{G-X}(T) \rightarrow \Delta S_{melt}$ ,  $\xi \rightarrow 0$ ) к полностью упорядоченному (кристаллоподобному) состоянию ( $\Delta S_{G-X}(T) \rightarrow 0$ ,  $\xi \rightarrow 1$ ). В работе данный метод применен для количественной оценки параметра структурного порядка 14 МС, для кристаллических аналогов которых имеются надежные данные по энтропии плавления  $\Delta S_{melt}$ . Установлено, что параметр структурного порядка  $\xi$  высоко чувствителен к способу получения, структурному состоянию и составу МС.

Также представляет интерес расчет параметра структурного порядка для состояния переохлажденной жидкости  $\xi_{scl}$ . Для этого использовано уравнение (26) с величиной  $\Delta S_{scl}$ , соответствующей максимальной избыточной энтропии, то есть состоянию непосредственно перед кристаллизацией (см рис. 11). Очевидно, что структура переохлажденной жидкости определяет СОС расплава. Следовательно, логично предположить, что параметр структурного порядка  $\xi_{scl}$  в этом состоянии также должен коррелировать со СОС расплава.

Данная гипотеза проверяется на рис. 10, где представлены данные по критерию СОС  $\gamma = T_x/(T_g + T_L)$  и критической скорости охлаждения расплава  $R_c$  (минимальной скорости, необходимой для образования стекла) для исследуемых систем. Критерий  $\gamma$  широко признан как хороший индикатор СОС расплава [18], а  $R_c$  является наиболее надежным критерием СОС.

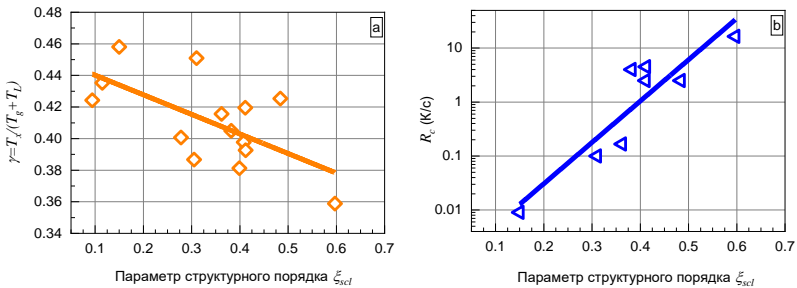


Рис. 10. Критерий стеклообразующей способности  $\gamma = T_x/(T_g + T_L)$  (а) и критическая скорость охлаждения  $R_c$  (б) для 14 МС в зависимости от параметра структурного порядка для состояния переохлажденной жидкости  $\xi_{scl}$ . Сплошные линии получены аппроксимацией данных методом наименьших квадратов.

Как видно из рис. 10 критическая скорость охлаждения расплава  $R_c$  существенно возрастает с увеличением параметра структурного порядка для состояния переохлажденной жидкости  $\xi_{scl}$ . Для количественной оценки силы корреляционной связи  $R_c(\xi_{scl})$  использован коэффициент корреляции Пирсона. Его значение составило 0.91. Эта зависимость представляется обоснованной: более высокий структурный порядок в состоянии переохлажденной жидкости должен затруднять стеклообразование. В то же время известно [18], что критическая скорость охлаждения расплава  $R_c$  снижается с ростом параметра

$\gamma$ , что отражает увеличение СОС. Согласно рис. 10, данная закономерность обусловлена уменьшением структурного порядка, характеризуемого параметром структурного порядка для состояния переохлажденной жидкости  $\xi_{sc1}$ . Этот вывод согласуется с исследованиями Ли (англ. Li) и соавт. [19]. В указанной работе на основе анализа более пяти тысяч сплавов была выявлена сильная корреляция между высокой СОС и прямым показателем структурного беспорядка в стекле – полной шириной на половине высоты (ПШПВ) первого пика структурного фактора  $\Delta q$ : чем выше СОС, тем больше ПШПВ  $\Delta q$ . Это свидетельствует о том, что ключевым фактором СОС является степень структурного беспорядка. Однако прямое экспериментальное определение  $R_c$  – ключевого параметра для оценки СОС – связано со значительными трудностями, а массив доступных экспериментальных данных по этой величине ограничен. Существенный дефицит данных также характерен и для энтропии плавления стеклообразующих сплавов. В связи с этим более перспективным представляется использование альтернативных параметров СОС, основанных на наборе характеристических температур.

В работе проведена проверка гипотезы, согласно которой СОС металлических стеклообразователей коррелирует с величиной избыточной энтропии МС в состоянии переохлажденной жидкости  $\Delta S_{sc1}$ . В основе гипотезы лежит предположение о том, что СОС определяется степенью структурного беспорядка. Для проверки гипотезы выполнены calorиметрические измерения. На основе полученных данных рассчитаны температурные зависимости избыточной энтропии  $\Delta S_{G-X}(T)$  (уравнение (23)) для 34 МС. На рис. 11 (а) показаны примеры температурных зависимостей избыточной энтропии  $\Delta S_{G-X}(T)$ , рассчитанных по уравнению (23). В тексте ниже  $\Delta S_{sc1}$  обозначает максимальную избыточную энтропию МС в состоянии переохлажденной жидкости.

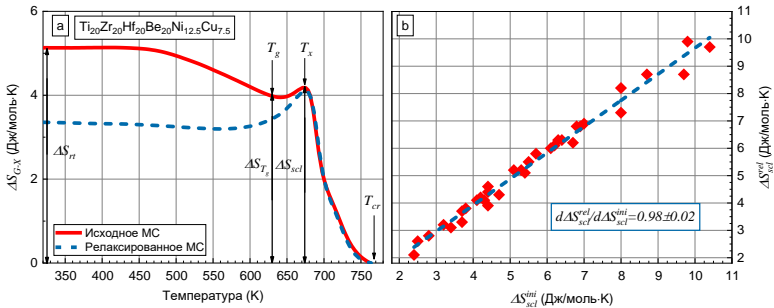


Рис. 11. Температурные зависимости избыточной энтропии  $\Delta S_{G-X}(T)$  ВЭМС  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Ni_{12.5}Cu_{7.5}$  в исходном и релаксированном состояниях, рассчитанные по уравнению (23) (а). Зависимость избыточной энтропии 34 исследованных МС после релаксации  $\Delta S_{sc1}^{rel}$  от избыточной энтропии исходных МС  $\Delta S_{sc1}^{ini}$  для состояния переохлажденной жидкости. Прямая линия соответствует линейной аппроксимации экспериментальных данных для исследованных МС.

Данные, представленные на рис. 11, свидетельствуют о том, что нагрев МС до состояния переохлажденной жидкости приводит к стиранию памяти о

его термической предыстории. Обоснованность данного утверждения для 34 исследованных МС подтверждается рис. 11 (b). Видно, что производная  $d\Delta S_{scl}^{rel}/d\Delta S_{scl}^{ini}$  равна единице в пределах погрешности. Значения  $\Delta S_{scl}$  варьируются от  $0.24R$  до  $1.20R$  и сильно зависят от химического состава МС. Следовательно,  $\Delta S_{scl}$  можно использовать для определения СОС расплава.

Для выявления роли избыточной энтропии  $\Delta S_{scl}$  в стеклообразовании были рассчитаны параметры СОС расплавов. Расчет проводился на основе характеристических калориметрических температур, после чего были построены зависимости 6 параметров СОС от  $\Delta S_{scl}$ . Результаты, полученные для 34 исследованных МС, представлены на рисунке 12.

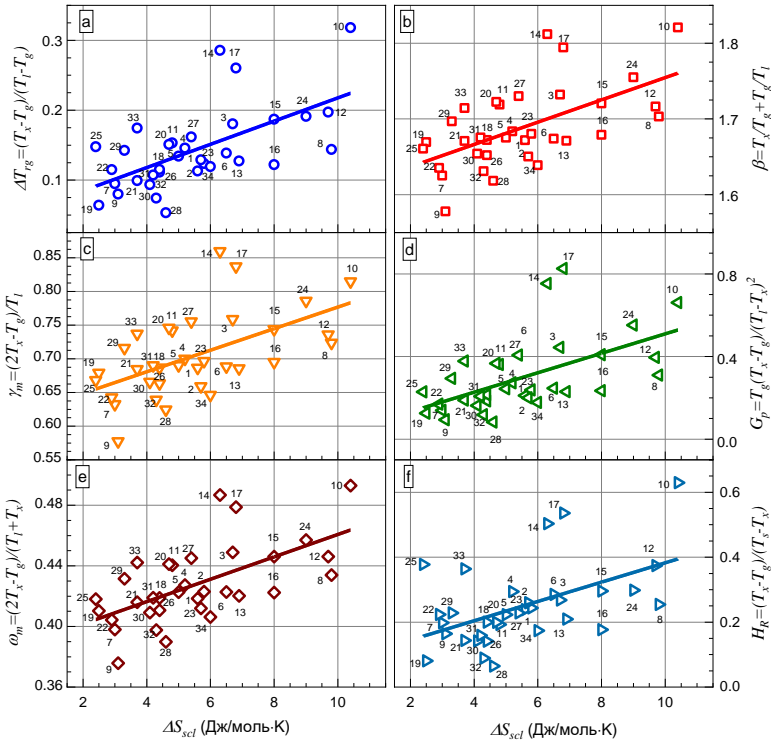


Рис. 12. Зависимости параметров СОС расплавов:  $\Delta T_{fg}$  (a),  $\beta$  (b),  $\gamma_m$  (c),  $G_p$  (d),  $\omega_m$  (e) и  $H_R$  (f) от избыточной энтропии МС в состоянии переохлажденной жидкости  $\Delta S_{scl}$ . Сплошные линии соответствуют результатам линейной аппроксимации данных.

Несмотря на значительный разброс данных, все шесть рассмотренных параметров СОС расплавов систематически возрастают с увеличением избыточной энтропии МС в состоянии переохлажденной жидкости  $\Delta S_{scl}$ , при

этом коэффициенты корреляции Пирсона находятся в диапазоне от 0.52 до 0.62. Наибольший коэффициент корреляции (0.62) соответствует параметру  $\omega_m$  (рис. 12 (е)). Различные параметры СОС демонстрируют схожую зависимость от избыточной энтропии в состоянии переохлажденной жидкости. Следует отметить, что наблюдаемый разброс точек, по-видимому, указывает на то, что ни один из рассмотренных параметров не отражает СОС полностью, что согласуется с данными работы [19].

Как отмечалось ранее, в литературе широко используется метод определения избыточных термодинамических функций расплава (индекс L) относительно кристаллической фазы (индекс X). Данный метод основан на интегрировании разности удельных теплоемкостей жидкой  $C_P^L(T)$  и кристаллической  $C_P^X(T)$  фаз с использованием соотношений [20]:

$$\Delta H_{L-X}(T) = \Delta H_f - \int_T^{T_f} (C_P^L(T) - C_P^X(T)) dT, \quad (28)$$

$$\Delta S_{L-X}(T) = \Delta S_f - \int_T^{T_f} \frac{C_P^L(T) - C_P^X(T)}{T} dT, \quad (29)$$

$$\Delta \Phi_{L-X}(T) = \Delta H_{L-X}(T) - T \Delta S_{L-X}(T), \quad (30)$$

где  $T_f$ ,  $\Delta H_f$ ,  $\Delta S_f$  – температура, энтальпия, энтропия плавления соответственно.

С другой стороны, в настоящей работе предложены уравнения (22)–(24), определяющие избыточные термодинамические функции МС как в твердом состоянии (ниже температуры стеклования  $T_g$ ), так и в состоянии переохлажденной жидкости ( $T_g < T < T_x$ ) относительно их кристаллического аналога. Поскольку расчеты избыточных термодинамических функций как для переохлажденных расплавов (литературный подход), так и для МС (подход, разрабатываемый в настоящей работе) проводятся в общем температурном диапазоне, возможен сравнительный анализ этих двух методов.

Как видно из рис. 13, значения избыточной энтальпии МС  $\Delta H_{G-X}$  и переохлажденных расплавов  $\Delta H_{L-X}$  совпадают в их общем температурном интервале  $T_g < T < T_x$ . Данное соответствие свидетельствует о согласованности результатов, полученных независимыми методами. В ходе исследования также подтверждено совпадение температурных зависимостей избыточных энтропий  $\Delta S$  и энергий Гиббса  $\Delta \Phi$  для переохлажденных металлических расплавов и соответствующих стекол в области переохлажденной жидкости МС ( $T_g < T < T_x$ ). Также подтверждено совпадение температурных зависимостей параметра структурного порядка  $\xi$ , определенного на основе энтропийных данных для металлических расплавов и стекол в области переохлажденной жидкости ( $T_g < T < T_x$ ).

Исследовано влияние избыточной энергии Гиббса на СОС расплавов, характеризуемую критической скоростью охлаждения  $R_c$ . Установлено, что отсутствует корреляция между величиной  $R_c$  и максимальным значением избыточной энергии Гиббса расплава  $\Delta \Phi_{L-X}$  для исследованных систем.

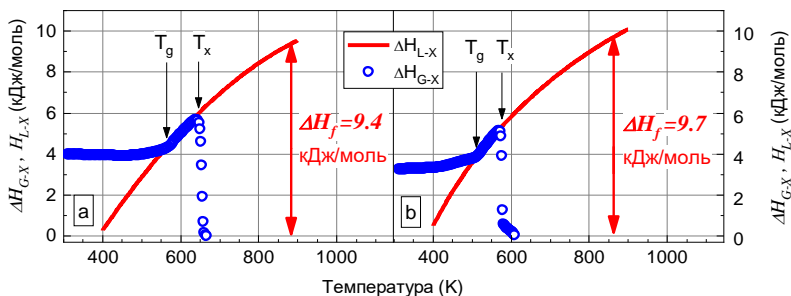


Рис. 13. Температурные зависимости избыточной энthalпии переохлажденных расплавов  $\Delta H_{L-X}$  и МС  $\Delta H_{G-X}$  для систем  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  (а) и  $\text{Pt}_{42.5}\text{Cu}_{27}\text{P}_{21}\text{Ni}_{9.5}$  (б). На графиках отмечены температура стеклования  $T_g$ , температура начала кристаллизации  $T_x$ , а также приведены значения энthalпии плавления  $\Delta H_f$ . Экспериментальные данные для избыточных энthalпий расплавов  $\Delta H_{L-X}$  были взяты из литературных источников: для  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  – из работы [17], для  $\text{Pt}_{42.5}\text{Cu}_{27}\text{P}_{21}\text{Ni}_{9.5}$  – из работы [20]. Значения избыточной энthalпии МС  $\Delta H_{G-X}$  были рассчитаны в рамках настоящего исследования по предложенному уравнению (22).

Обнаружена статистически значимая корреляция между критической скоростью охлаждения  $R_c$  и значением параметра порядка  $\xi_{\text{scf}}$ , рассчитанным по верхней границе температурного интервала переохлажденной жидкости МС. Согласно этой зависимости, снижение степени структурного порядка (уменьшение  $\xi_{\text{scf}}$ ) сопровождается уменьшением  $R_c$ , что свидетельствует об улучшении СОС металлической системы.

### Общие выводы по диссертации

1. Исследования 31 сплава, включающих системы  $\text{Zr-Cu-Al}$ ,  $\text{Zr-Cu-Al-Ni}$ ,  $\text{Zr-Cu-Ag-Al}$ ,  $\text{Zr-Co-Al}$ ,  $\text{Zr-Cu-Al-Ni-Nb}$ ,  $\text{Cu-Hf-Al}$ ,  $\text{La-Al-Ni}$ ,  $\text{La-Al-Co}$ ,  $\text{Pd-Cu-P}$ ,  $\text{Pd-Ni-P}$ ,  $\text{Pt-Cu-Ni-P}$ , а также ВЭС  $\text{Ti-Zr-Hf-Be-Cu}$ ,  $\text{Ti-Zr-Hf-Be-Ni}$ ,  $\text{Ti-Zr-Hf-Cu-Be-Ni}$  и  $\text{Zr-Hf-Al-Ni-Cu-Co-Ti}$  и др., показали, что температурные коэффициенты модулей сдвига для стеклообразного и кристаллического состояний сплавов совпадают при отсутствии СР. Это свидетельствует об общей природе сдвиговой упругости в обоих состояниях. Нагрев выше температуры начала СР изменяет кинетику релаксации модуля сдвига МС, приводя к нарушению равенства температурных коэффициентов модулей сдвига.

2. Установлена линейная зависимость интегральной теплоты релаксации МС систем  $\text{Pd-Ni-P}$  и  $\text{Zr-Cu-Al-Ni}$  от модуля сдвига при комнатной температуре для свежезакаленного состояния и после термообработки в режимах изохронного нагрева и изотермического отжига в пределах некристаллического состояния. Эта зависимость свидетельствует о том, что релаксация энthalпии МС в основном обусловлена упругой энергией дефектов межузельного типа (упругих диполей). Выделяемое при релаксации тепло является результатом изменения их концентрации.

3. Показано, что экспериментальные данные по изменению энthalпии при структурной релаксации МС систем  $\text{Zr-Cu-Al}$ ,  $\text{Cu-Hf-Al}$ ,  $\text{Zr-Cu-Al-Ti}$ ,

Zr–Cu–Al–Ni, а также ВЭС Ti–Zr–Hf–Cu–Be–Ni и Zr–Hf–Al–Ni–Cu–Co–Ti, полученные методом ДСК, с хорошей точностью (не хуже 7%) описываются произведением энthalпии формирования дефектов межузельного типа (упругих диполей) на изменение их концентрации. Последняя рассчитывалась независимо в рамках МТ на основе прецизионных данных по релаксации модуля сдвига.

4. Предложен метод расчета температурной зависимости нерелаксированного модуля сдвига МС, основанный на использовании результатов ДСК и измерений температурной зависимости модуля сдвига сплава в кристаллическом состоянии. Экспериментальная проверка метода, выполненная на различных металлических стеклообразователях (включая сплавы систем Cu–Hf–Al, Pd–Ni–P, Zr–Cu–Ag–Al–Pd, Pt–Cu–Ni–P, Zr–Cu–Al–Ni–Ti, Cu–Zr–Hf–Al–Ag, Zr–Ti–Be–Cu–Ni, а также ВЭС Ti–Zr–Hf–Be–Cu, Ti–Zr–Hf–Be–Ni, Ti–Zr–Hf–Cu–Be–Ni и Zr–Hf–Al–Ni–Cu–Co–Ti), показала, что расчетные значения с хорошей точностью (отклонение от экспериментальных данных не превышает 7–10%) описывают температурные зависимости нерелаксированного модуля сдвига МС ниже калориметрической температуры стеклования, в состоянии переохлажденной жидкости, а также в процессе кристаллизации.

5. Разработан общетермодинамический метод расчета тепловых эффектов, сопровождающих изохронный нагрев МС. Экспериментальная проверка метода, выполненная на МС систем Cu–Hf–Al, Zr–Cu–Al–Ni, Zr–Cu–Al–Ni–Ti, Cu–Zr–Hf–Al–Ag и ВЭС Ti–Zr–Hf–Cu–Be–Ni и Zr–Hf–Al–Ni–Cu–Co–Ti, показала, что экзотермический процесс ниже температуры стеклования, эндотермический эффект в области стеклования и экзотермический эффект кристаллизации количественно описываются единым термодинамическим уравнением, учитывающим изменения избыточной энтропии стекла с учетом диаупругого эффекта.

6. Установлено аналитическое соотношение, описывающее кинетику релаксационной составляющей относительного изменения объема (плотности) МС при СР и кристаллизации. На основе данных по релаксации модуля сдвига проведено сравнение расчетов с результатами дилатометрии для сплавов систем Zr–Cu–Al–Fe, Zr–Cu–Al–Ti, а также ВЭС Ti–Zr–Hf–Be–Cu, Ti–Zr–Hf–Be–Ni, показавшее их хорошее соответствие. Показано, что кинетика релаксационной составляющей относительного изменения объема как исходных, так и предварительно релаксированных образцов МС описывается линейной зависимостью в координатах «релаксационная составляющая относительного изменения объема – изменение концентрации дефектов». Концентрация дефектов определялась по данным релаксации модуля сдвига. Значение углового коэффициента этой зависимости позволило определить релаксационный объем дефектов, ответственных за наблюдаемый процесс. Величина рассчитанного релаксационного объема соответствует релаксационному объему собственных межузельных дефектов в кристаллических металлах.

7. Разработан метод расчета хрупкости (англ. fragility) МС, основанный на анализе температурной зависимости модуля сдвига в интервале

переохлажденной жидкости. Установлено, что величина хрупкости определяется производной логарифма модуля сдвига по температуре, что указывает на зависимость этого параметра от скорости генерации дефектов. Соотношение проверено в ходе специальных экспериментов по определению сдвиговой вязкости и измерению модуля сдвига в указанном температурном интервале на МС систем Zr–Cu–Al, Zr–Cu–Al–Ti, Zr–Cu–Al–Ni, Zr–Cu–Al–Ni–Ti, Cu–Hf–Al, Pd–Cu–P, Pd–Cu–Ni–P, а также ВЭС Ti–Zr–Hf–Cu–Be–Ni и Zr–Hf–Al–Ni–Cu–Co–Ti. Теоретические расчеты, выполненные на основе предложенного уравнения, показали соответствие экспериментальным значениям хрупкости с точностью не хуже 10%.

8. Предложен метод расчета избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) МС относительно их кристаллического состояния на основе калориметрических данных. Расчетные значения избыточной энтальпии стеклообразующих систем Zr–Cu–Al, Zr–Co–Al, Zr–Cu–Ag–Al, Zr–Cu–Al–Fe, Zr–Cu–Al–Ni–Ti, Cu–Hf–Al, Pd–Ni–P, а также ВЭС Ti–Zr–Hf–Be–Ni, Zr–Cu–Hf–Al–Ag–Ni и Ti–Zr–Hf–Cu–Be–Ni, сопоставлены с упругой энергией подсистемы дефектов межузельного типа (упругих диполей), оцененной в рамках МТ по данным измерений модуля сдвига. Установлено соответствие между калориметрически найденной избыточной энтальпией МС относительно их кристаллического состояния и рассчитанной упругой энергией подсистемы дефектов с точностью до 10–15%, что свидетельствует о преимущественно упругом происхождении избыточной энтальпии.

9. Установлено, что сдвиговая вязкость МС при температуре стеклования систематически возрастает с увеличением энтропии смешения и снижается с ростом избыточной энтропии относительно кристаллического состояния при этой же температуре. Эта закономерность выявлена в ходе анализа температурных зависимостей сдвиговой вязкости 14 МС, включая низкоэнтропийные (Zr–Cu–Al, Cu–Hf–Al, Zr–Cu–Al–Ti), среднеэнтропийные (Zr–Cu–Al–Ni, Zr–Cu–Co–Al, Zr–Cu–Al–Ni–Ti, Cu–Zr–Hf–Al–Ag) и ВЭС (Pt–Pd–Cu–Ni–P, Zr–Cu–Hf–Al–Ag–Ni, Zr–Hf–Al–Co–Ni–Cu, Zr–Hf–Al–Ni–Cu–Co–Ti, Ti–Zr–Hf–Cu–Be–Ni, а также сложнелегированный сплав Zr–Cu–Hf–Al–Ni–Ti–Co–Y–Fe). Повышенная вязкость ВЭС при температуре стеклования объясняется их пониженной избыточной энтропией, что свидетельствует об уменьшенной релаксационной способности.

10. Предложен энтропийный подход для количественной оценки степени упорядочения в МС. На основе температурной зависимости избыточной энтропии МС относительно кристаллического состояния и энтропии плавления кристалла введен безразмерный параметр структурного порядка, варьирующийся от 0 до 1. Значение 0 соответствует полностью разупорядоченному (жидкоподобному) состоянию, а 1 – максимально упорядоченному (кристаллоподобному) состоянию. Апробация метода выполнена на репрезентативной выборке сплавов: Zr–Cu–Al, Zr–Cu–Al–Fe, Zr–Cu–Al–Ti, La–Al–Ni, La–Al–Co, Zr–Co–Al, Zr–Cu–Al–Ni, Zr–Cu–Al–Ni–Ti, Pd–Ni–P, Pd–Cu–Ni–P, Pt–Cu–Ni–P, Pt–Pd–Cu–Ni–P и Zr–Cu–Hf–Al–Ag–Ni. Продемонстрирована эффективность предложенного параметра для

сравнительной оценки степени упорядочения в МС разного химического состава, а также для оценки структурных изменений в процессе релаксации.

11. Установлена корреляция максимального значения параметра структурного порядка МС в состоянии переохлажденной жидкости с критической скоростью охлаждения расплава и с критерием стеклообразования, базирующимся на характеристических калориметрических температурах. Данная корреляция выявлена для систем Zr–Cu–Al, Zr–Cu–Al–Fe, Zr–Cu–Al–Ti, La–Al–Ni, La–Al–Co, Zr–Co–Al, Zr–Cu–Al–Ni, Zr–Cu–Al–Ni–Ti, Pd–Ni–P, Pd–Cu–Ni–P, Pt–Cu–Ni–P, а также ВЭС Pt–Pd–Cu–Ni–P и Zr–Cu–Hf–Al–Ag–Ni. Показано, что увеличение параметра структурного порядка в состоянии переохлажденной жидкости приводит к снижению СОС расплава, тогда как его уменьшение способствует стеклообразованию.

12. На основе анализа термограмм ДСК для 34 МС (включающих практически все исследованные в работе сплавы) установлены закономерности изменения избыточной энтропии относительно кристаллического состояния. Показано, что значения избыточной энтропии при комнатной температуре и температуре стеклования чувствительны к степени предварительной СР стекла. В то же время максимальная избыточная энтропия, достигаемая в состоянии переохлажденной жидкости, не зависит от тепловой предыстории образца и, следовательно, является физическим параметром, характеризующим данное стекло. Для исследованной выборки сплавов выполнен расчет шести наиболее распространенных критериев СОС, основанных на характеристических калориметрических температурах. Установлено, что все рассмотренные параметры СОС закономерно возрастают с увеличением максимальной избыточной энтропии в состоянии переохлажденной жидкости. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что СОС переохлажденных расплавов повышается с ростом их структурной неупорядоченности, количественной мерой которой выступает максимальная величина избыточной энтропии МС в состоянии переохлажденной жидкости.

13. Установлено, что температурные зависимости избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) МС в состоянии переохлажденной жидкости совпадают с соответствующими зависимостями переохлажденных расплавов. Этот вывод сделан при сопоставлении данных автора для стеклообразных систем Pd–Ni–P, Pt–Cu–Ni–P, а также высокоэнтропийной системы Zr–Cu–Hf–Al–Ag–Ni с литературными данными для расплавов тех же составов.

14. Полученные в работе результаты показали, что учет взаимосвязи кристалла, расплава и стекла позволяет в рамках единого подхода количественно описать связи между диаупругими релаксациями, тепловыми явлениями, релаксацией объема, фрагильностью и избыточными термодинамическими функциями МС.

#### Список цитируемой литературы

1. Gallino I., Busch R. Physical Metallurgy of Bulk Metallic Glass-Forming Liquids – Berlin: Springer, 2024. – 215 P.
2. Ashby M.F., Greer A.L. // Scripta Materialia. 2006. V. 54. P. 321.

3. Ghorbani A., Askari A., Malekan M. [et al.] // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. P. 11754.
4. Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция – М.: "Учеба" МИСиС, 2006. – 338 с.
5. Qiao J.C., Wang Q., Pelletier J.M. [et al.] // *Prog. Mater. Sci.* 2019. V. 104. P. 250.
6. Кобелев Н.П., Хоник В.А. // *УФН.* 2023. Т. 193. В. 7. С. 717–736.
7. Granato A.V. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 974–977.
8. Wang W.H. // *Prog. Mater. Sci.* 2012. V. 57. P. 487–656.
9. Немиллов С.В. // *ЖФХ.* 1968. Т. XLII. С. 1391–1396.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика в 10 т. Т.5, Ч.1: Статистическая физика – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 616 с.
11. Angell C.A. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1988. V. 49. P. 863–871.
12. Jiang Q.K., Wang X.D., Nie X.P. [et al.] // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 1785.
13. Wang T., Hu L., Liu Y. [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 744. P. 316–323.
14. Yamasaki T., Maeda S., Yokoyama Y. [et al.] // *Mater. Trans.* 2005. V. 46. P. 2746–2750.
15. Wei S., Stolpe M., Gross O. [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. P. 181901.
16. Yang M., Liu X.J., Wu Y. [et al.] // *Mater. Res. Lett.* 2018. V. 6. P. 495.
17. Wilde G., Gorler G.P., Willnecker R. [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 397399.
18. Lu Z.P., Liu C.T. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 115505.
19. Li M.X., Sun Y.-T., Wang C. [et al.] // *Nat. Mater.* 2022. V. 21. P. 165–171.
20. Neuber N., Gross O., Frey M. [et al.] // *Acta Mater.* 2021. V. 220. P. 117300.

#### Публикации автора по теме диссертации

1. **Makarov, A. S.** Thermodynamic potentials of metallic alloys in the undercooled liquid and solid glassy states / **A. S. Makarov**, R. A. Konchakov, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // *Materialia.* – 2025. – Vol. 42. – P. 102471.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q2, РИНЦ, Белый список)
2. **Makarov, A. S.** On the nature of the glass transition in metallic glasses after deep relaxation / **A. S. Makarov**, G. V. Afonin, R. A. Konchakov, J. C. Qiao, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2025. – Vol. 666. – P. 123667.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q2, РИНЦ, Белый список)
3. **Makarov, A. S.** Relationship between the shear modulus and defect-induced structural relaxation of high-entropy metallic glasses / **A. S. Makarov**, E. V. Goncharova, J. C. Qiao, R. A. Konchakov, V. A. Khonik // *Solid State Communications.* – 2025. – Vol. 404. – P. 116008.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q2, РИНЦ, Белый список)
4. Khmyrov, R. S. Relationship between the shear modulus and volume relaxation in high-entropy metallic glasses: Experiment and physical origin / R. S. Khmyrov, **A. S. Makarov**, J. C. Qiao, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // *Materials Chemistry and Physics.* – 2025. – Vol. 332. – P. 130184.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
5. **Макаров, А. С.** Избыточная энтропия металлических стекол и ее связь со стеклообразующей способностью материнских расплавов / **А. С. Макаров**,

- Р. А. Кончаков, Г. В. Афонин, Ц. Ч. Цзиао, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2024. – Т. 120. В. 10. – С. 794–801.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q3, РИНЦ, Белый список)
6. **Makarov, A. S.** Relationship between the entropy of mixing, excess entropy and the shear viscosity of metallic glasses near the glass transition / **A. S. Makarov**, J. B. Cui, J. C. Qiao, G. V. Afonin, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // *Intermetallics*. – 2024. – Vol. 175. – P. 108478.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
  7. **Makarov, A. S.** Dimensionless parameter of structural ordering and excess entropy of metallic and tellurite glasses / **A. S. Makarov**, G. V. Afonin, R. A. Konchakov, V. A. Khonik, J. C. Qiao, A. N. Vasiliev, N. P. Kobelev // *Scripta Materialia*. – 2024. – Vol. 239. – P. 115783.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
  8. **Makarov, A. S.** Defect-induced ordering and disordering in metallic glasses / **A. S. Makarov**, G. V. Afonin, R. A. Konchakov, J. C. Qiao, A. N. Vasiliev, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // *Intermetallics*. – 2023. – Vol. 163. – P. 108041.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
  9. **Макаров, А. С.** Общестермодинамический подход для описания кинетики тепловых эффектов в высокоэнтропийных аморфных сплавах / **А. С. Макаров** // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2023. – Т. 118. В. 3. – С. 177–184.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q3, РИНЦ, Белый список)
  10. **Макаров, А. С.** Прогнозирование кинетики релаксации модуля сдвига при кристаллизации металлических стекол на основе калориметрических измерений / **А. С. Макаров**, Г. В. Афонин, Ц. Ч. Цзиао, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2022. – Т. 161. В. 3. – С. 373–380.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q3, РИНЦ, Белый список)
  11. **Makarov, A. S.** Thermodynamic approach for the understanding of the kinetics of heat effects induced by structural relaxation of metallic glasses / **A. S. Makarov**, G. V. Afonin, A. S. Aronin, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2022. – Vol. 34. – P. 125701.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q2, РИНЦ, Белый список)
  12. **Makarov, A. S.** Boson heat capacity peak and its evolution with the enthalpy state and defect concentration in a high entropy bulk metallic glass / **A. S. Makarov**, G. V. Afonin, K. V. Zakharov, A. N. Vasiliev, J. C. Qia, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // *Intermetallics*. – 2022. – Vol. 141. – P. 107422.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
  13. **Makarov, A. S.** Determination of the thermodynamic potentials of metallic glasses and their relation to the defect structure / **A. S. Makarov**, G. V. Afonin, J. C. Qiao, A. M. Glezer, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2021. – Vol. 33. – P. 435701.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q2, РИНЦ, Белый список)
  14. **Макаров, А. С.** Энергетические изменения релаксационной природы в высокоэнтропийных объемных аморфных сплавах / **А. С. Макаров**, Е. В.

- Гончарова, Ц. Ч. Цзяо, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 160. В. 2 (8). – С. 213–222.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q3, РИНЦ, Белый список)
15. **Makarov, A. S.** Relation of the fragility and heat capacity jump in the supercooled liquid region with the shear modulus relaxation in metallic glasses / **A. S. Makarov**, J. C. Qiao, N. P. Kobelev, A. S. Aronin, V. A. Khonik // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2021. – Vol. 33. – P. 275701.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q2, РИНЦ, Белый список)
  16. **Макаров, А. С.** Расчет фрагильности высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов на основе данных по релаксации сдвиговой упругости / **А. С. Макаров**, Е. В. Гончарова, Ц. Ч. Цзяо, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 113. В. 11. – С. 751–756.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q2, РИНЦ, Белый список)
  17. **Makarov, A. S.** One-to-one correlation between the kinetics of the enthalpy changes and the number of defects assumed responsible for structural relaxation in metallic glasses / **A. S. Makarov**, G. V. Afonin, R. A. Konchakov, J. C. Qiao, A. S. Aronin, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – Vol. 558. – P. 120672.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
  18. **Makarov, A. S.** Relationship between the shear moduli of metallic glasses and their crystalline counterparts / **A. S. Makarov**, Yu. P. Mitrofanov, E. V. Goncharova, J. C. Qiao, N. P. Kobelev, A. M. Glezer, V. A. Khonik // *Intermetallics*. – 2020. – Vol. 125. – P. 106910.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
  19. **Макаров, А. С.** Расчет температурной зависимости нерелаксированного модуля сдвига высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов на основе калориметрических данных / **А. С. Макаров**, Е. В. Гончарова, Г. В. Афонин, Ц. Ч. Цзяо, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2020. – Т. 111. В. 10. – С. 691–696.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q2, РИНЦ, Белый список)
  20. **Makarov, A. S.** Heat Effects Occurring in the Supercooled Liquid State and Upon Crystallization of Metallic Glasses as a Result of Thermally Activated Evolution of Their Defect Systems / **A. S. Makarov**, G. V. Afonin, Yu. P. Mitrofanov, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // *Metals*. – 2020. – Vol. 10. – P. 417.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
  21. **Makarov, A. S.** Density and shear modulus changes occurring upon structural relaxation and crystallization of Zr-based bulk metallic glasses: In situ measurements and their interpretation / **A. S. Makarov**, Yu. P. Mitrofanov, R. A. Konchakov, N. P. Kobelev, K. Csach, J. C. Qiao, V. A. Khonik // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 521. – P. 119474.  
(ВАК K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
  22. **Makarov, A. S.** Predicting temperature dependence of the shear modulus of metallic glasses using calorimetric data / **A. S. Makarov**, Yu. P. Mitrofanov,

- G. V. Afonin, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // Scripta Materialia. – 2019. – Vol. 168. – P. 10–13.  
(BAK K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
23. **Makarov, A. S.** Relationship between the heat effects and shear modulus changes occurring upon heating of a metallic glass into the supercooled liquid state / **A. S. Makarov**, G. V. Afonin, Yu. P. Mitrofanov, R. A. Konchakov, N. P. Kobelev, J. C. Qiao, V. A. Khonik // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 500. – P. 129–132.  
(BAK K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
24. **Makarov, A. S.** Evolution of the activation energy spectrum and defect concentration upon structural relaxation of a metallic glass determined using calorimetry and shear modulus data / **A. S. Makarov**, G. V. Afonin, Yu. P. Mitrofanov, R. A. Konchakov, N. P. Kobelev, J. C. Qiao, V. A. Khonik // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 745. – P. 378–384.  
(BAK K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
25. **Makarov, A. S.** Shear susceptibility – A universal integral parameter relating the shear softening, heat effects, anharmonicity of interatomic interaction and “defect” structure of metallic glasses / **A. S. Makarov**, Yu. P. Mitrofanov, G. V. Afonin, N. P. Kobelev, V. A. Khonik // Intermetallics. – 2017. – Vol. 87. – P. 1–5.  
(BAK K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
26. **Makarov, A. S.** Prediction of the annealing effect on room-temperature shear modulus of a metallic glass / **A. S. Makarov**, V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, A. N. Tsyplakov // Intermetallics. – 2016. – Vol. 69. – P. 10–12.  
(BAK K1, WOS, SCOPUS Q1, РИНЦ, Белый список)
27. **Макаров, А. С.** Зависимость модуля сдвига стекла от модуля сдвига кристалла и кинетики структурной релаксации для системы  $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$  / **А. С. Макаров**, Ю. П. Митрофанов, Г. В. Афонин, В. А. Хоник, Н. П. Кобелев // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. № 5. – С. 965–969.  
(BAK K1, WOS, SCOPUS Q3, РИНЦ, Белый список)