

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

На правах рукописи

Цыплаков Александр Николаевич

**Релаксация модуля сдвига и тепловые явления в металлических стеклах
на основе Pd и Zr**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Хоник В.А.

Воронеж – 2016

Оглавление

Введение.....	5
Глава I. Термодинамика и упругость металлических стекол (литературный обзор).....	12
1.1. Общие термодинамические и релаксационные представления о стекловании и структурной релаксации.....	12
1.2. Упругие эффекты при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол.....	23
1.3. Связь между релаксацией упругих модулей и тепловыми эффектами....	36
Выводы из литературного обзора.....	40
Глава II. Методика эксперимента	42
2.1 Приготовление и структурный анализ образцов металлических стекол...42	42
2.2 Измерения тепловых потоков методом дифференциальной сканирующей калориметрии.....	45
2.3. Измерения модуля сдвига методом электромагнитного акустического преобразования.....	48
2.4. Измерения модуля Юнга на изгибных колебаниях.....	52
2.5. Дилатометрические измерения.....	54
Глава III. Экспериментальное исследование тепловых и упругих явлений в объемных металлических стеклах на основе Zr и Pd.....	57
3.1. Гистерезис модуля сдвига и внутреннего трения при структурной релаксации металлических стекол на основе Zr и Pd вблизи температуры стеклования.....	58
3.1.1 Основные экспериментальные закономерности.....	59

3.1.2. Кинетика релаксации модуля сдвига и внутреннего трения объемного металлического стекла $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$	63
3.1.3. Кинетика релаксации металлического стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ вблизи метастабильного равновесия. Время релаксации.....	66
3.1.4. Интерпретация релаксации в рамках межузельной теории. Концентрация дефектов и кинетика релаксации.....	69
Выводы по разделу 3.1.....	76
3.2. Прогнозирование изменения модуля сдвига металлического стекла при комнатной температуре после высокотемпературного отжига.....	77
3.2.1. Кинетика релаксации модуля сдвига после сложной термообработки.....	77
Выводы по разделу 3.2.....	80
3.3. Структурная релаксация в объемном металлическом стекле $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$	81
3.3.1. Изменение плотности металлического стекла $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ при структурной релаксации и кристаллизации.....	81
3.3.2. Кинетика релаксации модуля сдвига и тепловые явления в металлическом стекле $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$	83
3.3.3. Взаимосвязь между тепловым потоком и релаксацией модуля сдвига.....	86
Выводы по разделу 3.3.....	91
3.4. Определение спектра энергий активации структурной релаксации в металлических стеклах из калориметрических данных и данных по релаксации модуля сдвига.....	93
3.4.1. Расчет спектра энергий активации по данным калориметрии.....	93

3.4.2. Концентрация дефектов, ответственных за структурную релаксацию.....	101
Выводы по разделу 3.4.....	103
3.5. Эффект «кроссовера» модуля Юнга в объемном металлическом стекле $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ и его связь со спектром энергий активации.....	104
3.5.1. Экспериментальные результаты изучения кроссовер-релаксации в металлическом стекле $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	104
3.5.2. Изменение энергетического спектра структурной релаксации при длительном старении.....	107
3.5.3. Кроссовер в условиях калориметрического эксперимента.....	110
3.5.4. Восстановление спектра энергии активации после старения и восстановления закалкой из состояния переохлажденной жидкости....	111
Выводы по главе 3.5.....	115
Общие выводы по работе.....	117
Литература.....	119

Введение

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

Одной из нерешенных задач физики структурной релаксации МС является природа структурных конфигураций, называемых часто дефектами и ответственных за релаксацию физических свойств некристаллического вещества при термообработке. Изменение концентрации таких структурных конфигураций приводит к изменению физических свойств МС. Эти конфигурации являются скорее элементами структуры МС, нежели дефектами в обычном понимании этого термина. Для описания дефектов было предложено несколько феноменологических моделей, построенных главным образом на основе модели свободного объема [1] и модели зон сдвиговых превращений (STZ) [2, 3].

Свободный объем определяется как превышение объема областей с пониженной плотностью над некоторой «идеальной аморфной структурой». Этот подход широко применяется для описания различных свойств МС, таких, например, как диффузия, вязкость, ползучесть [4-6]. Модель свободного объема, однако, имеет ряд серьезных недостатков как общетеоретического характера [7, 8], так и связанных с особенностями интерпретации экспериментов [9-12].

Зоны сдвиговых превращений – это группы атомов (около десятка), восприимчивых к сдвигу при приложении внешнего напряжения [3, 13, 14].

Процесс сдвига напоминает зарождение дислокационной петли, которая не распространяется [13].

Помимо указанных дефектов, структурную релаксацию связывают с дефектами типа упругих диполей, которые взаимодействуют с приложенным сдвиговым механическим напряжением [11]. В некотором смысле это взаимодействие аналогично взаимодействию электрического диполя с электрическим полем.

Альтернативный подход к описанию структурной релаксации МС основан на межузельной теории, предложенной Гранато в 1992 году [15]. В рамках этого подхода плавление простых металлических кристаллов интерпретируется как результат тепловой генерации межузельных атомов в расщепленной (гантельной) конфигурации. В жидком состоянии эти конфигурации не теряют своей идентичности. При охлаждении жидкости они конфигурационно «замораживаются», так что получается твердое некристаллическое вещество, содержащее определенное количество этих дефектов. В рамках межузельной теории центральной физической величиной является нерелаксированный модуль сдвига G (т.е. модуль сдвига, измеренный за время много меньшее характерного времени структурных перестроек), который прямо связан с концентрацией межузельных дефектов. Это позволяет относительно просто отслеживать изменение их концентрации путем измерений G , что представляет эффективный инструмент анализа кинетики релаксации.

Межузельная теория в настоящее время является одним из наиболее перспективных подходов, поскольку она приводит к довольно многочисленным успешным интерпретациям ряда свойств равновесных и переохлажденных жидкостей, а также стекол [16 - 19]. В частности, она позволяет объяснить эмпирическое правило плавления Линдемана [20] и энтропию плавления (правило Ричардса) [20]. Межузельная теория в настоящее время интенсивно развивается в плане интерпретации релаксационных явлений в МС [21 - 23]. В рамках этой теории удастся теоретически описать кинетику тепловых эффектов [19], что, однако, требует тщательной экспериментальной апробации.

Обнаруженная впервые в работах [19, 21] корреляция между релаксацией модуля сдвига и скоростью изменения энтальпии (тепловым потоком) МС требует дальнейшего экспериментального исследования. Это необходимо как для апробации этого подхода, так и для его дальнейшего развития применительно к релаксационным явлениям в МС.

Безотносительно к межузельной теории, модуль сдвига в последние годы все больше и больше рассматривается как важнейший термодинамический параметр (являющийся второй производной энергии Гиббса по сдвиговой деформации), контролирующей кинетику релаксации в переохлажденных жидкостях и стеклах [24 - 28]. В частности предполагается, что модуль сдвига определяет энергию активации элементарных атомных перестроек [24, 25], начало пластического течения [27], сдвиговую вязкость [28] МС, а также проявляет многочисленные корреляции с микроструктурными характеристиками, температурой стеклования, температурой плавления, реологическими свойствами стеклообразующих жидкостей и др. [26].

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

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

1. Экспериментальное исследование особенностей кинетики релаксации модуля сдвига и тепловых явлений, возникающих при структурной релаксации ряда МС.

2. Физическая интерпретация установленных особенностей структурной релаксации.

Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие конкретные задачи:

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

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

- Установлено, что охлаждение МС из состояния переохлажденной жидкости с малой скоростью вызывает значительный гистерезис модуля сдвига и внутреннего трения. Природа обнаруженного явления интерпретирована в рамках межзельной теории как результат снижения или роста концентрации дефектов типа межзельных гантелей в условиях большого времени релаксации, значительно превышающего максвелловское время релаксации.
- На основе межзельной теории разработан и экспериментально апробирован метод восстановления спектра энергии активации структурной релаксации из калориметрических данных. Показано, что этот метод дает практически тот же результат, что и известный метод восстановления спектра энергии активации из данных по релаксации модуля сдвига.
- Показано, что теплота структурной релаксации в расчете на один дефект для исследуемых стекол практически совпадает с теоретическим значением энтальпии формирования дефектов, предсказываемой межзельной теорией.

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

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

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

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

На защиту выносятся:

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

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

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

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

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

Публикации. Основное содержание работы изложено в 6 статьях [29 - 34], опубликованных в международных физических журналах, входящих в перечень ВАК рецензируемых научных журналов для опубликования основных научных результатов диссертаций и индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus.

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

Постановка целей и задач исследований осуществлена научным руководителем проф. В.А. Хоником.

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

Глава I

ТЕРМОДИНАМИКА И УПРУГОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ (литературный обзор)

1.1. Общие термодинамические и релаксационные представления о стекловании и структурной релаксации металлических стекол

Металлические стекла получают методом охлаждения расплава до температур, лежащих ниже равновесной температуры плавления T_m со скоростью выше критической скорости охлаждения, характерной для данного расплава. В процессе охлаждения жидкости параметры и функции, описывающие ее состояние (например, объем V и энтальпия H), изменяются непрерывно и плавно, поскольку структура переохлажденной жидкости успевает подстроиться под изменение температуры, оставаясь в равновесном (но метастабильном) состоянии [1]. Однако, с некоторого момента структура перестает успевать за изменением температуры и отслеживать равновесное состояние. В результате наблюдается переход метастабильной жидкости в твердую фазу, которую обычно называют стеклом, а сам процесс перехода – стеклованием.

Стеклование наблюдается в относительно узком температурном интервале [24, 35]. При этом оно сопровождается непрерывным и плавным изменением объема V и энтальпии H системы так, как показано на рис. 1.1.1 и 1.1.2. Видно, что в состоянии стекла термодинамические величины характеризуются меньшим температурным коэффициентом.

В области стеклования расплав термодинамически переохлажден и быстро кристаллизуется, если концентрация центров кристаллизации превышает критическое значение. В противном случае в этом интервале жидкость имеет высокую вязкость и кристаллизацию можно избежать, если скорость охлаждения достаточна для того, чтобы предотвратить образование центров кристаллизации и кристаллическую фазу в дальнейшем. Минимальная скорость охлаждения, при которой не происходит кристаллизация, называется критической скоростью

охлаждения. При самых низких температурах в этом интервале с понижением температуры быстро увеличивается вязкость жидкости (см. рис. 1.1.3) и процесс стеклования может произойти даже в присутствии центров кристаллизации из-за низкой подвижности атомов, которая прекращает рост кристаллов [36].

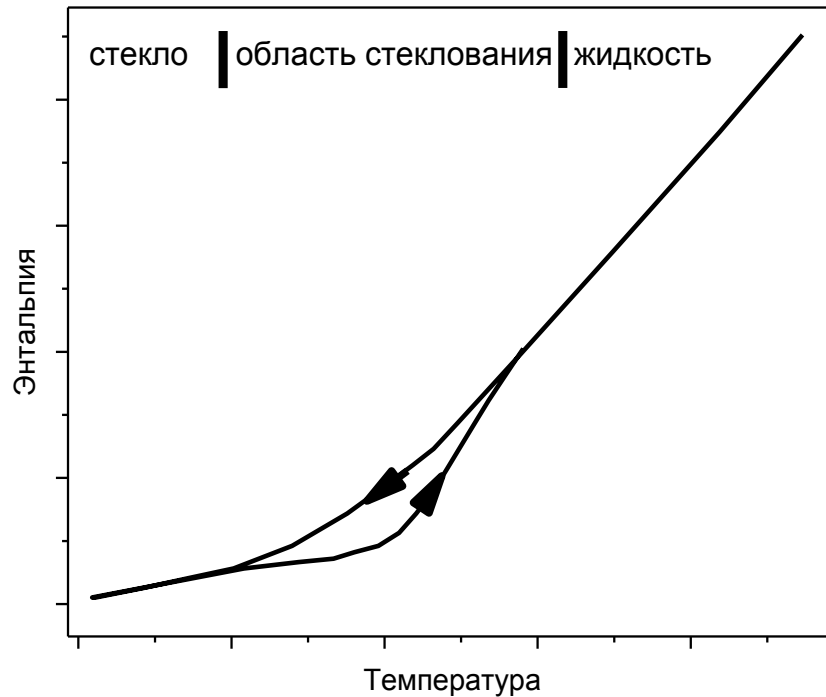


Рисунок 1.1.1. Схематичное изображение температурной зависимости энтальпии H при охлаждении жидкой фазы с последующим переходом в стеклообразное твердое состояние. Представлен также обратный ход системы из стекла в состояние метастабильной жидкости. При этом наблюдается гистерезис H [24].

Если происходит кристаллизация, то она вызывает скачкообразное изменение свойств (как показано, например, на рис. 1.1.2 и 1.1.3 для изменений объема и вязкости). Кристаллизация может иметь место только в области переохлажденной жидкости и если ее удастся избежать при охлаждении, то переохлажденная жидкость переходит в состояние твердого стекла. Диапазон стеклования определяется температурой стеклования T_g , ниже которой образец является конфигурационно замороженной жидкостью. Экспериментально T_g близка к температуре, при которой вязкость достигает 10^{12} Па \times с. На рисунках 1.1.2 и 1.1.3 видно, что выше T_g объем и вязкость имеют сильную температурную

зависимость, что отражает изменения в конфигурационно переохлажденной жидкости. Понижение температуры переохлажденной жидкости вызывает сильный рост вязкости, приводящая к тому, что атомные движения ниже T_g начинают протекать медленно, в результате чего изменений физических свойств далее при охлаждении практически не происходит. В соответствии с отсутствием существенных изменений в структуре стекла при охлаждении, его свойства имеют достаточно слабую температурную зависимость, примерно соответствующую поведению кристалла.

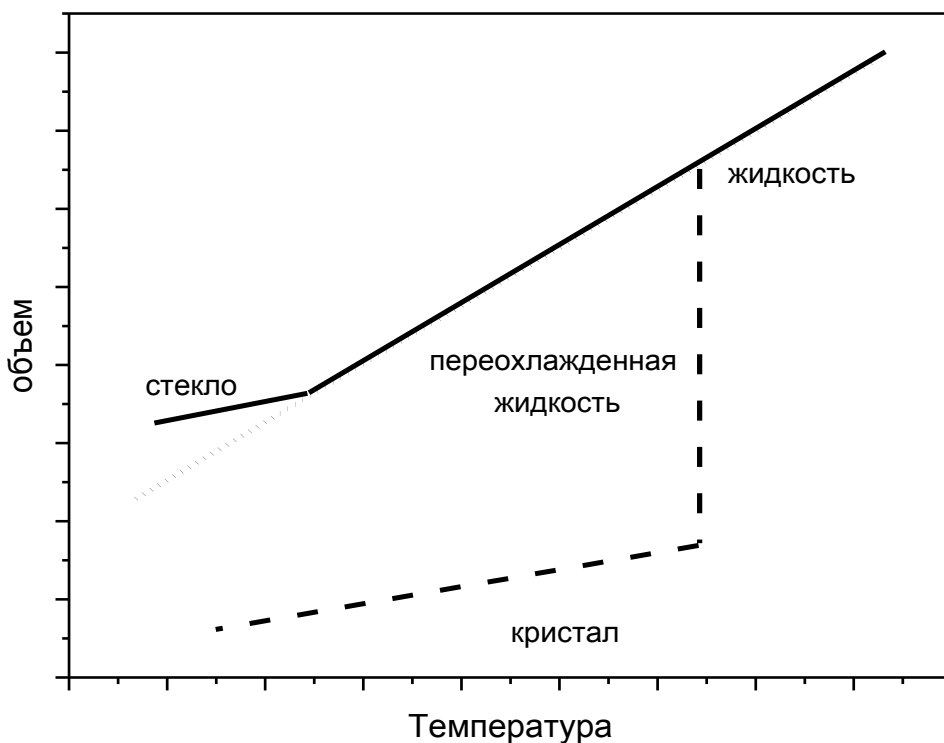


Рисунок 1.1.2. Схематичное изображение изменение удельного объема V во время охлаждения из жидкой фазы. Штриховой линией показано изменение объема при кристаллизации расплава [24, 35].

Важно отметить, что температура стеклования T_g не является термодинамически определенной температурой, ее величина определяется кинетикой охлаждения. Если скорость охлаждения уменьшается (но не настолько, чтобы вызвать кристаллизацию в области переохлажденной

жидкости), то это влечет за собой уменьшение объема и увеличение вязкости стекла, что указывает на уменьшение температуры стеклования.

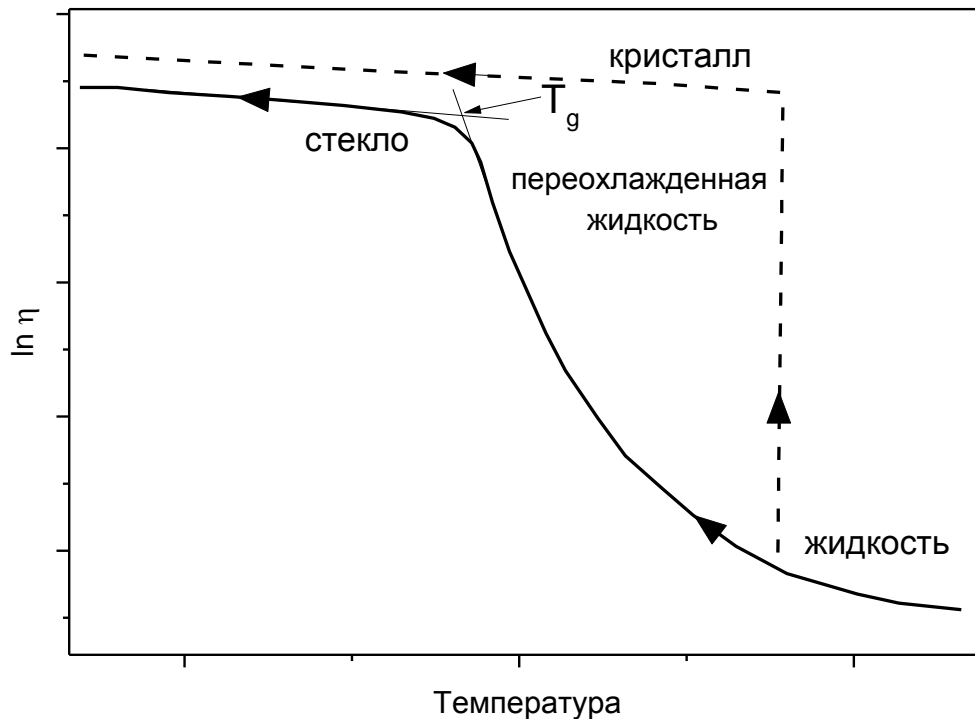


Рисунок 1.1.3. Схематичное изображение температурной зависимости логарифма ньютоновской вязкости η . Штриховой линией показана вязкость η при кристаллизации расплава [35].

Все вышеперечисленные особенности делают стеклование похожим на фазовый переход II рода. Однако, это сходство внешнее, так как характерное изменение величин V и H зависит от скорости охлаждения \dot{T} стеклообразующего расплава. Кроме того, при последующем нагреве стекла наблюдается гистерезис величин V и H — переход стекла в жидкость происходит по иному кинетическому пути. Тем не менее, вводится понятие температуры стеклования T_g , которую определяют как температуру, соответствующую пересечению кривых свойств метастабильной жидкости и свойств состояния стекла [1], как показано на рисунке 1.1.3. Температура стеклования T_g зависит от соотношения скорости охлаждения \dot{T} расплава и времени релаксации структуры, причем снижение \dot{T} будет приводить к снижению T_g . Когда характерное время релаксации структуры

станет больше характерного времени изменения внешних термодинамических параметров (например, температуры и т.п.), происходит «замораживание» структуры переохлажденной жидкости – образование стеклообразной фазы с ее характерными свойствами.

Стекло является твердой фазой, для которой характерно отсутствие дальнего порядка в расположении атомов и структурная неустойчивость, которая проявляет себя в виде релаксационных процессов, получивших обобщенное название «структурная релаксация» [37].

Для полного феноменологического понимания стеклования и структурной релаксации необходимо решить две задачи. Во-первых, необходимо найти зависимость термодинамических функций стекла от термодинамических условий. Во-вторых, необходимо определить кинетические закономерности релаксации структуры при изменении параметров состояния системы. Поскольку при исследовании структурной релаксации изучаются физические свойства (например, вязкость, упругость и т.д.), а не сама структура (в силу объективных причин), решение двух вышеуказанных задач необходимо для поиска и построения теоретической модели структуры, которая бы правильно описывала свойства стекол и их релаксационное поведение.

Какие релаксационные особенности в поведении физических свойств имеют металлические стекла? Например, при нагреве металлического стекла наблюдается снижение или увеличение энтальпии H в зависимости от температурных условий и тепловой предыстории. Изменение ΔH энтальпии стекла легко обнаруживается с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в виде экзо- или эндотермических тепловых эффектов (рис 1.1.4). Эти эффекты отражают структурные изменения, происходящие в стекле при повышении температуры.

Перечислим характерные особенности термограмм ДСК для МС. Во-первых, это размытая по температуре экзотермическая реакция, которая является отражением структурной релаксации, сопровождаемой снижением энтальпии H стекла (на рис 1.1.4 обозначена как ΔH_{sr}). Во-вторых, переход стекла в

метастабильное жидкое состояние требует подвода теплоты (рис 1.1.4), на термограмме ДСК проявляется ростом энтальпии. В-третьих, это мощный экзотермический пик, являющийся следствием кристаллизации метастабильной жидкости. Необходимо отметить, что последний тепловой эффект является самым большим по абсолютной величине.

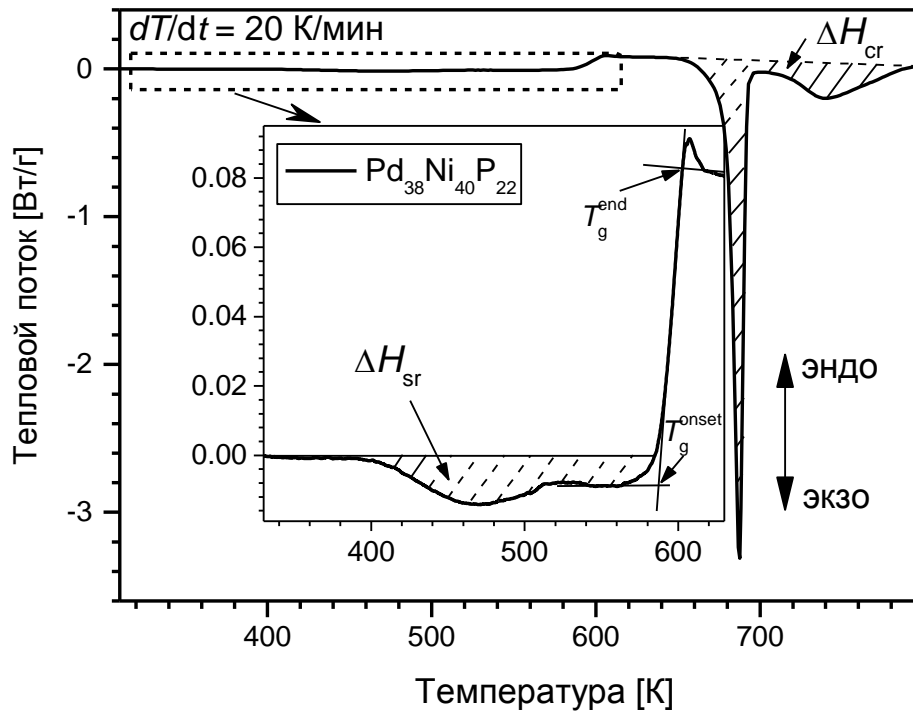


Рисунок 1.1.4. Температурная зависимость теплового потока для свежезакаленного МС $\text{Pd}_{38}\text{Ni}_{40}\text{P}_{22}$. На вставке показан тепловой поток ниже и вблизи T_g . ΔH_{sr} и ΔH_{cr} – изменение энтальпии при структурной релаксации и кристаллизации, T_g^{onset} и T_g^{end} – начало и конец интервала стеклования, соответственно [38].

Изменение энтальпии ΔH металлического стекла для всех вышеуказанных процессов чаще всего связывают с изменением величины свободного объема Δv_f [39, 40]. По определению, свободный объем v_f – это величина избыточного объема в сравнение с объемом системы, находящимся в «идеальном» аморфном состоянии [41]. При таком определении v_f возникают очевидные трудности. Во-первых, непонятно, что представляет собой

«идеальное аморфное состояние», как его определить и существует ли оно в принципе [1]. Во-вторых, сама по себе энтальпия H является не только функцией объема V , но также и функцией внутренней энергии системы [42].

Концепция свободного объема как источника изменения энтальпии металлического стекла при термообработке является очень популярной в литературе. Согласно ряду работ [39, 40], изменение энтальпии ΔH пропорционально изменению свободного объема Δv_f :

$$\Delta H = \psi \Delta v_f, \quad (1.1.1)$$

где ψ – эмпирический параметр. Если величину Δv_f определять через относительное изменение объема $\Delta V/V$ системы в виде $\Delta v_f = -\Delta V/V$, то ряд экспериментальных исследований [43 - 47] подтверждает соотношение (1.1.1). Другими словами, согласно этим исследованиям изменение энтальпии ΔH металлического стекла должно коррелировать с изменением его плотности $\Delta \rho/\rho$.

Отметим, что в соответствии с вышеуказанной концепцией, свободный объем v_f в металлических стеклах изменяется характерным образом, показанным на рис. 1.1.5 (а). В свежезакаленном стекле содержится избыток свободного объема v_f , замороженный при быстрой закалке, величина которого превышает некое равновесное значение v_f^{eq} , зависящее от температуры. Нагрев стекла приводит к увеличению атомной подвижности и снижению величины v_f (участок АВ на рис. 1.1.5 (а)) в направлении к v_f^{eq} . Снижение избыточного свободного объема v_f сопровождается уменьшением энтальпии H материала. В результате при температурах ниже T_g происходит тепловыделение, которое на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выглядит в виде размытого экзотермического пика (рис. 1.1.5 (б)).

Поскольку равновесное значение свободного объема v_f^{eq} увеличивается с ростом температуры, то при некоторой температуре текущая величина свободного объема v_f оказывается ниже равновесного значения, $v_f < v_f^{eq}$ так,

что при данной температуре (по сути, при температуре стеклования T_g) начинает происходить генерация свободного объема, необходимого для поддержания равновесного значения v_f^{eq} . Увеличение свободного объема v_f (участок BC на рис. 1.1.5 (а)) приводит к росту энтальпии H образца и появлению эндотермического пика на кривой ДСК выше T_g (рис. 1.1.5 (б)).

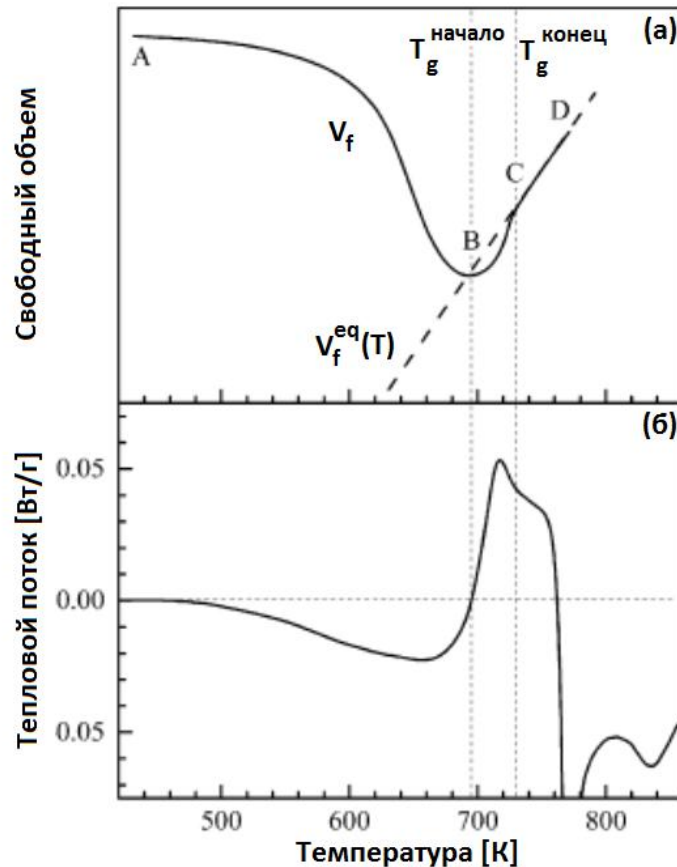


Рисунок 1.1.5. (а) Кинетика свободного объема (схематическое изображение [40]) и (б) теплового потока (экспериментальные данные) в объемном металлическом стекле $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ [43].

Так как атомная подвижность вблизи T_g остается еще недостаточной, чтобы стекло успевало «отслеживать» равновесное значение v_f (т.е. «скорость» генерации свободного объема dv_f/dT для заданной скорости нагрева \dot{T} ниже, чем dv_f^{eq}/dT), текущее значение v_f некоторое время остается ниже v_f^{eq} (участок BC на рис. 1.1.5 (а)). Далее, атомная подвижность при некоторой температуре становится достаточно большой для того, чтобы обеспечить необходимую

скорость генерации свободного объема так, что система успевает «отслеживать» значение v_f^{eq} (участок CD на рис. 1.1.5 (а)). При этом на термограмме ДСК наблюдается относительно неизменный по величине эндотермический тепловой поток W . Дальнейший нагрев системы в состоянии метастабильной жидкости приводит к ее кристаллизации, что идентифицируется в виде острого экзотермического пика на термограмме ДСК.

Как уже упоминалось выше, экспериментальные исследования [43 - 47] ряда МС подтверждают линейную корреляцию (1.1.1). На рис. 1.1.6 в качестве примера приведена линейная зависимость изменения энтальпии в результате структурной релаксации ΔH и соответствующего изменения свободного объема Δv_f для МС на основе Zr. Согласно этим данным, коэффициент пропорциональности ψ имеет значение $622,7 \pm 20$ кДж/г.

Однако, исследования, с использованием моделирования структурного изменения [48] и измерению плотности и энтальпии [10] не подтверждают идею об определяющей роли свободного объема в изменении энтальпии металлического стекла при структурной релаксации. Так, в работе [49] на основании параллельных дилатометрических и калориметрических экспериментальных данных авторы пришли к выводу о том, что соотношение (1.1.1) не выполняется для металлического стекла $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ (ат. %). Недавно [11] аналогичный вывод был сделан на основе теории упругости. Авторы заключили, что дилатационного вклада недостаточно для объяснения теплоты структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол. Исследование [11] показывает, что снижение объема металлических стекол при структурной релаксации не является доказательством того, что релаксационный механизм обусловлен изменением свободного объема. Авторы этого исследования аргументируют утверждение о том, что этот эффект (т.е. уплотнение стекла при структурной релаксации) может быть вызван отжигом структурных конфигураций, подобных межузельным гантелям в простых кристаллических металлах. Этот результат получен на основе межузельной теории [15, 50],

которая в настоящий момент представляется нам более перспективным подходом к объяснению тепловых эффектов, обусловленных структурной релаксацией и кристаллизацией металлических стекол. Интерпретация этих эффектов в рамках межзельной теории будет приведена ниже (см. подраздел 1.3).

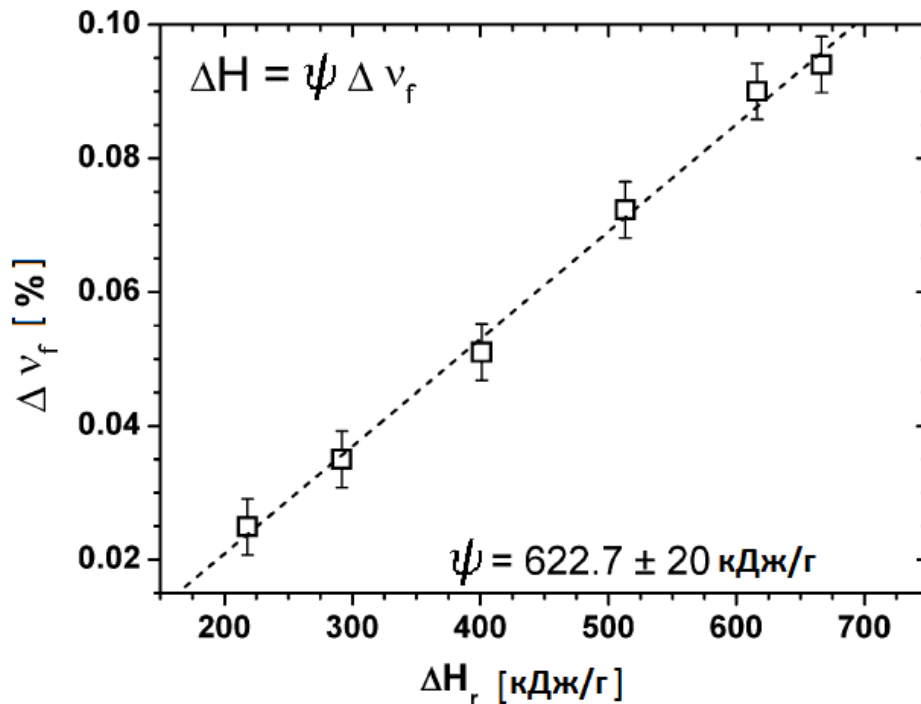


Рисунок 1.1.6. Линейная корреляция между изменением свободного объема Δv_f и изменением энтальпии ΔH при структурной релаксации металлического стекла $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{12.5}Cu_{10}Be_{22.5}$ [44].

Получение металлических стекол происходит путем переохлаждения расплава, который образуется в результате плавления кристалла. Этот факт наталкивает на простую гипотезу о том, что должна существовать физическая связь между свойствами (и, соответственно, структурой) стекла, переохлажденной жидкости и исходного кристалла. Какова природа этой связи, если она существует, и каков механизм ее формирования?

Общее направление поиска вышеуказанной связи может состоять в детальном исследовании упругих эффектов, наблюдаемых при структурной релаксации и кристаллизации стекол. Причина проста – в обоих случаях (и при плавлении и при кристаллизации) наблюдается значительное изменение

упругости вещества, которое описывается упругими модулями. При этом особый интерес представляет исследование кинетики нерелаксированного (т.е. измеряемого за промежуток времени много меньший постоянной времени релаксации структуры) модуля сдвига G . Причин для этого имеется несколько. Во-первых, модуль сдвига G является второй производной от энергии Гиббса по сдвиговой деформации [51], что характеризует его как термодинамический параметр состояния физической системы (в отличие от свободного объема). Во-вторых, исследования [24 - 26, 52] показывают, что G является величиной, контролирующей высоту потенциального барьера для элементарных релаксационных процессов в стеклах и переохлажденных жидкостях. Впервые эта идея предложена в работе [52] и в последнее время получает все большее подтверждение [24 - 26]. Более того, анализ кинетики упругих эффектов и их связи с тепловыми явлениями могут дать убедительные аргументы в пользу той или иной теоретической модели релаксационных явлений в металлических стеклах.

1.2. Упругие эффекты при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол

Рассмотрим подробнее некоторые результаты исследований упругих эффектов в металлических стеклах, которые имеются в научной периодике.

Некристалличность структуры стекол определяет избыток энергии Гиббса, и релаксация их структуры при термообработке приводит к состоянию с более низкой энергией. В металлических стеклах структурная релаксация выражена очень существенно, что приводит к значительным, иногда даже резким изменениям их физических свойств. Структурная релаксация, как известно, влияет на многие физические свойства МС: механические (упругость, неупругость, вязкоупругость и т.д.), электрические, коррозионные, магнитные и другие [36, 37, 53].

Известно, что в случае изотропного тела вторые производные энергии Гиббса по объемной и сдвиговой деформации определяют объемный модуль B и модуль сдвига G [51]. Таким образом, оба упругих модуля являются величинами, характеризующими термодинамическое состояние деформированного тела. Известно, что для металлических стекол величина B и G коррелируют со многими физическими величинами: плотностью, пластической деформацией, температурой кристаллизации и температурой стеклования [54 - 59].

При высокотемпературной термообработке (т.е. при температурах выше комнатной) упругие модули металлических стекол, в отличие от кристаллов, демонстрируют сложное поведение. Это обусловлено тремя причинами – тем, что происходит структурная релаксация, переход «стекло-жидкость» (стеклование) и кристаллизация метастабильной жидкости.

На рисунке 1.2.1 (а) представлены результаты измерения плотности ρ , объемного модуля B и модуля сдвига G в изотермических условиях ниже T_g , т.е. в процессе структурной релаксации. Видно, во-первых, что все величины изменяются логарифмически в зависимости от времени t . Во-вторых, объемный модуль B меняется медленнее в сравнении с модулем сдвига G .

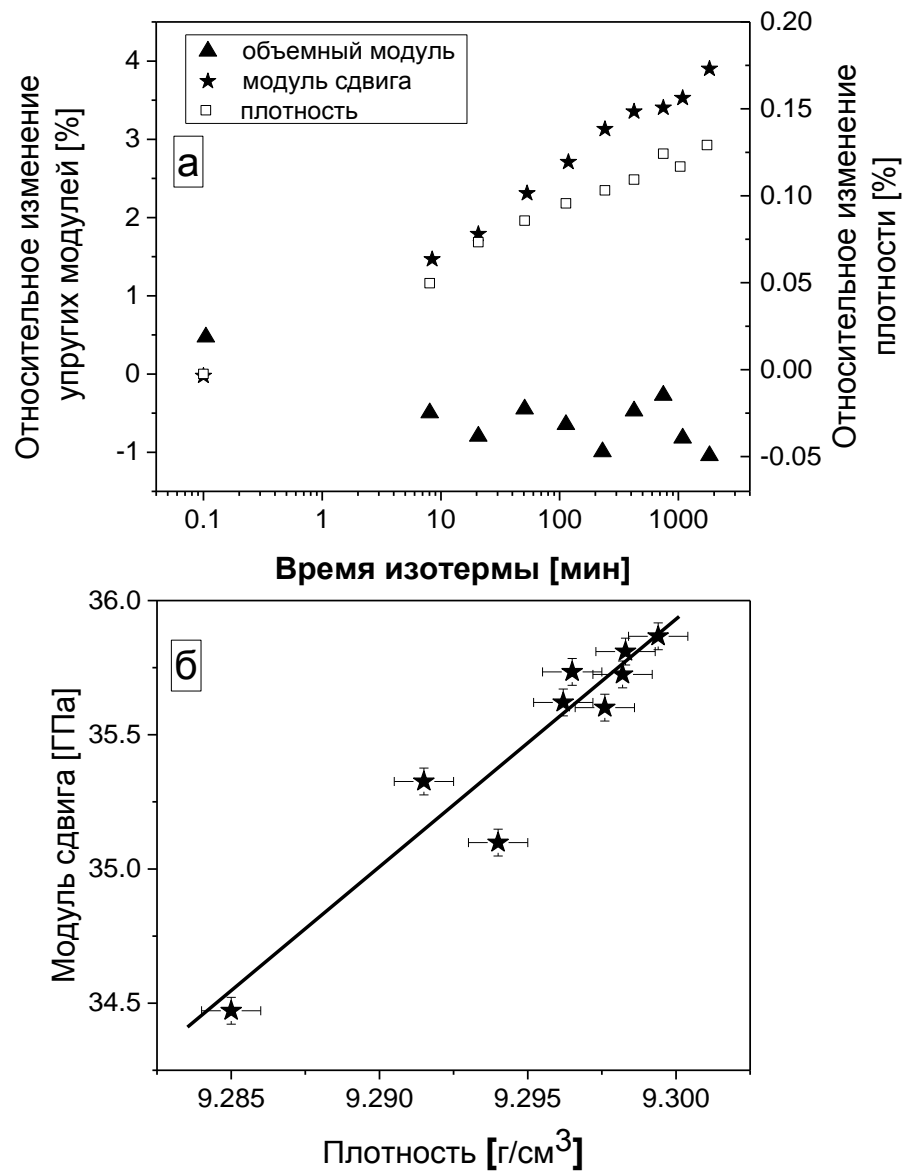


Рисунок 1.2.1. а) относительное изменение плотности, объемного модуля и модуля сдвига МС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ при изотермическом отжиге (260 °С); б) зависимость модуля сдвига от плотности [54].

На рис. 1.2.2 показана корреляция между температурами стеклования T_g и кристаллизации T_x с упругими модулями 22-х редкоземельных объемных МС. Этот линейный отклик указывает, что природа стеклования и кристаллизации связаны с упругими модулями металлического стекла [57, 58].

Хорошую корреляцию можно также наблюдать на рис. 1.2.3 между пластичностью при комнатной температуре и отношением G/B для десяти

различных свежезакаленных МС с различным составом: $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$, $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, $Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$, $La_{55}Al_{25}Co_{20}$, $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$, $Cu_{48}Zr_{48}Al_4$, $Cu_{45}Zr_{47}Al_7Fe_1$, $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$, $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$, $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$ [59]. Из рисунка видно, что МС с меньшим значением G/B имеют лучшую пластичность.

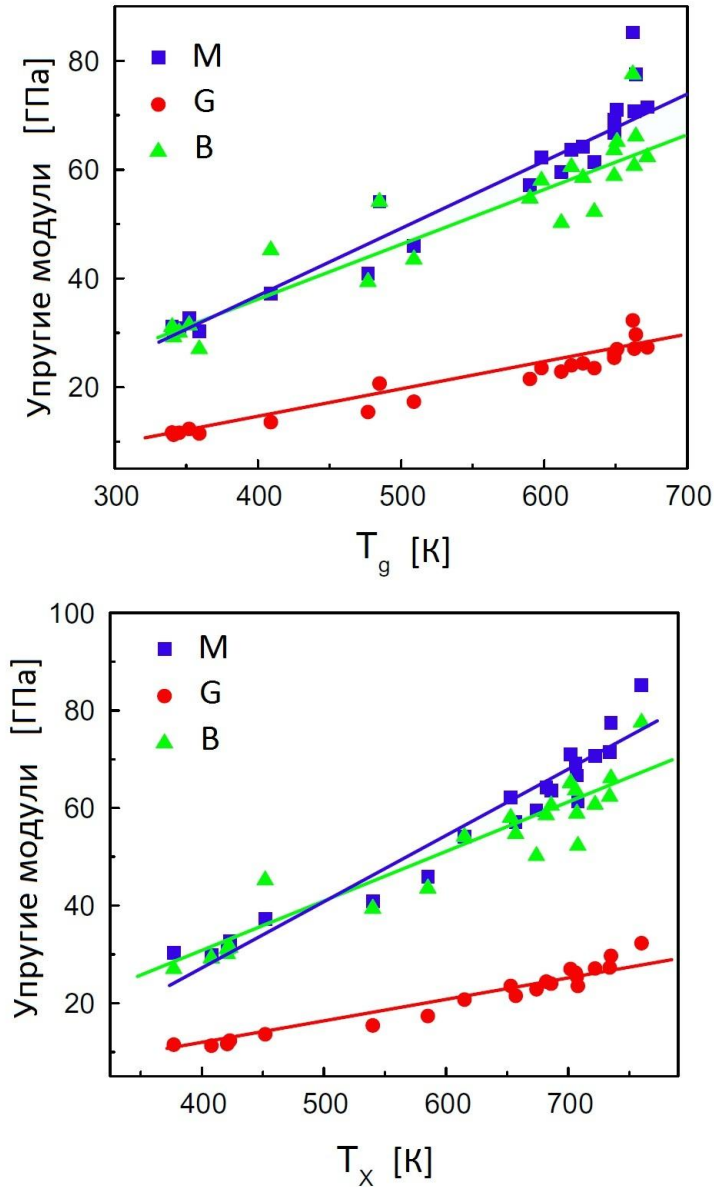


Рисунок 1.2.2. Зависимость упругих модулей (M – модуль Юнга, G – модуль сдвига, B – объемный модуль) от температуры стеклования T_g и кристаллизации T_x для объемных МС $Re_{55}Al_{25}Co_{20}$ (где Re редкоземельные металлы и их соединения: Tm , Y , La , Pr , Nd , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , $Tm_{39}Y_{16}$, $Tm_{45}Y_{10}$, $Lu_{45}Y_{10}$) [56].

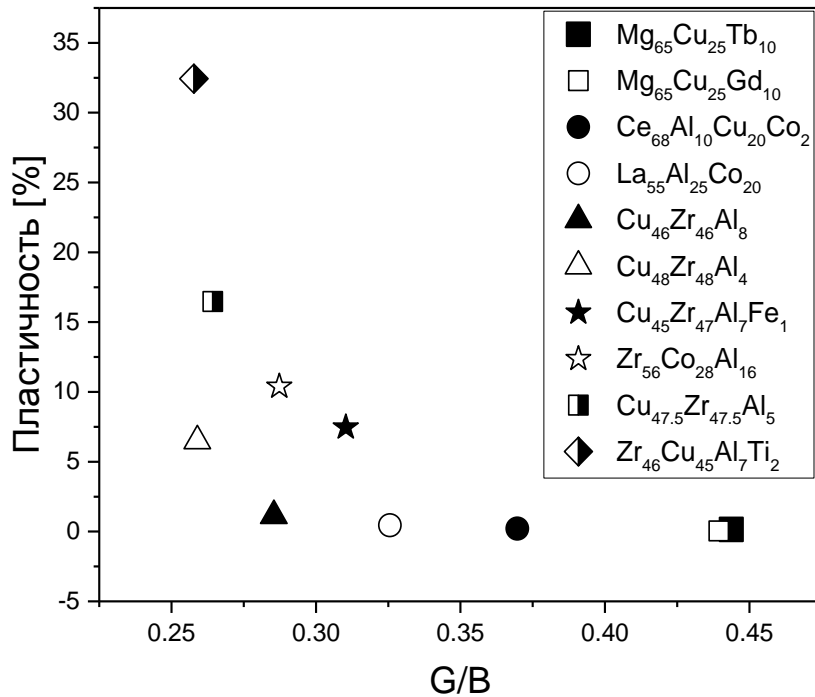


Рисунок 1.2.3. Соотношение между пластичностью и величиной G/B для ряда металлических стекол. График получен из данных работы [59] путем пересчета коэффициента Пуассона в величину G/B .

На рисунке 1.2.4 представлены результаты высокоточных *in situ* измерений модуля сдвига G в изотермических условиях ниже T_g для объемного металлического стекла $Zr_{52.2}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ [60]. Измерения выполнялись в течение ≈ 85 кс. Видно, что структурная релаксация вызывает логарифмический рост G . Однако, изотермические измерения вблизи и выше T_g [61] показывают, что по мере приближения к T_g происходит смена знака релаксации – рост модуля сменяется его падением. При этом кинетика модуля G характеризуется большими временами релаксации в сравнении с максвелловским временем релаксации $\tau_m = \eta/G$ (η – сдвиговая вязкость) [62]. Это означает, что феноменологическая модель Максвелла не всегда применима к описанию релаксационных явлений в металлических стеклах вблизи и выше T_g .

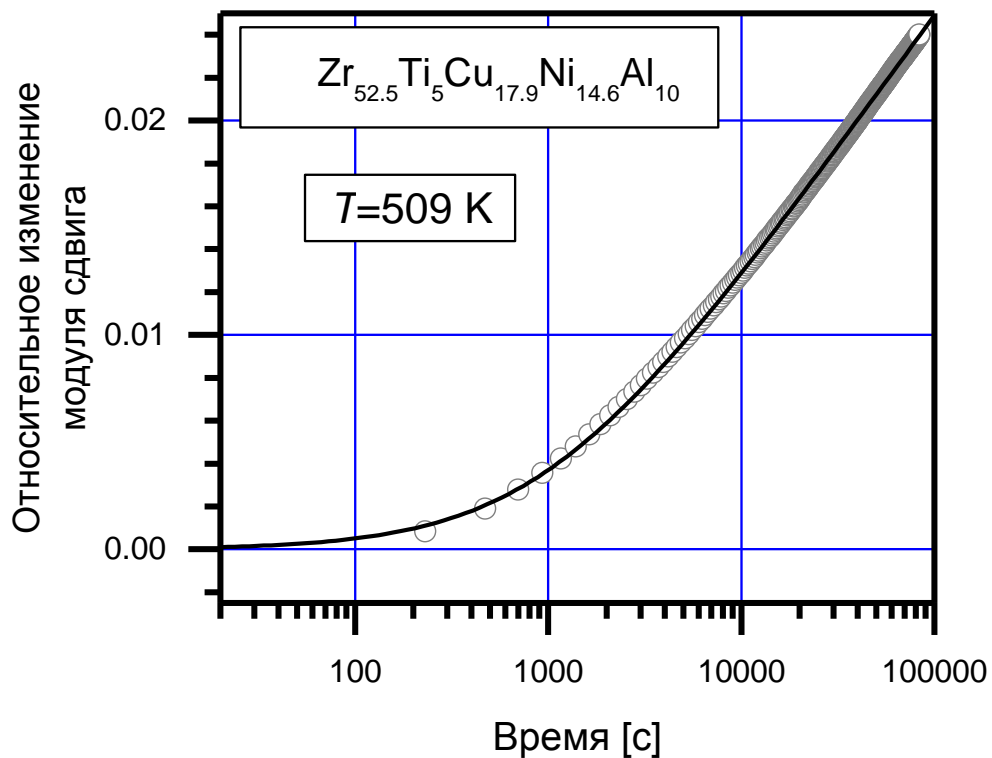


Рисунок 1.2.4. Кинетики изотермической релаксации модуля сдвига объёмного МС $Zr_{52.2}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$. После переходного периода порядка нескольких килосекунд модуль сдвига логарифмически растёт со временем [60].

Измерения [63] упругих модулей в процессе линейного нагрева показывают, что рост температуры приводит к снижению модулей B и G вследствие ангармонизма атомных колебаний. При этом начиная с некоторой температуры дополнительно происходит релаксация модулей относительно ангармонической компоненты вследствие структурной релаксации.

Переход стекла в состояние метастабильной жидкости сопровождается ростом скорости снижения модулей с температурой – этот эффект в наибольшей степени выражен для модуля сдвига G – скорость его снижения с температурой увеличивается в несколько раз [64]. Дальнейший нагрев метастабильной жидкости приводит к кристаллизации, сопровождаемой резким ростом обоих

модулей. Модуль сдвига G металлического стекла, как правило, на 25–30 % ниже, чем у поликристалла того же химического состава [65 - 67]. В противоположность этому, объемный модуль B только на 2–6 % ниже, чем у поликристалла [65 - 67]. Объемный модуль B в значительно меньшей степени чувствителен к структурным изменениям, происходящим в металлических стеклах.

В чем причина пониженных упругих модулей G и B металлических стекол в сравнении с кристаллом того же химического состава? Визэйр (англ. «Weaire») с соавторами [68] объясняет это тем, что при упругой деформации в некристаллической структуре кроме однородных смещений атомов (величина которых определяется приложенным напряжением и упругими модулями) имеются дополнительные («внутренние») смещения, которые обуславливают дополнительную деформацию тела при заданном механическом напряжении, приводя тем самым к понижению упругих модулей. На рис. 1.2.5 представлена схематическая иллюстрация атомных смещений в кристалле и стекле при приложении внешней механической нагрузки. Расчеты [68] показывают, что вблизи нуля Кельвина модуль сдвига стекла приблизительно на 30 % должен быть ниже модуля сдвига соответствующего кристалла, а объемный модуль – на 5 %. Таким образом, результаты работы [68] хорошо соответствуют экспериментальным данным.

Природу пониженных упругих модулей металлических стекол пытались объяснить в рамках модели свободного объема [39, 40, 70]. Однако, выводы этой модели [39, 40, 70] не согласуются с экспериментальными данными [54, 71]. Так например, модель свободного объема предсказывает, что изменение нормированного модуля сдвига G при кристаллизации металлического стекла сопоставимо с изменением нормированного объемного модуля B , что не наблюдается в эксперименте [54].

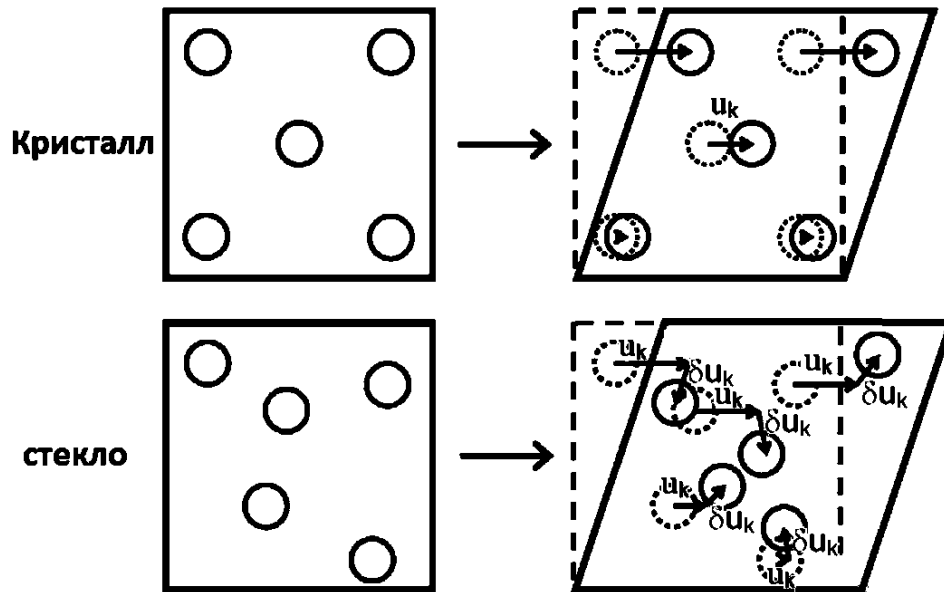


Рисунок 1.2.5. Схема смещения атомов в кристалле и стекле при приложении механического напряжения. В стекле кроме однородных атомных смещений u_k имеются дополнительные («внутренние») смещения δu_k [69].

Другая микроскопическая интерпретация пониженных упругих модулей металлических стекол была предложена в работе [72] в рамках межзельной теории [15] Гранато (англ. «Granato»). Изначально эта теория была сформулирована [15] для интерпретации механизма плавления простых кристаллических металлов. В рамках межзельной теории плавление кристалла происходит за счет быстрой тепловой генерации термодинамически равновесных дефектов – межзельных гантелей (англ. термин «interstitialcy»), т.е. межзельных атомов, находящихся в гантельной конфигурации. Малоизвестен тот факт, что основным состоянием межзельных атомов в простых кристаллических металлах является не октаэдрическая или тетраэдрическая конфигурации, как часто принято считать, а расщепленное межзелие или, другими словами, межзельная гантель [73]. Межзельные гантели обладают двумя важными свойствами [22]: (1) высокой колебательной энтропией и (2) высокой упругой податливостью. Первое свойство обусловлено

тем, что наличие межузельных гантелей в кристалле значительно изменяет колебательный спектр решетки, приводя к появлению низкочастотных резонансных мод колебаний. Эти моды возникают вследствие большой эффективной массы межузельной гантели, так как вокруг ядра гантели образуется область, в которой подвижность атомов намного выше в сравнение с бездефектными областями. Высокая колебательная энтропия межузельных гантелей определяет величину теплоты, требуемой для плавления кристалла. Высокая упругая податливость межузельных гантелей вызывает большую неупругую деформацию решетки в поле внешних механических напряжений, что приводит к сильному снижению модуля сдвига кристалла с ростом количества межузельных гантелей.

Согласно межузельной теории, жидкое состояние образуется вследствие генерации межузельных гантелей. Теоретическая оценка дает значение их концентрации в несколько процентов для того, чтобы модуль сдвига кристалла стал нулевым [15, 16]. Согласно работе [74] межузельные гантели не теряют своей индивидуальности в жидком состоянии. Это предполагает, что жидкость имеет мезоскопические области структуры с «кристаллоподобной» симметрией. Поскольку стекло является «замороженной» жидкостью, то естественно ожидать наличие таких областей в некристаллической фазе. Недавние экспериментальные данные [75], полученные с помощью флуктуационной электронной микроскопии и компьютерного моделирования, предоставили доказательство того, что структура металлического стекла состоит из икосаэдрических и «кристаллоподобных» кластеров. Группы таких кластеров образуют мезоскопические области, в которых может происходить структурная релаксация путем перехода кластеров из «кристаллоподобной» конфигурации в икосаэдрическую.

Межузельная теория дает простое соотношение, связывающее модуль сдвига стекла G и концентрацию дефектов c типа межузельных гантелей:

$$G(T) = G_x(T) \exp[-\alpha\beta c(T)], \quad (1.2.1)$$

где G_x – модуль сдвига соответствующего кристалла (т.е. кристалла, который получается после кристаллизации стекла), β – «сдвиговая восприимчивость» [15], $\alpha = \frac{1}{G\Omega} \frac{dU}{dc}$, (U - внутренняя энергия и Ω – объем, приходящийся на один атом). Используя известные данные для меди, Гранато обнаружил, что $\alpha \approx 1$. С помощью выражения (1.2.1) можно определить концентрацию межузельных гантелей:

$$c(T) = \beta^{-1} \ln \left[\frac{G_x(T)}{G(T)} \right]. \quad (1.2.2)$$

Структурная релаксация приводит либо к снижению концентрации дефектов (значительно ниже температуры стеклования T_g), либо к ее увеличению (вблизи T_g).

Кинетика структурной релаксации МС тесно связана с состоянием метастабильного равновесия [36, 76]. При температуре значительно ниже температуры стеклования T_g это состояния является кинетически недостижимо, но вблизи T_g может быть достигнуто с разных сторон, что приводит к разным знакам изменения свойств [76]. В частности, это проявляется в релаксации модуля сдвига G , как показано на рисунке 1.2.6 при линейном нагреве свежезакаленного объемного МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ от комнатных температур. Интенсивная структурная релаксация начинается примерно при 500 К, о чем свидетельствует рост модуля сдвига, показанный стрелками вверх относительно ангармонической компоненты. Рядом с калориметрической температурой стеклования T_g [12], модуль сдвига начинает быстро уменьшаться вследствие перехода стекла в состояние метастабильной жидкости.

Достижение равновесного модуля сдвига G_{eq} соответствует равновесной концентрации c_{eq} , которая может быть определена из уравнения 1.2.2. Значения модуля сдвига G_{eq} в метастабильном равновесии были получены при изотермическом отжиге для МС $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ при различных температурах, как показано на рис. 1.2.7 [22].

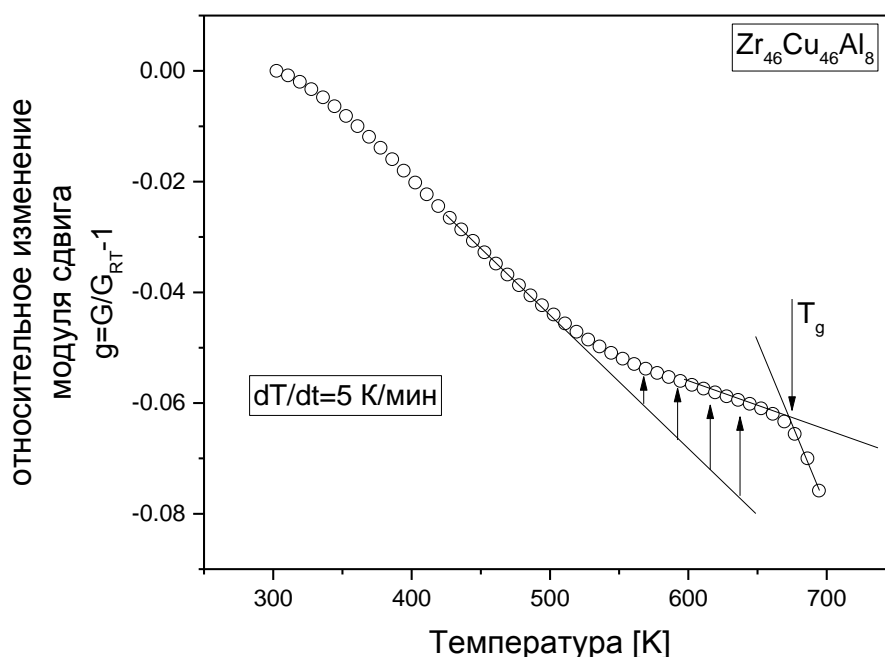


Рисунок 1.2.6. Температурная зависимость относительного изменения модуля сдвига $g = G/G_{RT} - 1$ (G_{RT} – модуль сдвига при комнатной температуре) в объемном МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ в свежезакаленном состоянии. Структурная релаксация выделена вертикальными стрелками [12].

Зависимость равновесной концентрации c_{eq} (Т), рассчитанная при помощи выражения (1.2.2) с учетом значений G_{eq} , приведена на рис. 1.2.7. На этом рисунке показано поведение модуля сдвига и концентрация дефектов c_{eq} в метастабильном равновесии для объемного МС $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$. Рассчитанная концентрация дефектов дает наглядное объяснение изменений, происходящих при термообработке МС. При нагреве исходного стекла концентрация дефектов практически не изменяется, поэтому модуль сдвига уменьшается практически линейно, в силу ангармонизма. Быстрый рост концентрации дефектов вблизи T_g в рамках рассматриваемого подхода является причиной быстрого снижения модуля сдвига. Поскольку последнее явление универсально и наблюдается во всех стеклах, можно ожидать, что похожая физическая картина имеет место и для других МС.

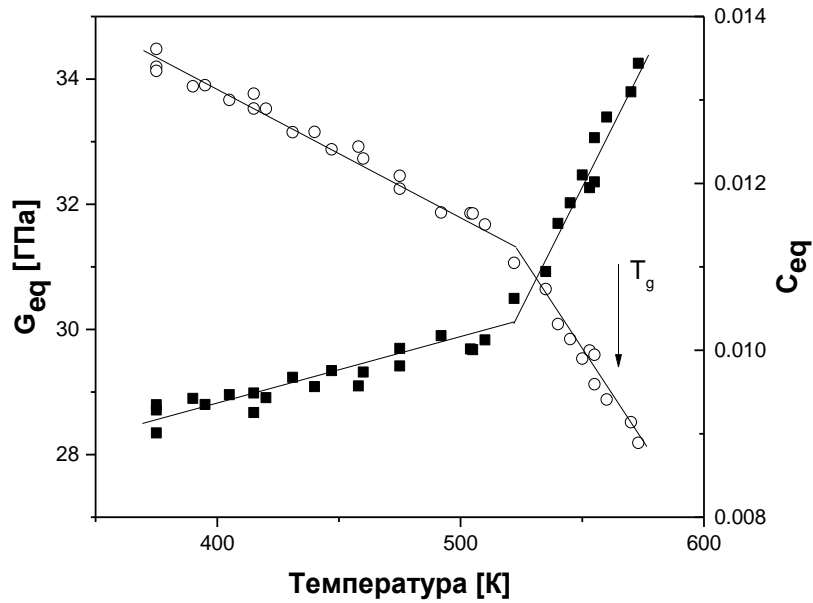


Рисунок 1.2.7. Температурная зависимость метастабильного равновесного модуля сдвига G_{eq} (светлые кружки) и равновесной концентрации дефектов (темные квадраты) для объемного МС $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ [22].

Межузельная теория объясняет кинетику изменения модуля сдвига при изотермической релаксации в свежезакалённом стекле при температурах значительно ниже T_g (см. рис. 1.2.4) как результат спонтанного снижения концентрации межузельных дефектов. В соответствии с многочисленными данными (например [77]), энергия активации E элементарных актов структурной релаксации должна быть распределена непрерывно (например, из-за распределения локальных модулей сдвига вследствие локальных колебаний плотности, химического состава и т.д., как экспериментально продемонстрировано в работе [77]). Пусть $N(E, T, t)$ концентрация дефектов в единичном интервале энергии активации при температуре T в момент времени t . Кинетика релаксации определяется дифференциальным уравнением $dN/N = -\nu \exp(-E/kT)dt$, где ν частота попыток преодоления активационного барьера. Если $N_0(E)$ – начальная концентрация межузельных дефектов, приходящаяся на единичный интервал энергии активации (то есть начальный спектр энергии

активации), то зависимость N от времени после предварительного отжига в течение времени τ определяется соотношением

$$N(E, T, t) = N_0(E) \exp \left[-\nu(\tau + t) \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right] = N_0(E) \theta(E, T, t) \quad (1.2.3)$$

где $\theta(E, T, t)$ – характеристическая функция отжига, определяющая температурно-временную зависимость релаксации. Величина $\theta(E, T, t)$ в уравнении (1.2.3) резко возрастает вблизи характерной энергии активации $E_0 = kT \ln[\nu(\tau + t)]$, так что $\theta(E, T, t)$ может быть с хорошей точностью заменена ступенчатой функцией Хэвисайда [78]:

$$\theta(E, T, t) = \begin{cases} 1, & E < E_0 \\ 0, & E \geq E_0 \end{cases} \quad (1.2.4)$$

Тогда полная концентрация дефектов задается как

$$c(T, t) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} N(E, T, t) \approx \int_{kT \ln \nu(\tau + t)}^{E_{max}} N_0(E) dE, \quad (1.2.5)$$

где E_{min} и E_{max} нижняя и верхняя граница спектра энергии активации доступного для активации. Далее, в случае изотермических испытаний, можно использовать приближение "плоского спектра", $N_0 \approx const$ [78]. Тогда концентрация в уравнении (1.2.5) сводится к $c(t) = N_0 E_{max} - N_0 kT \ln \nu(\tau + t)$. С другой стороны, основное уравнение (1.2.1) межузельной теории для небольших изменений концентрации Δc можно переписать в виде $\Delta G(T, t)/G = -\beta \Delta c(T, t)$, где ΔG изменение модуля сдвига за время t . Таким образом, кинетика релаксации нормированного модуля сдвига $g(t) = G(t)/G_0$ дается как [79]

$$g(t) = -\beta [c(t) - c_0] = \beta kT N_0 \ln(1 + t/\tau). \quad (1.2.6)$$

Видно, что нормированный модуль сдвига g при больших временах $t \gg \tau$ пропорционален $\ln t$, что действительно наблюдается экспериментально при изотермическом отжиге свежезакалённых МС [77, 78, 80]. Такое поведение модуля сдвига значительно ниже T_g показано на рис. 1.2.4, где виден линейный рост g с логарифмом времени после некоторого переходного процесса. Сплошная кривая, представленная на этом рисунке, рассчитана с помощью уравнения (1.2.6). Видно, что это уравнение дает хорошее описание релаксации в интервале времени от десятков секунд до двадцати четырех часов.

Исследования [81, 82] подтверждают справедливость вышеописанных предположений для объемных металлических стекол на основе Pd и Zr. Показано, что релаксация структурных конфигураций типа межузельных гантелей приводит к положительному или отрицательному изменению температурного коэффициента модуля сдвига, в зависимости от знака изменения концентрации дефектов. Здесь и далее термин дефект будет использоваться применительно к мезоскопическим областям, испытывающим перестройку. Этот термин не следует прямо отождествлять по смыслу с обычным определением дефектов в кристаллах.

Межузельная теория предполагает, что изменение внутренней энергии кристалла при образовании межузельных гантелей определяется в основном сдвиговой деформацией. Компонента внутренней энергии, связанная с дилатационными изменениями, является несущественной в сравнение со сдвиговой компонентой, и в большинстве случаев ею можно пренебречь. Таким образом, изменение упругой энергии системы при изменении концентрации c происходит в основном не за счет дилатации, а за счет чистого сдвига. Изменение внутренней энергии U кристалла в результате образования межузельных дефектов имеет вид [15, 83]

$$\rho \delta U \approx \alpha G \delta c, \quad (1.2.7)$$

где c – концентрация межузельных гантелей, ρ – плотность, α – феноменологическая безразмерная константа и G – модуль сдвига.

Соотношение (1.2.7) предполагает простую линейную связь между внутренней энергией U системы и релаксацией модуля сдвига G . Предполагая его выполнимость в случае стекла следует сделать вывод о том, что релаксация подсистемы дефектов при термообработке стекла (изменение их концентрации) должна приводить к тепловым эффектам – к тепловыделению или теплопоглощению, в зависимости от знака релаксации величины dc/dT .

1.3. Связь между релаксацией упругих модулей и тепловыми эффектами.

Согласно межузельной теории, энтальпия образования H межузельной гантели связана с модулем сдвига G [15, 16] как

$$H = \alpha \Omega G, \quad (1.3.1)$$

где Ω – объем, приходящийся на один атом, а безразмерный параметр α – тот же самый, что в формуле (1.2.1). Это соотношение позволяет получить молярную энтальпию образования межузельных гантелей

$$H_\mu = \alpha \Omega N_A \int G(c) dc, \quad (1.3.2)$$

где N_A – число Авогадро. Тогда, тепловой поток W при нагревании стекла определяется простым выражением, которое может быть проверено экспериментально:

$$W = \frac{\dot{T}}{\beta \rho} \left[\frac{G^{RT}}{G_x^{RT}} \frac{dG_x}{dT} - \frac{dG}{dT} \right], \quad (1.3.3)$$

где G^{RT} и G_x^{RT} – модули сдвига стекла и кристалла при комнатной температуре, соответственно, $\dot{T} = dT/dt$ – скорость нагрева и ρ – плотность стекла, β – сдвиговая восприимчивость [19]. В работах [19, 21, 84, 85] установлено, что вблизи и ниже температуры стеклования T_g – при структурной релаксации и переходе стекла в метастабильное жидкое состояние – наблюдается хорошее соответствие между экспериментальным тепловым потоком и вычисленным при помощи уравнения (1.3.3) (рис. 1.3.1 и 1.3.2). Кроме того, недавно была выполнена проверка уравнения (1.3.3) для самого мощного теплового эффекта [86], наблюдаемого при нагреве стекол – кристаллизации метастабильной жидкости. Показано, что кинетика экзотермической реакции в эксперименте хорошо соответствует уравнению (1.3.3).

В недавней работе [87] был предложен новый подход к проблеме формирования и эволюции свойств металлических стекол, который в значительной степени схож с идеологией межузельной теории. Этот подход основан на понимании того факта, что расщепленное межузелье является частным случаем «упругого диполя». Упругий диполь – это атомная

конфигурация с локальной симметрией ниже симметрии окружающей матрицы [62]. Такой дефект можно идентифицировать в структуре изотропного вещества путем анализа тензора упругой поляризуемости [88]. Наличие в структуре металлического стекла дефектов типа упругих диполей будет вызывать дополнительные внутренние деформации и, следовательно, приводить к повышению внутренней энергии структуры. В рамках такого подхода были получены [86, 89] простые соотношения для изменения внутренней энергии ΔU и модуля сдвига G металлического стекла, связывающие их с концентрацией c дефектов:

$$\rho \Delta U \approx G_x c \langle \lambda_{ij} \lambda_{ij} \rangle, \quad (1.3.4)$$

$$G \approx G_x + \gamma_4 \bar{\Omega} c \langle \lambda_{ij} \lambda_{ij} \rangle, \quad (1.3.5)$$

где G_x – модуль сдвига материнского кристалла, γ_4 – константа Ламе четвертого порядка материнского кристалла, $\langle \lambda_{ij} \lambda_{ij} \rangle$ – усредненный тензор четвертого ранга, характеризующий параметры диполя, $\bar{\Omega} \approx 1.38$ – усредненный форм-фактор (учитывающий различные типы диполей) для сдвиговой деформации. Из этих формул видно, что должна существовать связь между изменением внутренней энергии и модулем сдвига стекла. Действительно, в работе [87] получено простое соотношение, связывающее тепловой поток и модуль сдвига стекла:

$$W = \frac{3\dot{T}}{\rho\beta\bar{\Omega}} \left(\frac{dG_x}{dT} - \frac{dG}{dT} \right), \quad (1.3.6)$$

где величины G , G_x , \dot{T} , β , ρ имеют смысл, аналогичный величинам в уравнении (1.3.3). Видно, что это соотношение практически идентично соотношению (1.3.3), полученному в рамках межузельной теории. Экспериментальная проверка соотношения (1.3.6) для металлического стекла на основе Zr показала, что оно весьма хорошо описывает экспериментальные особенности теплового потока ниже и вблизи температуры стеклования T_g . На рис. 1.3.3 в качестве примера представлена температурная зависимость экспериментального теплового потока и теплового потока вычисленного с использованием уравнения

(1.3.6). Как видно из рис. 1.3.3, имеется хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

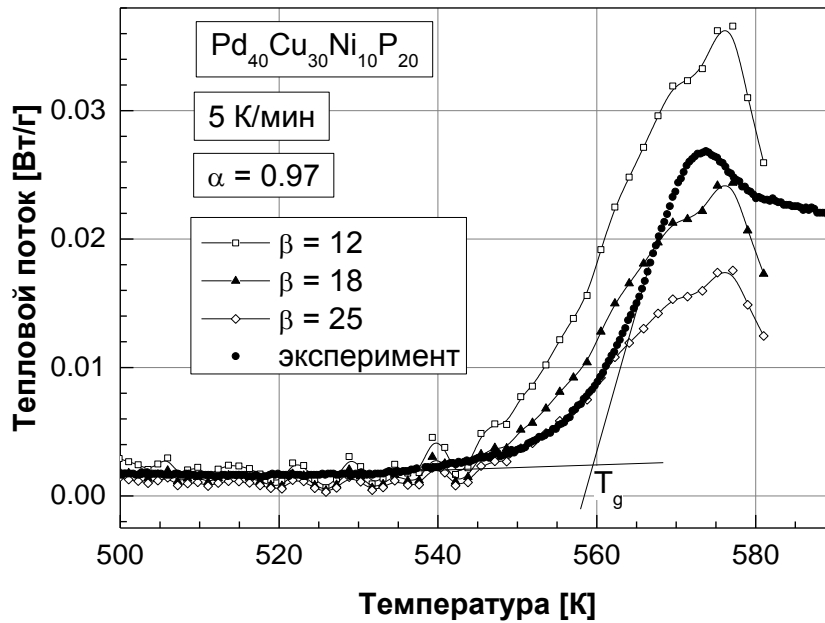


Рисунок 1.3.1. Экспериментальные и расчетные (выражение (1.3.3)) термограммы ДСК для объемного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [19].

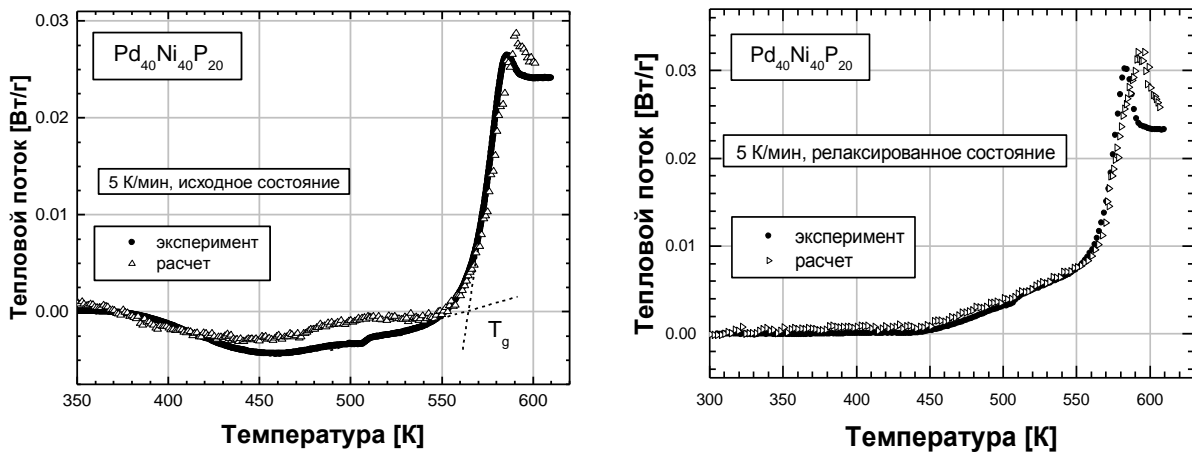


Рисунок 1.3.2. Экспериментальные и расчетные (при помощи выражения (1.3.3)) термограммы ДСК для объемного МС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ в исходном (свежезакаленном) и релаксированном состоянии [21].

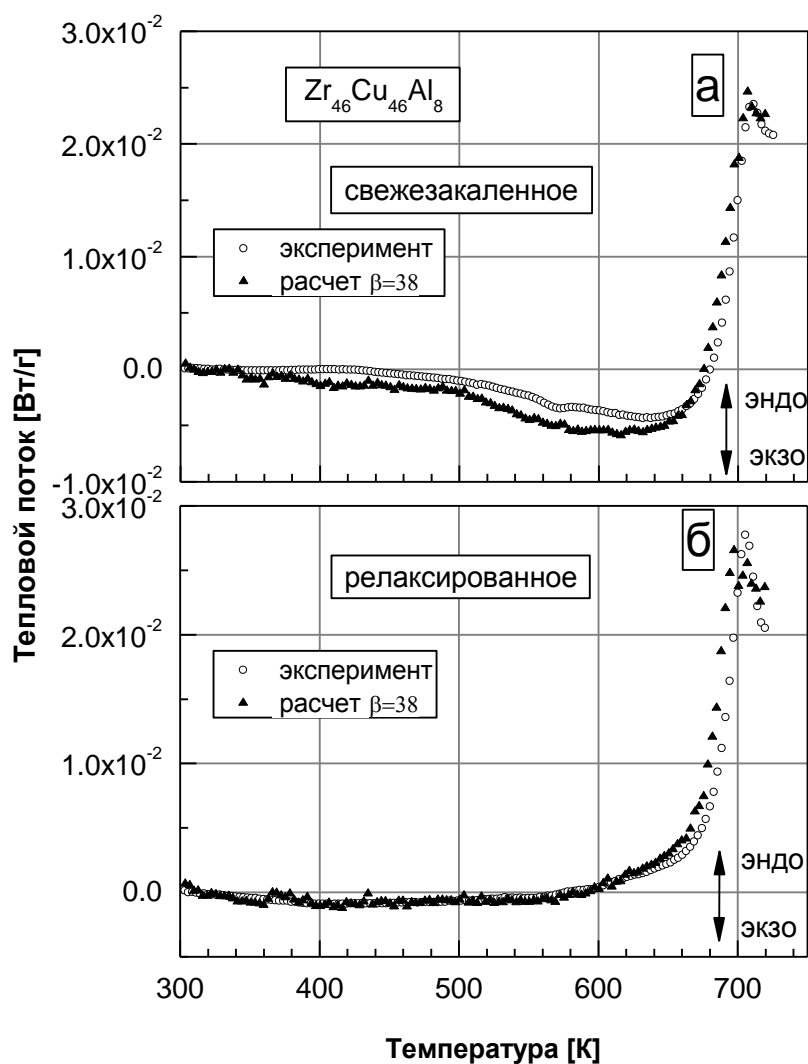


Рисунок 1.3.3. Экспериментальный и расчетный (по выражению (1.3.6)) тепловой поток для объемного МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ в свежезакаленном и релаксированном состояниях [87].

Подробный сравнительный анализ межузельной теории [15] и модели упругих диполей [87] показал, что оба подхода дают практически идентичные соотношения для описания тепловых явлений, наблюдаемых в металлических стеклах. Можно заключить, что предположение о наличии в структуре стекла дефектов типа межузельных гантелей (=упругих диполей) с помощью простых соотношений позволяет описать кинетику всех тепловых эффектов, наблюдаемых при нагреве металлических стекол – (1) тепловыделение ниже T_g , обусловленное структурной релаксацией, (2) теплопоглощение вблизи T_g ,

связанное с переходом стекла в метастабильное жидкое состояние, (3) мощное тепловыделение выше T_g , обусловленное кристаллизацией метастабильной жидкости.

Таким образом, исследования [87] указывают на прямую связь между упругими и тепловыми эффектами в металлических стеклах, выраженную в корреляции теплового потока (т.е. скорости изменения энтальпии системы) с изменением модуля сдвига. Нужно отметить, что предложенная интерпретация этих явлений в рамках межузельной теории и модели упругих диполей не означает отказ от иных интерпретаций. Однако, любой иной микроскопический подход должен учитывать установленную связь между изменением энтальпии системы и релаксацией модуля сдвига.

Выводы из литературного обзора

В настоящее время отсутствует единая общепризнанная точка зрения о природе структурной релаксации металлических стекол. Общее понимание состоит в том, что в некоторых особых наноскопических областях структуры происходят атомные перестройки. В литературе их называют дефектами [90 - 94], дефектами течения [59, 95, 96] (англ. «flow units»), и зонами сдвиговых превращений. На микроскопическом уровне их связывают либо с избыточным свободным объемом [70, 97], либо с атомными конфигурациями типа межузельных гантелей [15] или упругими диполями [87], либо с кластерами [98 - 99], имеющими «кристаллоподобную» симметрию. Вопрос о природе таких областей остается открытым и тесным образом связан с особенностями поведения важных термодинамических величин, таких, как энтальпия H , объем V и модуль сдвига G при структурной релаксации, стекловании и кристаллизации металлических стекол. Эти особенности являются важными эмпирическими критериями для проверки той или иной микроскопической теории структурной релаксации. Среди них стоит выделить упругие и тепловые эффекты, наблюдаемые при нагреве металлических стекол, являющиеся, пожалуй, одними из наиболее важных.

Исследования последних лет показывают [22, 64, 85 - 87, и др.], что наблюдаемые тепловые эффекты нельзя объяснить только лишь с точки зрения релаксации свободного объема, т.е. в результате дилатационных изменений в структуре стекла. Более того, оказывается, что основной вклад во внутреннюю энергию металлического стекла вносят внутренние деформации не дилатационного типа, а сдвигового. Это предполагает поиск альтернативного механизма релаксации, отличного от релаксации свободного объема. Таким механизмом может оказаться релаксации подсистемы дефектов типа межузельных гантелей (упругих диполей). Этот подход развивается в рамках межузельной теории и модели упругих диполей. За последние 5 лет применительно к описанию тепловых и упругих эффектов в металлических стеклах были получены важные результаты [87, 88, 100, 101]. В связи с этим, в настоящей диссертационной работе были поставлены цели и задачи, обозначенные во Введении. Они направлены на апробацию и развитие межузельной теории применительно к металлическим стеклам различного химического состава.

Глава II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Приготовление и структурный анализ образцов металлических стекол

В настоящей работе экспериментальные исследования проводились на МС $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, $Pd_{43.2}Cu_{28}Ni_{8.8}P_{20}$, $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$, $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ и $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ (индексы обозначают атомные проценты). Данный выбор обусловлен тем, что, во-первых, сплавы указанных составов являются легко стеклующимися. Кроме того, МС на основе Pd являются стойкими к окислению, и поэтому удобны для проведения экспериментов. Наконец, объемное МС $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$ является уникальным в силу того, что его плотность *уменьшается* при кристаллизации. Кроме того, кристаллизация этого стекла происходит полиморфно в единственную тетрагональную фазу $Pd_2Cu_2P_2$. В связи с этим стекло $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$ вызывает большой интерес как объект исследования его релаксационного поведения.

Для получения МС требуемого химического состава сначала приготавливался исходный сплав. Для приготовления сплавов на основе Pd химические элементы (чистотой не хуже 99.95 %) помещались в толстостенную кварцевую трубку, после чего производилась откачка до давления около 10^{-2} Па. Далее кварцевая трубка запаивалась и помещенные компоненты сплавлялись с помощью ацетиленокислородной горелки. При этом производился медленный нагрев только одной части ампулы, вторая часть охлаждалась влажной тканью, это позволяло избежать неконтролируемого роста давления фосфора и разрушения ампулы. Сплав на основе Zr изготовляли индукционной плавкой в Институте физики твердого тела РАН (г. Черноголовка, Московская область). Приготовленный кристаллический сплав помещался в специальную экспериментальную закалочную установку и нагревался выше температуры плавления. Далее, под давлением аргона (чистотой не хуже 99,995 %) расплав выдавливался в медную изложницу, где происходил интенсивный отвод тепла и

его отвердевание в некристаллическое состояние. Специальный эксперимент показал, что скорость охлаждения вблизи температуры стеклования T_g составляла ≈ 200 К/с. Таким образом получались объемные МС необходимого химического состава с размерами $2 \times 5 \times 60$ мм³. В настоящей работе также использовалось ленточное МС Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, (ширина ленты составляла 2мм, толщина 40 мкм), приготовленное в 2006 году методом одновалкового спиннингования, которое в течении 9 лет хранилась при комнатной температуре.

Структурное состояние образцов Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, Pd_{43.2}Cu₂₈Ni_{8.8}P₂₀, Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Zr₄₆Cu₄₆Al₈ в исходном состоянии и после их полной кристаллизации контролировалось с помощью рентгеновской дифракции. МС Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5} исследовалось с использованием синхротронного излучения $\lambda=0,05668$ нм в НИЦ «Курчатовский институт». На всех дифрактограммах для всех стекол в исходном состоянии наблюдаются два размытых пика (рис. 2.1.1 (а)), свидетельствующие об аморфности образцов. Кристаллическое состояние получали путем нагрева исходных образцов до температур, превышающих температуру кристаллизации T_x . После такой обработки на дифрактограммах видны резкие пики (рис. 2.1.1 (б)), свидетельствующие о кристалличности образца. В качестве примера на рис 2.1.1 приведена только дифрактограмма сплава Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}. На рисунке 2.1.1 (б) все дифракционные пики сопоставлены с тетрагональной фазой Pd₂Cu₂P₂.

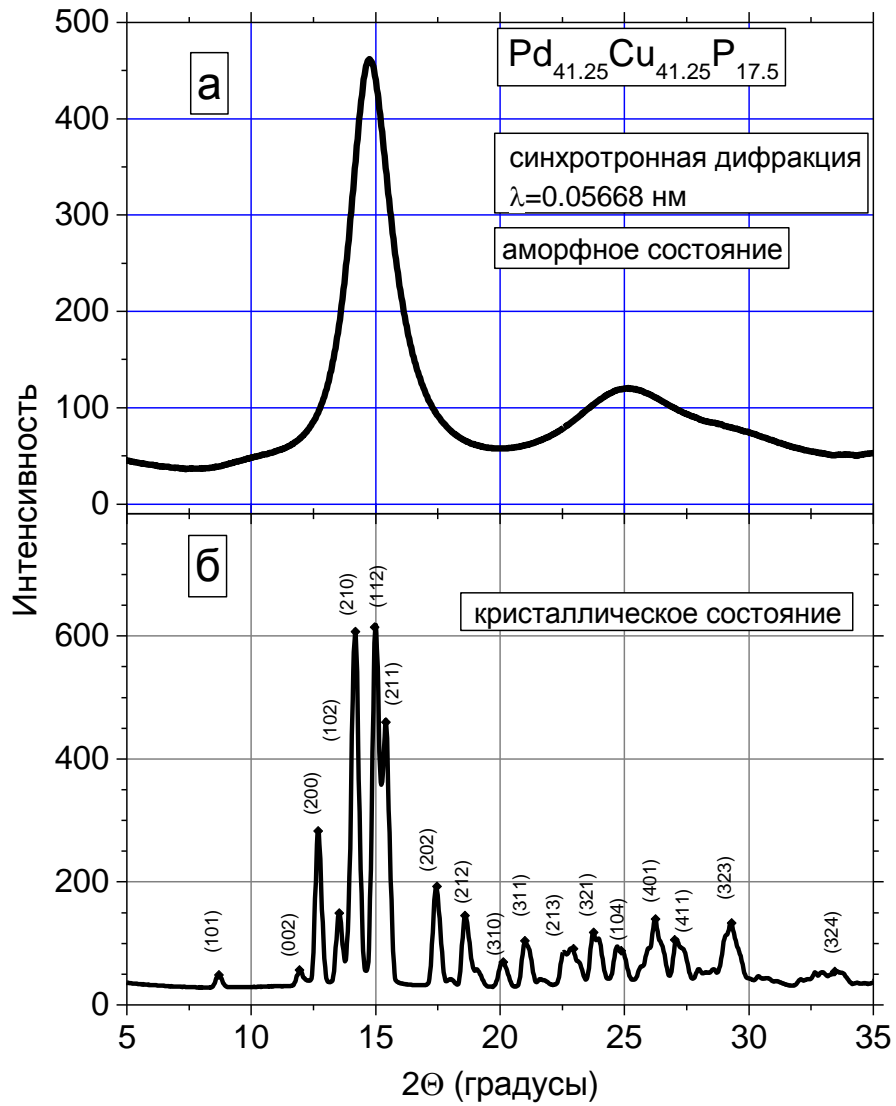


Рисунок 2.1.1. Синхротронная дифракция для сплава $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ в исходном (стеклообразном) (а) и кристаллическом (б) состояниях. Все дифракционные пики на рисунке можно отнести к тетрагональной фазе $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$, как было показано в работах [69, 102].

2.2 Измерения тепловых потоков методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Измерения тепловых потоков проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметра Hitachi Extar DSC 7020. Принципиальная схема метода ДСК представлена на рис. 2.2.1. В этом методе теплоту определяют через тепловой поток – производную энтальпии по времени [103]. Рабочий объем ДСК состоит из двух ячеек (рис. 2.2.1), в первую ячейку (S) помещен исследуемый образец, вторая ячейка (R) необходима для сравнения тепловых потоков, поэтому в нее помещают эталонный образец, свойства которого известны. Тепловые потоки измеряются по разнице температур в двух точках измерительной системы в один момент времени.

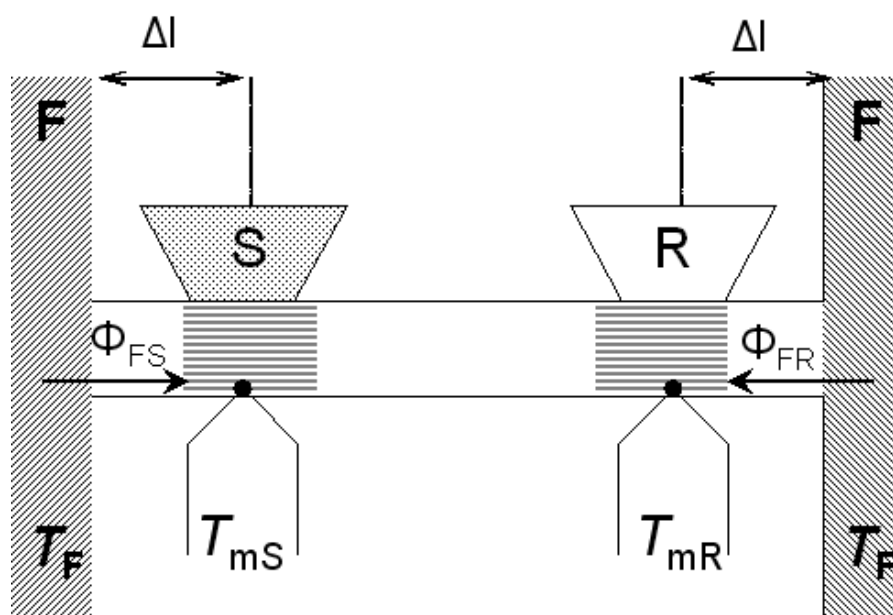


Рисунок 2.2.1. Схема измерительной системы ДСК [103]. Обозначения на рисунке: S – исследуемый образец, R – эталонная ячейка; T_{mS} и T_{mR} соответствующие термопары для ячеек, Φ_{FS} и Φ_{FR} – соответствующие тепловые потоки, F – нагреватель.

На основе полученных термограмм ДСК были определены характерные температуры переходов, наблюдаемых в МС – температура стеклования T_g и

температура начала кристаллизации T_x . Измерения теплового потока были выполнены для разных структурных состояний:

1) Для исходных (свежезакаленных) образцов (измерение №1). В этом случае образцы нагревались до $T > T_g$ и далее охлаждались до комнатной температуры с той же самой скоростью, что и при нагреве. Этот тепловой поток будет обозначаться как далее W_1 ;

2) Для релаксированных образцов (измерение №2). В этом случае тот же самый образец подвергался такому же нагреву, как и в случае измерения №1, но до температур выше T_x . Это приводило к кристаллизации образца. Соответствующий тепловой поток далее обозначается как W_2 ;

3) Для кристаллических образцов (измерение №3) в аналогичных температурных условиях, как и для измерения №2. Третий нагрев соответствует тепловому потоку W_3 в кристаллическом состоянии.

Чтобы удалить неопределенность, связанную с базовой линией калориметра, из данных для исходного и релаксированного образцов всегда вычитался тепловой поток W_3 . Таким образом, тепловые потоки, характеризующие структурные изменения в исходном и релаксированном состояниях, имеют вид:

$$W_{ini}(T) = W_1(T) - W_3(T), \quad (2.2.1)$$

$$W_{rel}(T) = W_2(T) - W_3(T). \quad (2.2.2)$$

Для различных стекол полученные кривые W_{ini} и W_{rel} в значительной степени сходны. Ниже T_g в исходном состоянии на зависимости $W_{ini}(T)$ наблюдается размытая по температуре экзотермическая реакция (см. рис. 2.2.2), которая соответствует структурной релаксации в МС. Она исчезает после первой термообработки и, таким образом, отсутствует в релаксированном состоянии (рис. 2.2.2). Достижение T_g характеризуется сильным эндотермическим эффектом (см. рис. 2.2.2). Дальнейший нагрев метастабильной жидкости в конечном итоге приводит к кристаллизации.

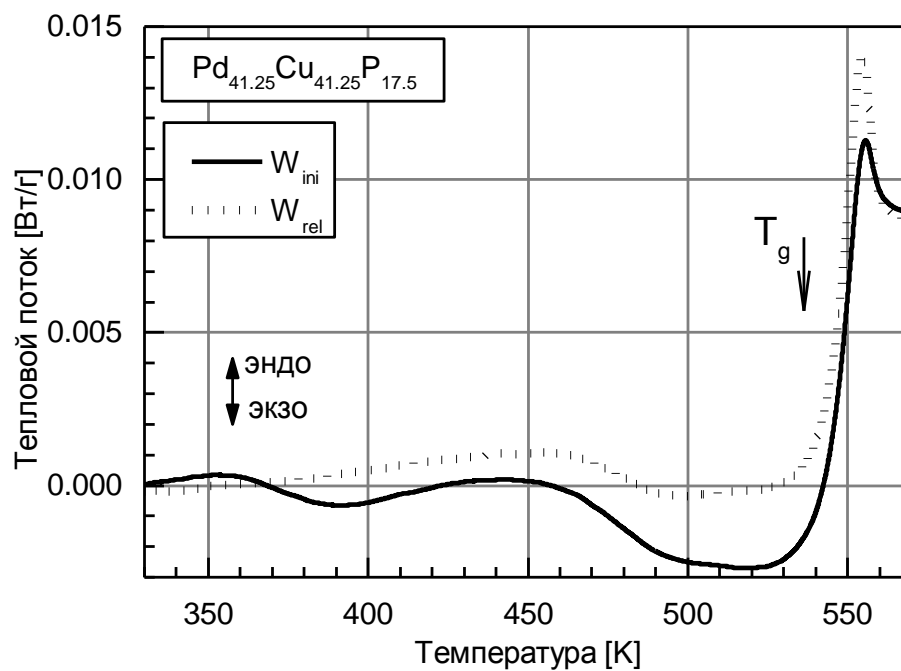


Рисунок 2.2.2. Температурная зависимость теплового потока $W_{ini}(T)$ и $W_{rel}(T)$ в исходном состоянии для объемного МС Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5} [29].

2.3. Измерения модуля сдвига методом электромагнитного акустического преобразования

Измерения модуля сдвига проводились *in situ* (т.е. непосредственно во время термической обработки) с помощью высокоточной методики электромагнитного акустического преобразования (ЭМАП) [104 - 109]. Схема реализации методики ЭМАП представлена на рис. 2.3.1. Образец размером $2 \times 5 \times 5$ мм³ помещается внутрь двух взаимно перпендикулярных катушек (как показано на рис. 2.3.1). Далее на одну из них (будем называть ее возбуждающей) подается синусоидальное высокочастотное переменное напряжение. Вследствие индукции по поверхности образца начинает протекать переменный ток плотностью \vec{j} . При этом образец располагается в постоянном магнитном поле \vec{B} . В результате на него действует сила Лоренца, которая вызывает периодическую деформацию образца. При совпадении частоты переменного тока с собственной частотой механических колебаний образца возникает механический резонанс. В таких условиях возникает стоячая упругая волна, скорость распространения которой определяется величиной соответствующего упругого модуля и плотностью материала. В зависимости от того как ориентирован ток \vec{j} к направлению магнитного поля \vec{B} возможна генерация как поперечных, так и продольных ультразвуковых волн.

Вторая катушка (приемная) служит для регистрации э.д.с., наведенной в ней за счет взаимной индукции. Амплитуда этого сигнала несет информацию о резонансных особенностях исследуемого образца. Изменяя частоту переменного напряжения на возбуждающей катушке, можно получить зависимость амплитуды э.д.с. от частоты и в результате определить резонансную частоту f . Пример зависимости э.д.с. амплитуды сигнала приемной катушки от частоты показан на рис. 2.3.2. Построение этой зависимости осуществлялось программным приложением непрерывно на протяжении всего эксперимента. Программа выбирала только те значения частоты f , при которых амплитуда

сигнала A_r достигала максимального значения. Описываемый автоматизированный комплекс позволяет осуществлять измерения резонансной частоты каждые 3-10 с.

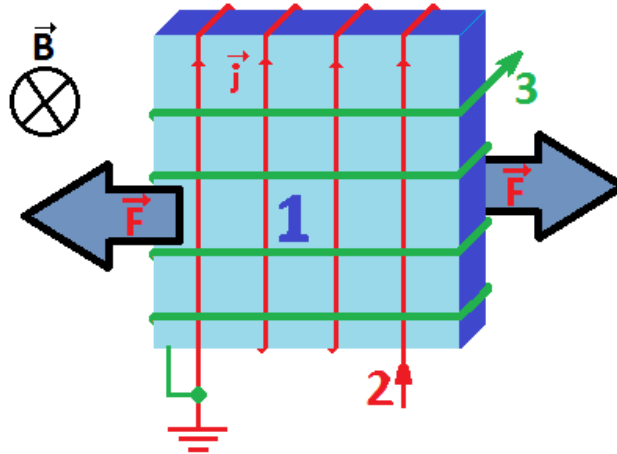


Рисунок 2.3.1. Принцип возбуждения сдвиговых колебаний в методе ЭМАП. Обозначения на рисунке: 1 – исследуемый образец; 2 – возбуждающая катушка; 3 – приемная катушка; \vec{j} – плотность переменного тока; \vec{F} – сила Лоренца; \vec{B} – индукция магнитного поля.

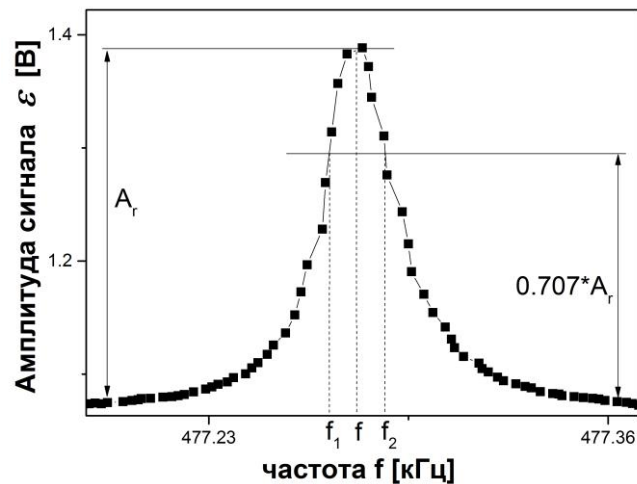


Рисунок 2.3.2. Пример зависимости э. д. с. приемной катушки от частоты. Здесь A_r – резонансная амплитуда, f – частота, соответствующая резонансной амплитуде A_r , f_2 и f_1 – частоты, соответствующие амплитуде колебания $0,707 \times A_r$.

Значение резонансной частоты f позволяет определить абсолютную величину модуля сдвига G по формуле: $G = (2hf)^2\rho$, где f – резонансная частота поперечных колебаний, h – толщина образца ($h = \lambda/2$, где λ – длина волны) и ρ – плотность исследуемого образца. В настоящей работе для определения температурной зависимости модуля сдвига G использовалось упрощенное соотношение:

$$G(T) \approx G_{RT} \frac{f^2(T)}{f_{RT}^2}, \quad (2.3.1)$$

где G_{RT} и f_{RT} – модуль сдвига и резонансная частота при комнатной температуре, соответственно. Здесь отсутствуют величины h и ρ , поскольку относительное изменение толщины h/h_0 и плотности ρ/ρ_0 образцов при их нагреве много меньше отношения G/G_{RT} .

Данная установка так же позволяет вычислять внутреннее трение:

$$Q^{-1} = (f_2 - f_1)/f, \quad (2.3.2)$$

где f_1 и f_2 – частоты, соответствующие амплитуде колебания $0,707 \times A_r$ (см. рис. 2.3.2), A_r – резонансная амплитуда, f – резонансная частота, т.е. частота соответствующая резонансной амплитуде A_r .

Методика ЭМАП имеет ряд преимуществ в сравнение с другими методами измерения упругих модулей. Во-первых, это отсутствие акустического контакта между источником и приемником колебаний, что позволяет проводить измерения в широком интервале температур. В нашем случае экспериментальный комплекс позволяет проводить измерения от комнатной температуры до ≈ 840 К со скоростями нагрева 0,5-10 К/мин. Во-вторых, это высокая относительная точность измерения величины f . При низких уровнях затухания ($\approx 10^{-5}$ – 10^{-4}) она составляет около $5 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-5} , что позволяет определять изменение модуля сдвига с точностью порядка 10^{-5} . Аппаратно-программный комплекс позволяет производить измерения G в состоянии переохлажденной жидкости на 20-30 К выше температуры стеклования. При дальнейшем нагреве сильно увеличивается внутреннее трение, в результате чего

резонансная кривая увеличивается по ширине и уменьшается по величине (см. рис. 2.3.2), что ведет к потере автоматического отслеживания сигнала.

Для всех исследованных МС температурные зависимости модуля сдвига демонстрируют схожие особенности: при нагреве стекла наблюдается (а) рост модуля сдвига относительно ангармонической компоненты вследствие структурной релаксации и (б) быстрое увеличение производной модуля сдвига $|dG/dT|$ вблизи калориметрической температуры стеклования T_g из-за перехода стекла в состояние метастабильной жидкости; (в) после нагрева модуль сдвига релаксированного стекла при комнатной температуре на 3–5 % больше в сравнении с исходным.

2.4. Измерения модуля Юнга на изгибных колебаниях

На рисунке 2.4.1 показана блок-схема установки для измерения модуля Юнга на изгибных колебаниях. Генерация изгибных колебаний образца (1) происходит за счет электростатической раскачки. Образец (1) крепится вертикально в зажиме, сделанном из нержавеющей стали. При этом он располагается параллельно электроду (2), на который подается напряжение (около 300 В) заданной частоты. В результате возникает переменная электростатическая сила, вызывающая колебательное движение образца. Для регистрации колебаний используется лазерный луч, который падает на образец и отражаясь от его поверхности, попадает на поверхность чувствительного фотодатчика (3) (Hamamatsu S 3932). При перемещении «зайчика» лазерного луча вдоль поверхности датчика возникает электрическое напряжение, представляющее собой временную развертку колебаний образца. Сигнал с датчика поступает на аналогово-цифровой преобразователь, который сопряжен с компьютером. Аналоговый сигнал преобразуется в цифровой и, далее, при помощи специального программного обеспечения происходит вычисление коэффициента затухания δ (определяется из временной развертки затухающих колебаний) и определение резонансных частот колебаний образца: $f_{\text{рез}} = \sqrt{f_{\text{зат}}^2 + \delta^2}$, где $f_{\text{зат}}$ – частота затухающих колебаний образца, определенная с помощью быстрого преобразования Фурье. Для нагрева системы используется резистивная печь (4), сделанная из нескольких витков бифилярно намотанного молибденового провода диаметром 1 мм.

Вышеописанная экспериментальная установка позволяет проводить измерения модуля Юнга в изотермических условиях в режиме вынужденных и затухающих низкочастотных (примерно от 200 до 1000 Гц) изгибных колебаний. В настоящей работе выполнялись измерения относительного изменения модуля Юнга в процессе изотермического отжига ниже T_g , рассчитываемого по формуле:

$$\frac{\Delta M(t)}{M_0} = \frac{f^2(t)}{f_0^2} - 1, \quad (2.4.1)$$

где $f(t)$ – текущая частота колебаний и f_0 – частота, соответствующая началу изотермы.

Исследования кинетики изменения модуля Юнга проводились на ленточных образцах стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, полученных при помощи одновалкового спиннингования в 2006 году. Ширина образцов составляла ≈ 2 мм, а толщина – 40 мкм. Все эксперименты выполнялись в вакууме с остаточным давлением порядка 10^{-2} Па.

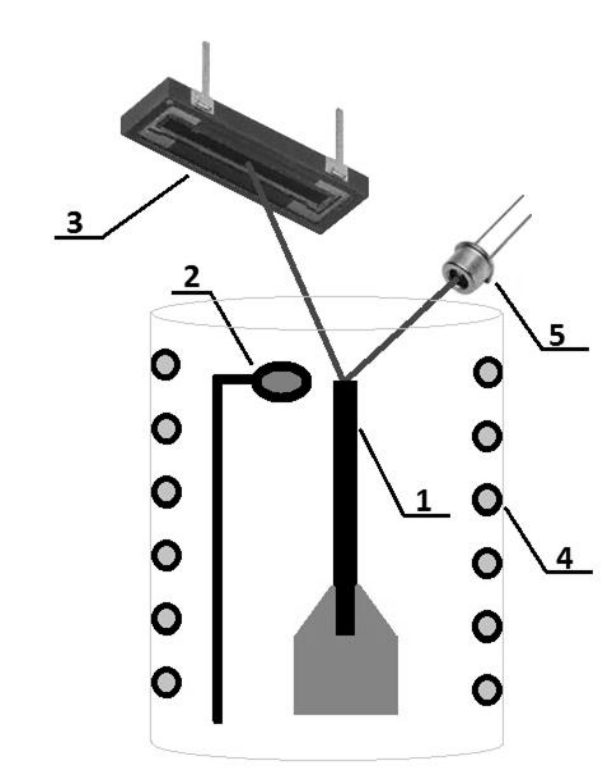


Рисунок 2.4.1. Схема экспериментальной установки для измерения вибрационных колебаний. Обозначения на рис.: 1) исследуемый образец; 2) электрод; 3) фотодатчик; 4) печь; 5) лазер.

2.5. Дилатометрические измерения

В настоящей работе проводились исследования релаксации плотности МС. Для этого с помощью дилатометра проводились измерения длины L образцов в процессе их термообработки. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.5.1. Экспериментальная установка жестко крепится к несущей стене для минимизации влияния посторонних колебаний на процедуру измерения L . Исследуемый образец (1) помещается в рабочий объем, который представляет собой кварцевую трубку, запаянную снизу. В рабочий объем подается аргон с помощью трубки, расположенной ниже исследуемого образца. Подвод аргона в рабочий объем обеспечивает хорошую продувку системы и минимизирует влияние давления, создаваемого аргоном, на результат измерения. Образец (1) располагается в кварцевом ковше (3), сверху на образец давит вертикально расположенный кварцевый стержень (2). К верхнему концу стержня (2) прикреплен металлический сердечник, положение которого меняется в соответствии с изменением длины образца. Сердечник помещен в дифференциальный трансформатор (6) так, что изменение положение сердечника приводит к изменению сигнала на выходе трансформатора. После этого сигнал через АЦП поступает на компьютер РС1, где происходит его обработка и запись. Погрешность измерения удлинения образца составляет примерно 0,01 мкм. Кроме того, компьютер РС1 выполняет температурное регулирование при помощи силового блока установки и специального программного обеспечения. Экспериментальный комплекс позволяет проводить измерения в изотермических условиях, а также в условиях линейного нагрева со скоростями от 0,5 К/мин до 10 К/мин. Температурный диапазон измерений L составляет 300-700 К.

Образцы представляли собой параллелепипеды длиной ≈ 24 мм с площадью основания ≈ 2 мм². На верхнее основание образца помещался кварцевый стержень (2), оказывая на него давление ≈ 37 кПа. Вертикальное позиционирование образца позволило выполнять измерения L в условиях

охлаждения. Разработанная установка позволила выполнять измерения L при термоциклировании, т.е. при непрерывном нагреве образца до заданной температуры и последующем охлаждении. Скорость нагрева и охлаждения для всех циклов составляла 3 К/мин. Данные по изменению длины ΔL образца позволяли вычислить относительное изменение плотности $\Delta\rho/\rho_0$:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} - 1 = -3 \frac{\Delta L}{L_0}, \quad (2.5.1)$$

где ρ_0 и L_0 – плотность и длина исходного образца при комнатной температуре. В качестве примера на рис. 2.5.2 представлены данные по измерению $\Delta L/L_0$ при термоциклировании МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$.

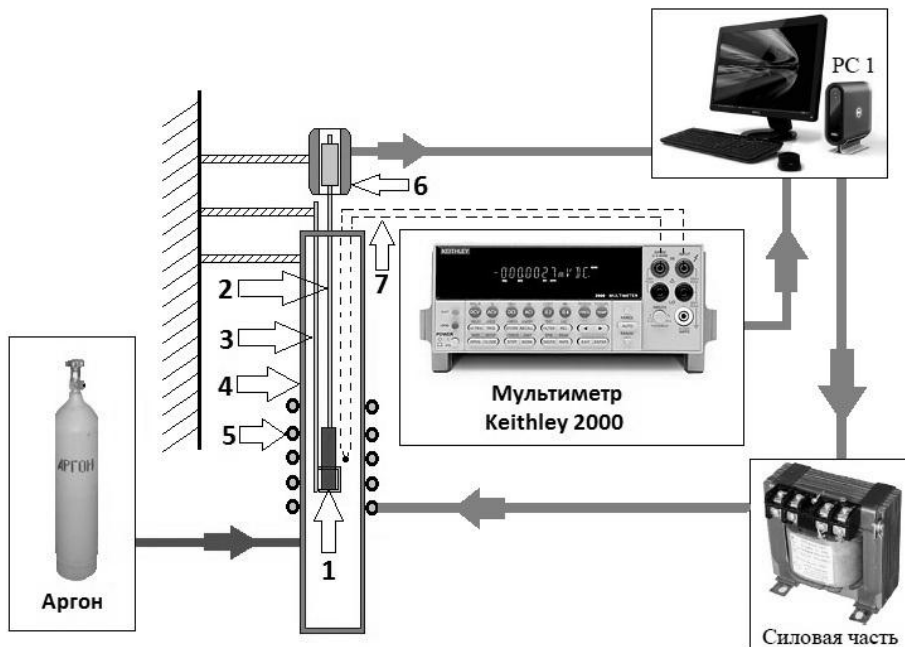


Рисунок 2.5.1. Блок-схема дилатометрической экспериментальной установки. Обозначения на схеме: 1) образец исследуемого материала; 2) кварцевый стержень с сердечником; 3) кварцевый ковчиг для образца; 4) кварцевая трубка; 5) молибденовая печь; 6) дифференциальный трансформатор; 7) термопара.

Измерения абсолютной величины плотности проводились при помощи метода Архимеда, в качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода. Сначала определялась плотность исходного образца. Затем образец нагревали до заданной температуры, после чего следовало

охлаждение и при комнатной температуре снова измерялось плотность. В процессе термообработки образец находился в вакууме. При расчете плотности учитывалось атмосферное давление и температура рабочей жидкости [110, 111].

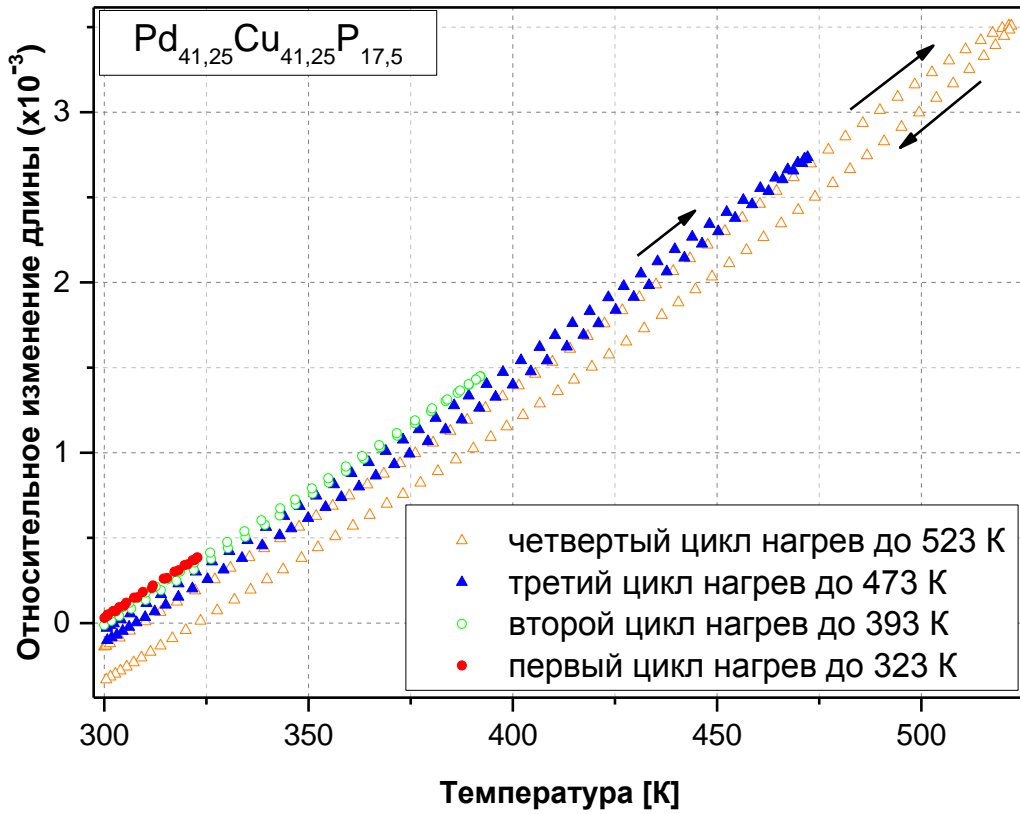


Рисунок 2.5.2. Относительное изменение длины объемного МС $\text{Pd}_{41,25}\text{Cu}_{41,25}\text{P}_{17,5}$ в результате термообработки. Термоциклирование выполнялось со скоростью 3 К/мин.

Глава 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ И УПРУГИХ ЯВЛЕНИЙ В ОБЪЕМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ Zr и Pd

Металлические стекла подвержены непрерывным структурным изменениям, что приводит к изменению их физических свойств. Это явление называют структурной релаксацией. Представленные в настоящей работе эксперименты направлены на исследование этого явления. Структурная релаксация МС в настоящей работе интерпретируется в рамках межузельной теории. Ключевая гипотеза этой теории предложена Гранато, основные ее идеи изложены в первом разделе. В рамках этой теории структурная релаксация металлических стекол происходит путем изменения концентрации межузельных дефектов, замороженных при закалке расплава. Из-за высокой податливости этих дефектов к внешнему сдвиговому напряжению их концентрация может контролироваться путем измерения нерелаксированного модуля сдвига. В зависимости от соотношения между текущей концентрацией межузельных дефектов и концентрацией дефектов в метастабильном равновесии, можно наблюдать различные типы структурной релаксации (уменьшение или увеличение концентрации дефектов). В настоящей работе показано, что этот подход при различных экспериментальных условиях приводит к корректному описанию кинетики релаксации, модуля сдвига, кинетики тепловых эффектов, возникающих при термообработке, а также дает непротиворечивую интерпретацию ряда других явлений, вызванных структурной релаксацией МС.

3.1. Гистерезис модуля сдвига и внутреннего трения при структурной релаксации металлических стекол на основе Zr и Pd вблизи температуры стеклования

Как упоминалось во Введении, в настоящее время общая идея о том, что нерелаксированный модуль сдвига играет ключевую роль в описании кинетики релаксации переохлажденных жидкостей и стекол, приобретает все большее признание [87, 88, 100, 101]. При этом измерения модуля сдвига на достаточно высоких частотах с хорошей точностью в широком интервале температур представляют собой нетривиальную экспериментальную задачу. Используемая в настоящей работе техника электромагнитного акустического преобразования является одной из наиболее подходящих для ее решения. Описанные в литературе эксперименты [19, 21, 112] на МС, как правило, проводились в режиме линейного нагрева с измерениями модуля сдвига (или других свойств), последующего неконтролируемого охлаждения без проведения измерений и, при необходимости, повторного нагрева с проведением измерений. Поведение МС в процессе контролируемого охлаждения при этом остается вне поля зрения. В настоящем разделе описаны экспериментальные исследования релаксации модуля сдвига ряда МС в процессе нагрева выше T_g (т.е. с заходом в интервал переохлажденной жидкости) и последующего контролируемого охлаждения.

Известно, что высокочастотный модуль сдвига быстро уменьшается с ростом температуры вблизи T_g [26, 61]. Нами показано, что важная часть процесса релаксации не проявляется в процессе нагрева исходного образца и может быть идентифицирована лишь в процессе последующего охлаждения. Результаты изучения релаксационного поведения МС в режиме контролируемого охлаждения представлены ниже в разделах 3.1.1.-3.1.4.

3.1.1 Основные экспериментальные закономерности

На рисунках 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3 и 3.1.4 показаны температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига $g(T) = f^2(T)/f_{RT}^2 - 1 = G(T)/G_0 - 1$ (где G_0 – модуль сдвига при комнатной температуре, f_0 и f – резонансные частоты при комнатной температуре и во время эксперимента, соответственно) при термоциклировании нескольких МС. Термоциклирование состояло из последовательного нагрева и охлаждения (на рис. 3.1.1 - 3.1.4 это показано стрелками). При этом скорость охлаждения равнялась скорости нагрева ($\dot{T} = 3$ К/мин). Для всех МС изменения g при нагреве аналогичны ранее наблюдавшемуся поведению [19, 21, 82, 112] и сводятся к почти линейному снижению g с температурой ниже T_g (значения T_g показаны стрелками, измерены при той же скорости нагрева) и его быстрому падению выше T_g . Стекло $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ отличается от других стекол (рис. 3.1.4) существенным ростом модуля сдвига при температурах от 530 К до температуры стеклования в результате структурной релаксации, это явление связано с особенностью поведения этого стекла [82].

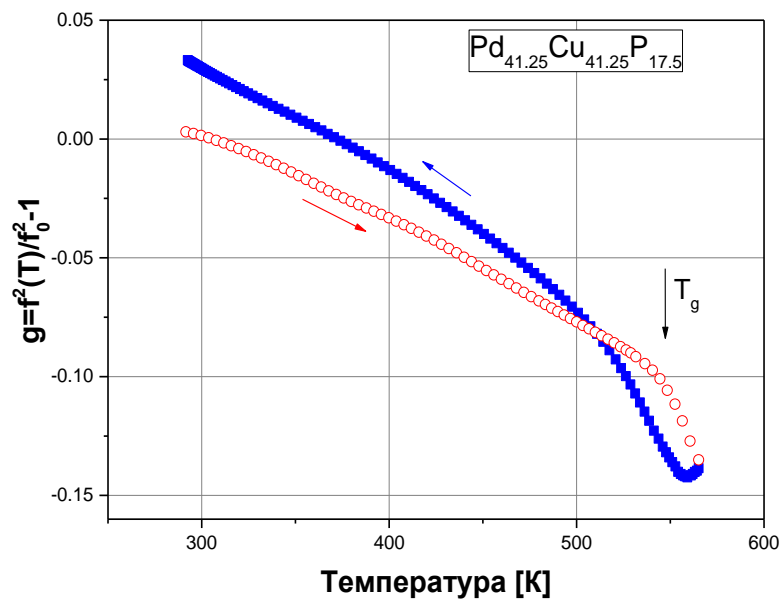


Рисунок 3.1.1. Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига $g(T)$ МС $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$. Нагрев и охлаждение указаны стрелками.

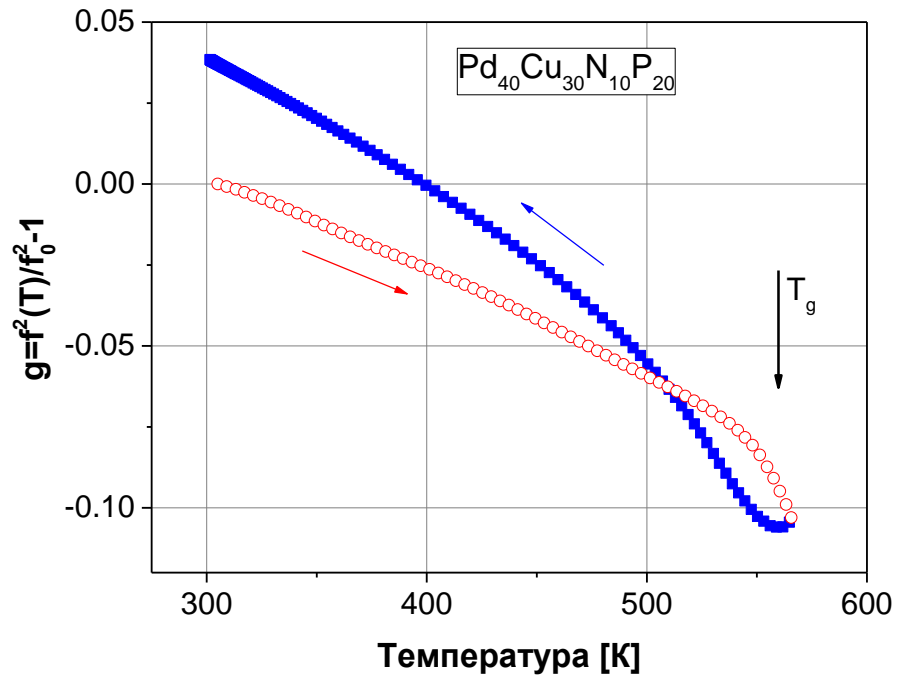


Рисунок 3.1.2 Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига $g(T)$ МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$. Нагрев и охлаждение указаны стрелками.

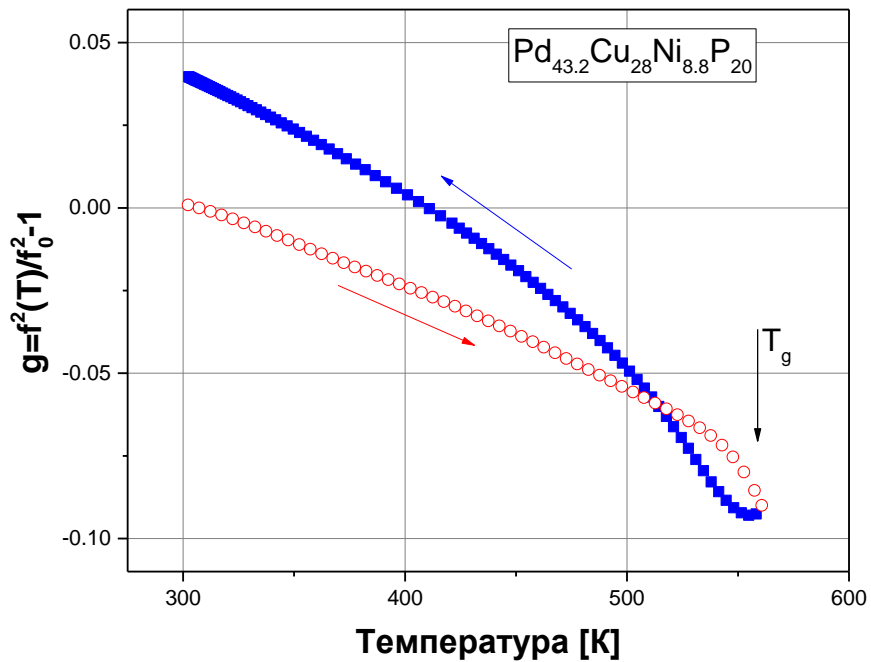


Рисунок 3.1.3. Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига $g(T)$ МС $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$. Нагрев и охлаждение указаны стрелками.

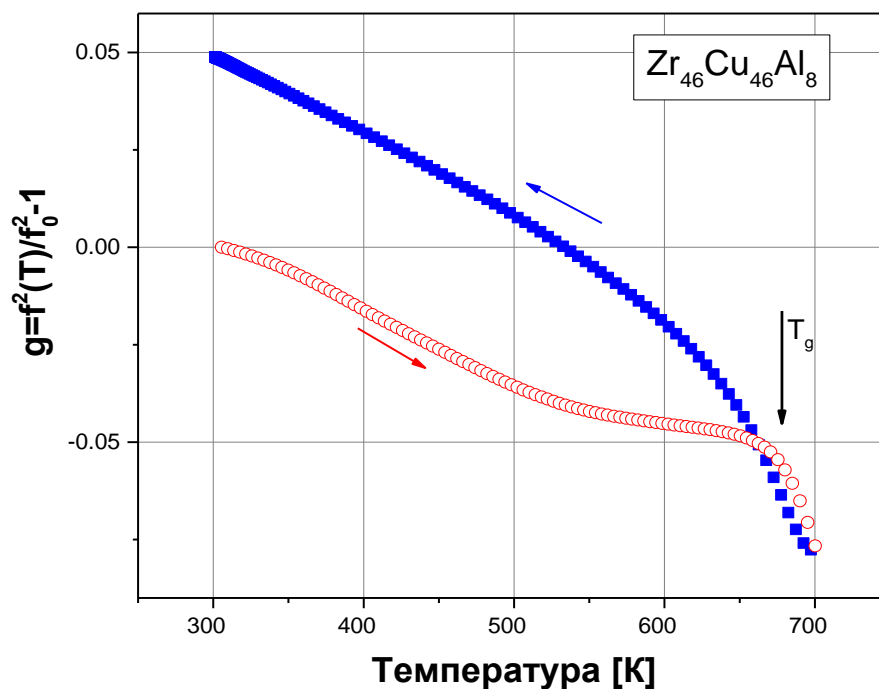


Рисунок 3.1.4. Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига $g(T)$ МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$. Нагрев и охлаждение указаны стрелками.

В случае стекол на основе Pd можно увидеть (рис. 3.1.1 - 3.1.3), что после достижения максимальной температуры нагрева в состоянии переохлажденной жидкости и перехода к режиму охлаждения модуль сдвига первоначально продолжает снижаться (при понижении температуры на ~ 7 К), и только по мере дальнейшего охлаждения начинается рост g . Величина g при охлаждении остается существенно меньшей значений g при нагреве вплоть до $T \sim 500 - 510$ К, при этом формируется характерная петля гистерезиса. При дальнейшем снижении температуры величина g становится больше таковой при нагреве, так что при комнатной температуре рост модуля сдвига составляет около 3 – 5 % по сравнению с исходным состоянием. Видно также, что основной рост g имеет место при охлаждении, а не при нагреве, как можно было бы ожидать. Максимальная скорость роста g при охлаждении (т. е. максимальная величина наклона $|dg/dT|$) имеет место в окрестности T_g .

При переходе к режиму охлаждения у МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ (рис. 3.1.4) понижение модуля сдвига весьма мало. В масштабе рис. 3.1.4 его почти не видно, хотя реальность этого эффекта подтверждается хорошо видимым ростом внутреннего трения после перехода в режим охлаждения (см. рис. 3.1.5 (г)). Модуль сдвига при комнатной температуре после завершения охлаждения растет примерно на 4,5 % (по сравнению с исходным состоянием), причем этот рост формируется в основном в процессе охлаждения из состояния переохлажденной жидкости.

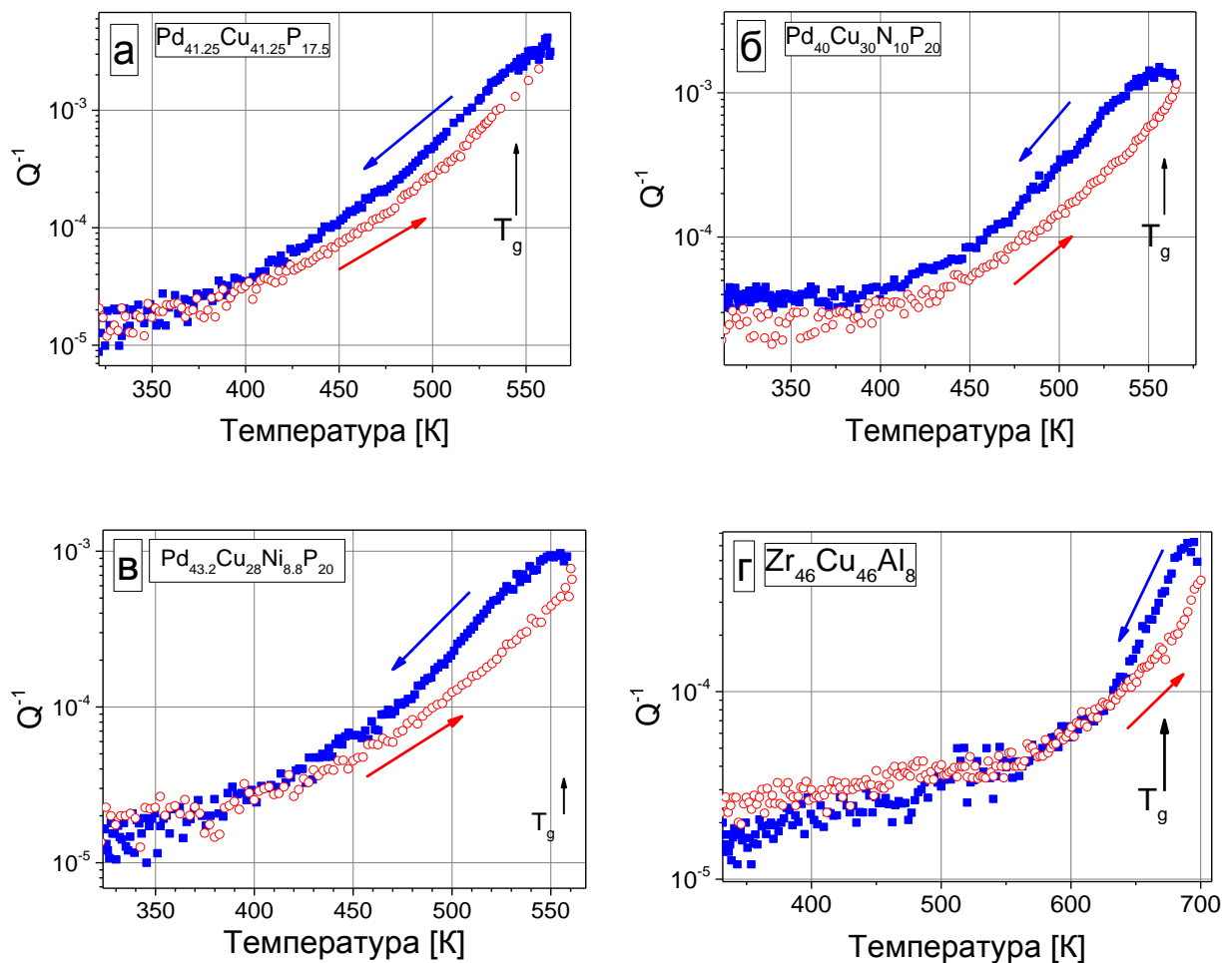


Рисунок 3.1.5. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} для МС: а) $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$; б) $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$; в) $Pd_{43.2}Cu_{28}Ni_{8.8}P_{20}$; г) $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$. Последовательность нагрева и охлаждения указана стрелками. Скорость нагрева и охлаждения составляла 3 К/мин.

Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} исследуемых МС показаны на рис. 3.1.5. Во всех случаях имеют место быстрый рост Q^{-1} с температурой (экспоненциальный или даже более сильный) и наличие значительного гистерезиса. Можно отметить также существенно более высокий уровень внутреннего трения в окрестности T_g для стекол на основе Pd.

3.1.2. Кинетика релаксации модуля сдвига и внутреннего трения объемного металлического стекла $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$

Рассмотрим более подробно особенности относительного изменения модуля сдвига g и внутреннего трения Q^{-1} на примере стекла $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ (рис. 3.1.6 и 3.1.7), поскольку для этого стекла выполнялось несколько последовательных термоциклирований, давших дополнительную экспериментальную информацию. Процедура выполнения первого термоциклирования описана выше. Второе термоциклирование осуществлялось в аналогичном температурном режиме, как и первое. Однако, третье термоциклирование имело отличие – охлаждение образца производилось со скоростью 6 К/мин. Как видно из рисунка 3.1.6, кинетика относительного изменения модуля сдвига g во втором и третьем термоциклировании в основном схожая: во обоих циклах наблюдается выраженный гистерезис внутреннего трения и модуля сдвига. Однако, охлаждение в третьем цикле со скоростью 6 К/мин приводит к уменьшению модуля сдвига в конце цикла (т.е. при комнатной температуре) на $\approx 0,4$ % по сравнению с таковым для второго цикла. Таким образом, увеличение скорости охлаждения в 2 раза приводит к заметному восстановлению модуля сдвига, т.е. к понижению модуля в сторону значений, характерных для исходного стекла.

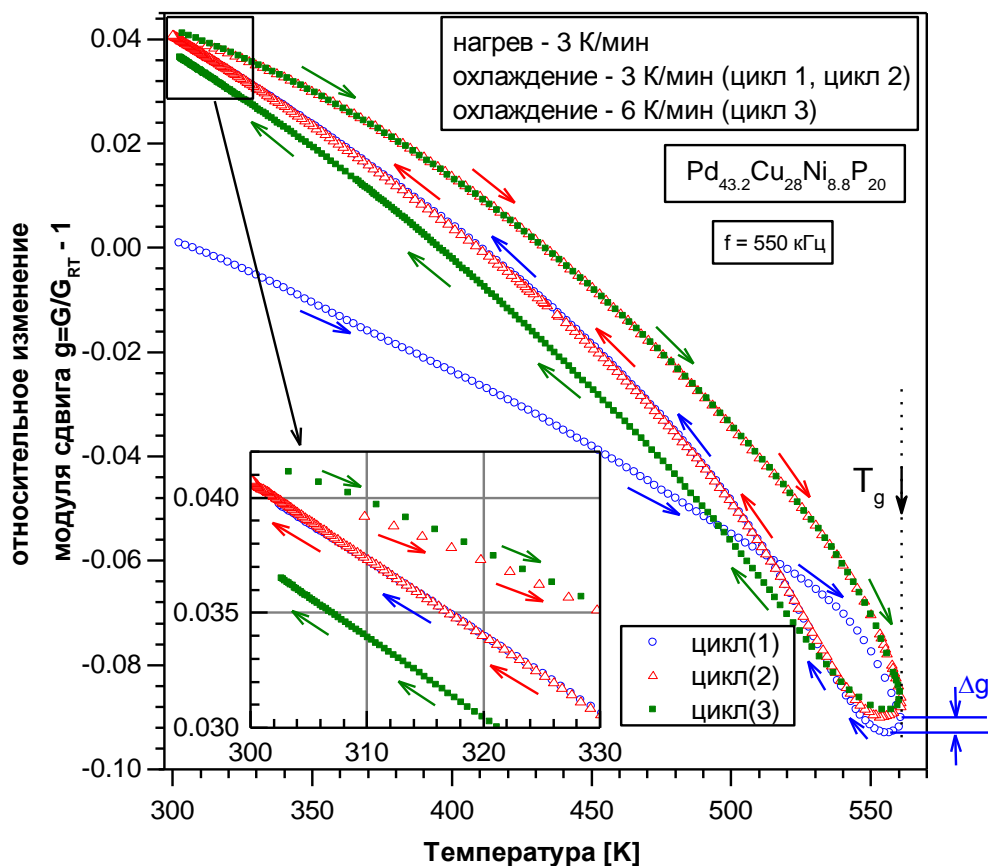


Рисунок 3.1.6. Относительное изменение модуля сдвига объемного МС $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ при термоциклировании от комнатной температуры до температуры стеклования и обратно. Калориметрическая температура стеклования измерялась при скорости 3 К/мин. Величина Δg показывает разницу между относительным изменением модулями сдвига в первом цикле при переходе из режима нагрева в режим охлаждения. На вставке показана зависимость $g(T)$ вблизи комнатной температуры.

На рис. 3.1.7 представлена кинетика внутреннего трения Q^{-1} для вышеописанных циклов. Для второго и третьего термоциклирования она в основном аналогична первому циклу и коррелирует с изменением модуля сдвига, приведенном на рис. 3.1.6. Следует отметить лишь следующие особенности: (а) величина Q^{-1} меньше при нагревании во втором и третьем цикле (что соответствует более высокому значению модуля сдвига из-за структурной релаксации); (б) величина Q^{-1} больше при охлаждении в третьем цикле (в связи с относительно большей скоростью охлаждения, приводящей к снижению

модуля сдвига). На вставке рис. 3.1.7 приведен график $Q^{-1}(T)$ вблизи комнатной температуры. Виден относительно большой разброс данных вблизи очень малого значения Q^{-1} порядка $\approx 1,5 \cdot 10^{-5}$, в силу чего данные по внутреннему трению не позволяют увидеть какую-нибудь разницу между вторым и третьим циклом нагрев-охлаждение.

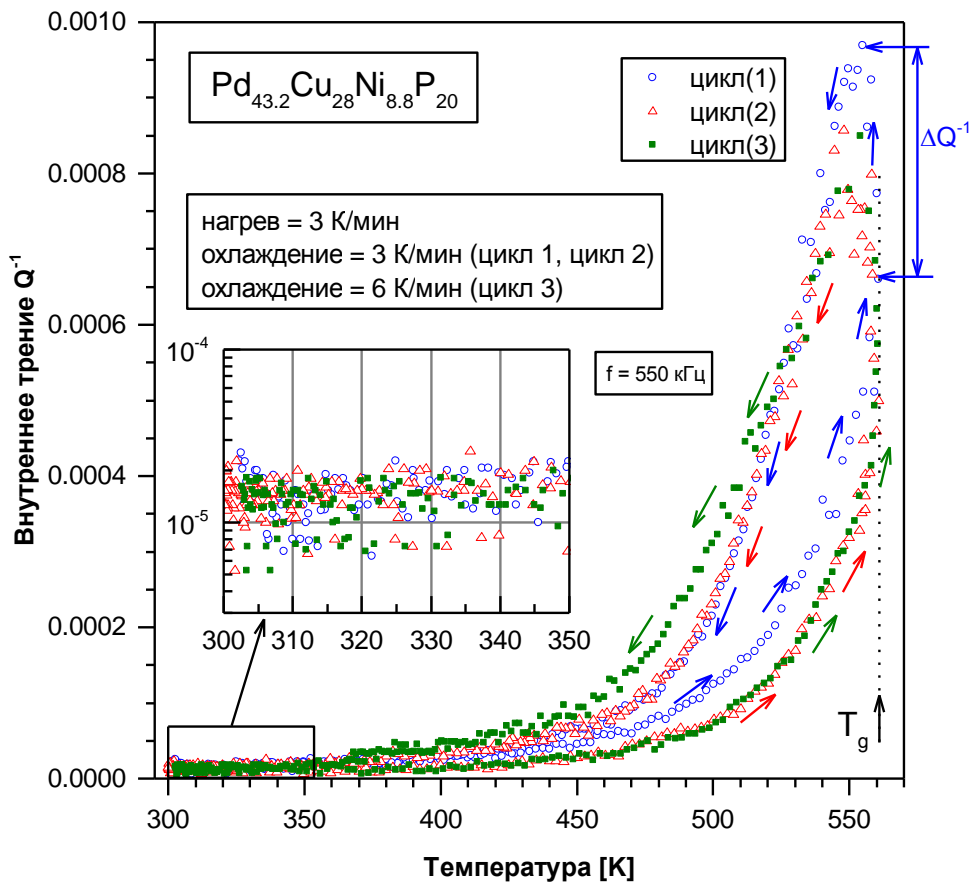


Рисунок 3.1.7. Кинетика внутреннего трения объемного МС $\text{Pd}_{43.2}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{8.8}\text{P}_{20}$ при термоциклировании. Вертикальной стрелкой показана calorиметрическая температура стеклования T_g . Величина ΔQ^{-1} на рисунке показывает рост Q^{-1} на начальной стадии охлаждения в первом цикле. На вставке к рисунку представлены данные по Q^{-1} вблизи комнатных температур.

На основе изложенного выше в подразделах 3.1.1 и 3.1.2 можно сформулировать основные экспериментальные закономерности изменений модуля сдвига и внутреннего трения МС в цикле нагрев→охлаждение. Результаты оказались весьма интересными и неожиданными. Прежде всего, переход от нагрева к охлаждению в области переохлажденной жидкости вопреки ожиданию вызывает продолжение снижения модуля сдвига; хотя оно и сменяется его последующим ростом, но в значительном температурном интервале модуль сдвига при охлаждении оказывается ниже модуля сдвига, измеряемого при нагреве. Таким образом, формируется большой гистерезис модуля сдвига при термоциклировании в окрестности T_g . Вторая особенность состоит в том, что наиболее масштабная структурная релаксация происходит не при первом нагреве в состояние переохлажденной жидкости, а при последующем охлаждении. Нами были выполнены эксперименты на нескольких МС, которые дали весьма схожие результаты. Физическая природа указанных закономерностей обсуждается ниже в подразделах 3.1.3 и 3.1.4.

3.1.3. Кинетика релаксации металлического стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ вблизи метастабильного равновесия. Время релаксации

Весьма наглядную интерпретацию происходящих изменений при термообработке дают данные, приведенные на рис 3.1.8. Во первых, на этом рисунке показана температурная зависимость модуля сдвига G МС $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ при термоциклировании (максимальная температура нагрева в этом случае составляла 565 К). Кроме этого, на рисунке представлены данные для равновесного модуля сдвига G_{eq} (т.е. значения модуля сдвига в состоянии метастабильного равновесия), полученные при длительном изотермическом отжиге [22] при различных температурах. Из рис. 3.1.8 видно, что во время нагрева при температурах $T < 519$ К модуль сдвига меньше модуля в состоянии метастабильного равновесия, а при $T > 519$ К имеет место обратная ситуация. Видно также, что при достижении максимальной температуры нагрева и

последующего перехода в режим охлаждения модуль сдвига все еще продолжает уменьшаться и лишь спустя некоторое время его падение сменяется постепенным ростом, тем самым формируя петлю гистерезиса. При дальнейшем охлаждении модуль сдвига практически совпадает с модулем сдвига в состоянии метастабильного равновесия.

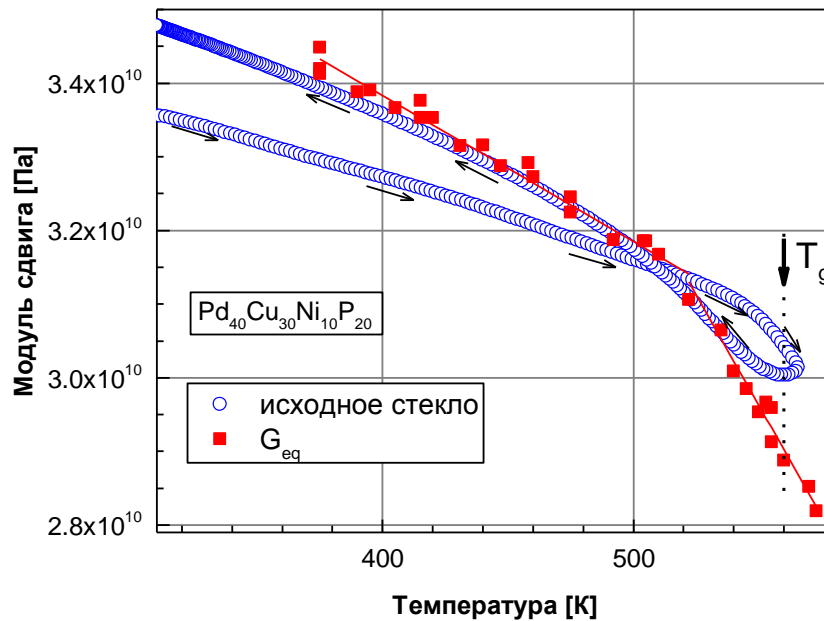


Рисунок 3.1.8. Температурная зависимость модуля сдвига исходного МС Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ при термоциклировании (скорость нагрева и охлаждения составляет 3 К/мин). На рисунке также представлена температурная зависимость модуля сдвига G_{eq} (черные квадраты) в метастабильном равновесном состоянии. Данные по равновесному модулю сдвига взяты из работы [22].

В качественном смысле выше описанная кинетика G понятна, поскольку для исходного стекла $G \neq G_{eq}$. Это значит, что как при нагреве, так и при охлаждении величина G будет изменяться в направлении равновесного значения.

Попробуем интерпретировать полученные данные в рамках реологической модели Максвелла, которая представляет собой модель вязкоупругого тела, состоящего из последовательно соединенных идеального упругого и вязкого элементов [113]. Оценим постоянную времени релаксации

вблизи T_g стандартным способом с помощью соотношения Максвелла $\tau_m = \eta/G$, где τ_m – максвелловское время релаксации, η – сдвиговая вязкость и G – мгновенный (нерелаксированный) модуль сдвига [113]. Часто считается, что величина τ_m является универсальным временным эталоном для описания релаксационных процессов в переохлажденных жидкостях и стеклах (см., например, работы [1, 114, 115]). В таблице 3.1.1 приведены значения максвелловского времени релаксации τ_m , вычисленные с помощью данных η и G для трех МС. Из таблицы видно, что максвелловские времена релаксации довольно малы и вблизи T_g составляют от 3 с до 16 с. При столь малых величинах постоянной времени структурной релаксации в условиях низкой скорости нагрева и охлаждения (3 К/мин) полная релаксация к состоянию метастабильного равновесия при температурах вблизи T_g должна происходить за такие же по порядку величины времена, так что заметного гистерезиса G и Q^{-1} быть не должно.

Таблица 3.1.1. Значения сдвиговой вязкости η , модуля сдвига G и времени релаксации τ_m вблизи T_g для МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ и $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$. Значение η для МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ взято для близкого по составу МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ [116].

МС	$\eta(T_g)$ [ГПа·с]	$G(T_g)$ [ГПа]	τ_m [с]
$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$	$5 \cdot 10^8$ [61]	30,5 [61]	16
$\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$	$1 \cdot 10^8$ [116]	29,5	3
$\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$	$4 \cdot 10^8$ [12]	33,0 [18]	12

Между тем, как было показано выше, наблюдается весьма значительный гистерезис. Наличие этого гистерезиса свидетельствует о том, что реальные времена релаксации значительно больше и формула Максвелла для оценки времени релаксации неприменима. Этот вывод согласуется с результатами работы [61], в которой было показано, что постоянная времени изотермической

релаксации модуля сдвига МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ вблизи T_g превышает максвелловское время релаксации в десятки раз. Такое время релаксации предполагает значительную задержку достижения метастабильного равновесия при данной температуре и соответственно должно привести к гистерезису G и Q^{-1} .

С другой стороны, справедливость применения вязкоупругой модели Максвелла можно оценить, вычислив внутреннее трение для вязкоупругого тела, $Q_{ve}^{-1}(T) = [\omega\tau_m(T)]^{-1}$ [117], где ω – циклическая частота приложенного механического напряжения. Например, для стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ циклическая частота равна $\omega = 2\pi f = 3,4 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$. Отсюда получаем значение внутреннего трения $Q_{ve}^{-1} = 1,8 \times 10^{-8}$, которое примерно на пять порядков меньше наблюдаемого Q^{-1} вблизи T_g . Таким образом, выполненная оценка еще раз подтверждает тот факт, что вязкоупругая модель Максвелла неприменима для оценки времени релаксации.

3.1.4. Интерпретация релаксации в рамках межузельной теории. Концентрация дефектов и кинетика релаксации

Экспериментальные данные по температурной зависимости модуля сдвига в состоянии метастабильного равновесия, насколько нам известно, имеются в литературе только для стекла $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ (именно эти данные показаны на рис. 3.1.8) [22]. Представляет интерес сопоставить эти данные с результатами, полученными в настоящей работе. С этой целью удобно воспользоваться межузельной теорией [15, 50], которая, как ранее неоднократно упоминалось, представляется весьма перспективной для интерпретации структурной релаксации МС [22, 60, 82, 118].

Из основного уравнения межузельной теории (см. соотношение (1.2.1)) можно вычислить температурную зависимость концентрации дефектов $c(T) = \beta^{-1} \ln[G_x(T)/G(T)]$. Сплошные и штриховые кривые на рис. 3.1.9 показывают

результат пересчета по этой формуле гистерезисной кривой $G(T)$ для МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в температурную зависимость концентрации дефектов (для этого стекла сдвиговая восприимчивость $\beta = 17$ [112]; необходимая для расчета зависимость $G_x(T)$ также взята из работы [112]). Точками на этом рисунке представлены значения концентрации дефектов в метастабильном равновесии c_{eq} , полученные путем пересчета значений модуля сдвига в метастабильном равновесии по вышеуказанной формуле [22]. Отрезки прямых показывают линейную аппроксимацию равновесной концентрации дефектов при низких и высоких температурах. Приведенные на рис. 3.1.9 данные дают весьма наглядную интерпретацию изменений, происходящих при термообработке МС. В процессе нагрева исходного стекла от комнатной температуры структурная релаксации относительно мала (в силу большого времени релаксации), так что концентрация дефектов слабо уменьшается с температурой (соответствующий рост модуля сдвига для МС на основе Pd в масштабе рис. 3.1.1 не виден, хотя для стекла $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ это увеличение весьма существенно). Время релаксации хотя и уменьшается экспоненциально с температурой, но тем не менее остается достаточно большим и при нагреве до 520 К, и поэтому концентрация дефектов лишь незначительно снижается относительно значения при комнатной температуре. В силу большого времени релаксации концентрация дефектов выше температуры 520 К становится меньше таковой в состоянии метастабильного равновесия, так что появляется термодинамический стимул для ее роста и знак релаксации меняется. Это, в совокупности с уменьшающимся временем релаксации, приводит к быстрому росту концентрации дефектов вблизи T_g .

Переход в режим охлаждения сразу после достижения максимальной температуры нагрева в интервале переохлажденной жидкости вызывает некоторый рост концентрации дефектов (рис. 3.1.9) и соответствующее падение модуля сдвига и рост ВТ, что видно на рис. 3.1.1 и 3.1.5. Дальнейшее охлаждение сопровождается постепенным уменьшением концентрации до значений, близких к таковым в метастабильном равновесии. При $T < 520$ К текущая концентрация

почти «отслеживает» метастабильное равновесие и лишь при $T < 400$ К отстает от него, очевидно в силу большого времени релаксации при низких температурах. При этом рис. 3.1.9 наглядно демонстрирует, что основная часть структурной релаксации стекла, приводящая к уменьшению концентрации дефектов, имеет место при его охлаждении, а не при нагреве, как можно было бы ожидать. Из этого рисунка также видно, что концентрация дефектов в результате цикла нагрев→охлаждение уменьшается на $\Delta c \sim 0,2\%$. При этом в стекле после релаксации остается около 1,7% дефектов типа межузельных гантелей, являющихся неотъемлемыми элементами некристаллического состояния.

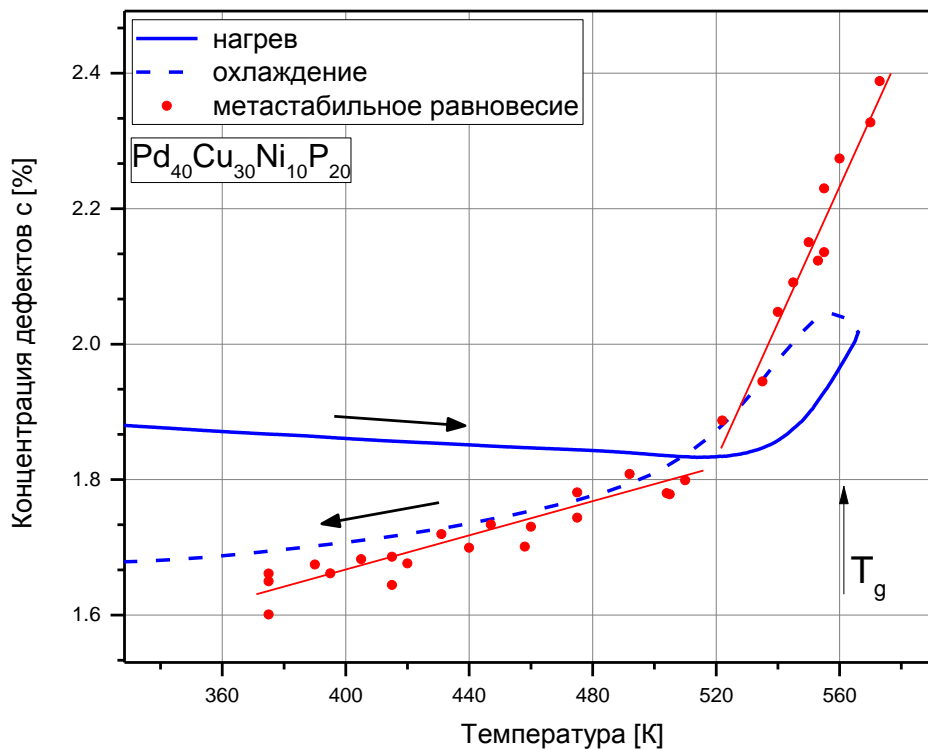


Рисунок 3.1.9. Температурные зависимости концентрации дефектов в МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в процессе нагрева и охлаждения со скоростью 3 К/мин, а также в состоянии метастабильного равновесия.

Для описания кинетики релаксации воспользуемся дифференциальным уравнением, предложенным в работе [118] на основе межузельной теории,

$$\frac{dg_{rel}}{dT} = \frac{\gamma - g_{rel}}{\tau_0 \exp\left[\frac{G_{RT} V_c}{k_B T} (1 + g_{rel})\right]}, \quad (3.1.1)$$

где g_{rel} является релаксационный вклад в относительном изменении модуля сдвига, определяемый по формуле $g(T) = \frac{G(T)}{G_{RT}} - 1$, $G_{RT} = G_x^{RT} \exp(-\beta c_{RT})$ модуль сдвига исходного стекла при комнатной температуре (G_x^{RT} и c_{RT} модуль сдвига эталонного кристалла и концентрация межузельных дефектов исходного стекла при комнатной температуре, соответственно), V_c – характерный объем релаксации, k_B – постоянная Больцмана, τ_0 – предэкспоненциальный фактор, по порядку величины равный обратной дебаевской частоте, $\gamma = \beta c_{RT} (1 - c_{eq}/c_{RT})$ и равновесная концентрация дефектов $c_{eq} = -\beta^{-1} \ln(G_{eq}/G_x)$. Две последние формулы можно просто переписать в виде $\gamma = \ln \frac{G_{eq}}{G_{RT}}$.

С целью сопоставления результатов по формуле (3.1.1) с экспериментом необходимо выделить релаксационный вклад в экспериментально измеренном модуле сдвига. Для этого температурную зависимость абсолютного модуля сдвига $G(T)$ необходимо преобразовать в относительное изменение модуля сдвига $g(T)$. Эта зависимость показана на рис 3.1.10 в виде светлых квадратов для температур $T > 500$ К. Поскольку для МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ интенсивная релаксация модуля сдвига происходит выше 450 К (рис. 3.1.1), ниже этой температуры величина $g(T)$ была аппроксимирована линейной функцией $g_{linf}(T) = 0,100 - 3,15 \times 10^{-4} \times T$ (см. рис. 3.1.10, сплошная прямая). Далее, был найден релаксационный вклад в относительном изменении модуля сдвига: $g_{rel}(T) = g(T) - g_{linf}(T)$ (см. рис 3.1.10, темные кружки).

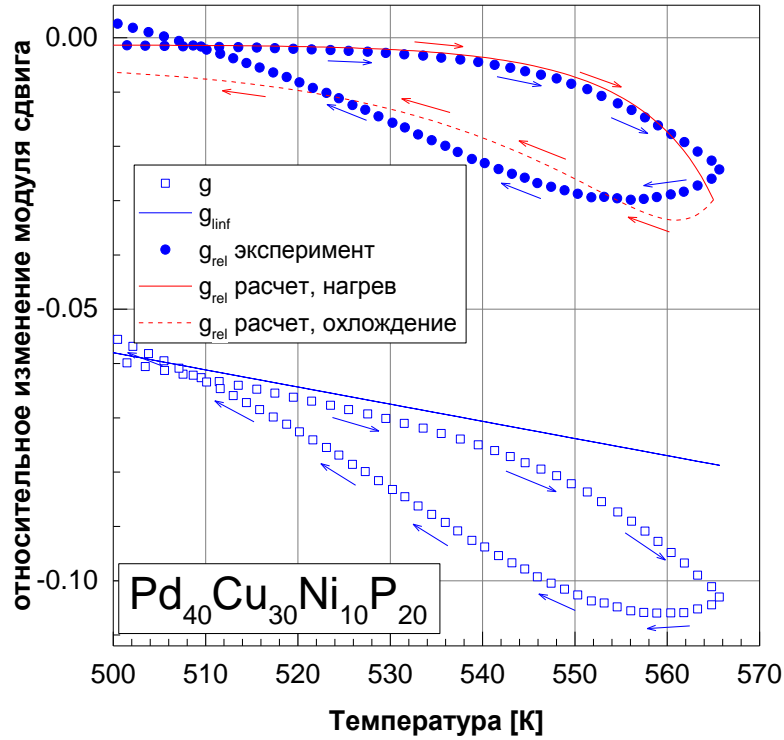


Рисунок 3.1.10. Температурная зависимость относительного изменения модуля сдвига g , линейной аппроксимации g_{linf} , а также экспериментального и вычисленного релаксационных вкладов g_{rel} относительного изменения модуля сдвига.

Для вычисления релаксационного вклада модуля сдвига использовалась формула (3.1.1) со следующими параметрами: $G_{RT} = 33,6$ ГПа, $G_x^{RT} = 46,5$ ГПа, $\tau_0 = 1 \times 10^{-13}$ с, $\beta = 17$ [17], $\dot{T} = 0,05$ К/с. Кроме того, в расчетах использовались не сами данные для G_{eq} , а их линейная аппроксимация при высоких температурах (см. рис. 3.1.8), т.е.

$$G_{eq}(T) = (6,26 \pm 0,27) \times 10^{10} - (5,99 \pm 0,48) \times 10^7 \times T, \quad (3.1.2)$$

где G_{eq} измеряется в паскалях. Для характеристического объема релаксации V_c предполагалось, что он увеличивается с температурой из-за теплового расширения:

$$V_c = V_c^{(0)} [1 + \alpha \cdot (T - 500)], \quad (3.1.3)$$

где $V_c^{(0)} = 8,6 \times 10^{-30}$ м³ [28] и $\alpha = 1,3 \times 10^{-4}$ К⁻¹ – объемный коэффициент теплового расширения стекла Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ выше T_g [119]. Результат расчета g_{rel} по

уравнению (3.1.1) для нагрева от $T=500$ К до самой высокой температуры 565 К изображен на рис. 3.1.10 красной сплошной кривой. Видно, что расчет описывает вполне удовлетворительно наблюдаемое уменьшение модуля сдвига при нагреве.

Чтобы использовать формулу (3.1.1) для расчета g_{rel} при охлаждении, в ней был изменен знак скорости нагрева и начальная температура была принята равной 565 К. Предполагая, что нагрев в области переохлажденной жидкости может несколько изменить структуру, были немного изменены подгоночные параметры. В результате процедуры подгонки свободный член в уравнении (3.1.2) был принят равным $6,57 \times 10^{10}$ Па, угловой коэффициент в этом уравнении – $5,92 \times 10^7$ Па/К, а также был уменьшен активационный объем в выражении (3.1.3) на небольшую величину, $V_c^{(0)} = 8,2 \times 10^{-30}$ м³. Следует отметить, что проведенные изменения подгоночных параметров находятся в пределах погрешности линейной аппроксимации (3.1.2). Результат расчета релаксационного вклада g_{rel} при охлаждении представлен красной пунктирной кривой на рис. 3.1.10. Видно, что величина g_{rel} сначала уменьшается при охлаждении, а затем увеличивается аналогично экспериментальной кривой g_{rel} . В целом, при охлаждении также реализуется вполне удовлетворительное соответствие между расчетом и экспериментом.

Приращение концентрации дефектов при релаксации можно вычислить по формуле $\delta c = -g_{rel}/\beta$ [118]. С учетом данных для g_{rel} , показанных на рис. 3.1.10, можно сделать вывод о том, что полная концентрация дефектов быстро растет при приближении к T_g . Именно это увеличение концентрации дефектов и определяет уменьшение сдвига при приближении к T_g , как обсуждалось выше. Охлаждение приводит к обратному процессу. Следует отметить, что полная концентрация дефектов зависит от температуры и термической предыстории [81]. Так, было показано, что достижение температуры T_g приводит в быстрому росту полной концентрации дефектов, что находится в соответствии с результатами, представленными в данном разделе.

Вычислим характерное время релаксации τ . В рамках рассматриваемого подхода величина τ определяется нерелаксированным модулем сдвига, т.е.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{G_{RT}V_c(T)}{k_B T}\right]. \quad (3.1.4)$$

Если взять величину V_c из вышеизложенного анализа, то для $T_g = 560$ К получается вполне разумное значение энергии активации $G_{RT}V_c = 1,83$ эВ. Это позволяет оценить характерное время релаксации $\tau \approx 2900$ с, которое намного больше, чем максвелловское время релаксации $\tau_m(T_g)$, указанное выше (см. табл. 3.1.1). Столь большое время релаксации τ будет естественным образом приводить к гистерезису модуля сдвига и внутреннего трения. Найденное значение хорошо соответствует характерным временам релаксации, полученным в работе [61] при исследовании длительной изотермической релаксации нерелаксированного модуля сдвига вблизи и выше T_g . Таким образом, можно заключить, что в метастабильном жидком состоянии могут происходить релаксационные процессы с характерными временами релаксации τ много бóльшими максвелловского времени релаксации τ_m .

Теперь становится понятным, что изменение угла наклона модуля сдвига на температурной зависимости вблизи T_g (см. рис. 3.1.1 - 3.1.4) на самом деле является следствием увеличения скорости релаксации в направлении метастабильного равновесия. Если бы характерное время релаксации τ вблизи и выше T_g было малым, то величина $G(T)$ точно следовала бы температурной зависимости равновесного модуля сдвига $G_{eq}(T)$. Это не соответствует действительности, поскольку в эксперименте наблюдается зависимость модуля сдвига от скорости нагрева вблизи и выше T_g [118]. Этот факт, а так же большой гистерезис модуля сдвига G и внутреннего трения Q^{-1} говорят о большом времени релаксации структуры. Как показано выше, большое время релаксации вблизи T_g может быть интерпретировано в рамках межузельной теории.

Выводы по разделу 3.1

Нагрев исследованных стекол в состояние переохлажденной жидкости вызывает значительное снижение модуля сдвига G и рост внутреннего трения Q^{-1} . Переход из режима нагрева в режим охлаждения первоначально сопровождается продолжающимся падением модуля сдвига и ростом внутреннего трения, что при дальнейшем понижении температуры сменяется противоположными изменениями G и Q^{-1} . В довольно широком интервале температур вблизи температуры стеклования T_g модуль сдвига при охлаждении ниже, а внутреннее трение выше, чем в процессе нагрева, при этом формируется значительный гистерезис G и Q^{-1} .

Гистерезис G и Q^{-1} вблизи T_g в рамках межузельной теории обусловлен снижением или ростом концентрации дефектов типа межузельных гантелей в условиях большого времени релаксации, значительно превышающего максвелловское время. Движущая сила и направление релаксации определяются соотношением между текущей концентрацией дефектов и их концентрацией в состоянии метастабильного равновесия при данной температуре. В силу большого времени релаксации основное снижение концентрации дефектов в результате структурной релаксации стекла имеет место при охлаждении, а не при нагреве.

3.2. Прогнозирование изменения модуля сдвига металлического стекла при комнатной температуре после высокотемпературного отжига и последующей закалки

Если после изотермического отжига стекла его быстро охладить до комнатной температуры, то релаксационные процессы в силу большого времени релаксации не успевают произойти (см. раздел 3.1). Поэтому концентрация дефектов при комнатной температуре остается такой же как до начала закалки. Тогда уравнение (1.2.1) позволяет вычислить модуль сдвига после закалки, так как модуль сдвига в выражении (1.2.1) зависит от единственной переменной – концентрации дефектов s . Из сказанного выше можно предположить, что s помощью уравнения (1.2.1) можно прогнозировать поведение модуля сдвига при комнатной температуре после сложного высокотемпературного отжига МС с последующим закалкой до комнатной температуры. Проведенный анализ, представленный ниже, подтверждает это предположение.

3.2.1. Кинетика релаксации модуля сдвига после сложной термообработки

Детальный эксперимент по измерению модуля сдвига при комнатной температуре объемного МС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ после высокотемпературного отжига и последующей закалки представлен в работе [120]. Большая часть данных, полученных для данного МС приведены, на рис. 3.2.1. Эксперимент (измерение 1) начинался отжигом в течение 1 часа при последовательно возрастающих температурах T_a . После каждого отжига с последующей закалкой в воду проводили измерения G при комнатной температуре. Видно, что модуль сдвига до температуры стеклования T_g постепенно увеличивается при увеличении T_a от 50°C до 280°C . При более высоких температурах $T_a > T_g$, модуль сдвига быстро убывает. Светлые символы (измерение 2) показывают величину модуля сдвига при комнатной температуре после нагрева выше T_g для длительных

изотермических отжигов с временными интервалами от 8 часов (175°C) до 15 часов (125°C), а так же в течение 17 часов (200°C). Видно, что цикл отжигов после нагрева в область переохлажденной жидкости (выше T_g) приводит к значительно более высокому значению G , которое является обратимым (что подтверждено воспроизведением данных при 200°C) и возрастает при уменьшении T_a . Авторы объясняют это поведение необратимой вторичной β -релаксацией, происходящей при первом измерении, которая переходит в обратимую первичную α -релаксацию при $T_a > T_g$. Измерение 2 (светлые символы) отражает "квазиравновесие", достигнутое после того, как необратимая релаксация оказывается исчерпанной.

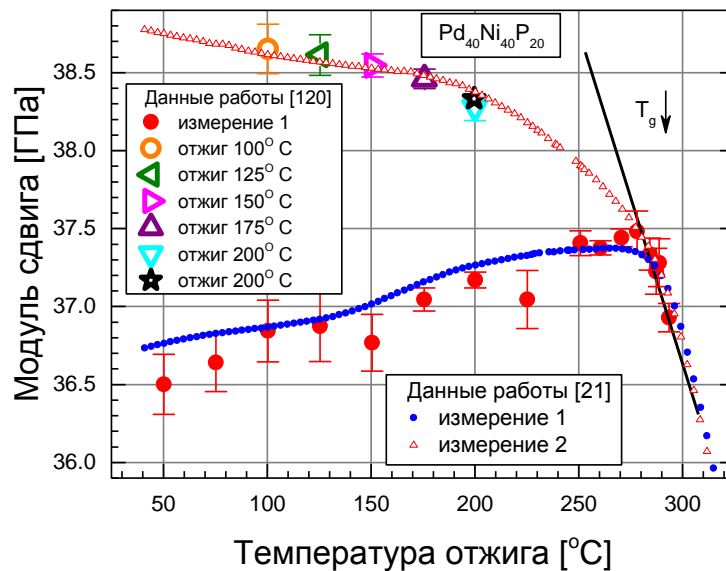


Рисунок 3.2.1. Модуль сдвига объемного МС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ при комнатной температуре после различных изотермических отжигов (представленные данные взяты из работы [120]) и рассчитанный при помощи уравнения (1.2.1) с использованием измерений модуля сдвига при линейном нагреве для исходного, релаксированного, и кристаллического состояния.

Выше описанные данные, полученные в работе [120] и показанные на рис. 3.2.1, могут быть количественно объяснены с помощью основного уравнения междузельной теории (1.2.1). На рис 3.2.2 приведены результаты измерений модуля сдвига ($f=550$ кГц) того же объемного МС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ при скорости

нагрева 5 К/мин, взятые из работы [21]. Измерения, представленные на рис. 3.2.2 (а), дают температурную зависимость модуля сдвига в исходном состоянии до 337° С (T_g определялась калориметрически при той же скорости нагрева). Второе измерение модуля сдвига проводилось на том же образце до 500° С, что вызвало полную кристаллизацию. 3-е измерение модуля сдвига проводилось на полностью кристаллизованном образце, который представлен в виде кривой $G_x(T)$ на рис. 3.2.2 (а).

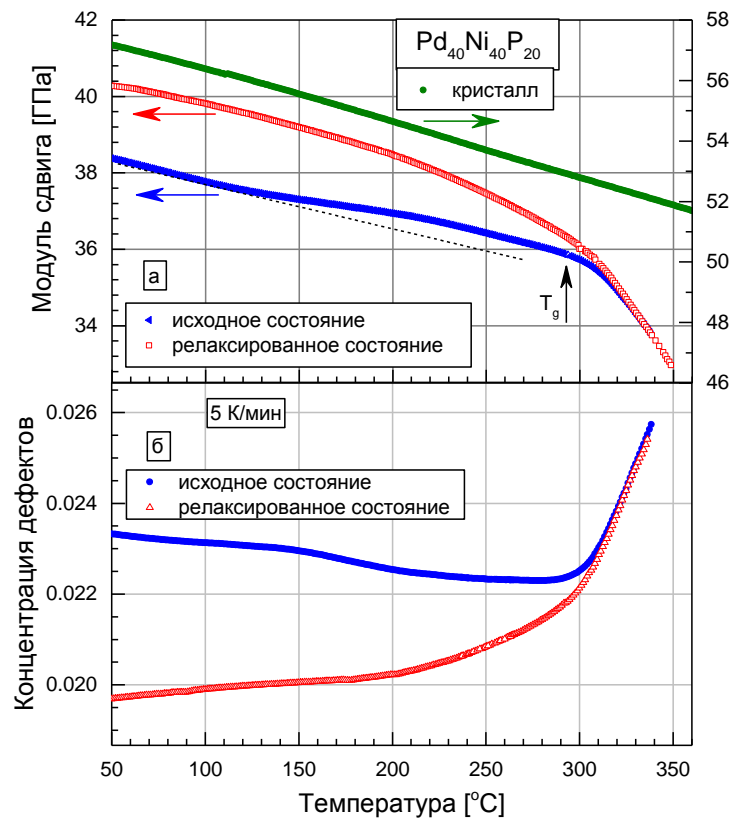


Рисунок 3.2.2. а) Температурная зависимость модуля сдвига в объемном МС $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ в исходном состоянии (исходное состояние), после нагрева в область переохлажденной жидкости (релаксированное состояние) и после полной кристаллизации. б) концентрация межузельных дефектов рассчитывалась из уравнения (1.2.1).

Концентрация дефектов, рассчитанная из выражения (1.2.2) как $c = -\beta^{-1} \ln(G_{eq}/G_x)$ при $\beta=17$ [21], показана на рис. 3.2.2 (б). В исходном состоянии концентрация дефектов составляет около 2,3% [23], медленно

уменьшаясь из-за необратимой структурной релаксации ниже температуры стеклования. В области T_g имеет место быстрое увеличение c , сопровождаемое сильным поглощением тепла. В релаксированном состоянии (2-ое измерение) концентрация дефектов c сначала медленно возрастает (вероятно, потому, что в этом случае $G(T)$ следует за равновесным значением G_{eq} , аналогично тому, как это показано на рис. 3.1.8) до интервала стеклования, где зависимости $G(T)$ в исходном и релаксированном состоянии сливаются.

Рассмотрим теперь произвольно выбранную температуру $T = T_a$ на рис. 3.2.2 (б) и гипотетически охладим образец от этой температуры до комнатной температуры с бесконечно большой скоростью. В этом случае концентрация дефектов при комнатной температуре остается такой же, как и до закалки, и модуль сдвига можно представить при помощи выражения (1.2.1) как $G^{RT}(T_a) = G_x^{RT} \exp[-\beta c(T_a)]$. Зависимость $G^{RT}(T_a)$, вычисленная таким образом, показана на рис. 3.2.1 теми же символами, которые были использованы на рис. 3.2.2 (б) для зависимости $c(T)$. Результаты расчета с использованием простого соотношения (1.2.1), показанные на рис. 3.2.1 вместе с данными, полученными в работе [120], демонстрируют очень хорошее соответствие расчета эксперименту.

Выводы по разделу 3.2

Показано, что межзельная теория позволяет правильно рассчитать величину модуля сдвига МС после сложной термообработки при высоких температурах с последующей закалкой до комнатной температуры. Это подтверждает гипотезу о том, что структурная релаксация в МС происходит за счет изменения концентрации замороженных межзельных дефектов при получении стекла из расплава. Какие-либо другие способы для выполнения аналогичных расчетов нам неизвестны. Отметим так же, что автоматические измерения модуля сдвига при линейном нагреве занимают гораздо меньшее время по сравнению с выполнением сложных циклов отжиг→закалка, выполненных в работе [120].

3.3. Структурная релаксация в объемном металлическом стекле $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$

Как упоминалось ранее в литературном обзоре, нагрев свежезакаленных МС ниже температуры стеклования T_g сопровождается выделением теплоты, а достижение области переохлажденной жидкости происходит с поглощением тепла [21, 37]. Очевидно, что эти тепловые реакции отражают важные структурные изменения в стекле при термической обработке и, следовательно, заслуживают тщательного исследования. Тем не менее, уровень понимания природы структурной релаксации МС и обусловленных ей тепловых эффектов, в настоящее время явно недостаточен.

В данном разделе представлены результаты исследования кинетики структурной релаксации посредством совместного анализа релаксации модуля сдвига и тепловых эффектов, возникающих при термообработке. В качестве идеологической основы этих исследований вновь была выбрана межузельная теория, а также модель упругих диполей, упоминавшаяся выше в литературном обзоре. Исследования проводились на примере МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, поскольку оно представляет особый интерес. Уникальность этого стекла состоит в том, что его плотность уменьшается при кристаллизации (в противоположность подавляющему большинству других МС), которая к тому же происходит полиморфно в единственную тетрагональную фазу $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}_2$.

3.3.1. Изменение плотности металлического стекла $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ при структурной релаксации и кристаллизации

Прежде всего, были проведены измерения плотности МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ как в исходном состоянии, так и после различных термообработок. Исходная плотность объёмного МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ составила $9,40 \pm 0,18$ г/см³, это значение совпадает с данными, представленными в работе [19]. На рис 3.3.1 (а) показаны результаты измерения плотности для трех образцов после различных

отжигов (методика эксперимента описана выше в разделе 2.6). Видно, что ниже температуры стеклования T_g плотность образцов неизменна в пределах погрешности измерения. Однако, дилатометрические измерения ниже температуры T_g показали, что происходит уменьшение длины образцов, т.е. плотность увеличивается на 0,03-0,08 %, в зависимости от температуры отжига, как показано на рис. 3.3.1 (б). Измерения плотности архимедовым методом после отжига в области переохлажденной жидкости (т.е. в интервале $T_g < T < T_x$), показали, что она так же неизменна в пределах погрешности (рис 3.3.1 (а)). Измерения при температурах $T > T_x$ показывают заметный рост плотности, который затем сменяется падением. В итоге после отжига вблизи температуры плавления T_m плотность уменьшается примерно на 0,2-0,4 % (рис.3.3.1 (а)). Таким образом, кристаллизация МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ приводит к уменьшению его плотности.

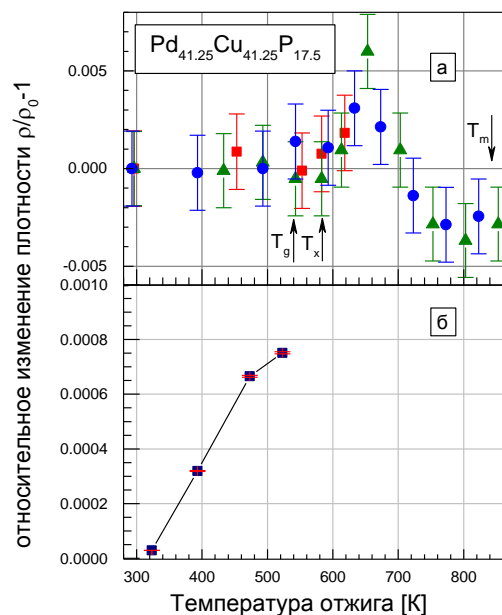


Рисунок 3.3.1. (а) Изменения плотности МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ при комнатной температуре, определенные методом Архимеда для трех различных образцов после отжига при указанных температурах. (б) Изменения плотности ниже T_g посредством измерения длины образца, пересчет проводился при помощи выражения 2.5.1 (ошибка меньше размера символа). Нагрев образцов осуществлялся со скоростью $\dot{T} = 3$ К/мин.

3.3.2. Кинетика релаксации модуля сдвига и тепловые явления в металлическом стекле $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$

Измерения теплового потока были выполнены для исходных, релаксированных и кристаллических образцов. Последовательность измерений состояла в следующем. Во-первых, производился нагрев исходного образца до 575 К (т.е. в область переохлажденной жидкости), соответствующий тепловой поток обозначен W_1 . Второй нагрев производился на том же образце от комнатной температуры до 767 К. В результате такой термообработки происходит полная кристаллизация. Этому тепловому потоку W_2 соответствует релаксированное состояние стекла. Далее этот же образец нагревался третий раз, измеренный тепловой поток соответствует кристаллическому состоянию и обозначается W_3 . Для устранения неопределенности, связанной с базовой линией прибора ДСК, тепловой поток W_3 всегда вычитался (см. выражения (2.2.1) и (2.2.2) выше в разделе «методика эксперимента»).

При измерении теплового потока W_3 в кристаллическом состоянии была выявлена аномалия, показанная на рисунке 3.3.2. Поскольку теплоемкость металлического кристалла плавно увеличивается с повышением температуры, то следует ожидать плавного увеличения теплового потока W_3 . Однако, этого не происходит и в диапазоне температур 460-490 К наблюдается увеличение скорости роста теплового потока. В дальнейшем это явление будем называть «Н-аномалией». Предположительно, эта аномалия отражает релаксационный процесс, происходящий в кристаллической фазе $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$.

Процедура термообработки, применявшейся при измерении модуля сдвига, была идентична таковой при измерении теплового потока.

Модуль сдвига в кристаллическом состоянии (G_x) для МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ также демонстрирует четкую аномалию, которая начинается чуть ниже калориметрической температуры стеклования T_g (см. рис. 3.3.3) и которая в дальнейшем будет называться «G-аномалия». В работе [81] была обнаружена аналогичная аномалия для МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$. Было установлено [81], что

кинетика G-аномалии зависит от скорости нагрева и поэтому, вероятно, она отражает релаксационный процесс в кристаллической структуре. Температурные зависимости модуля сдвига в исходном (G_{ini}) и релаксированном (G_{rel}) стекле, показанные на рис. 3.3.3, аналогичны таковым для других МС. Сравнив рисунки 3.3.2 и 3.3.3 можно сделать вывод о том, что G-аномалия наблюдается несколько выше по температуре, чем H-аномалия. Тем не менее, можно ожидать, что эти аномалии связаны друг с другом и отражают один и тот же релаксационный процесс.

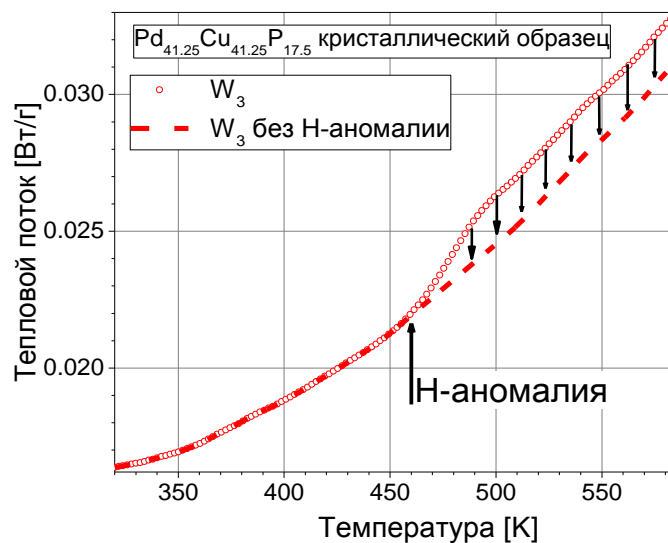


Рисунок 3.3.2. Температурная зависимость теплового потока в кристаллическом состоянии (W_3). Начало H-аномалии показано стрелкой. Стрелки, направленные вниз, показывают какой тепловой поток надо вычесть из кривой W_3 , чтобы при анализе данных учесть H-аномалию. Пунктирная кривая представляет собой тепловой поток W_3 после вычитания H-аномалии.

Согласно межузельной теории и модели упругих диполей (см. уравнения (1.3.3) и (1.3.6)), тепловой поток, наблюдаемый при нагреве МС, связан с температурными производными модуля сдвига в стеклообразном (dG/dT) и кристаллическом (dG_x/dT) состояниях. Уравнения (1.3.3) и (1.3.6) предполагают, что в кристаллическом состоянии каких-либо релаксационных явлений не происходит. Тем не менее, H- и G-аномалии наглядно демонстрируют

наличие релаксационных процессов, происходящих в кристаллической фазе $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$. Анализ природы этих аномалий выходит за рамки данного исследования. Однако, при исследовании кинетики релаксации они должны быть приняты во внимание. Формально это можно сделать путем вычитания вклада, обусловленного их наличием. Была выполнена соответствующая процедура коррекции теплового потока W_3 и модуля сдвига G_x в кристаллическом состоянии. На рис. 3.3.2 стрелками показана величина теплового потока, которую необходимо вычесть из кривой W_3 . Пунктирная кривая на рис. 3.3.2 дает тепловой поток $W_3(T)$ после вычитания Н-аномалии.

Далее, были построены кривые теплового потока в исходном и релаксированном стеклообразном состояниях, как показано на рис. 3.3.4. Видно, что учет Н-аномалии влияет на тепловой поток только в сравнительно узком интервале температур вблизи T_g .

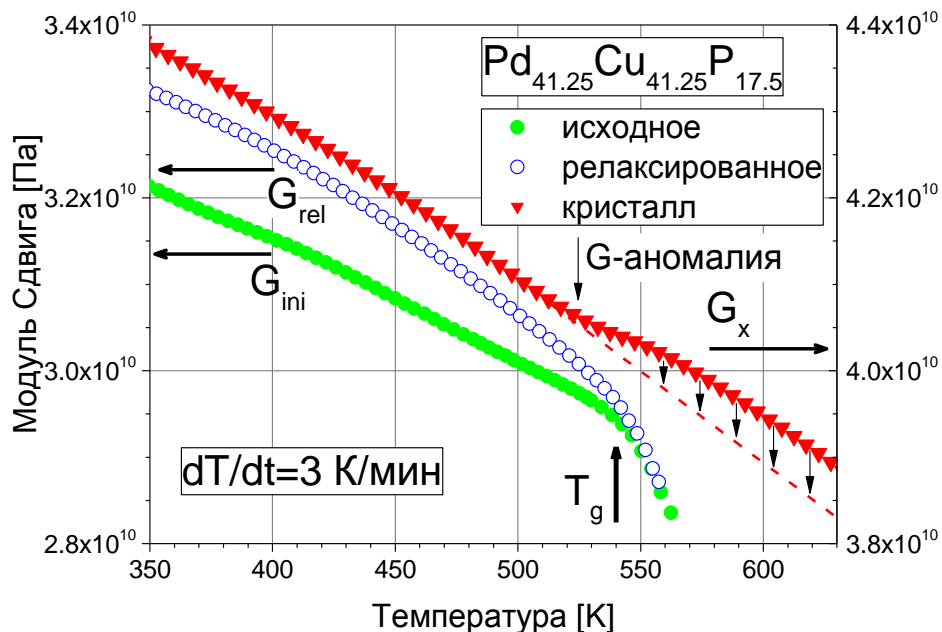


Рисунок 3.3.3. Температурная зависимость модуля сдвига в исходном, релаксированном и кристаллическом состоянии. Начало G-аномалии показано стрелкой. Стрелками, направленными вниз, обозначен вклад в модуль сдвига, обусловленный G-аномалией. Пунктирная кривая представляет собой температурную зависимость модуль сдвига кристалла после вычитания G-аномалии.

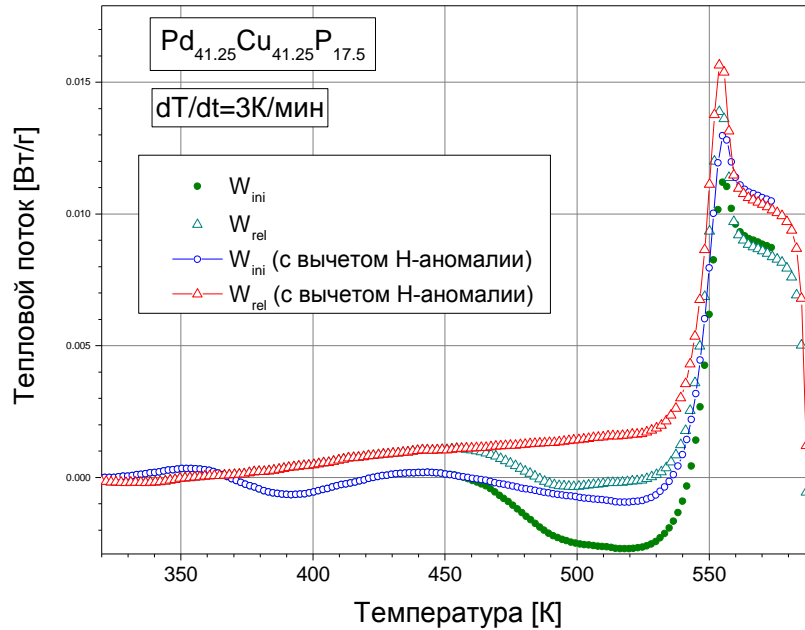


Рисунок 3.3.4. Температурная зависимость теплового потока для объемного МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ в исходном (W_{ini}) и релаксированном (W_{rel}) состояниях до и после вычитания Н-аномалии, связанной с кристаллическим состоянием.

3.3.3. Взаимосвязь между тепловым потоком и релаксацией модуля сдвига

Из соотношений (1.3.3) и (1.3.6) видно, что тепловой поток связан с производными dG/dT и dG_x/dT . Кроме того, производная dG_x/dT в формуле (1.3.3) умножается на коэффициент G^{RT}/G_x^{RT} , т.е. на отношение модуля сдвига стекла к модулю сдвига кристалла при комнатной температуре. На рис. 3.3.5 представлены температурные зависимости вышеуказанных величин. В исходном и релаксированном состояниях для величины dG_x/dT наблюдается пик вблизи температуры 540 К, который соответствует G-аномалии, показанной на рис. 3.3.3. Выше температуры ≈ 590 К величина dG_x/dT линейно уменьшается с ростом температуры. В диапазоне температур $370 \leq T \leq 470$ К, т.е. ниже G-аномалии, кривая dG_x/dT была аппроксимирована линейной функцией:

$\frac{G^{RT}}{G_x^{RT}} \frac{dG_x}{dT} = -4,0 \times 10^6 - 3,21 \times T$. На рис. 3.3.5 показана экстраполяция этой

функции до более высокой температуры равной 590 К. Эта экстраполяция не содержит G-аномалию и может быть использована в уравнениях (1.3.3) и (1.3.6) для расчета теплового потока.

На рис. 3.3.5 показана также температурная зависимость величины dG/dT в исходном (dG_{ini}/dT) и релаксированном (dG_{rel}/dT) стеклообразном состояниях. Сильное снижение dG/dT вблизи calorиметрической температуры стеклования T_g отражает переход стекла в метастабильное жидкое состояние. Температурные зависимости dG_{ini}/dT и dG_{rel}/dT , показанные на рис. 3.3.5, использовались для расчета теплового потока.

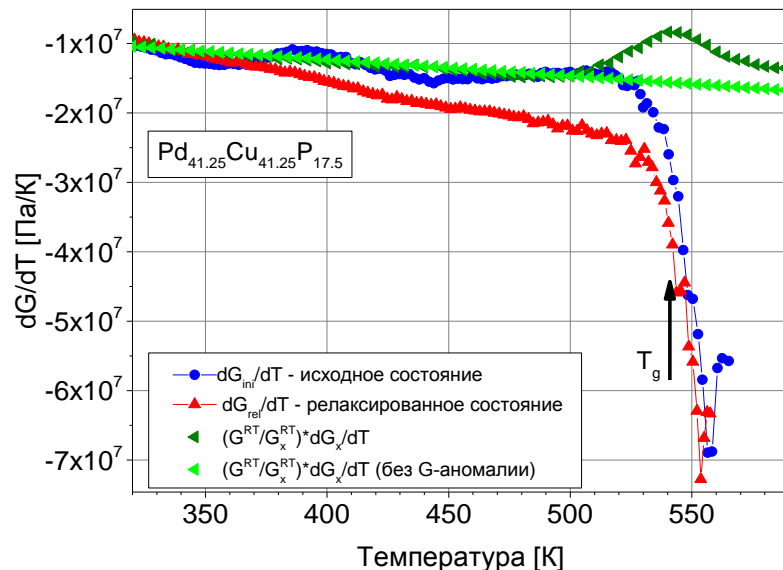


Рисунок 3.3.5. Температурная зависимость величины dG/dT в исходном (dG_{ini}/dT) и релаксированном (dG_{rel}/dT) стеклообразном состояниях. Представлена также величина $(G^{RT}/G_x^{RT})(dG_x/dT)$ без вычета и с вычетом G-аномалии.

На рис. 3.3.6 приведен экспериментальный тепловой поток за вычетом Н-аномалии (см. рис. 3.3.4) вместе с тепловым потоком, рассчитанным из релаксации модуля сдвига в рамках межузельной теории с помощью соотношения (1.3.3) (данные для модуля сдвига брались также с учетом G-аномалии). При расчете теплового потока использовался единственный подгоночный параметр – сдвиговая восприимчивость β . Подгонка выполнялась следующим образом. Для температуры $T = 565$ К, т.е. в состоянии

метастабильной жидкости, вычислялась величина β по формуле $\beta = \frac{\dot{T}\gamma}{\rho W}$, где $\gamma = \frac{G^{RT}}{G_x^{RT}} \frac{dG_x}{dT} - \frac{dG}{dT}$ и W – экспериментальное значение теплового потока. В результате было получено значение сдвиговой восприимчивости $\beta = 20$. Далее, используя это значение, вычислялся тепловой поток. Из рис. 3.3.6 видно, что расчетный тепловой поток хорошо описывает особенности тепловыделения ниже и выше T_g как для исходного, так и для релаксированного состояния. Сдвиговая восприимчивость $\beta = 20$, принятая в расчетах, согласуется со значением $\beta = 17$, полученным из эксперимента [84] для объемного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$.

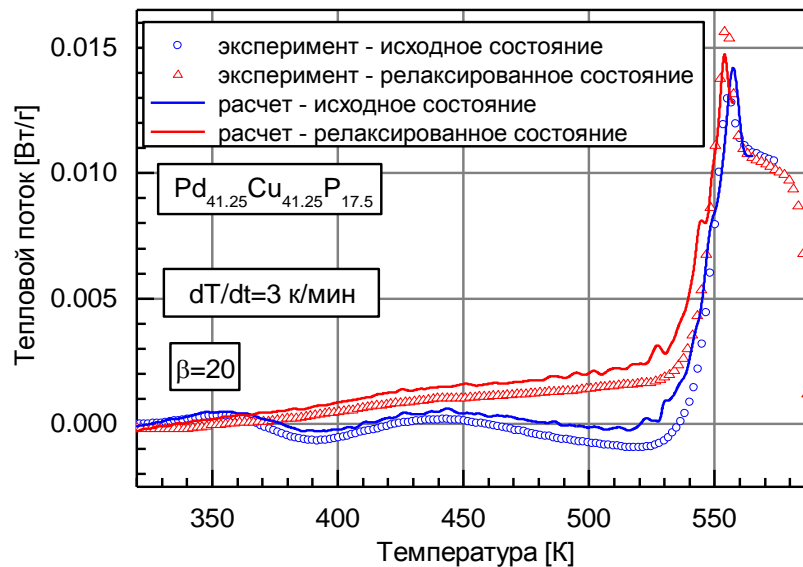


Рисунок 3.3.6. Температурная зависимость экспериментального теплового потока (после вычитания Н-аномалии) и вычисленного с использованием соотношения (1.3.3), полученного в рамках межузельной теории.

На рис. 3.3.7 представлена температурная зависимость экспериментального теплового потока с поправкой на Н-аномалию вместе с вычисленным тепловым потоком, полученным с помощью соотношения (1.3.6) в рамках модели упругих диполей. В этом случае сдвиговая восприимчивость β равнялась 38. Различные значения величины сдвиговой восприимчивости в межузельной теории и модели упругих диполей обусловлены различным

определением этой величины. При этом для подгонки параметра β использовалась процедура, аналогичная описанной выше. Полученное значение β является таким же, как для МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ [11]. Из рис. 3.3.7 видно, что экспериментальные и расчетные кривые хорошо соответствуют друг другу выше T_g . Однако, ниже T_g уравнение (1.3.6) дает систематическое отклонение теплового потока от эксперимента, хотя это различие и является достаточно малым.

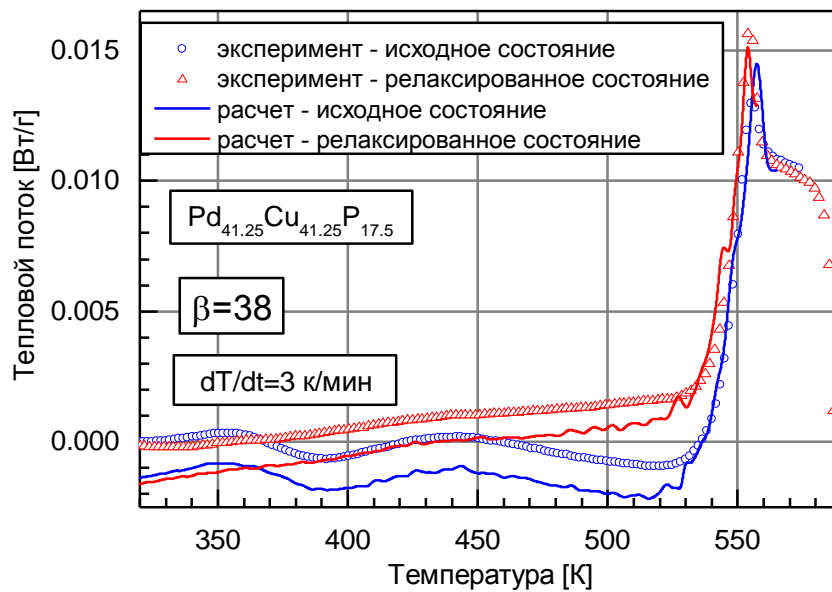


Рисунок 3.3.7. Температурная зависимость экспериментального теплового потока (после вычитания Н-аномалии) и вычисленного с использованием соотношения (1.3.6), полученного в рамках модели упругих диполей.

Поскольку тепловые законы (1.3.3) и (1.3.6) описывают один и тот же тепловой эффект, можно вывести соотношение между входящими в них сдвиговыми восприимчивостями. Обозначим эти сдвиговые восприимчивости через β_i и β_d для межузельной теории и модели упругих диполей, соответственно. Примем во внимание тот факт, что выражения, стоящие в квадратных скобках этих уравнений, примерно равны. В результате получаем соотношение $\beta_i = \frac{1}{3}\bar{\Omega}\beta_d$. Приняв $\bar{\Omega}=1,38$ [11] и $\beta_d=38$, получаем $\beta_i=17,5$, которое близко к значению β_i (т.е. $\beta_i=20$), полученному выше.

Таким образом, при соответствующей коррекции Н- и G-аномалий, наблюдаемых в кристалле $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$, соотношения (1.3.3) и (1.3.6) позволяют количественно описать кинетику тепловыделения и теплопоглощения в объемном МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$. Уравнение (1.3.3), полученное [19] в рамках межузельной теории [15], дает очень хорошее описание поведения теплового потока во всем диапазоне температур – от комнатной температуры до $T > T_g$. Тепловой поток, полученный с помощью соотношения (1.3.6) в рамках модели упругих диполей, также дает хорошее описание кинетики экспериментального теплового потока вблизи и выше T_g . Ниже T_g это уравнение дает немного худший результат, чем уравнение (1.3.3). Следует отметить, что соответствие между вычисленными и экспериментальными данными без учета Н- и G-аномалий кристаллического состояния значительно ухудшается. Этот факт является аргументом в пользу вышеупомянутой идеи о неразрывной связи свойств стекла и материнского кристалла. Эта идея лежит в основе обоих подходов – межузельной теории [15] и модели упругих диполей [11].

Физические механизмы релаксации, которые обуславливают тепловые потоки в соотношениях (1.3.3) и (1.3.6), также очень похожи. Тепловыделение и теплопоглощение, описываемое уравнением (1.3.3) в рамках межузельной теории, возникает за счет снижения концентрации дефектов ниже T_g и ее увеличения выше T_g , соответственно, как обсуждалось выше в разделе 3.2.2. В рамках подхода [11], приводящего к соотношению (1.3.6), дефектами являются упругие диполи. Как упоминалось выше, межузельная гантель фактически является частным случаем упругого диполя. Изменение концентрации дефектов в обоих случаях приводит к релаксации модуля сдвига, который через простое соотношение (1.3.1) связан с энтальпией системы. Таким образом, идеология обоих подходов сходна и, как показывает подробный сравнительный анализ [83], они дают весьма сходные соотношения для описания упругих и тепловых эффектов, наблюдаемых в МС.

Выводы по разделу 3.3

При нагреве в результате структурной релаксации ниже температуры стеклования T_g плотность МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ увеличивается на 0,08%. Дальнейший нагрев приводит к кристаллизации в тетрагональную фазу $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$. При кристаллизации плотность уменьшается примерно на 0,3-0,4%, т. е. исходное стекло имеет большую плотность по отношению к его материнскому кристаллу. Несмотря на то, что изменения плотности исследуемого МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ имеют разные знаки при структурной релаксации и кристаллизации, модуль сдвига при комнатной температуре возрастает. Этот факт свидетельствует о том, что изменения объема (дилатационные изменения) при структурной релаксации МС не играют существенной роли в изменении величины модуля сдвига МС, в согласии с выводами работы [11]. Выявлена аномалия модуля сдвига и теплового потока, предположительно связанная с релаксационным процессом или структурным переходом в фазе $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$.

Несмотря на необычное изменение плотности при кристаллизации, температурная зависимость теплового потока и модуля сдвига очень похожи на таковые для других металлических стекол. Установлено, что если внести соответствующие поправки в выражения (1.3.3) и (1.3.4) для теплового потока и модуля сдвига с учетом аномалии в кристаллической фазе $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$, то оба уравнения правильно описывают экспериментальный тепловой поток. Модель упругих диполей обеспечивает очень хорошее описание теплового потока вблизи и выше T_g , но дает немного заниженный тепловой поток значительно ниже T_g . Межузельная теория обеспечивает очень хорошее описание теплового потока во всем диапазоне температур.

Оба подхода, основанные на межузельной теории и модели упругих диполей, предполагают, что тепловой поток обусловлен изменением концентрации структурных дефектов, замороженных при закалке стекла. Макроскопически изменения этой концентрации проявляются как релаксация модуля сдвига. Таким образом, тепловой поток неразрывно связан с релаксацией модуля сдвига, как модуля сдвига стекла, так и модуля сдвига материнского

кристалла. Полученные данные подтверждают общую связь между свойствами стекла и материнского кристалла.

3.4. Определение спектра энергий активации структурной релаксации в металлических стеклах из калориметрических данных и данных по релаксации модуля сдвига

Принято считать, что структурная релаксация МС происходит посредством совокупности локальных атомных перестроек. Для анализа кинетики релаксации используется несколько общих подходов. Один из подходов предполагает нахождения спектров времени релаксации путем использования экспоненциальной функции Кольрауша-Уильямса-Уоттса (Kohlrausch-Williams-Watts) [121, 122]. Другой подход связан с применением различных механических моделей (комбинации пружин и вязких ньютоновских дросселей с разной упругостью и сдвиговой вязкостью), которые являются суперпозицией экспоненциальных дебаевских релаксаций [3]. Спектр энергии активации можно так же найти в рамках модели спектра энергии активации [77, 123]. Вместе с тем, общие феноменологические подходы должны быть увязаны с конкретными механизмами релаксации. Несмотря на многолетние исследования, можно утверждать, что характер атомного микромеханизма структурной релаксации до сих пор не ясен и требует дальнейших исследований. Как уже неоднократно упоминалось, наиболее перспективным и универсальным подходом к этому вопросу представляется межузельная теория [15], при помощи которой мы проанализируем энергетические спектры структурной релаксации МС.

3.4.1. Расчет спектра энергий активации по данным калориметрии

В настоящем разделе предложен метод, позволяющий с помощью калориметрических данных восстановить спектр энергий активации атомных перестроек, ответственных за структурную релаксацию МС ниже температуры стеклования. В основу этого метода положена межузельная теория конденсированного состояния [15].

Для восстановления спектра необходимо найти тепловой поток, характеризующий структурную релаксацию: $\Delta W_{sr}(T) = W_{rel}(T) - W_{ini}(T)$. Из уравнения (1.3.3) следует, что величина ΔW_{sr} связана с величиной ΔG_{sr} , характеризующей изменение модуля сдвига в процессе структурной релаксации:

$$\Delta W_{sr}(T) = \frac{\dot{T}}{\beta\rho} \frac{d\Delta G_{sr}(T)}{dT}, \quad (3.4.1)$$

где $\Delta G_{sr}(T) = G_{ini}(T) - G_{rel}(T)$, G_{ini} и G_{rel} – модуль сдвига стекла в исходном и релаксированном состояниях, соответственно. Изменение ΔG_{sr} обусловлено релаксацией подсистемы дефектов с распределенными энергиями активации [60].

В работе [81] был предложен метод восстановления спектра энергий активации на основе данных о кинетике релаксации модуля сдвига, характеризуемой величиной ΔG_{sr} . Следуя этому методу, концентрацию n_0 дефектов в расчете на единицу энергии активации можно найти по формуле:

$$n_0(E_0) = \beta^{-1} \frac{d}{dE_0} \frac{\Delta G_{sr}(E_0)}{G^{RT}}, \quad (3.4.2)$$

где E_0 – характеристическая энергия активации – энергия, соответствующая максимальной скорости структурной релаксации в данный момент времени при данной температуре, G^{RT} – модуль сдвига стекла при комнатной температуре и β – сдвиговая восприимчивость. Характеристическая энергия активации E_0 в условиях линейного нагрева линейно растет с температурой [124]:

$$E_0(T) = AT, \quad (3.4.3)$$

где A – параметр, слабо зависящий от скорости нагрева \dot{T} . Для скоростей нагрева $\dot{T} = 3$ К/мин и $\dot{T} = 5$ К/мин параметр A равен $3,17 \times 10^{-3}$ эВ/К и $3,13 \times 10^{-3}$ эВ/К, соответственно [60, 124].

Используя соотношения (3.4.3) и (3.4.2), выражение (3.4.1) для теплового потока при структурной релаксации можно преобразовать к следующему виду:

$$\Delta W_{sr}(E_0) = \frac{\dot{T} G^{RT} A}{\beta\rho} \frac{d}{dE_0} \frac{\Delta G_{sr}(E_0)}{G^{RT}} = \frac{\dot{T} G^{RT} A}{\rho} n_0(E_0). \quad (3.4.4)$$

Из этого уравнения получаем формулу, связывающую спектр энергий активации n_0 и тепловой поток ΔW_{sr} , характеризующий структурную релаксацию:

$$n_0(E_0) = \frac{\rho}{\dot{T}_{AGRT}} \Delta W_{sr}(E_0). \quad (3.4.5)$$

Таким образом, спектр энергий активации n_0 можно получить двумя независимыми способами: из термограмм ДСК с помощью выражения (3.4.5) (обозначим этот спектр как n_w) и из данных по релаксации модуля сдвига, воспользовавшись выражением (3.4.2) (обозначим этот спектр как n_g).

В настоящем разделе представлены результаты восстановления спектров энергий активации для нескольких МС ($\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ и $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$) с использованием независимых данных по калориметрии и релаксации модуля сдвига. Показано, что эти спектры энергий активаций хорошо соответствуют друг другу.

На рис 3.4.1 представлены термограммы ДСК, дающие тепловой поток для МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ в исходном (W_{ini}) и релаксированном (W_{rel}) состояниях. Измерения выполнены до температуры 565 К, которая выше T_g на ≈ 30 К. Скорость нагрева и скорость охлаждения в эксперименте составляла 3 К/мин. Аналогичная экспериментальная процедура была применена в случае других МС. Из рис. 3.4.1 видно, что ниже T_g в исходном состоянии (W_{ini}) наблюдается тепловыделение, обусловленное структурной релаксацией с уменьшением концентрации дефектов. Выше T_g наблюдается сильное поглощение тепла вследствие генерации дефектов, обусловленной переходом стекла в метастабильное жидкое состояние. В релаксированном состоянии (W_{rel}) выделение тепла ниже T_g отсутствует. На рис. 3.4.1 также представлена кривая ΔW_{sr} , характеризующая структурную релаксацию в чистом виде.

Согласно соотношению (3.4.5), величина ΔW_{sr} непосредственно отражает спектр энергий активации. С другой стороны, тот же самый спектр может быть получен при помощи соотношения (3.4.2), используя данные по релаксации модуля сдвига. Для этого необходима температурная зависимость относительного изменения модуля сдвига, обусловленного структурной релаксацией: $g_{sr}(T) = \Delta G_{sr}(T) / G^{RT}$.

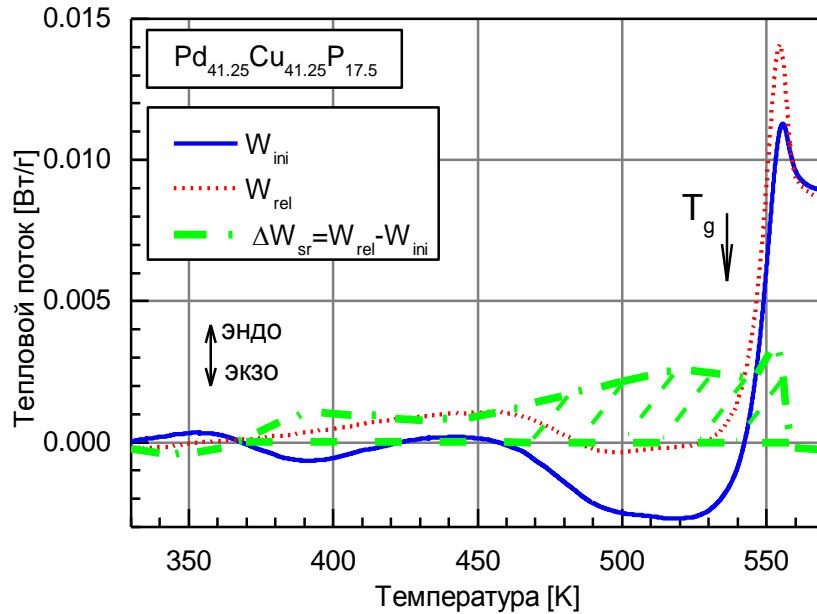


Рисунок 3.4.1. Температурная зависимость теплового потока в объемном металлическом стекле $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ для исходного (W_{ini}) и релаксированного (W_{rel}) состояний. Кривая $\Delta W_{sr} = W_{rel} - W_{ini}$ дает тепловыделение, обусловленное структурной релаксацией. Стрелкой отмечена температура стеклования $T_g \approx 542$ К.

На рисунке 3.4.2 (а) представлена температурная зависимость относительного изменения модуля сдвига $g(T) = \frac{G(T)}{G_{RT}} - 1$ для исходного (синяя кривая) и релаксированного (красная кривая) состояний. Данные рис. 3.4.2 (а) позволяют вычислить величину $g_{sr}(T)$. Результат расчета представлен на рис. 3.4.2 (б). После преобразования зависимости $g_{sr}(T)$ в $g_{sr}(E_0)$ с помощью уравнения (3.4.3) был получен спектр энергий активации, который представлен на рис. 3.4.3. Как видно, полученные двумя независимыми способами – из данных ДСК (n_w) и данных по релаксации модуля сдвига (n_g) – в целом хорошо соответствуют друг другу. Так, в диапазоне энергий активаций $1,15 \leq E_0 \leq 1,65$ эВ наблюдается отличное соответствие. При энергиях, больших 1,65 эВ, спектр энергий активации, полученный из данных по релаксации модуля сдвига, имеет относительно бóльший разброс. Причина этого состоит в уширении и уменьшении высоты резонансной кривой (см. Глава II «Методика

эксперимента») вблизи и выше T_g , что приводит к росту ошибки определения резонансной частоты и, соответственно, к увеличению ошибки в расчете g_{sr} .

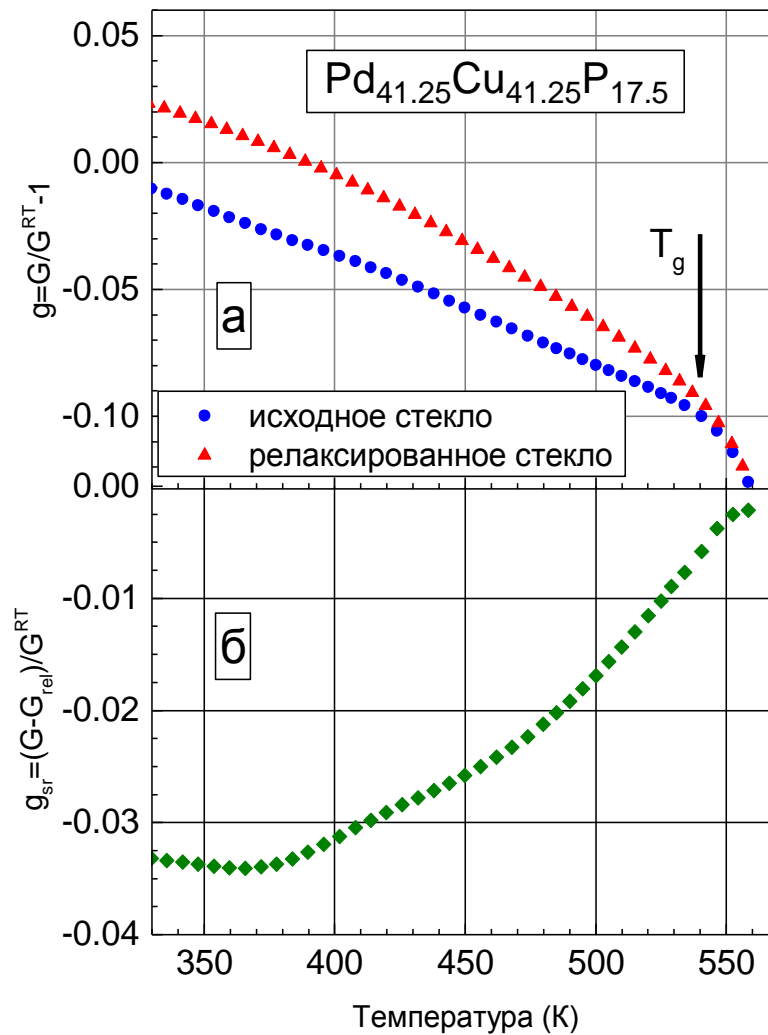


Рисунок 3.4.2. (а) Температурная зависимость относительного изменения модуля сдвига g для объемного МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ в исходном и релаксированном состояниях. Калориметрическая температура стеклования T_g показано стрелкой. (б) Температурная зависимость относительного изменения модуля сдвига g_{sr} , обусловленного структурной релаксацией.

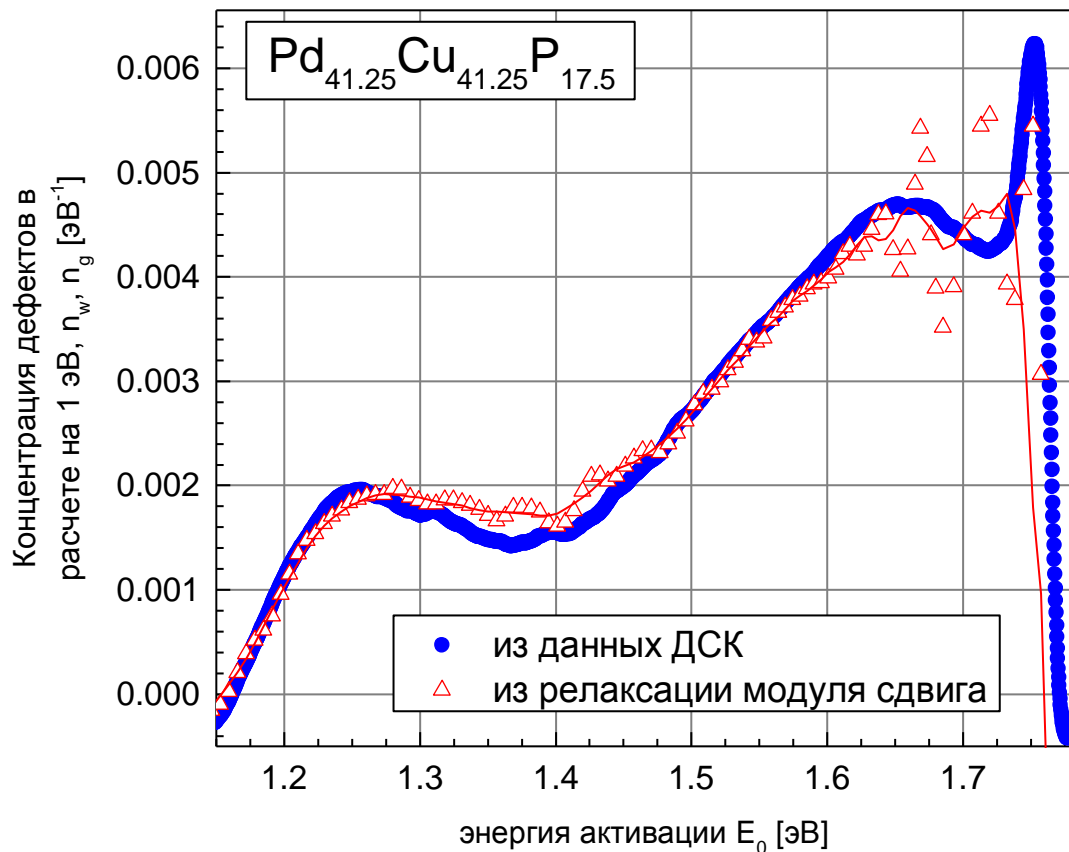


Рисунок 3.4.3. Спектр энергий активации для объемного МС Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}, полученный из данных ДСК (n_w) и данных по релаксации модуля сдвига (n_g) с помощью уравнений (3.4.2) и (3.4.5), соответственно. Параметры, использованные при вычислении спектра, представлены в таблице 3.1.1.

Та же самая процедура определения спектра энергий активации была применена к стеклам Zr₄₆Cu₄₆Al₈ и Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. Параметры, используемые при вычислении спектра, представлены в таблице 3.4.1. Результаты расчета представлены на рис 3.4.4. Несмотря на относительно бóльший разброс данных для n_g , соответствие между спектрами n_w и n_g в целом весьма хорошее.

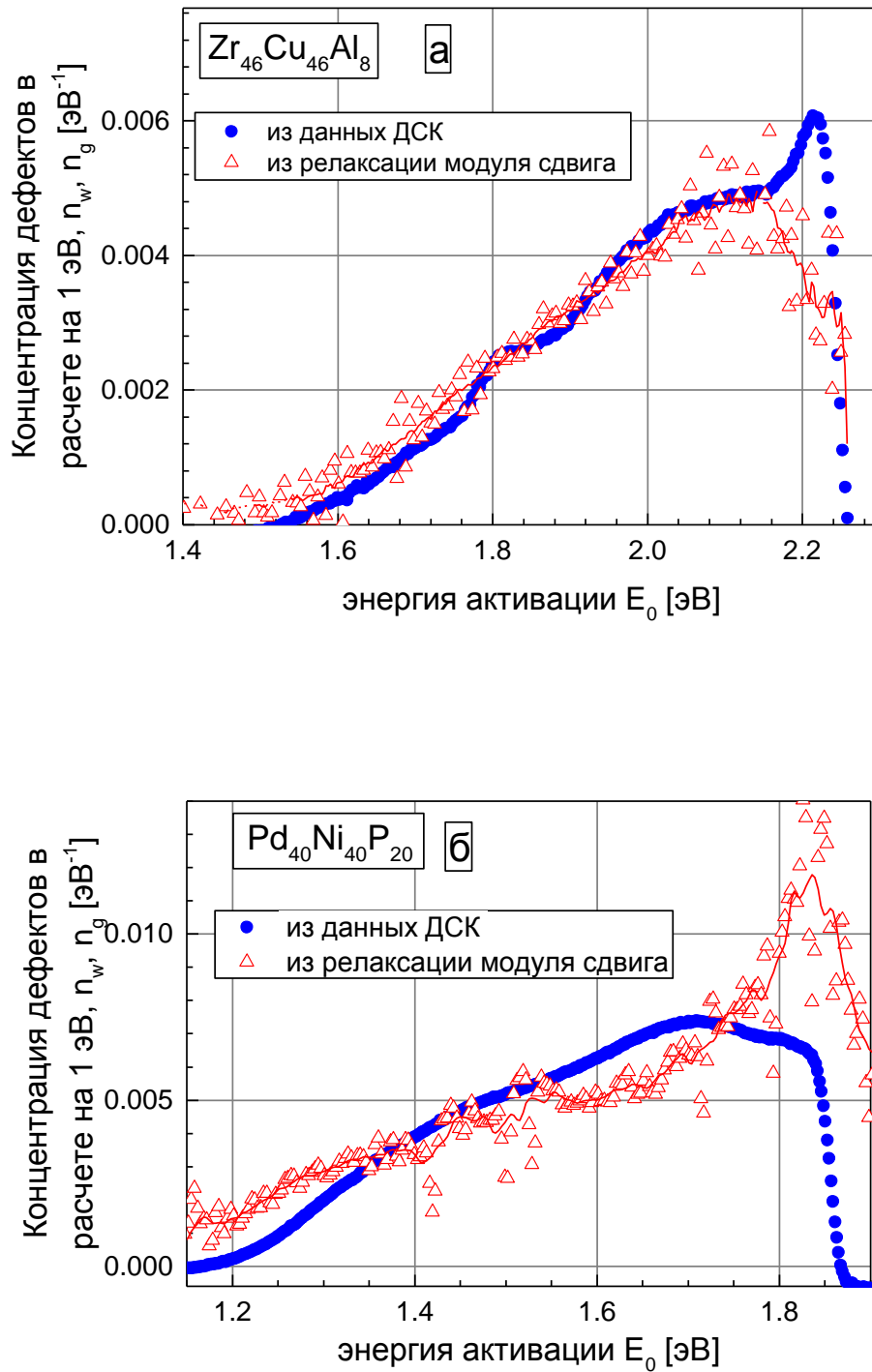


Рисунок 3.4.4. Спектры энергий активации (n_w и n_g) для МС $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ и $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$. Параметры, используемые при вычислении спектра, представлены в таблице 3.4.1.

Таблица 3.4.1. Параметры, используемые для расчета энтальпии формирования дефектов, ответственных за структурную релаксацию: G^{RT} – модуль сдвига стекла при комнатной температуре; ρ – плотность стекла; Q_{sr} –теплота структурной релаксации; Δc_w – изменение концентрации дефектов, вычисленное из данных ДСК; Δc_g – изменение концентрации дефектов, вычисленное из данных по релаксации модуля сдвига; $\overline{\Delta c}$ – среднее изменение концентрация дефектов, отоженных в результате структурной релаксации; N_μ – количество дефектов, приходящихся на один моль; Q_d – количество теплоты, приходящееся на один дефект; H_f – энтальпия образования межузельной гантели согласно межузельной теории.

	Pd _{41.25} Cu _{41.25} P _{17.5}	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	Zr ₄₆ Cu ₄₆ Al ₈
Δc_g	0,00161	0,00332	0,00206
Δc_w	0,00165	0,00314	0,0022
$\overline{\Delta c}$	0,00163	0,00323	0,00213
$Q_{sr} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}} \right]$	432	931	786
$N_\mu \frac{10^{20}}{\text{МОЛЬ}}$	9.8	19.5	12,8
Q_d [эВ]	2,75	2,98	3,84
G^{RT} [ГПа]	32,7	38,6 [125]	34,3 [26]
$\Omega \left[\frac{\text{м}^3}{10^{29}} \right]$	1,33	1,28	1,73
H_f [эВ]	2,72	3,09	3,71
$\rho \left[\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right]$	9,4	9,405 [125]	7.021 [26]
β	20	17	16.4

3.4.2. Концентрация дефектов, ответственных за структурную релаксацию

Интегрирование спектра энергий активации позволяет определить изменение абсолютной концентрации дефектов Δc , ответственных за структурную релаксацию МС ниже T_g . В нашем случае это можно сделать двумя различными способами, с использованием данных по калориметрии и релаксации модуля сдвига:

$$\Delta c_w = \int_{E_0^i}^{E_0^f} n_w(E_0) dE_0 \text{ и } \Delta c_g = \int_{E_0^i}^{E_0^f} n_g(E_0) dE_0, \quad (3.4.6)$$

где Δc_w определяется из спектра n_w , полученного из данных ДСК, а Δc_g вычисляется путем интегрирования спектра n_g , полученного из данных по релаксации модуля сдвига. Пределы интегрирования E_0^i и E_0^f определяются из условия $n_w(E_0^i) = n_w(E_0^f) = n_g(E_0^i) = n_g(E_0^f) = 0$. Для стекла $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17}$ (см. рис. 3.4.3) этому условию соответствуют следующие начальные и конечные характеристические энергии E_0 : $E_0^i = 1,16$ эВ и $E_0^f = 1,77$ эВ для n_w , $E_0^i = 1,16$ эВ и $E_0^f = 1,76$ эВ для n_g (рис 3.4.3). Оба метода дают практически одинаковое значение изменения концентрации Δc дефектов: $\Delta c_w = 0,00165$ и $\Delta c_g = 0,00161$. Далее, после усреднения изменения концентрации, $\overline{\Delta c} = \frac{\Delta c_g + \Delta c_w}{2} = 0,00163$, можно вычислить абсолютное число дефектов, приходящихся на 1 моль: $N_\mu = \overline{\Delta c} N_A = 9,8 \times 10^{20}$ моль⁻¹, где N_A – число Авогадро.

Определим теплоту структурной релаксации Q_{sr} (т.е. тепловую энергию, выделившуюся в результате структурной релаксации): $Q_{sr} = \int_{t_i}^{t_f} \Delta W_\mu(t) dt$, где $\Delta W_\mu = m_\mu \Delta W_{sr}$ – это молярный экзотермический тепловой поток (m_μ – молярная масса), характеризующий структурную релаксацию, а временные пределы интегрирования t_i и t_f соответствуют началу и концу теплового потока ΔW_μ , соответственно. Тогда молярная теплота Q_μ структурной релаксации будет определяться как

$$Q_\mu = m_\mu \int_{t_i}^{t_f} \Delta W_{sr}(t) dt. \quad (3.4.7)$$

Зная Q_μ , можно далее рассчитать количество теплоты Q_d , приходящееся на один дефект:

$$Q_d = \frac{Q_\mu}{N_\mu}. \quad (3.4.8)$$

Другими словами, величина Q_d – это тепловая энергия, которая выделяется при аннигиляции одного дефекта в процессе структурной релаксации. Фактически величину Q_d следует рассматривать как экспериментальную энтальпию образования дефекта. Значения Q_d для исследуемых стекол представлены в таблице 3.4.1. С другой стороны, та же самая величина может быть рассчитана в рамках межузельной теории. Согласно межузельной теории, энтальпия образования H_f межузельной гантели определяется величиной модуля сдвига G , т.е. $H_f = \alpha G \Omega$ [15, 81], где $\alpha \approx 1$ – безразмерный параметр, а $\Omega = \frac{m_\mu}{\rho N_A}$ – объем, приходящийся на атом.

Параметры структурной релаксации для исследованных стекол представлены в таблице 3.4.1. Видно, что концентрации дефектов Δc_w и Δc_g , полученные для разных стекол, весьма близки друг к другу. Тем не менее, абсолютные значения величины $\overline{\Delta c}$ для МС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ и $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ примерно в 1,5–2 раза больше, чем для МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$. Несмотря на это, теплота структурной релаксации Q_d , приходящаяся на один дефект (т.е. энтальпия формирования дефекта), для МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ близка к таковой для МС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ (2,75 эВ и 2,98 эВ, соответственно). Стекло $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ имеет заметно более высокую температуру стеклования ($T_g \approx 680$ К [126]) в сравнении с таковой для $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ ($T_g \approx 537$ К) и $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ ($T_g \approx 565$ К) [21]. Этот факт может являться причиной бóльшего значения $Q_d=3,84$ эВ для МС $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$.

Результат расчета величины H_f представлен в таблице 3.4.1, из которой видно, что теплота структурной релаксации Q_d , приходящаяся на один дефект, почти совпадает с энтальпией образования H_f межузельной гантели, рассчитанной в рамках межузельной теории. Таким образом, этот факт подтверждает механизм тепловыделения, обусловленный изменением

концентрации дефектов типа межузельных гантелей при структурной релаксации объемных МС.

С помощью уравнения (1.2.2) можно рассчитать суммарную концентрацию дефектов, замороженных при закалке расплава. Подставляя значения модуля сдвига при комнатной температуре и сдвиговой восприимчивости из таблицы 3.4.1 можно получить полную абсолютную концентрацию дефектов, равную 0.0156, 0.0234 и 0.0168 для стекол $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$, соответственно. По сравнению с данными, приведенными в таблице 3.4.1, можно сделать вывод, что в то время как общая концентрация замороженных дефектов составляет около 1,5%-2%, только лишь около одной десятой части этих дефектов отжигается в процессе структурной релаксации ниже T_g .

Выводы по разделу 3.4

В рамках межузельной теории рассмотрены два независимых метода по восстановлению спектра энергии активации структурной релаксации. Первый метод позволяет восстанавливать спектр из данных по релаксации модуля сдвига, он был предложен в работе [81], второй метод, предложенный в данной работе, позволяет восстанавливать спектр из калориметрических данных. Показано, что спектры, восстановленные из независимых данных по калориметрии и релаксации модуля сдвига, хорошо соответствуют друг другу. Рассчитано уменьшение концентрации дефектов и показано, что теплота структурной релаксации, приходящаяся на один дефект для всех исследуемых стекол практически совпадает с теоретическим значением образования энтальпии межузельной гантели, рассчитанной с помощью межузельной теории. Это свидетельствует о том, что структурная релаксация металлических стекол может быть интерпретирована как изменение концентрации межузельных дефектов, замороженных в структуре стекла при закалке расплава.

3.5. Эффект «кроссовера» модуля Юнга в объемном металлическом стекле $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ и его связь со спектром энергий активации

Чаще всего структурная релаксация приводит к монотонным изменениям физических свойств МС при изотермическом отжиге. Тем не менее, если провести определенную термообработку, знак изменения свойств может меняться со временем. Такое поведение называется кроссовер релаксацией. Физическая интерпретация эффекта кроссовера тесно связано с природой структурной релаксации, в то время как последняя является предметом дискуссии. Моделирование кинетики релаксации в основном было выполнено с точки зрения свободного объема [36, 39, 40], которая, как уже упоминалось, имеет как преимущества, так и недостатки. С другой стороны, как ранее неоднократно отмечалось, межузельная теория является перспективным подходом к описанию различных релаксационных явлений в МС. В настоящем разделе представлены экспериментальные результаты изучения кроссовер-релаксации в МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ и их анализ на основе межузельной теории. Этот анализ показывает, что кроссовер релаксацию можно вполне успешно интерпретировать с ее помощью.

В представленном разделе исследовалось ленточное МС, хранившееся при комнатной температуре в течении девяти лет с момента его приготовления. Обнаружено, что такая термообработка приводит к возникновению явления кроссовера: в изотермических измерениях выше комнатной температуры наблюдается сначала относительно продолжительное снижение модуля Юнга M , а затем логарифмический рост M со временем.

3.5.1. Экспериментальные результаты изучения кроссовер-релаксации в металлическом стекле $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$

На рис. 3.5.1 (а) представлена кинетика относительного изменения модуля Юнга ($\Delta M/M$) исследуемого МС в изотермических условиях (методика

измерения представлена выше в разделе 2.4). Каждая кривая была получена с использованием нового образца. Из рисунка четко прослеживаются две особенности в релаксации $\Delta M/M$. Во-первых, при высоких температурах (456 К и 476 К), величина $\Delta M/M$ все время растет, причем после начального переходного периода она логарифмически увеличивается со временем. Такая кинетика релаксации упругих модулей известна для свежезакаленных МС (например, см. работы [127, 128]). Известно также, что логарифмическая кинетика изотермической релаксации является характерной чертой наличия спектра энергий активации [77, 129]. При меньших температурах – ниже 456 К – величина $\Delta M/M$ сначала уменьшается, после чего падение сменяется ростом $\Delta M/M$. Смену знака релаксации и называют «кроссовером» модуля Юнга. На рис. 3.5.1 (б) эффект «кроссовера» показан в увеличенном масштабе. Температура, при которой наблюдается самое продолжительное по времени падение $\Delta M/M$, равна 348 К. Поскольку для свежезакаленных МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ модуль Юнга всегда растет при высокотемпературном отжиге (т.е. эффект «кроссовера» отсутствует [127]), можно сделать вывод о том, что наблюдаемое падение связано с длительным хранением образцов при комнатной температуре, которое определенным образом изменяет энергетический спектр структурной релаксации.

С другой стороны, известно, что физические свойства термически состаренного МС могут быть восстановлены путем охлаждения из переохлажденного жидкого состояния при высоких [127] или даже низких [130 - 132] скоростях или при помощи пластической деформации [133, 134] и криогенной обработки [135]. В связи с этим, мы провели эксперимент по восстановлению свойств естественно состаренных образцов. С этой целью образцы нагревали до 593 К (в область переохлажденной жидкости, выше температуры стеклования T_g на 40 К), а затем закаливали в воду со скоростью ≈ 180 К/с. После этого на образцах были проведены эксперименты, аналогичные описанным выше.

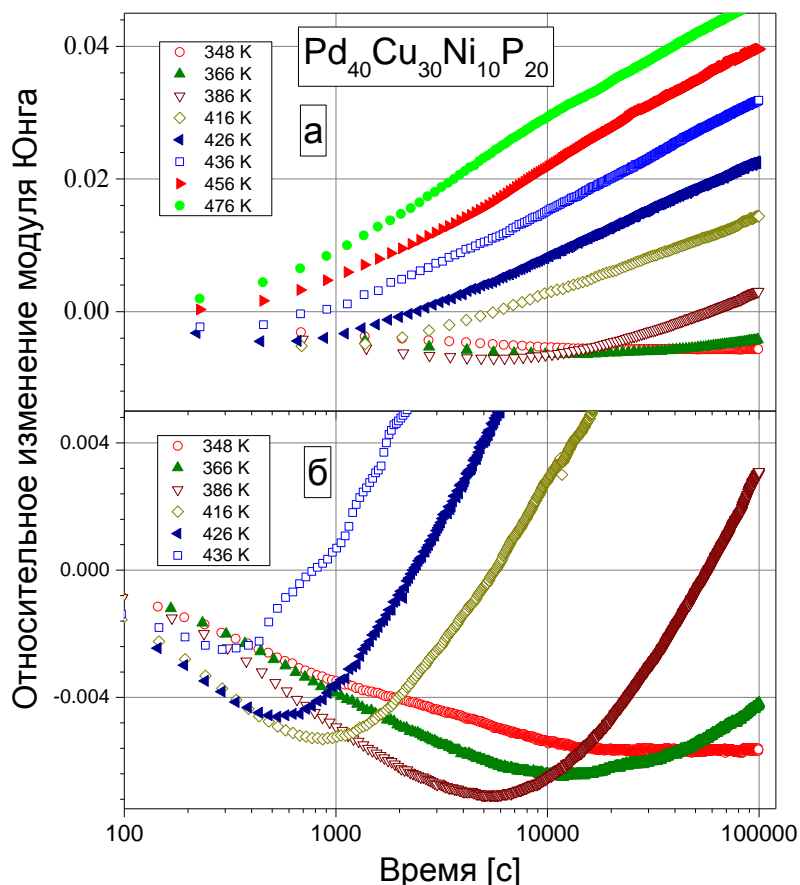


Рисунок 3.5.1. Кинетика относительного изменения модуля Юнга ($\Delta M/M$) естественно состаренного ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в изотермических условиях во всем диапазоне температур (а) и в увеличенном масштабе оси ординат (б)

На рис. 3.5.2 показана кинетика релаксации естественно состаренных образцов после закалки в воду. Для сравнения на рис. 3.5.2 представлены также данные для исходных (естественно состаренных) образцов. Видно, что закалка в воду приводит к резкому изменению кинетики релаксации. Эффект кроссовера в значительной степени снижается при температурах $T \leq 416$ К и полностью исчезает при более высоких температурах 426 К. Таким образом, наблюдается значительное восстановление структуры. Этот эффект, очевидно, связан с определенными изменениями спектра энергии активации после восстановления.

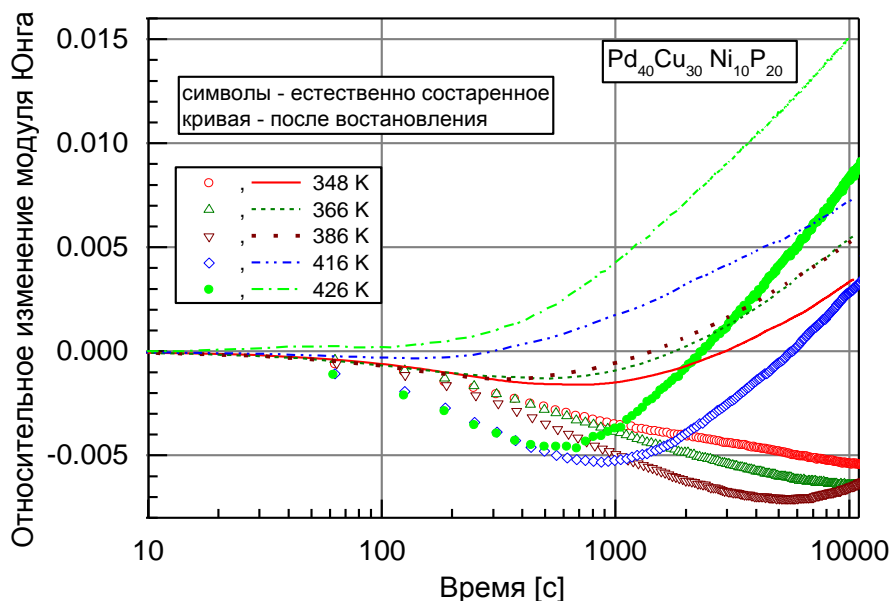


Рисунок 3.5.2. Относительное изменение модуля Юнга $\Delta M/M$ естественно состаренных и восстановленных стекол.

3.5.2. Изменение энергетического спектра структурной релаксации при длительном старении

Проследим связь между наблюдаемой релаксацией модуля Юнга и спектром энергий активации. Модуль Юнга M можно выразить через модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν : $M = (1 + 2\nu)G$ [136]. Поскольку ν практически не меняется при структурной релаксации, то для малых изменений M и G можно записать следующее соотношение:

$$\frac{dM}{M} \approx \frac{dG}{G}. \quad (3.5.1)$$

Отсюда видно, что любые изменения в спектре должны привести к соответствующим изменениям в релаксации модуля Юнга, поскольку спектр энергий активации прямо связан с релаксацией модуля сдвига (см. раздел 3.4).

Длительное хранение образцов при комнатной температуре приводит к значительным изменениям спектра энергий активации. Изменения в спектре, приводящие к появлению кроссовера, были качественно объяснены Гиббсом с

соавторами [77]. Эти изменения можно проиллюстрировать с помощью рис. 3.5.3, на котором показан исходный спектр энергий активации $n_0(E)$ (красная пунктирная кривая), спектр энергий активации $n_{rt}(E)$ после длительного хранения стекла при комнатной температуре T_{rt} (зеленая кривая), а также спектр энергий активации $n(E)$ при некоторой температуре отжига T (синяя пунктирная кривая). Эффект кроссовера связан с наличием метастабильных равновесных состояний стекла [77, 129], каждому из которых соответствует определенная минимальная концентрация дефектов n_{eq} . Важно отметить, что равновесная (т. е. отвечающая состоянию метастабильного равновесия) концентрация дефектов n_{eq} зависит не только от энергии активации, но и от температуры, т.е. $n_{eq} = n_{eq}(E, T)$. На рис. 3.5.3 представлена зависимость равновесного спектра энергий активации $n_{eq}(E, T_{rt})$ при комнатной температуре T_{rt} , а также зависимость равновесного спектра энергий активации $n_{eq}(E, T)$ при температуре испытания T (их функциональный вид для простоты принят в линейной форме). Хранение образца при комнатной температуре в течение времени t_{rt} трансформирует начальный спектр энергий активации $n_0(E)$ (красная пунктирная кривая) в спектр $n_{rt}(E, T_{rt})$ (зеленая кривая), который при энергиях, меньших $E_0(T_{rt}, t_{rt}) = k_B T_{rt} \ln(v t_{rt})$, можно считать близким к равновесному спектру $n_{eq}(E, T_{rt})$, а при энергиях $E > E_0(T_{rt}, t_{rt})$ – близким к начальному спектру $n_0(E)$. Продолжительный отжиг при комнатной температуре сдвигает характеристическую энергию активации $E_0(T_{rt}, t_{rt})$ в сторону более высоких энергий E , вызывая логарифмический рост модуля Юнга. Далее, если образец нагреть до температуры испытания T и затем отжечь в течение некоторого времени t , то спектр энергий активации быстро преобразуется в $n(E)$ (синяя пунктирная линия), который близок к равновесному спектру $n_{eq}(E, T)$ при энергиях, меньших $E_0(T, t) = k_B T \ln(v t)$, и близким к исходному спектру энергий активации $n_0(E)$ при $E > E_0(T, t)$ (см. рис. 3.5.3). Для возникновения эффекта кроссовера необходимо, чтобы равновесная концентрация $n_{eq}(E, T_{rt})$ дефектов при комнатной температуре была меньше, чем при температуре

испытания T (рис. 3.5.3). При нагреве стекла от комнатной температуры T_{rt} до некоторой температуры T возникает быстрая релаксация с энергиями активации $E < E_0(T_{rt}, t_{rt})$. На рисунке 3.5.3 видно, что $n_{eq}(T_{rt}, t_{rt}) < n_{eq}(T, t)$, т.е. будет происходить релаксация, приводящая к росту концентрации дефектов (на рис. 3.5.3 она показана стрелками, направленными вверх). Соответственно, будет наблюдаться аномальная релаксация модуля Юнга M – его снижение со временем. Одновременно будет происходить нормальная релаксация модуля Юнга с энергиями активации, близкими к характеристической энергии $E_0(T, t)$, приводя к увеличению M . Суперпозиция быстрой аномальной релаксации (которая соответствует росту концентрации дефектов) и медленной нормальной релаксации (уменьшение концентрации дефектов) и приводит к наблюдаемому «кроссоверу» модуля Юнга.

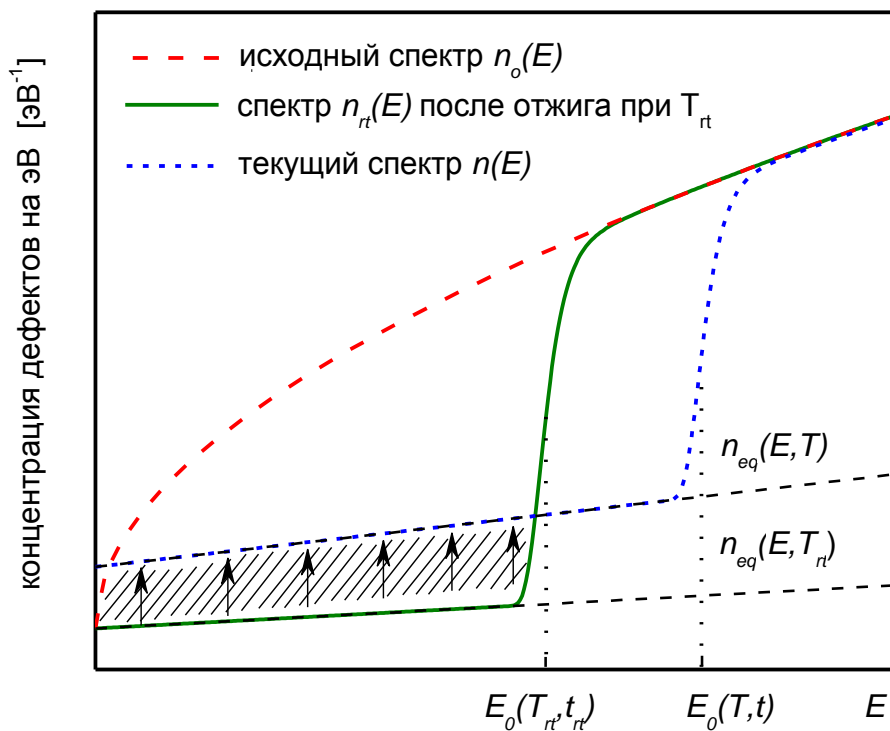


Рисунок 3.5.3. Схема эволюции спектра энергий активации при термообработке стекла, иллюстрирующая возникновение эффекта кроссовера. Вертикальные стрелки соответствуют изменению спектра, которое приводит к эффекту кроссовера.

Из изложенного следует, что подавление кроссовера в состаренных образцах закалкой из состояния переохлажденной жидкости (рис. 3.5.2) приводит к значительному восстановлению низкоэнергетической части спектра энергии активации, которая лежит ниже характеристической энергии активации $E_0(T_{rt}, t_{rt})$ (рис. 3.5.3). Это, однако, восстанавливает исходное состояние не в полной мере, о чем свидетельствует тот факт, что увеличение модуля Юнга в естественно состарившихся образцах больше, чем после закалки.

3.5.3. Кроссовер в условиях калориметрического эксперимента

Естественно ожидать, что снижение концентрации дефектов приводит к снижению энтальпии стекла, а рост этой концентрации должен приводить к росту энтальпии [23]. При этом первый процесс будет сопровождаться выделением теплоты, а второй – ее поглощением. Другими словами, кроссовер должен сопровождаться тепловыми эффектами, которые могут быть обнаружены с помощью ДСК. Чтобы убедиться в этом, нами были проведены калориметрические измерения, результаты которых показаны на рис. 3.5.4.

Видно, что в исходном состоянии (т. е. после 9 - летней выдержки при комнатной температуре) в диапазоне от 350 К до 427 К наблюдается эндотермический эффект, а в интервале температур 427-550 К – экзотермический эффект. При более высоких температурах (в области перехода стекла в состояние метастабильной жидкости) вновь имеет место эндотермический эффект. Как правило, два последних эффекта наблюдаются в других МС и соответствуют нормальной структурной релаксации, т.е. соответствуют уменьшению концентрации дефектов ниже T_g и ее увеличению выше T_g . Однако, первый эндотермический эффект соответствует росту концентрации дефектов. Он представляет собой аномальную структурную релаксацию, имеющую место вследствие длительного отжига образцов МС при комнатной температуре. Этот эффект прямо связан с кроссовером модуля Юнга, описанным выше.

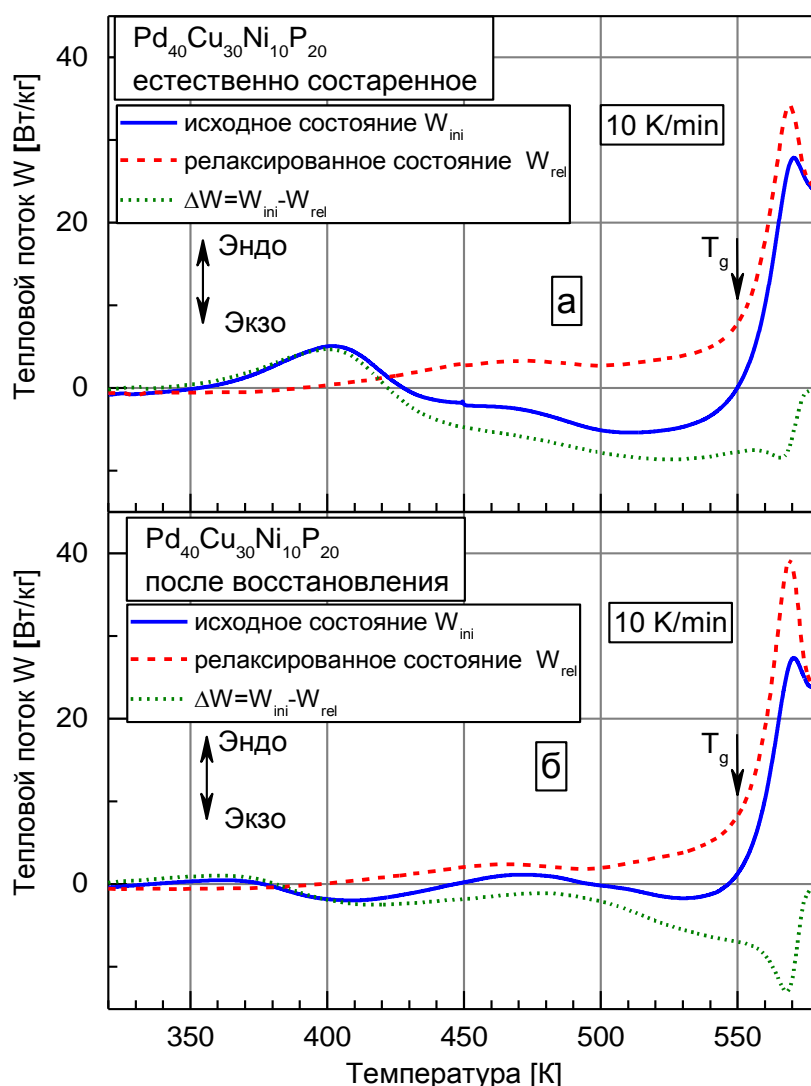


Рисунок 3.5.4. Термограмма ленточного МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, после естественного старения (а) и восстановления из состояния переохлажденной жидкости (б).

3.5.4. Восстановление спектра энергии активации после старения и восстановления закалкой из состояния переохлажденной жидкости

На рис. 3.5.5 показаны спектры энергии активации исследуемого МС $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ после старения и восстановления, рассчитанные при помощи выражения (3.4.5) из экспериментов ДСК, показанных на рис. 3.5.4 (а) и 3.5.4 (б). Для расчета использовалась плотность $\rho = 9,33 \text{ г/см}^3$ [137] и модуль сдвига $G_{RT} = 34,5 \text{ ГПа}$ [26].

Отрицательные значения n_0 для обоих состояний соответствуют генерации дефектов в процессе кроссовера (уменьшение $\Delta M/M$), а положительные значения n_0 отражают нормальную релаксацию (увеличение $\Delta M/M$). Видно, что спектр энергии активации резко меняется после восстановления образцов. Площадь под отрицательной частью спектра энергии активации сильно уменьшается, отражая резкое уменьшение кроссовера в соответствии с данными, представленными на рис. 3.5.2. Площадь под положительной частью спектра энергии активации также уменьшается, в соответствии с уменьшением роста $\Delta M/M$ после восстановления (см. для сравнения кривые при $T=426$ К на рис 3.5.1 и 3.5.2). Изменение спектра энергии активации, показанное на рис. 3.5.5, соответствует схематичному изменению спектра энергии активации, представленному на рис. 3.5.3.

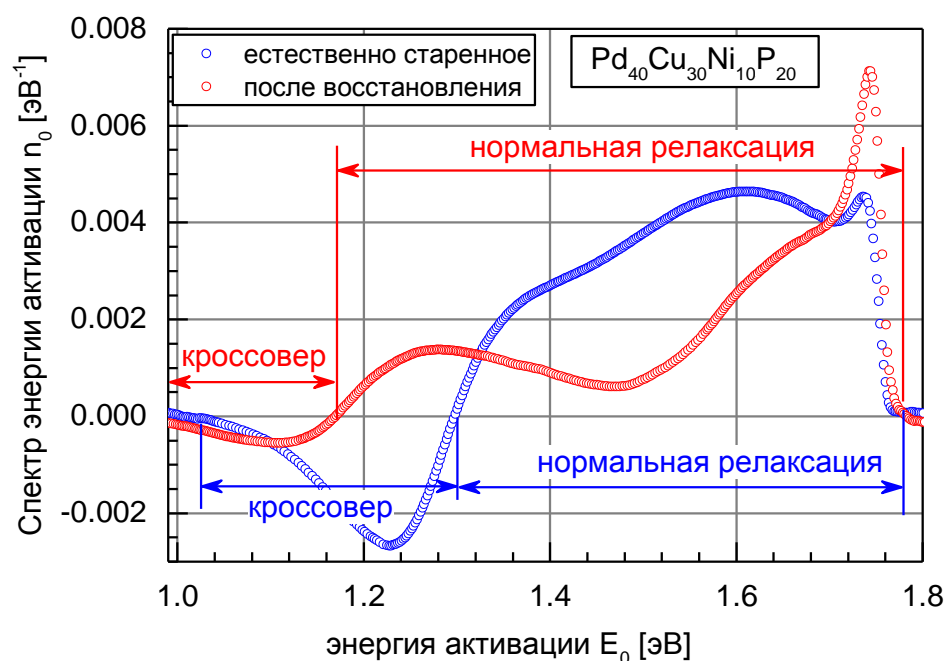


Рисунок 3.5.5. Спектр энергий активации n_0 , полученный из данных ДСК с использованием соотношения (3.4.5) для состаренных и восстановленных образцов. Стрелками показаны диапазоны энергий активации, соответствующие нормальной и аномальной (кроссовер) релаксации.

Интегрирование спектра энергий активации позволяет вычислить полное изменение концентрации дефектов Δc_w в результате структурной релаксации при помощи соотношения (3.4.6). Для кроссовер-релаксации (см. рис. 3.5.5) интегрирование дает увеличение концентрации дефектов, равное 32×10^{-5} , а для нормальной релаксации имеет место уменьшение концентрации дефектов на $1,65 \times 10^{-3}$ (см. таблицу 3.5.1). Следует отметить, что последняя величина достаточно близка к таковой, найденной для других МС. В восстановленной структуре увеличение и последующее уменьшение концентрации дефектов значительно меньше, в 3,9 и 1,5 раза, соответственно, что отражает изменение спектра энергии активации (рис. 3.5.5).

Уравнения (3.5.1) и (1.1.5) позволяют вычислить относительное изменение модуля Юнга при малых изменениях Δc_{sr} концентрации дефектов:

$$\frac{\Delta M}{M} = -\beta \Delta c_w. \quad (3.5.2)$$

Используя уравнение (3.5.2) можно оценить максимальное уменьшение величины $\Delta M/M$ при кроссовер-релаксации. Принимая изменение концентрации дефектов $\Delta c_w = -32 \times 10^{-5}$ (таблица 3.5.1), находим, что $\Delta M/M = -0,0054$. Полученное значение довольно близко к экспериментальному $(\Delta M/M)_{max} \approx -0,0070$ (рис. 3.5.1 (б)). Почти такая же ситуация наблюдается и для кроссовера в восстановленном состоянии: $\Delta c_w = -8,3 \times 10^{-5}$ (таблица 3.5.1), тогда $(\Delta M/M)_{max} \approx -0,0014$, что близко к экспериментальному значению $(\Delta M/M)_{max} \approx -0,0016$ (рис. 3.5.1 (б)).

Перейдем теперь к вычислению поглощенной теплоты структурной релаксации, приходящейся на один дефект, во время кроссовер релаксации состаренных образцов. Для этого нужно оценить изменение концентрации дефектов. Если исходный образец нагревать до температуры T_{crs} , что соответствует концу кроссовер релаксации (т.е. при $n_0(E_0) = 0$; рис. 3.5.5 показывает, что это условие выполняется при $E_0^{crs} = 1,30$ эВ) и быстро охладить до комнатной температуры, то модуль Юнга должен уменьшиться. Это уменьшение может быть оценено по формуле (3.5.2) следующим образом. Если

M и M_{crs} модуль Юнга при комнатной температуре образца в исходном состоянии и после нагрева до температуры $T_{crs} = E_0^{crs}/A = 423$ К, соответственно, то можно записать выражение $M/M_{crs} = 1 - \beta \Delta c_{crs}$, где Δc_{crs} – изменение концентрации дефектов в результате вышеупомянутой термообработки. Поскольку $M/M_{crs} = f^2/f_{csr}^2$, где f и f_{csr} соответствующие частоты колебаний образца, получаем $\Delta c_{crs} = \frac{1}{\beta} (1 - f^2/f_{csr}^2)$. После проведения такого эксперимента было обнаружено, что частота действительно уменьшается при нагревании до $T = T_{csr} = 423$ К и последующего быстрого охлаждения до комнатной температуры. Тогда, принимая тепловое поглощение $Q_\mu = 85$ Дж/моль (см. таблицу 3.5.1), можно рассчитать увеличение концентрации дефектов, во время кроссовера $\Delta c_{crs} = (-3,30 \pm 0,02) \times 10^{-4}$, которое почти совпадает с изменением концентрации Δc_w , рассчитанной путем интегрирования спектра энергии активации (таблица 3.5.1). Далее, можно определить абсолютное увеличение числа дефектов а расчет на один моль $\Delta N_\mu^{crs} = \Delta c_{crs} N_A$ и теплоту приходящуюся на один дефект, $Q_d^{crs} = \frac{Q_\mu}{\Delta N_\mu^{crs}} = 2,67 \pm 0,18$ эВ. Последняя величина практически совпадает с теплом в расчете на один дефект $Q_d^g = 2,85$ эВ, выделяющимся при нормальной структурной релаксации, как было ранее определено из релаксации модуля сдвига [138].

В действительности, теплота Q_d^{crs} представляет собой энтальпию образования дефекта. С другой стороны, энтальпия H_f образования межузельной гантели в рамках межузельной теории определяется с помощью соотношения (1.1.4). Подставляя соответствующие параметры для исследуемого стекла, находим $H_f = 2,76$ эВ. Таким образом, теплота кроссовер-релаксации, приходящаяся на дефект, очень близка к энтальпии формирования межузельного дефекта. Этот же вывод был сделан выше в разделе 3.4 для нормальной релаксации ряда МС на основе Pd и Zr. Следует также подчеркнуть, что величины Q_d^{crs} и H_f попадают в интервал энтальпии образования межузельных

гантелей $2,4 < H_f < 3,5$ эВ в соответствующих простых плотноупакованных ГЦК металлах (3,2 эВ для Pd, 2,4 эВ для Cu, 3,7 эВ для Ni [73, 139]).

Таблица 3.5.1. Параметры нормальной и аномальной структурной релаксации ленточного МС Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ в исходном и состаренном состояниях. Δc_w - изменение концентрации дефектов, полученное из калориметрических изменений; Q_μ – молярная теплота релаксации; Δc_{crs} – изменение концентрации дефектов, рассчитанное с использованием данных кроссовера, Q_d^{crs} - теплота, приходящаяся на один дефект, полученная из данных по кроссовер-релаксации; Q_d^g - теплота, приходящаяся на один дефект, полученная из данных по модулю сдвига; H_f – энтальпия образования межузлия согласно межузельной теории.

состояние	релаксация	Δc_w	Q_μ [Дж/ моль]	Δc_{crs}	Q_d^{crs} [эВ]	Q_d^g [эВ]	H_f [эВ]
исходное	нормальная	0,00165	-434	-		2,85 [138]	2,76
исходное	кроссовер	-0,00032	-85	-0,00033	2,67		2,76
восстановленное	нормальная	0,00109	287				
восстановленное	кроссовер	-0,000083	-22				

Выводы по главе 3.5

Установлено, что длительное хранение МС Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ при комнатной температуре приводит к появлению кроссовер-релаксации, которая отсутствует в свежезакаленном состоянии. Эффект кроссовер-релаксации сопровождается низкотемпературной эндотермической тепловой реакцией и может быть интерпретирован как результат увеличения концентрации дефектов, ответственных за релаксацию. Восстановление структуры состаренных стекол путем закалки из состояния переохлажденной жидкости приводит к почти полному исчезновению кроссовера, так что кинетика релаксации становится близкой к таковой для свежезакаленных стекол.

Аргументируется утверждение о том, что за кроссовер релаксацию ответственны межузельные дефекты, замороженные из расплава при закалке стекла. В рамках этого предположения был восстановлен спектр энергии активации, который позволяет вычислить изменение концентрации межузельных дефектов и изменение абсолютного числа дефектов, участвующих в структурной релаксации. Выяснено, что восстановление структуры приводит к значительному изменению спектра энергии активации и количества дефектов, участвующих в структурной релаксации. Установлено, что энтальпия образования дефектов, ответственных за кроссовер и нормальную релаксацию, практически совпадает с энтальпией H_f образования межузельной гантели, найденной в рамках межузельной теории. Этот факт подтверждает развиваемый подход к описанию структурной релаксации МС в рамках межузельной теории конденсированного состояния.

Общие выводы по работе

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

2) Для аномального МС $\text{Pd}_{41.25}\text{Cu}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ установлена взаимосвязь между тепловыми явлениями и релаксацией модуля сдвига. Показано, что кинетика экспериментально измеряемого теплового потока коррелирует с изменением модуля сдвига при термообработке. В рамках межузельной теории и модели упругих диполей из данных по релаксации модуля сдвига вычислена температурная зависимость теплового потока, которая хорошо совпадает с результатами дифференциальной сканирующей калориметрии.

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

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

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

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

Литература

1. Spaepen, F. Mechanism for the flow and fracture of metallic glasses / F. Spaepen, D. A. Turnbull // *Scr. Metall.* – 1974 – Vol. 8. – P. 563.
2. Langer, J. S. Microstructural shear localization in plastic deformation of amorphous solids / J. S. Langer // *Phys. Rev. E.* – 2001. – Vol. – 64. – P. 011504.
3. Ju, J. D. An atomically quantized hierarchy of shear transformation zones in a metallic glass / J. D. Ju, D. Jang, A. Nwankpa, M. Atzmon // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol.109. – P. 053522.
4. Johnson, W. Deformation and flow in bulk metallic glasses and deeply undercooled glass forming liquids — a self consistent dynamic free volume model / W. Johnson, J. Lu, M. Demetriou // *Intermetallics.* – 2002. – Vol. 10. – P. 1039-1046.
5. Ruitenberg, G. Pressure dependence of the free volume in amorphous Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ and its implications for the diffusion process / G. Ruitenberg, Paul de Hey, F. Sommer, J. Sietsma // *Mater. Sci. Eng. A.* - 1997. - Vol. 226-228. - P. 397.
6. Kawamura, Y. Newtonian and non-Newtonian viscosity of supercooled liquid in metallic glasses / Y. Kawamura, T. Nakamura, H. Kato, H. Mano, A. Inoue // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2001. - V. 304–306 - P.674.
7. Miracle D. B. Structural aspects of metallic glasses / D. B. Miracle, T. Egami, K. M. Flores, K. F. Kelton // *Materials Research Bulletin.* — 2007. — Vol. 32. – P. 629–634.
8. Liu, S. The activation energy and volume of flow units of metallic glasses / S. Liu, Z. Wang, H. L. Peng, H. B. Yu, W. H. Wang // *Scr. Mater.* - 2012. - Vol. 67. - P. 9- 12.
9. Bobrov, O.P. Shear viscosity of bulk and ribbon glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ well below and near the glass transition / O. P. Bobrov, V. A. Khonik, S. A. Lyakhov // *J. Appl. Phys.* - 2006. - Vol. 100. - P. 033518.
10. Hajlaoui, K. Thermal expansion and indentation-induced free volume in Zr-based metallic glasses measured by real-time diffraction using synchrotron radiation / K.

- Hajlaoui, T. Benameur, G. Vaughan, A. R. Yavari // *Scr. Mater.* – 2004. – Vol. 51. – P. 843-848.
11. Kobelev, N.P. On the nature of heat effects and shear modulus softening in metallic glasses: A generalized approach / N. P. Kobelev, V. A. Khonik, A. S. Makarov, G. V. Afonin, Yu. P. Mitrofanov // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – P. 033513.
12. Afonin, G.V. Structural relaxation and related viscous flow of Zr-Cu-Al-based bulk glasses produced from the melts with different glass-forming ability / G. V. Afonin, S. V. Khonik, R. A. Konchakov, Yu. P. Mitrofanov, N. P. Kobelev, K. M. Podurets, A. N. Tsyplakov, L. D. Kaverin, V. A. Khonik // *Intermetallics.* – 2011. – Vol. 19. – P. 1298-1305.
13. Argon, A.S. Plastic deformation in metallic glasses / A. S. Argon // *Acta Metall.* – 1979. – Vol. 27. – P. 47-58.
14. Argon, A.S. Strain avalanches in plasticity / A. S. Argon // *Phil. Mag.* – 2013. – Vol. 93. – P. 3795-3808.
15. Granato, A. Interstitialcy model for condensed matter states of face-centered-cubic metals / A. Granato // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 68. – P. 974-977.
16. Granato, A. Melting, thermal expansion, and the Lindemann rule for elemental substances / A. Granato, D. M. Joncich, V. A. Khonik // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P. 171911.
17. Khonik, V.A. Alternative understanding for the enthalpy vs volume change upon structural relaxation of metallic glasses / V. A. Khonik, N. P. Kobelev // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – P. 093510.
18. 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 // *ФТТ.* – 2015. – Т. 57. – С. 965-969.
19. Mitrofanov, Yu. P. On the nature of enthalpy relaxation below and above the glass transition of metallic glasses / Y. Mitrofanov, A. S. Makarov, V. A. Khonik, A. V. Granato, D. M. Joncich, S. V. Khonik // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101. – P. 131903.

20. Granato, A. V. A Comparison with empirical results of the interstitialcy theory of condensed matter / A. V. Granato // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2006. – Vol. 352. – P. 4821-4825.
21. Makarov, A. S. “Defect” – induced heat flow and shear modulus relaxation in a metallic glass / A. S. Makarov, V. A. Khonik, G. Wilde, Yu. P. Mitrofanov, S. V. Khonik // *Intermetallics.* – 2014. – Vol. 44. – P. 106-109.
22. Mitrofanov, Yu.P. Relaxation of a metallic glass to the metastable equilibrium: Evidence for the existence of the Kauzmann pseudocritical temperature / Yu. P. Mitrofanov, V. A. Khonik, A. V. Granato, D. M. Joncich, S. V. Khonik, A. M. Khoviv // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100. – P. 171901.
23. Khonik, V.A. Understanding of the structural relaxation of metallic glasses within the framework of the interstitialcy theory / V. A. Khonik // *Metals.* – 2015. – Vol. 5. – P. 504-529.
24. Dyre, C. The glass transition and elastic models of glass-forming liquids / C. Dyre // *Rev. Mod. Phys.* – 2006. – Vol. 78. – P. 953-972.
25. Nemilov, S. Interrelation between shear modulus and the molecular parameters of viscous flow for glass forming liquids / S. Nemilov // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2006. – Vol. 352. – P. 2715-2725.
26. Wang, W. H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses / W. H. Wang // *Prog. Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 57. – P. 487-656.
27. Johnson, W.L. Universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ temperature dependence / W. L. Johnson, K. A. Samwer // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95 – P. 195501.
28. Demetriou, M. D. Cooperative shear model for the rheology of glass-forming metallic liquids / M. D. Demetriou, J. S. Harmon, M. Tao, G. Duan, K. Samwer, W. L. Johnson // *Phys. Rev. Lett.* - 2006. - Vol. 97. - P. 065502.
29. Tsyplakov, A. N. Determination of the activation energy spectrum of structural relaxation in metallic glasses using calorimetric and shear modulus relaxation data / A. N. Tsyplakov, Yu. P. Mitrofanov, A. S. Makarov, G. V. Afonin, V. A. Khonik // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P.123507.

30. Хоник, В. А. Гистерезис модуля сдвига и внутреннего трения при структурной релаксации металлических стекол на основе Pd и Zr в окрестности интервала стеклования / В. А. Хоник, Ю. П. Митрофанов, А. С. Макаров, Г. В. Афонин, А. Н. Цыплаков // ФТТ. – 2015. – Т. 57. – С. 1544-1548.
31. Tsyplakov, A.N. Relationship between the heat flow and relaxation of the shear modulus in bulk PdCuP metallic glass / A. N. Tsyplakov, Yu. P. Mitrofanov, V. A. Khonik, N. P. Kobelev, A. A. Kaloyan // J. Alloys Comp. – 2015. – Vol. 618. – P. 449-454.
32. Khonik, V.A. Structural relaxation and shear softening of Pd- and Zr-based bulk metallic glasses near the glass transition / V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, A. S. Makarov, R. A. Konchakov, G. V. Afonin, A. N. Tsyplakov // J. Alloys Comp. – 2015. – Vol. 628. – P. 27-31.
33. 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.
34. Khonik, V. A. Crossover and normal structural relaxation in naturally aged glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ / V. A. Khonik, G. V. Afonin, A. Yu. Vinogradov, A. N. Tsyplakov, S. V. Tyutin // Intermetallics. – 2016. – Vol. 74. – P. 53-59.
35. Хоник, В.А. Стекла: Структура и структурные превращения / В. А. Хоник // СОЖ. – 2001. – Т. 7, № 3. – С. 95-102.
36. Greer, A. L. Physical Metallurgy / A. L. Greer // Department of Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, UK. – 2014. – Vol. 1. – P. 305-384.
37. Chen, H. S. Glass Metals / H. S. Chen // Rep. Prog. Phys. – 1980. – Vol. 43. – P. 355-432.
38. Mitrofanov, Yu. P. The impact of elastic and plastic strain on relaxation and crystallization of Pd–Ni–P-based bulk metallic glasses / Yu. P. Mitrofanov, M. Peterlechner, I. Binkowski, M. Yu. Zadorozhnyy, I. S. Golovin, S. V. Divinski, G. Wilde // Acta Mater. – 2015. - Vol. 90. – P. 318-329.

39. Beukel, A. On the kinetics of structural relaxation in metallic glasses / A. Beukel, S. Radelaar // *Acta Metall.* – 1983. – Vol. 31. – P. 419-427.
40. Beukel, A. The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon / A. Beukel, J. Sietsma // *Acta Metall.* – 1990. – Vol. 38. – P. 383-389.
41. Spaepen, F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses / F. Spaepen // *Acta Metallurgica.* – 1977. – Vol. 25. – P. 407-415.
42. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика: Статистическая физика / Л. Д. Ландау. – М.: наука. – 1976. – Т. 5. Часть 1. – С. 584.
43. Slipenyuk, A. Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ metallic glass / A. Slipenyuk, J. Eckert // *Scr. Mater.* – 2004. – Vol. 50. – P. 39-44.
44. Haruyama, O. Volume and enthalpy relaxation in $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ bulk metallic glass / O. Haruyama, Y. Nakayama, R. Wada, H. Tokunaga, J. Okada, T. Ishikawa // *Acta Mater.* – 2010. – Vol. 58. – P. 1829-1836.
45. Evenson, Z. Equilibrium viscosity, enthalpy recovery and free volume relaxation in a $Zr_{44}Ti_{11}Ni_{10}Cu_{10}Be_{25}$ bulk metallic glass / Z. Evenson, R. Busch // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – P. 4404-4415.
46. Zhu, Z. Elevating the fracture toughness of $Cu_{49}Hf_{42}Al_9$ bulk metallic glass: Effects of cooling rate and frozen-in excess volume / Z. Zhu, M. Evan, X. Jian // *Intermetallics.* – 2014. – Vol. 46. – P. 164-172.
47. Bunz, J. Direct measurement of the kinetics of volume and enthalpy relaxation of an Au-based bulk metallic glass / J. Bunz, G. Wilde // *Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 114. – P. 223503.
48. Cheng, Y. Q. Indicators of internal structural states for metallic glasses: Local order, free volume, and configurational potential energy / Y. Q. Cheng, E. Ma // *App. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – P. 051910.
49. Haruyama, O. density and enthalpy relaxation behavior in a bulk $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass / O. Haruyama, S. Yamada // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – Vol. 561-565. – P. 1283-1286.

50. Granato, A. V. Interstitialcy theory of simple condensed matter / A. V. Granato // Eur. Phys. J. B. – 2014. – Vol. 87. – P. 18-1 – 18-6.
51. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика: Теория упругости / Л. Д. Ландау. – М.: наука. – 1987. – Т. 7. – С. 250.
52. Немилов, С. В. Кинетика элементарных процессов в конденсированном состоянии – II. Сдвиговая релаксация и уравнение состояния твердых тел / С. В. Немилов // Журнал физической химии. – 1968. – Т. 42, № 6. – С. 1391–1396.
53. Schuh, C. A. Mechanical behavior of amorphous alloys / C. A. Schuh, T. Hufnagel, U. Ramamurty // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55 – P. 4067-4109.
54. Harms, U. Effects of plastic deformation on the elastic modulus and density of bulk amorphous / U. Harms, O. Jin, R. B. Schwarz // J. Non-Cryst. Sol. – 2003. – Vol. 317. – P. 200-205.
55. Gu, X. J. Ductility improvement of amorphous steels: Roles of shear modulus and electronic structure / X. J. Gu, S. J. Poon, G. J. Shiflet, M. Widom // Acta Mater. – 2008. – Vol. 56. – P. 88-94.
56. Luo, O. Rare earth based bulk metallic glasses / O. Luo, W. H. Wang // J. Non-Cryst. Sol. – 2009. – Vol. 355. – P. 759-775.
57. Wang, W. H. Correlations between elastic moduli and properties in bulk metallic glasses / W. H. Wang // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 99. – P. 093506.
58. Liu, X.F. Bulk metallic glasses based on binary cerium and lanthanum elements / X. F. Liu, R. J. Wang, D. Q. Zhao, M. X. Pan, W. H. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 91. – P. 041901.
59. Wang, D. P. Understanding the correlations between Poisson's ratio and plasticity based on microscopic flow units in metallic glasses / D. P. Wang, D. Q. Zhao, D. W. Ding, H. Y. Bai, W. H. Wang // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 115 – P. 123507.
60. Khonik, S. V. Evidence of distributed interstitialcy-like relaxation of the shear modulus due to structural relaxation of metallic glasses / S. V. Khonik, A. V. Granato, D. M. Joncich, A. Pompe, V. A. Khonik // Phys. Rev.Lett. – 2008. – Vol. 100. – P. 065501.

61. Khonik, V. A. Unexpectedly large relaxation time determined by in situ high-frequency shear modulus measurements near the glass transition of bulk glassy / V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, S. V. Khonik, S. N. Saltykov // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2010. – Vol. 356. – P. 1191-1193.
62. Новик, А. Релаксационные явления в кристаллах / А. Новик, Б. Берри. — М.: Атомиздат, 1975. — С. 472.
63. Nishiyama, N. Elastic properties of Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ bulk glass in supercooled liquid region / N. Nishiyama, A. Inoue, J. Z. Jiang // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 78. – P. 1985-1987.
64. Khonik, V. A. Recovery of structural relaxation in aged metallic glass as determined by high-precision in situ shear modulus measurements / V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, S. A. Lyakhov, D. A. Khoviv, R. A. Konchakov // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105. – P. 123521.
65. Golding, B. Soft Transverse Phonons in a metallic glass / B. Golding // *Phys. Rev. Lett.* – 1972. – Vol. 29. – P. 68.
66. He, Yi. Elastic moduli, density, and structural relaxation in bulk amorphous Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Be_{22.5} alloy / Yi. He, R. B. Schwarz, D. Mandrus, L. Jacobson // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1996. – Vol. 205-207. – P. 602-606.
67. Wang, L. Ultrasonic investigation of Pd₃₉Ni₁₀Cu₃₀P₂₁ bulk metallic glass upon crystallization / L. Wang, W. H. Wang, R. J. Wang, Z. J. Zhan, D. Y. Dai, L. L. Sun, W. K. Wang // *App. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77. – P. 1147-1149.
68. Weaire, D. On the use of pair potentials to calculate the properties of amorphous metals / D. Weaire, M. F. Ashby, J. Logan, M. J. Weins // *Acta. Metall.* – 1971. – Vol. 19. – P. 779-788.
69. Safarik, D. J. Elastic constants of amorphous and single-crystal Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ / D. J. Safarik, R. B. Schwarz // *Acta Mater.* – 2007. – Vol. 55. – P. 5736-5746.
70. Cohen, M. H. Molecular transport in liquids and glasses / M. H. Cohen, D. Turnbull // *J. Chem. Phys.* – 1959. – Vol. 31. – P. 1164-1169.
71. Dederichs, P. H. Change of elastic constants due to interstitials / P. H. Dederichs, C. Lehmann // *Z. Phys. B.* – 1975. – Vol. 20. – P. 155-163.

72. Granato, A. The specific heat of simple liquids / A. Granato // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2002. – Vol. 307-310. – P. 376-386.
73. Wolfer, W. G. Fundamental properties of defects in metals / Wolfer W.G. – Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. – 2012. – Vol. 1. – P. 1- 45.
74. Nordlund, K. Strings and interstitials in liquids, glasses and crystals / K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R. S. Averback, A. V. Granato // *Eur. Lett.* – 2005. – Vol. 71. – P. 625-631.
75. Hwang, J. Nanoscale structure and structural relaxation in $Zr_{50}Cu_{45}Al_5$ bulk metallic glass / J. Hwang, Z. H. Melgarejo, Y. E. Kalay, I. Kalay, M. J. Kramer, D. S. Stone, P. M. Voyles // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 108. – P. 195505.
76. Tsao, S. S. Structural relaxation of a metallic glass near equilibrium / S. S. Tsao, F. Spaepen // *Acta Metall.* – 1985. – Vol. 33. – P. 881-889.
77. Gibbs, M. R. J. Activation energy spectra and relaxation in amorphous materials / M. R. J. Gibbs, J. E. Evetts, J. A. Leake // *J. Mater. Sci.* – 1983. – Vol. 18. – P. 278-288.
78. Khonik, V. A. The kinetics of irreversible structural relaxation and homogeneous plastic flow of metallic glasses / V. A. Khonik // *Phys. Stat. Sol. (A)*. – 2000. – Vol. 177. – P. 173-189.
79. Khonik, S. V. Evidence of distributed interstitialcy-like relaxation of the shear modulus due to structural relaxation of metallic glasses / S. V. Khonik, A. V. Granato, D. M. Joncich, A. Pompe, V. A. Khonik // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 100. – P. 065501.
80. Bothe, K. Relaxation of metallic glass structure measured by elastic modulus and internal friction / K. Bothe, H. Neuhäuser // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1983. – Vol. 56. – P. 279–284.
81. Makarov, A. S. Interrelationship between the shear modulus of a metallic glass, concentration of frozen-in defects, and shear modulus of the parent crystal / A. S. Makarov, V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, A. V. Granato, D. M. Joncich, S. V. Khonik // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 102. – P. 091908.

- 82.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. Л. Кобелев // ФТТ. – 2015. – Т. 57. – С. 965-969.
- 83.Kobelev, N. P. Theoretical analysis of the interconnection between the shear elasticity and heat effects in metallic glasses / N. P. Kobelev, V. A. Khonik // J. Non-Cryst. Sol. – 2015. – Vol. 427. –P. 184–190.
- 84.Makarov, A. S. Determination of the susceptibility of the shear modulus to the defect concentration in a metallic glass / A. S. Makarov, V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, A. V. Granato, D. M. Joncich // J. Non-Cryst. Sol. – 2013. – Vol. 370. – P18-20.
- 85.Макаров, А. С. Тепловые эффекты, возникающие при нагреве объемного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ / А. С. Макаров, В. А. Хоник, Н. П. Кобелев, Ю. П. Митрофанов, Г. В. Митрофанова // ФТТ. – 2014. – Т. 56, вып. 7. – С. 1249-1253.
- 86.Mitrofanov, Yu. P. Towards understanding of heat effects in metallic glasses on the basis of macroscopic shear elasticity / Yu.P. Mitrofanov, D.P. Wang, A.S. Makarov, W.H. Wang, V.A. Khonik // Sci. Rep. – 2016. – Vol. 6. – P. 23026.
- 87.Kobelev, N.P. On the nature of heat effects and shear modulus softening in metallic glasses: A generalized approach / N. P. Kobelev, V. A. Khonik, A. S. Makarov, G. V. Afonin, Yu. P. Mitrofanov // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 115. – P. 033513.
- 88.Кончаков, Р.А. Межузельные гантели в компьютерных моделях монокристаллической и аморфной меди / Р. А. Кончаков, В. А. Хоник, Н. П. Кобелев // ФТТ. – 2015. – том. 57, вып. 5. – С. 844-852.
- 89.Erofeyev, V. I. Wave Processes in Solids with Microstructure // V. I. Erofeyev – World Scientific Singapore. – 2003. – Vol. 8 – P. 255.
- 90.Egami, T. Structural defects in amorphous solids: A computer simulation study / T. Egami, K. Maeda, V. Vitek // Phil. Mag. A. — 1980. — Vol. 41. – P. 883–901.
- 91.Egami, T. Local atomic structure of amorphous metals / T. Egami, K. Maed, D. Srolovitz, V. Vitek // J. Phys. Colloq. — 1980. — Vol. 41. – P. C8-272.

92. Srolovitz, D. Structural defects in amorphous solids Statistical analysis of a computer model / D. Srolovitz, K. Maeda, V. Vitek, T. Egami // *Phil. Mag. A.* — 1981. — Vol. 44. — P. 847–866.
93. Srolovitz, D. Radial distribution function and structural relaxation in amorphous solids / D. Srolovitz, T. Egami, V. Vitek // *Phys. Rev. B.* — 1981. — Vol. 24. — P. 6936–6944.
94. Egami, T. Local structural fluctuations and defects in metallic glasses / T. Egami, V. Vitek // *J. Non-Cryst. Sol.* — 1984. — Vol. 61-62. — P. 499–510.
95. Zhao, L. Evaluation of flow units and free volumes in metallic glasses / L. Zhao, R. J. Xue, Z. G. Zhu, Z. Lu, E. Axinte, W. H. Wang, H. Y. Bai // *J. Appl. Phys.* — 2014. — Vol. 116. — P. 103516.
96. Xue, R. J. Characterization of flow units in metallic glass through density variation / R. J. Xue, D. P. Wang, Z. G. Zhu, D. W. Ding, B. Zhang, W. H. Wang // *J. Appl. Phys.* — 2013. — Vol. 114. — P. 123514.
97. Batschinski, A. J. Examination of the inner friction of liquids / A. J. Batschinski // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* — 1913. — Vol. 84. — P. 643–706.
98. Miracle, D. B. The efficient cluster packing model – An atomic structural model for metallic glasses / D. B. Miracle // *Acta Mater.* — 2006. — Vol. 54. — P. 4317–4336.
99. Miracle, D. A structural model for metallic glasses / D. B. Miracle // *Nature Materials.* — 2004. — Vol. 3. — P. 697–702.
100. Kobelev, N. P. Higher order elastic moduli of the bulk metallic glass $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ / N. P. Kobelev, E. L. Kolyvan, V. A. Khonik // *Phys. Sol. State.* — 2007. — Vol. 49. — P. 1209-1215.
101. 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 // *ФТТ.* — 2015. — Т. 57, вып. 5. — С. 965-969.
102. Chen, T. Correlation between the volume change during crystallization and the thermal stability of supercooled liquids / T. Chen, U. Harms, R. B. Schwarz // *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 83. — P. 4512-4514.

103. Емелина, А. Дифференциальная сканирующая калориметрия / А. Емелина. – Лаборатория химического факультета, МГУ. – 2009. – С. 42.
104. Васильев, А. Н. Электромагнитное возбуждение звука в металлах / А. Н. Васильев, Ю. П. Гайдуков // УФН. — 1983. — Т. 141, В. 3. – С. 431–467.
105. Kartheuser, E. Theory of electromagnetic generation of acoustic waves in metals / E. Kartheuser, L. Ram Mohan, S. Rodriguez // Adv. Phys. — 1986. — Vol. 35. – P. 423–505.
106. Thompson, R. B. Physical Principles of Measurements with EMAT Transducers / R. B. Thompson // Physical Acoustics. — 1990. — Vol. 19. – P. 157–200.
107. Васильев, А. Н. Электромагнитное возбуждение звука в металлах / А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, М. И. Гуревич, М. И. Каганов, Ю. П. Гайдуков — Челябинск, 2001. — С. 339.
108. Hiraο, M. EMATs for Science and Industry: Noncontacting Ultrasonic Measurements / M. Hiraο, H. Ogi. — Springer US, 2003. — С. 372.
109. Митрофанов, Ю. П. Релаксация высокочастотного модуля сдвига в объемных металлических стеклах на основе Pd-Cu-P. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности «Физика конденсированного состояния»: 01.04.07 / Митрофанова Юрия Петровича. — Воронеж., 2010. – 97 с.
110. ГОСТ 4401-81 Атмосфера стандартная. Параметры. ИПК издательство стандартов – М.: Межгосударственный стандарт, 2004. – 181 с.
111. ГОСТ 17310-2002 Газы. Пикнометрический метод определения плотности. ИПК издательство стандартов – М.: Межгосударственный стандарт, 2003. – 14 с.
112. Makarov, A. S. Determination of the susceptibility of the shear modulus to the defect concentration in a metallic glass / A. S. Makarov, V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, A. V. Granato, D. M. Joncich, S. V. Khonik // J. Non-Cryst. Sol. – 2013. – Vol. 370. – P. 18–20.
113. Maxwell, G. C. On the dynamical theory of gases / G. C. Maxwell // Philos. Trans. – 1867. – Vol. 157. – P. 49-88.

114. Egami, T. Mechanical properties of metallic glasses / T. Egami // *Metals*. – 2013. – Vol. 3. – P. 77-113.
115. Masuhr, A. Time scales for viscous flow, atomic transport, and crystallization in the liquid and supercooled liquid states of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ / A. Masuhr, V. A. Waniuk, R. Busch, W. L. Johnson // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 82. – P. 2291-2293.
116. Лысенко, А. В. Сдвиговая вязкость металлического стекла $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$ в условиях изохронного нагрева ниже температуры стеклования / А. В. Лысенко, С. А. Ляхов, В. А. Хоник, М. Ю. Язвницкий // *ФТТ*. – 2009. – Т. 51. – С. 209-212.
117. Nowick, A. S. Anelastic relaxation in crystalline solids / A. S. Nowick, B. S. Berry. – Academic Press, New York, London, 1972. – P. 670.
118. Mitrofanov, Yu. P. Relaxation of the shear modulus of a metallic glass near the glass transition / Yu. P. Mitrofanov, V. A. Khonik, A. V. Granato, D. M. Joncich, S. V. Khonik // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109. – P073518.
119. Nishiyama, N. Thermal expansion and specific volume of $pd_{40}cu_{30}ni_{10}p_{20}$ alloy in various states / N. Nishiyama, M. Horino, A. Inoue // *Mater. Trans.* – 2000. – Vol. 41. – P. 1432-1434.
120. Kahl, A. Dynamical and quasistatic structural relaxation paths in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ glass / A. Kahl, T. Koeppel, D. Bedorf, R. Richert, M. L. Lind, M. D. Demetriou, W. L. Jonson, W. Arnold, M. D. Demetriou // *App. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 95. – P. 201903.
121. Rösner, P. Dynamic heterogeneities in the glassy and undercooled states of the amorphous system $Zr_{65}Al_xCu_{35-x}$ / P. Rösner, M. Weiß, S. Scheider, K. Samwer // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2002. – Vol. 307-310. – P. 848-852.
122. Suh, D. Mechanical Relaxation Time Scales in a Zr–Ti–Ni–Cu–Be Bulk Metallic Glass / D. Suh, R. H. Dauskardt // *JMR*. – 2002. – Vol. 17. – P. 1254-1257.
123. Argon, A. S. Free energy spectra for inelastic deformation of five metallic glass alloys / A. S. Argon, H. Y. Kuo // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1980. – Vol. 37. – P. 241.

124. Khonik, V. A. On the determination of the crystallization activation energy of metallic glasses / V. A. Khonik, K. Kitagawa, H. Morii // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87. – P. 8440-8443.
125. Lambson, E. F. Elastic behavior and vibrational anharmonicity of a bulk Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass / E. F. Lambson, W. A. Lambson, J. E. Macdonald, M. R. J. Gibbs, G. A. Saunders // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 33. – P. 2380-2385.
126. Makarov, A. S. Thermal effects induced during heating of the bulk metallic glass Zr₄₆Cu₄₆Al₈ / A. S. Makarov, V. A. Khonik, N. P. Kobelev, Yu. P. Mitrofanov, G. V. Mitrofanova // *Phys. Sol. State.* – 2014. - Vol. 56. – P. 1297.
127. Mitrofanov, Yu. P. Isothermal kinetics and relaxation recovery of high-frequency shear modulus in the course of structural relaxation of Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ bulk glass / Yu. P. Mitrofanov, V. A. Khonik, A. N. Vasil'ev // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2009. – Vol. 108. – P.830-835.
128. Idriss, M. Evolution of the elastic modulus of Zr-Cu-Al BMGs during annealing treatment and crystallization: Role of Zr/Cu ratio / M. Idriss, F. Célarié, Y. Yokoyama, F. Tessier, T. Rouxel // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2015. – Vol. 421. – P. 35-40.
129. Greer, A. L. Structural relaxation and crossover effect in a metallic glass / A. L. Greer, G. A. Leake // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1979. – Vol. 33. – P. 291-297.
130. Saida, J. Recovery of less relaxed state in Zr-Al-Ni-Cu bulk metallic glass annealed above glass transition temperature / J. Saida, R. Yamada, M. Wakeda // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 103 – P. 221910.
131. Wakeda, M. Controlled rejuvenation of amorphous metals with thermal processing / M. Wakeda, J. Saida, J. Li, S. Ogata // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5 – P. 10545.
132. Mitrofanov, Yu. P. Recovery of the shear modulus of relaxed bulk glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ by cooling from elevated temperatures at low rates / Yu. P. Mitrofanov, S. V. Khonik, S. A. Lyakhov, A. M. Khoviv, V. A. Khonik // *Intermetallics.* – 2011. – Vol. 19. – P. 419-422.

133. Meng, F. Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass / F. Meng, K. Tsuchiya, S. II, Y. Yokoyama // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. Vol. 101 - P. 121914.
134. Tong, Y. Recovering compressive plasticity of bulk metallic glasses by hightemperature creep / Y. Tong, W. Dmowski, Y. Yokoyama, G. Wang, P. K. Liaw, T. Egami // *Scr. Mater.* – 2013. - Vol. 69. – P. 570573.
135. Ketov, S. V. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain / S. V. Ketov, Y. H. Sun, S. Nachum, Z. Lu, A. Checchi, A. R. Beraldin, H. Y. Bai, W. H. Wang, D. V. Louzguine-Luzgin, M. A. Carpenter, A. L. Greer // *Nature.* – 2015. – Vol. 524 – P. 200-203.
136. Landau, L. D. Theory of elasticity / L.D. Landau, E.M. Lifshitz. – Pergamon Press, Oxford. – 1970.
137. Bobrov, O. P. Isothermal stress relaxation of bulk and ribbon Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ metallic glass / O. P. Bobrov, S. N. Laptev, V. A. Khonik // *Solid State Phenomena.* – 2006. – Vol. 115. – P. 121-126.
138. Mitrofanov, Yu. P. Interrelation-ship between heat release and shear modulus change due to structural relaxation of bulk metallic glasses / Yu. P. Mitrofanov, D. P. Wang, W. H. Wang, V. A. Khonik // *J. Alloys Comp.* – 2016. – Vol. 677. – P. 80-86.
139. Khonik, V. A. Alternative understanding for the enthalpy vs volume change upon structural relaxation of metallic glasses / V. A. Khonik, N. P. Kobelev // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115 – P. 093510.

Благодарности

Позвольте выразить огромную благодарность всем тем, кто принял участие в подготовке, представлении, публичной защите моей работы.

В первую очередь хочу выразить слова искренней благодарности и глубокой признательности моему научному руководителю – Хонику Виталию Александровичу. Если бы не мой научный руководитель, его трудолюбие, энергия, преданность своему делу и искренняя отцовская поддержка своих аспирантов, вряд ли бы я мог сейчас стоять здесь! Виталий Александрович, я Вам искренне признателен и благодарен за Вашу огромную помощь на протяжении всей моей аспирантуры и за предоставленную мне возможность сделать эти последние четыре года одними из продуктивных. Больше всего, я благодарен, что имел возможность получить бесценный практический опыт.

Во-вторых, хотелось бы выразить искреннюю признательность и благодарность моим коллегам, они были большим источником вдохновения и понимания для меня, и я хотел бы поблагодарить их всех за сотрудничество и дружбу. Говорю сердечное спасибо за поддержку и обучение Митрофанову Юрию Петровичу, который был моим наставником еще до поступления в аспирантуру и постоянным источником оптимизма. Особенно благодарен Макарову Андрею Сергеевичу и Афонину Геннадию Витальевичу за продуктивные и проницательные беседы, а также за их готовность в оказании мне помощи в вопросах, с которыми я столкнулся в ходе обучения в аспирантуре. Хочу отметить и поблагодарить Лысенко Алексея Витальевича за помощь в улучшении моей собственной технической компетентности. От души благодарю за активную помощь в моей работе и за внимание Кончакова Р. А., Сафонову Е. В., Тютина С. В.

Моя самая искренняя благодарность моей жене Елене, которая была бесконечно терпима к моей работе, связанной с диссертацией. Конечно же, я хотел бы выразить свою глубокую признательность за постоянную поддержку и поощрения моей семье. Ничего из этого не было бы, возможно, без них.