Институт физики твёрдого тела Российской академии наук

На правах рукописи

Колыванов Евгений Леонидович

# Исследование методами акустической спектроскопии процессов структурной релаксации и кристаллизации в объёмных металлических стёклах.

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: кандидат физико-математических наук Кобелев Николай Павлович

# Черноголовка - 2005

### Оглавление

Введен	ие		4	
Глава I. Литературный обзор				
	1.1.	Металлические стёкла	6	
	1.2.	Объёмные металлические стёкла	13	
	1.3.	Модели структуры	15	
	1.4.	Структурная релаксация	22	
	1.5.	Влияние структурной релаксации на упругие модули		
		и внутреннее трение	25	
	1.6.	Постановка задачи		
Глава I	II. Me	годика эксперимента		
	2.1.	Выбор материалов и получение образцов	33	
	2.2.	Экспериментальные методики измерения модулей		
		упругости и внутреннего трения	34	
	2.3.	Процедуры экспериментов	38	
	2.4.	Ошибки измерений	39	
Глава I	III. Вл	ияние структурной релаксации на температурные		
	И	временные зависимости модуля сдвига и		
	B	нутреннего трения		
	3.1.	Температурные зависимости	43	
	3.2.	Временные зависимости	50	
	3.3.	Феноменологическое описание	53	
	3.4.	Спектры энергий активации	59	
	3.5.	Влияние закалки	66	
	3.6.	Оценка частоты попыток процесса релаксации	69	

Глава IV. Амплитудные зависимости и влияние пластической				
деформации на модуль сдвига и внутреннее трение				
4.1. As-cast образцы76				
4.2. Влияние пластической деформации80				
Глава V. Нелинейные упругие характеристики				
5.1. Основные соотношения для измерения упругих				
модулей третьего порядка93				
5.2. Упругие модули третьего порядка				
Глава VI. Влияние процессов кристаллизации на упругие модули				
6.1. Постановка эксперимента102				
6.2. Первый режим термообработки103				
6.3. Второй режим термообработки110				
Выводы115				
Литература119				

#### Введение

Актуальность темы. Со времени первого получения аморфной металлической фазы прошло около сорока лет. За это время было создано множество составов металлических стёкол (МС), характеризующихся уникальными физическими свойствами. Например, аморфные металлические сплавы в среднем в 5-7 раз прочнее своих кристаллических аналогов (при этом упругие модули у них ниже на ~30%, что естественно ожидать для неупорядоченных сред), они обладают высокой коррозионной стойкостью, а также великолепным комплексом магнитных свойств, что уже обусловило их применение в производстве магнитных материалов [1].

Условием получения МС является большая критическая скорость охлаждения расплава, выше 10<sup>5</sup> К/с [2] (Хотя для некоторых сплавов Pd-Ni-P и Pt-Ni-P она составляет порядка 10<sup>3</sup> К/с [3]). Поэтому МС находятся в существенно неравновесном состоянии и в них в широком диапазоне температур протекают процессы перестройки атомной структуры, которые называются структурной релаксацией. Структурная релаксация заметным образом влияет на все физические свойства МС: изменяется пластичность, прочностные характеристики, удельное электросопротивление, магнитные свойства [4].

Так как для получения МС нужны высокие скорости охлаждения, то они могут быть получены только в виде тонких лент или проволок, чтобы обеспечить необходимый отвод тепла. Это ограничивает их практическое применение и набор экспериментальных методов для их исследования. Однако примерно с начала 90-х годов появились объёмные металлические стёкла (ОМС), характеризуемые низкой критической скоростью охлаждения – до 1 К/с [1]. В связи со значительным уменьшением критической скорости охлаждения такие МС могут быть получены с линейными размерами до 100 мм. Появление ОМС открыло перспективы применения аморфных металлических сплавов как конструкционных материалов, а также, что не менее важно, позволило использовать в исследовательской работе такие методы, которые никак не могут быть реализованы в полной мере на ленточных аморфных образцах (например, акустические исследования, механические испытания, исследование влияния скорости закалки и т.п.). Таким образом, ОМС являются материалами с хорошим набором свойств и, в перспективе, конструкционными материалами, а также могут служить модельными материалами для изучения свойств аморфных металлов и понимания природы аморфного состояния как такового.

Вместе с тем до сих пор не удалось найти полного завершённого объяснения свойств и структуры МС. Недостаточно изучено влияние термической обработки на механические свойства ОМС, практически отсутствуют данные по низкотемпературной релаксации и энергетическим спектрам релаксации. Интерес представляет также изучение процессов кристаллизации ОМС и взаимосвязь свойств со структурными данными.

Одними из эффективных методов изучения процессов изменения структуры в твёрдых телах является акустические методы, а так как структурная релаксация является важным фактором, влияющим на свойства ОМС, то *целью работы* явилось экспериментальное изучение акустическими методами процессов структурной релаксации и кристаллизации в объёмных металлических стёклах и интерпретация на этой основе физических механизмов, ответственных за эти процессы.

5

Институт физики твёрдого тела Российской академии наук

На правах рукописи

Колыванов Евгений Леонидович

# Исследование методами акустической спектроскопии процессов структурной релаксации и кристаллизации в объёмных металлических стёклах.

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: кандидат физико-математических наук Кобелев Николай Павлович

# Черноголовка - 2005

### Оглавление

Введен	ие		4	
Глава I. Литературный обзор				
	1.1.	Металлические стёкла	6	
	1.2.	Объёмные металлические стёкла	13	
	1.3.	Модели структуры	15	
	1.4.	Структурная релаксация	22	
	1.5.	Влияние структурной релаксации на упругие модули		
		и внутреннее трение	25	
	1.6.	Постановка задачи		
Глава I	II. Me	годика эксперимента		
	2.1.	Выбор материалов и получение образцов	33	
	2.2.	Экспериментальные методики измерения модулей		
		упругости и внутреннего трения	34	
	2.3.	Процедуры экспериментов	38	
	2.4.	Ошибки измерений	39	
Глава I	III. Вл	ияние структурной релаксации на температурные		
	И	временные зависимости модуля сдвига и		
	B	нутреннего трения		
	3.1.	Температурные зависимости	43	
	3.2.	Временные зависимости	50	
	3.3.	Феноменологическое описание	53	
	3.4.	Спектры энергий активации	59	
	3.5.	Влияние закалки	66	
	3.6.	Оценка частоты попыток процесса релаксации	69	

Глава IV. Амплитудные зависимости и влияние пластической				
деформации на модуль сдвига и внутреннее трение				
4.1. As-cast образцы76				
4.2. Влияние пластической деформации80				
Глава V. Нелинейные упругие характеристики				
5.1. Основные соотношения для измерения упругих				
модулей третьего порядка93				
5.2. Упругие модули третьего порядка				
Глава VI. Влияние процессов кристаллизации на упругие модули				
6.1. Постановка эксперимента102				
6.2. Первый режим термообработки103				
6.3. Второй режим термообработки110				
Выводы115				
Литература119				

#### Введение

Актуальность темы. Со времени первого получения аморфной металлической фазы прошло около сорока лет. За это время было создано множество составов металлических стёкол (МС), характеризующихся уникальными физическими свойствами. Например, аморфные металлические сплавы в среднем в 5-7 раз прочнее своих кристаллических аналогов (при этом упругие модули у них ниже на ~30%, что естественно ожидать для неупорядоченных сред), они обладают высокой коррозионной стойкостью, а также великолепным комплексом магнитных свойств, что уже обусловило их применение в производстве магнитных материалов [1].

Условием получения МС является большая критическая скорость охлаждения расплава, выше 10<sup>5</sup> К/с [2] (Хотя для некоторых сплавов Pd-Ni-P и Pt-Ni-P она составляет порядка 10<sup>3</sup> К/с [3]). Поэтому МС находятся в существенно неравновесном состоянии и в них в широком диапазоне температур протекают процессы перестройки атомной структуры, которые называются структурной релаксацией. Структурная релаксация заметным образом влияет на все физические свойства МС: изменяется пластичность, прочностные характеристики, удельное электросопротивление, магнитные свойства [4].

Так как для получения МС нужны высокие скорости охлаждения, то они могут быть получены только в виде тонких лент или проволок, чтобы обеспечить необходимый отвод тепла. Это ограничивает их практическое применение и набор экспериментальных методов для их исследования. Однако примерно с начала 90-х годов появились объёмные металлические стёкла (ОМС), характеризуемые низкой критической скоростью охлаждения – до 1 К/с [1]. В связи со значительным уменьшением критической скорости охлаждения такие МС могут быть получены с линейными размерами до 100 мм. Появление ОМС открыло перспективы применения аморфных металлических сплавов как конструкционных материалов, а также, что не менее важно, позволило использовать в исследовательской работе такие методы, которые никак не могут быть реализованы в полной мере на ленточных аморфных образцах (например, акустические исследования, механические испытания, исследование влияния скорости закалки и т.п.). Таким образом, ОМС являются материалами с хорошим набором свойств и, в перспективе, конструкционными материалами, а также могут служить модельными материалами для изучения свойств аморфных металлов и понимания природы аморфного состояния как такового.

Вместе с тем до сих пор не удалось найти полного завершённого объяснения свойств и структуры МС. Недостаточно изучено влияние термической обработки на механические свойства ОМС, практически отсутствуют данные по низкотемпературной релаксации и энергетическим спектрам релаксации. Интерес представляет также изучение процессов кристаллизации ОМС и взаимосвязь свойств со структурными данными.

Одними из эффективных методов изучения процессов изменения структуры в твёрдых телах является акустические методы, а так как структурная релаксация является важным фактором, влияющим на свойства ОМС, то *целью работы* явилось экспериментальное изучение акустическими методами процессов структурной релаксации и кристаллизации в объёмных металлических стёклах и интерпретация на этой основе физических механизмов, ответственных за эти процессы.

5

#### Глава I. Литературный обзор

#### 1.1 Металлические стёкла

Как было упомянуто во Введении, уже относительно давно научились получать металлические сплавы в аморфном состоянии металлические стёкла. Пионерами здесь обычно считаются Дювез (Duwez) и Мирошниченко. Технология Дювеза с сотрудниками предполагала выстреливание капли расплава на охлаждающую металлическую подложку с достаточно быстрым отводом тепла, чтобы было подавить процессы кристаллизации. можно В результате получались «пятачки» металлического сплава, при рентгеновском анализе которых оказалось, что они не имеют дальнего порядка, т.е. находятся В аморфном состоянии. В виду своих размерных такие МС были мало удобны для исследований характеристик физических свойств, и поэтому «аморфный бум» начался только после того, как Macyмото (Masumoto) с коллегами предложили новый способ получения МС – метод спиннингования расплава (melt-spinning), который позволяет получить протяжённые ленты МС толщиной до 50 µm. Вслед за этим стали появляться работы по изучению процессов аморфизации металлических сплавов при получении из расплава, определению особенностей на температурной кривой (температуры стеклования, кристаллизации, их зависимости от различных условий), работы, касающиеся механических свойств (модули упругости, пределы прочности, текучести), механизмов деформации и их изменения в различных условиях и др. Кроме того, начались исследования проблемы структурного состояния МС.

Есть два термина, определяющие некристаллическое состояние вещества – «аморф» и «стекло». Аморфным называется состояние, в котором отсутствует дальний порядок, процесс получения здесь не

Стеклом учитывается. называют некристаллическое же часто структурное состояние, которое получено при остывании жидкости (или расплава). Помимо этого способа, аморфное состояние можно получить пластической также при больших степенях деформации, при радиационном облучении поверхности, при осаждении из паровой и газовой фаз, при осаждении из раствора, с помощью ионного напыления осаждения. Однако, как правило, рентгеновские И картины OT способами полученных некристаллических материалов разными являются одинаковыми, схожи и многие другие свойства (хотя в поведении некоторых свойств могут быть и некоторые отличия). Мы будем термином «металлическое называть стекло» именно металлический сплав, полученный из расплава при его достаточно быстром охлаждении.

При быстром охлаждении расплава жидкость ниже температуры кристаллизации оказывается в метастабильном состоянии. Чем больше степень переохлаждения, тем сильнее термодинамическая движущая сила перехода жидкости в кристалл, и поэтому через некоторое время, необходимое для образования критического зародыша, расплав начинает кристаллизоваться, и тогда процесса образования стекла – стеклования – мы не увидим. Отметим, что скорость образования кристаллического зародыша определяется скоростью диффузии атомов, т.е. вязкостью жидкости при температуре в данный момент. При понижении температуры вязкость растёт, соответственно замедляется и скорость образования зародыша – появляется так называемый нос на ТТТ-кривой (температурно-временной диаграмме состояния). По мере уменьшения температуры жидкость всё время находится в метастабильном состоянии, но это состояние не постоянно в конфигурационном смысле – оно всё время изменяется, структура следует за температурой, образуя квазиравновесную конфигурацию атомов для данного значения

температуры, постепенно увеличивается число связей, растёт вязкость. Если скорость охлаждения достаточно высока, то В какой-то определённый момент вязкость настолько увеличится, что такая подстройка станет невозможной вследствие структуры малой конфигурация подвижности атомов заморозится атомная И



переохлаждённая жидкость станет стеклом. Начиная с этого момента, структура больше не является метастабильной – она неравновесна, кинетически заморожена. Температура, при которой происходит такой переход, называется температурой стеклования T<sub>g</sub>. Важной особенностью является то, что T<sub>g</sub> не является термодинамической температурой, она полностью определяется кинетическими факторами – чем быстрее была скорость охлаждения, тем выше T<sub>g</sub>. Отметим, что выше T<sub>g</sub> кристаллизация не начинается только из-за нехватки времени

для образования зародыша при быстром охлаждении, тогда как ниже T<sub>g</sub> кристаллизация не идёт вследствие замороженности движения атомов.

Так как процесс закалки обычного МС происходит очень быстро, то определение температуры стеклования при этом затрудненно. Поэтому величину  $T_g$  определяют при нагреве от низких температур по изменениям в физических свойствах материала. Наиболее часто  $T_g$  определяют методом DSC: при повышении температуры с постоянной скоростью на кривой теплового потока проявляется эндотермический эффект, началу которого и соответствует величина  $T_g$ . Далее с ростом температуры наблюдается один или несколько экзотермических пиков – металлическое стекло кристаллизуется; температура  $T_x$ , при которой это происходит, является ещё одним параметром MC.

Как Т<sub>д</sub>, так и Т<sub>х</sub> зависят от скорости, с которой происходит температурное сканирование образца: при увеличении скорости оба значения смещаются в сторону больших температур. Кроме кривых DSC фиксирования процесса стеклования могут для использоваться температурные зависимости вязкости, удельного объёма, теплоёмкости, сжимаемости и др. В любом случае на температурной кривой вблизи Т<sub>д</sub> обнаруживаются характерные особенности. Тут надо отметить, что величина T<sub>g</sub> может меняться в зависимости от того, на основе какого физического параметра была она определена, поэтому такую информацию всегда следует учитывать.

Так как MC является состоянием замороженной жидкости, а жидкость менее плотна по сравнению с кристаллическим состоянием, то MC также несколько менее плотно относительно своего кристаллического аналога – в среднем на ~2%. Эта разница в объёме находит отражение в виде понятия свободного объёма, которое играет важную роль в теоретических попытках описания структуры MC,

пластической деформации и эволюции свойств при структурной релаксации.

При исследовании физических свойств МС оказалось, что они обладают замечательным набором механических, магнитных, коррозионных и прочих характеристик. Наряду с высокой прочностью, которая в ряде случаев превышает прочность лучших конструкционных сталей, МС обладают удовлетворительной пластичностью, так что многие из них можно даже прокатывать.

Из-за особенностей структуры предел прочности  $\sigma_{\rm B}$ металлических стёкол приближается к теоретическому значению Е/50, где Е – модуль Юнга [3]. Однако надо учесть, что модуль Юнга для аморфных сплавов на 25 – 30% ниже, чем в кристаллических аналогах. прочностью MC Одновременно с высокой обладают высокой твёрдостью по HV (табл.I). Теоретический расчёт предела прочности твёрдого тела с разупорядоченной атомной структурой показал, что прочность аморфного тела должна быть близка к теоретической [5]. прочности совершенного кристалла Экспериментальные показывают существенное повышение прочностных исследования характеристик сплавов при переводе их из кристаллического состояния в аморфное [6].

сплав	HV	σв, МПа	σт, МПа	Е, ГПа	$E/\sigma_B$	δ, %
$Fe_{80}B_{20}$	1100	3130	-	169	54	-
$Fe_{78}Mo_2B_{20}$	1015	2600	-	144	55	-
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	640	1710	-	144	84	-
$Fe_{80}P_{13}C_7$	760	3040	2300	121	40	0,03
$Fe_{78}Si_{10}B_{12}$	890	3330	2180	85	26	0,3
$Ni_{75}Si_8B_{17}$	860	2650	2160	103	39	0,14
$Ni_{49}Fe_{29}P_4B_6Al_2$	-	1960	-	103	53	0,02
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	910	2940	-	104	36	-
$Pd_{80}Si_{20}$	325	1330	850	67	50	0,11
$Cu_{60}Zr_{40}$	540	1960	1350	76	38	0,20
$Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$	730	1860	-	106	57	-
$Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$	129	1810	1000	82	45	0,3
$La_{80}Al_{20}$	-	430	-	24	56	0,1 – 0,2

**Таблица I**. Механические свойства аморфных металлических материалов [8, 9, 10]

В зависимости от вида деформации проявляется различная степень макроскопической пластичности МС. Для одноосной деформации величина полной деформации до разрушения составляет 1–2%, при этом пластическая деформация мала – 0,1 -0,3%. Сжатие, изгиб и прокатка демонстрируют значительно большую величину пластической деформации. Пластическая деформация некоторых аморфных сплавов на основе палладия при комнатной температуре достигает 40% [7].

В зависимости от температуры МС проявляют два различных вида пластической деформации. При достаточно низких температурах (ниже 0,7 T<sub>g</sub>) происходит локализованная негомогенная деформация [11]. При одноосном растяжении пластическая деформация сосредоточена в нескольких полосах сдвига под углом 45<sup>°</sup> к оси растяжения. Особенностью МС является отсутствие в них деформационного упрочнения. Подтверждение этого дают испытания, проведённые Пампилло и Ченом [12]. Поверхность разрушения имеет венозную структуру и гладкие области, возникающие в результате сдвига. Это говорит о вязком характере разрушения.

Морфология поверхностей разрушения существенно не меняется при 77 и 293 К, общее число и размеры пор остаются постоянными, вследствие чего можно говорить об отсутствии диффузионных механизмов при осуществлении негомогенной деформации [7].

При температурах T>0,75T<sub>g</sub> негомогенная деформация переходит в гомогенную, полосы сдвига в этом случае не образуются, а материал деформируется вязким образом [13]. Если при гетерогенной деформации материал оставался макроскопически хрупким, то при гомогенной деформации появляется выраженная стадия пластического течения. Предел прочности начинает сильно уменьшаться с ростом температуры.

В процессе высокотемпературной пластической деформации поры закалочного происхождения, имеющие размер 2-3 мкм, увеличиваются

11

до 5-15 мкм [14]. Наблюдаемые закономерности говорят о том, что при температурах, близких к T<sub>g</sub>, роль диффузионных процессов резко возрастает.

Аморфные сплавы на основе Fe, Co и Ni, содержащие Cr и P, обладают чрезвычайно высокой коррозионной стойкостью в различных средах [15]. Одной из причин этого является то, что на поверхности MC образуется окисная плёнка, защищающая нижележащие слои. MC могут пассивироваться как в атмосферных условиях, так и в агрессивных средах, при этом плёнка обладает высокой степенью однородности из-за отсутствия в аморфном состоянии границ зёрен и других дефектов, характерных для кристаллической фазы. Такая однородность плёнки и позволяет ей проявлять высокую коррозионную стойкость вследствие подавления процесса гетерогенного травления поверхности.

материал	$T=40^{\circ}C$	T=60°C			
Нержавеющие стали					
74Fe-18Cr-8Ni	17,86 - 17,64	120			
66,5Fe-17Cr-14Ni-2,5Mo	-	27,47 - 31,01			
Аморфные сплавы					
$Fe_{71}Cr_9P_{13}C_7$	Не корродирует	Не корродирует			
$Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$	То же	То же			
$Fe_{65}Cr_{10}Ni_5P_{13}C_7$	То же	То же			

Таблица II. Скорость коррозии (мм/год) [16].

МС на основе Fe, Co и Ni могут быть ферромагнетиками, ферримагнетиками и пара- и диамагнетиками. По сравнению с кристаллическими материалами аморфные ферромагнетики имеют несколько более низкие значения температуры Кюри и индукции насыщения, но всё же они пригодны для практического использования. Аморфные магнитные сплавы имеют низкие значения коэрцитивной силы, высокую намагниченность насыщения и малые потери на перемагничивание. По основным магнитным параметрам ряд аморфных металлических сплавов не уступает лучшим магнитомягким кристаллическим сплавам [6]. Термическая обработка магнитных МС позволяет получать множество состояний от аморфного до кристаллического. Варьирование состава вместе с термообработкой позволяют получать материалы с наперёд заданными свойствами, что даёт широкие возможности для практического применения. Кроме того, хорошие магнитные качества МС дополняются другими ценными свойствами: высокая прочность, коррозионная стойкость, удельное электросопротивление [7].

Так как МС являются метастабильными фазами вещества, то практически все их свойства зависят от температуры. При температурах, близких к температуре стеклования T<sub>g</sub>, в стекле начинают быть заметными процессы структурной релаксации, которые необратимым образом изменяют механические, упругие и другие свойства МС. Поэтому эффективное использование МС возможно только до определённых температур, превышение которых ведёт к весьма сильным изменениям в структуре МС и, как следствие, потере нужного комплекса свойств: например, при релаксации сочетание высокой твёрдости, прочности с приемлемой пластичностью изменяется в сторону охрупчивания и уменьшения твёрдости и прочности.

#### 1.2 Объёмные металлические стёкла

Чтобы приготовить обычные MC, необходимы высокие скорости охлаждения – порядка  $10^5 - 10^7$  K/s. Именно такие большие критические скорости и обусловливают возможность получения MC в виде лент, проволок, в общем, в необъёмной, неполноразмерной форме. Однако в начале 90-х годов были найдены сплавы, имеющие низкие критические скорости охлаждения без кристаллизации (вплоть до 1 K/s). Эти сплавы могут быть получены в стеклообразной форме разливкой из жидкого

13

состояния в полноразмерной форме – толщины образцов могут достигать величин ~ 100 mm. Такие сплавы стали называть объёмными металлическими стёклами (OMC). Чертой, отличающей ОМС от обычных металлических стёкол, является гораздо большая способность стеклования, которую принято связывать с величиной интервала переохлаждённой жидкости  $\Delta T = T_x - T_g$ . Если для обычных сплавов этот промежуток обычно не превышает 5-10 градусов, и его иногда даже трудно идентифицировать на кривых DSC, то для ОМС  $\Delta T$  может достигать значений порядка 100 К. Иноэ (Inoue) выделил три эмпирических правила, которым должны удовлетворять компоненты сплавов, чтобы их можно получить в виде ОМС: 1) за единичными исключениями все ОМС являются многокомпонентными сплавами, число составляющих элементов более трёх; 2) значительная разница в атомных размерах элементов, более чем на 12 %; 3) отрицательная теплота смешивания главных компонентов. Отдельной группой ОМС, не удовлетворяющей этим правилам, стоят сплавы семейств Pd-Cu-Ni-P и Pd-Ni-P. Кроме того, все ОМС (за исключением единичных составов) являются сплавами с глубокой эвтектикой и низкой температурой плавления Т<sub>т</sub>.

Объёмные металлические стёкла обладают таким же комплексом свойств, как и обычные МС. А именно, они также прочны, пластичны, обладают высокой коррозионной стойкостью прекрасными И магнитомягкими свойствами. Как и в МС, в ОМС протекают процессы структурной релаксации, отражающиеся свойствах на ИХ И характеризуемые широким спектром энергий активации, что служит доводом в пользу близости структурного строения MC и OMC. ОМС, также как и МС, обладают некоторым избытком объёма по сравнению с кристаллическим состоянием, но несколько меньшим: изменение плотности составляет 1 – 1.5 %.

Сохраняя все положительные качества обычных МС, объёмные металлические стёкла, кроме того, предоставляют как минимум два преимущества: 1) OMC уже дополнительных ΜΟΓΥΤ напрямую рассматриваться как конструкционные материалы, из которых можно изготовлять полноценные элементы конструкций, в отличие от МС, которые в этом смысле могут использоваться лишь как армирующие компоненты; 2) ОМС предоставляют возможность применения таких исследовательских методик, которые не доступны для ленточных МС, в частности, полный набор механических испытаний и акустических методов. В силу большой сопротивляемости кристаллизации (или способности стеклообразования) OMC позволяют провести исследования в той температурной области, которая труднодоступна для ленточных металлических стёкол: вблизи Т<sub>д</sub> и до температуры кристаллизации, не допуская при этом самой кристаллизации и оставаясь в аморфной области. Это даёт возможность более детально изучить природу самого аморфного состояния как такового.

#### 1.3 Модели структуры

В основе «решения» структуры кристаллов лежат дифракционные методы. Анализируя результат рассеяния излучения кристаллом можно в принципе восстановить пространственное положение атомов, причём для этого существенен факт трансляционной периодичности координат идентичных атомов. Однако стёкла не обладают периодической структурой, и это является главной причиной, из-за которой все дифракционные методы не могут быть использованы в той полной мере, в которой они применяются к кристаллам.

Из данных по дифракции рентгеновских лучей на стёклах можно лишь получить некие усреднённые значения, которые могут отвечать нескольким альтернативным структурным описаниям. В этом смысле

15

одной из важных характеристик является определяемая экспериментально функция радиального распределения (ФРР), дающая среднее число атомов в слое от r до r + dr от произвольно выбранного за начало отсчёта атома.

И ввиду того, что сейчас нет метода, позволяющего с той же строгостью, что и для кристаллов, судить о пространственном расположении атомов в стекле, одним из путей развития представлений о структуре стекла является моделирование.

При построении моделей структуры МС руководствуются физическими соображениями и сопоставлением экспериментально установленных свойств материала с такими же, но рассчитанными исходя из данной конкретной модели. При этом стремятся получить максимальное соответствие в ФРР, значении плотности, деформационном поведении и т.п.

К настоящему времени предложено множество моделей структуры МС, однако большинство их условно можно разделить на две группы [17]: одни исходят из квазижидкостной концепции о вероятностном хаотическом распределении атомов, другие предлагают структуру МС как структуру, получающуюся из кристалла, в который вводятся дефекты, и при некоторой концентрации последних кристалл переходит в аморфное состояние. Надо отметить, что применение термина тут несколько неоправданно ввиду того, что «квазижидкостная» не представлять собой простую структура жидкости может и совокупность хаотически расположенных атомов. Поэтому лучше говорить о моделях первого типа, как о моделях, идеализацией которых является совокупность хаотично расположенных в пространстве атомов, которая занимает наименьший объём из всех возможных, т.е. плотная хаотичная упаковка атомов. В свою очередь идеализацией моделей второго рода является кристаллическая структура кристалла с высокой плотностью дефектов.

При увеличении скорости охлаждения расплава размер кристаллических зёрен уменьшается. Этот факт послужил одним из оснований для выдвижения микрокристаллических моделей. Также одним из доводов стало то, что первый максимум интерференционной функции для многих аморфных металлических сплавов находится вблизи брэгговского соответствующих максимума отражения кристаллических фаз [6]. Согласно микрокристаллической модели стекло состоит из случайным образом ориентированных кристалликов размерами менее 2 нм [3]. В рамках этой модели находят естественное объяснение наличие ближнего порядка, отсутствие трансляционной симметрии и схожесть первых координационных сфер для стекла и соответствующего кристаллического сплава. Вследствие высокой плотности межзёренных границ такая структура должна содержать большое количество дефектов и искажений [18].

И всё же микрокристаллическая модель не нашла должного подтверждения. Каргилл (Cargill) [19] пришёл к выводу, что с помощью простых моделей случайной упаковки кристаллитов невозможно воспроизвести все имеющиеся в наличии экспериментальные факты. Главной сложностью модели является существование границ раздела между кристаллами. Уменьшение плотности вследствие наличия границ не может быть согласованно с экспериментальными данными – плотность аморфных сплавов всего на 1 – 2 % меньше соответствующих кристаллических фаз. Вдобавок несоответствие ФРР и некоторых физических свойств не подтверждает микрокристалличность структуры МС [20].

Коизуми (Koizumi) [21] предложил *дислокационную модель* МС. Аморфное состояние достигается путём введения в кристалл сетки

17

близкорасположенных дислокаций. Плотность дислокаций должна быть  $10^{18} - 10^{19} \text{м}^{-2}$ , однако тогда отличить одну дислокацию от другой становится невозможно [22]. Из-за этого дислокационная модель не получила распространения.

В отличие от дислокационных в дисклинационных моделях [23, 24] в кристалл вводится сетка дисклинаций, устраняющая кристалличность дефекты состояния. Такие поворотного типа служат центрами стеклования, рост которых приводит к возникновению структуры стекла. В ЭТОМ случае стекло рассматривается как результат самоорганизации системы атомов в процессе закалки, а не как замороженное состояние жидкости. Дисклинационные модели позволяют, используя упругие поля дислокаций и дисклинаций, объяснить такие свойства МС как отсутствие деформационного упрочнения, напряжение течения, процесс кристаллизации, прочностные свойства. Полную характеристику моделей этого типа можно найти в [25].

Первым модель жидкости как совокупность *случайной плотной упаковки твёрдых сфер* одинакового радиуса (СПУ, dense random packing of hard spheres) предложил Бернал (Bernal) [26]. Затем эта модель была перенесена и на аморфные материалы. В экспериментах Бернала стальные шарики помещались в резиновую упаковку, чтобы получить как можно меньший объём, ведь аморфные сплавы всего на 1– 2 % отличаются по плотности от своих кристаллических аналогов. Далее они перемешивались и в контейнер заливался расплавленный воск. Потом



**Рис.1**. Многогранники, образованные упаковкой одинаковых сфер (по Берналу) [5].

полученная структура анализировалась с помощью оптического микроскопа. Было установлено, что полученная структура не является кристаллической и коэффициент упаковки равен 0,6366, при этом данная модель, в отличие от микрокристаллической, не имеет внутренних границ [27].

Анализируя полученные данные, Бернал показал, что существует только пять многогранников с равными треугольными гранями, чтобы



**Рис.2**. Сравнение ФРР W(r), рассчитанной для СПУ-модели (гистограмма) и экспериментальной для аморфного сплава Ni<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>, [7].

нутри них не могла поместиться сфера такого же радиуса. Эти дельтагранники ограничивают так называемые «поры» Бернала [28]. Чаще всего в полученной структуре СПУ встречаются октаэдр и тетраэдр, которые встречаются и в кристаллическом состоянии.

СПУ-модель даёт расчётную ФРР, которая описывает наибольшее количество особенностей экспериментальной ФРР по сравнению с другими моделями.

На основе модели Бернала Полк (Polk) [29] смоделировал структуру аморфных сплавов типа металл-металлоид, в которой атомы металла образуют СПУ-структуру, а металлоид занимает поры, соответствующие порам Бернала. Исходя из этой модели получается, что наибольшая устойчивость сплава будет при 20 ат.%. Но, как оказалось, больших пор, в которых размещаются атомы металлоида, недостаточно и, кроме того, при заполнении пор сильно искажается структура дельтагранников, длины рёбер изменяются примерно на 15 % [6].

Главная проблема СПУ-модели состоит в том, что она построена для моноатомной структуры, тогда как MC имеют сложный состав, включая минимум два компонента, а объёмные металлические стёкла (OMC), как правило, четыре компонента [1].

Гранато (Granato) [30] предложил модель конденсированного состояния, которая описывает аморфное и жидкое состояния. Основной идеей в модели является введение в решётку междоузлий и расчёт поправок термодинамических потенциалов, связанных с этой добавкой (междоузельная модель аморфного состояния). На примере ГЦКметаллов Гранато в рамках своей модели, исходя из термодинамических соображений, объяснил уменьшение модуля сдвига, поведение теплоёмкости в аморфном состоянии и, кроме того, показал возможный механизм возникновения температуры плавления. На основе этой модели появилась возможность также описания ряда релаксационных эффектов. Недостатком ее, как и модели Бернала, является ее моноатомность, а также некоторые проблемы в описании ФРР. Материал по модели представлен в работах [30-33].

Ещё одну группу представляют *стереохимические модели*. Эти модели исходят из схожести первой координационной сферы МС и кристалла. Для бинарных сплавов типа металл-металлоид окружение атома металлоида в МС сходно с окружением в кристалле [28]. По предположению несколько атомов металлоида и металла составляют многогранник, являющийся структурной единицей МС [34]. Затем следует плотная упаковка таких ячеек. Стереохимическая модель даёт хорошее описание структуры МС типа переходный металл – металлоид при высоком содержании металлоида [35].

Кластерные модели [36], как и микрокристаллические, полагают существование упорядоченных областей в структуре MC - кластеров. Как показали машинные расчёты, небольшое число частиц может иметь

более низкую энергию в том случае, если они образуют определённым образом упорядоченную, но некристаллическую конфигурацию. Кластеры, содержащие элементы симметрии, не согласующиеся с трансляционной периодичностью кристаллической решётки, могут быть образованы повторением локальной тетраэдрической плотной упаковки. Тетраэдрическая упаковка не может заполнить всё пространство, так как накапливается эффект несогласованности углов, увеличивается энергия упругой деформации, И кластеры типа становятся ЭТОГО самоограничивающимися. Так же как и в микрокристаллической модели, в кластерной модели проблемным оказывается описание границ между упорядоченными областями – кластерами.

Гордон (Gordon) [37] предложил полимерную модель структуры МС. Структура основывается на линейной или боковой цепочке с чередованием атомов металла и атомов металлоида. Пространство между цепочками наполняется оставшимися атомами, которые доводят Z=12±1, координационное число ДО значения полученного экспериментально. Сходной является модель трёхмерной сетки «ковалентных» связей между металлом и металлоидом, которая стабилизирует аморфное состояние [38]. Данные модели подходят чтобы объяснить для сплавов, содержащих металлоиды, только возникновение ковалентных связей. Кроме того, недостатком полимерной модели является необходимость наличия двух сильно различающихся типов связи – ковалентной и металлической, чтобы удовлетворить экспериментальным значениям расстояний между атомами.

Подводя итог, надо сказать, что на сегодняшний день ни одна из моделей структурного состояния аморфных систем не может объяснить всех наблюдаемых закономерностей и полностью описать все особенности физических свойств аморфных материалов.

#### 1.4 Структурная релаксация

Металлические стёкла находятся термодинамически В неравновесном структурном поэтому состоянии И постоянно испытывают необратимые изменения структуры, понижающие свободную энергию системы – т. н. структурную релаксацию (СР). Такой тип движения атомов существенно влияет на все свойства материала, причём в такой степени, что обсуждать свойства аморфного сплава имеет смысл только при учёте степени и параметров релаксации [7, 39, 40]. Другими словами, полученные закалкой МС не полностью стабилизированы относительно аморфного состояния, и различного рода термическая обработка сопровождается структурной релаксацией без начала кристаллизации.

В связи с этим встала проблема объяснения физических механизмов, стоящих за проявлениями СР. Было предложено несколько моделей СР, здесь же будут упомянуты основные из них: модель СР на основе свободного объёма, модель спектра энергий активации и смешанная модель Ван ден Бейкеля.(Van den Beukel).

По модели свободного объёма вязкость среды тем выше, чем меньше средняя величина свободного объёма  $v_f$  на одну кинетическую частицу. Увеличение вязкости можно рассматривать как замедление движения атомов, т.е. уменьшение скорости СР. Согласно Коэну (Cohen) и Тёрнбаллу (Turnbull) [41] вероятность нахождения атома с относящимся к нему свободным объёмом в интервале от  $v_g$  до v + dv есть

$$p(v)dv = \frac{g}{v_f} \exp\left(-\frac{gv}{v_f}\right) dv ,$$

где g – геометрический фактор (1/2<g<1).

В условиях переохлаждённой жидкости средняя величина свободного объёма достигает равновесного для данной температуры

значения, которое замораживается при закалке стекла. Последующие термические обработки вызывают релаксацию избыточного свободного объёма. Уравнение в случае закалки и последующего отогрева стекла получено в [42]:

$$\frac{dv_f}{dt} = -\frac{c}{q} \frac{\left(v_f - v_{fe}\right)}{gv^*} \exp\left(-\frac{Q_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{gv^*}{v_f}\right),$$

где с - константа, q – скорость изменения температуры,  $v_{fe}$  - равновесное значение  $v_f$ ,  $Q_a$  - энергия активации отжига "дефектов",  $v^*$  - избыточный свободный объём. Используя это соотношение, можно вычислить изменение плотности стекла (~1%), рост вязкости, скорость гомогенной деформации.

Недостатком модели является использование одной энергии активации процессов релаксации, что не соответствует экспериментальным данным.

Распределённый спектр времён релаксации учитывается в модели спектра энергий активации процессов локальных перестроек атомов. Формально релаксационные явления описываются дифференциальным уравнением

$$-\frac{dN}{dt}=XN^{n},$$

где N - плотность центров релаксации, t - время, X - постоянная, n - порядок реакции. В случае термоактивируемых процессов X определяется уравнением Аррениуса

$$X = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

где *E* - энергия активации, *A* - константа с размерностью частоты. В процессе термического отжига при различных температурах "срабатывают" центры релаксации с энергиями активации, лежащими в энергетической полосе, соответствующей каждой температуре. По мере

нагрева вклад в релаксацию и зависящее от неё изменение свойства дают центры со всё более возрастающими активационными энергиями.

Анализ показывает [43 - 46], что в случае изотермического отжига изменение физического свойства *ΔP* при температуре T за время t выражается в виде

$$\Delta P(T,t) = P_0 kT \ln(v_0 t),$$

где  $v_0$  - частота попыток преодоления энергетического барьера,  $P_0$  - возможное изменение свойства, вызванное релаксацией. Полученное уравнение приводит к логарифмической кинетике изменения физического свойства, что часто наблюдается в изотермических экспериментах.

Свой взгляд на проблему структурной релаксации развивает Эгами (Egami), который предположил наличие в MC двух различных ближних порядков: композиционный (химический) и топологический. Химический ближний порядок подразумевает ΤО, что атом определённого сорта стремится окружить себя атомами вполне определенных сортов возникает химическое упорядочение. — Топологический ближний порядок подразумевает наиболее выгодное расположение атомов безотносительно к их химическому сорту. И в этом ключе СР состоит из двух частей, отражающих упорядочение в каждой из подсистем: топологическая (Topological Short-Range Ordering) - TSRO) и химическая (Chemical Short-Range Ordering - CSRO) релаксации. При этом топологическая релаксация даёт необратимый вклад в СР, а химическая – обратимый. Ознакомиться с этими представлениями можно в [47 - 49].

Модель Ван ден Бейкеля развивает представления о СР, принимая за основу классификацию Эгами. Процессу химического упорядочения соответствует распределённый спектр энергий релаксации, в этом смысле эта часть СР может анализироваться с точки зрения модели спектра энергий СР, а процессу топологического упорядочения сопоставляется вполне определённое значение энергии активации – тогда можно пользоваться представлениями модели свободного объёма. Положения этой смешанной модели Ван де Бейкеля представлены в [50,51,52]. Однако трудности её состоят в том, что представляется мало вероятным, чтобы химическое упорядочение протекало независимо от топологического [45]; также есть мнение [45], что топологические изменения не могут проходить с одной энергией активации.

# 1.5 Влияние структурной релаксации на упругие модули и внутреннее трение.

В настояшее время наблюдается явный недостаток систематических исследований поведения упругих модулей ОМС в широком диапазоне температур: от комнатной до температуры кристаллизации и выше. Также далеко не полно изучена кристаллизация МС и сопутствующие ей процессы. В литературе присутствует лишь несколько работ, в которых последовательно изучается влияние тепловой предыстории образца и связанной с ней структурной релаксации ниже T<sub>g</sub> на механические свойства, T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub> и кристаллизацию MC.

В связи с недостаточностью экспериментальных данных нет и удовлетворительного понимания сущности физических механизмов происходящих в МС релаксационных процессов, также как и нет и полного представления о характере структурных элементов, в них участвующих.

На сегодняшний день имеется следующая информация по данной проблеме.

Во многих работах констатируется, что упругие модули сдвига в ОМС, как и в обычных металлических стёклах, ниже по сравнению с кристаллическим состоянием (см., например, [53-56]).

Зависимость модуля сдвига G и других упругих модулей от температуры показывает, что они постепенно уменьшаются с ростом температуры вплоть до Т<sub>g</sub> [53-58]. В работе [57] не обнаружено существенных изменений модуля сдвига в области Т<sub>д</sub> для ОМС Коэффициент Пуассона  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . при ЭТОМ, наоборот, увеличивается. При этом в области переохлаждённой жидкости наблюдается провал G, который затем сменяется подъёмом и последующим сложным поведением при кристаллизации и после неё. Авторы объясняют такое поведение резким падением вязкости и проявлением вязкого течения в области переохлаждённой жидкости, а последующее поведение \_ сложное выпадением И ростом кристаллической фазы.

Плавное понижение G при постоянном нагреве вплоть до  $T_g$ , а после более быстрое его уменьшение в ОМС  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  в области переохлаждённой жидкости отмечается в [58].

В то же время в ряде работ [53,59,60] отмечается увеличение упругих модулей при температурах ниже или вблизи T<sub>g</sub>.

В литературе в настоящий момент имеются данные о том, что в большинстве ОМС перед кристаллизацией происходит фазовое расслоение на несколько различных аморфных фаз [61-63]. Впервые фазовое расслоение наблюдалось в сплавах на основе циркония ZrTiNiCuBe [62]. Предполагается, что оно существенно определяет начальной кристаллизации способствовать процессы И может образованию мелкодисперсной нанокристаллической фазы, погруженной в аморфную матрицу.

Кинетика кристаллизации ОМС ZrCuAlNi рассматривается в [58]. Отмечается, что кристаллизация проходит в три стадии, первая из которых отличается механизмом зарождения от двух последующих. Сложная неодностадийная кристаллизация ОМС на основе циркония отмечается и в [54, 64, 65]. Работа [56] свидетельствует о том, что в сплаве PdNiCuP, в котором не обнаружено фазового расслоения, также протекает как минимум два различных кристаллизационных процесса.

В работах [66-69] исследовано влияние давления на упругие модули ОМС. Отмечается, что с ростом давления все упругие константы растут, при этом до давлений 2 GPa включительно не наблюдается пластической деформации, что указывает на то, что измерения проводились в упругом диапазоне материала. В противоположность этому модуль сдвига G в неметаллических аморфных материалах понижается с ростом давления. Измеренная в этих работах объёмная сжимаемость оказалась равна среднему по величине значению объёмной сжимаемости металлических компонентов ОМС. Исходя из полученных зависимостей, авторы выдвинули предположение, что ближний порядок в ОМС сильно коррелирует с ближним порядком в соответствующих металлических компонентах.

В работе [70] приведены данные о влиянии различных тепловых обработок на механические свойства и процесс кристаллизации. Получено, что разные режимы: либо нагрев с постоянной скоростью, либо ступенчатые отжиги последовательно повышаюшейся С максимальной температурой приводят к различающимся значениям упругих модулей и прочности и разным конечным кристаллическим фазам. Влияние предварительного отжига на температуру стеклования Т<sub>g</sub> и кристаллизацию ZrTiCuNiBe исследовано в [71]. Изменения Т<sub>g</sub> вследствие предварительных отжигов не обнаружено, температура первого кристаллизационного пика имеет тенденцию уменьшаться,

также как и интервал переохлаждённой жидкости  $\Delta T = T_x - T_g$ . В то же время отжиг понижает энергию активации процесса стеклования и повышает энергию активации кристаллизации. В этой же работе получено, что и T<sub>2</sub>, и T<sub>x</sub> зависят от скорости нагрева. Все соответствующие температуры увеличиваются при увеличении скорости нагрева, и эта тенденция не зависит от того, отжигался предварительно образец или нет. Влияние изотермических отжигов вблизи Т<sub>д</sub> рассматривается в [65]. Были проведены длительные отжиги ОМС ZrTiCuNiBe от 2-х до 90 часов. В отличие от [71] здесь отмечается зависимость T<sub>g</sub> от предварительного отжига: T<sub>g</sub> увеличивается с увеличением времени отжига. Начало кристаллизации T<sub>x</sub> тоже возрастает по температуре; величина  $\Delta T$  уменьшается при увеличении времени отжига, что указывает на разные реакции T<sub>g</sub> и T<sub>x</sub> на такую предварительную обработку. Ещё одним интересным результатом является то, что при достаточно длительных отжигах исчезает первый кристаллизационный пик. Авторы предполагают, что в этом случае отжиг вблизи Т<sub>д</sub> инициирует первичную кристаллизацию и, таким образом, при дальнейшем измерении соответствующий ей пик DSC не При рефлексов кристаллической проявляется. ЭТОМ фазы на дифрактограмме не наблюдается, что предположительно объясняется малыми размерами кристаллитов.

Рассмотрим данные по внутреннему трению в ОМС, полученные экспериментально на данный момент. Что касается фонового поведения затухания  $Q^{-1}$ , то оно постепенно увеличивается с ростом температуры и начинает возрастать быстрее с температуры стеклования  $T_g$  [72-75]. Как выше описывалось, этой области соответствует изменение наклона температурной зависимости модуля упругости, который начинает быстро уменьшаться. Такое поведение получило название  $\alpha$  -релаксации

и является обычным для неметаллических стёкол, а также наблюдалось и в случае ленточных МС. Отметим, что изменения ниже  $T_g$  называют  $\beta$  -релаксацией.

Для OMC ZrTiCuNiBe наблюдался монотонный рост  $Q^{-1}$  и последующий пик, соответствующий первичной кристаллизации [74]. Похожее поведение, т.е. обнаружение <sup>*а*</sup> - и <sup>*β*</sup> -релаксаций в стекле PdCuNiP отмечено в [75]. Кроме того, на инфранизких частотах обнаруживаются пики внутреннего трения в области температур между T<sub>g</sub> и T<sub>x</sub> [76-80]. Эти пики внутреннего трения уменьшаются с понижением температуры, откуда авторы делают вывод, что внутреннее трение обусловлено термически активируемыми релаксационными процессами. Пики внутреннего трения довольно широкие и имеют форму [76,78,80], откуда асимметричную можно заключить 0 присутствии в ОМС распределённого спектра времён релаксации. Этот результат находится в согласии с тем, что распределённый спектр обнаруживается и у обычных МС, и у других аморфных материалов.

Отсутствует непротиворечивость экспериментальных данных по поводу присутствия пика  $Q^{-1}$  в области температуры стеклования  $T_g$ . Так, в [81] докладывается о пике внутреннего трения в районе  $T_g$ , при этом отмечаются и изменения качественного характера в поведении упругих модулей (скачки, изменение наклона и т.п.). Небольшой пик внутреннего трения в районе  $T_g$  наблюдался и в [82].

Имеется ряд работ, в которых исследуется внутреннее трение, связанное с водородом в ОМС. Например, работа [83]. В ней авторы обнаружили широкий низкотемпературный пик в области 250 К, который предположительно объясняется механизмом, сходным с релаксацией Снука в кристаллах. В результате отжигов этот пик уменьшается, становится уже и смещается в сторону более высоких температур.

В деформированных металлических стёклах наблюдаются пики внутреннего трения в области температур ниже комнатной [84]. Отметим здесь, что пики  $Q^{-1}$  в этой области температур в случае кристаллических материалов обычно связывают с процессами, в которых участвуют дислокации. Поэтому в принципе такое поведение можно попытаться объяснить с помощью введения понятия о линейных дефектах в MC, подобных дислокациям.

Интересной представляется работа [85]. В ней проведён цикл изохронных и изотермических измерений ленточного MC FeNiCrPB, однако полученные результаты типичны и для ОМС. В работе констатируется, что металлическое стекло обладает распределённым спектром энергий активации. При изотермическом отжиге отмечается логарифмическое изменение затухания со временем. В результате длительных изотермических отжигов установлено, что величина Q<sup>-1</sup> выходит на насыщение. Получаемое квазиравновесное значение меняется с температурой отжига, т.е. это значит, что при достаточном времени МС переходит в метастабильное состояние. Для объяснения полученных результатов авторы предложили феноменологическую модель на основе центров релаксации с несимметричным локальным потенциалом, простейшим случаем которого является двухъямный.

Подводя итог, надо отметить, что в некоторых из упомянутых выше работ значения Tg и T<sub>x</sub> брались из калориметрических измерений, проведенных с одной скоростью нагрева, а последующие определение и анализ эволюции упругих характеристик при термической обработке выполнялись с другими скоростями нагрева. А, как известно, температура стеклования T<sub>g</sub> является кинетической характеристикой и

31
напрямую зависит от скорости изменения температуры. Кроме того, эти измерения выполнены в разных частотных диапазонах, на разных материалах и на образцах с разной термической предысторией, что затрудняет обобщение полученных данных.

Ещё одним моментом является практически полное отсутствие данных о структурной релаксации ОМС и изменении упругих констант при температурах ниже T<sub>g</sub>: нет экспериментов по определению энергетического спектра ЭТИХ процессов, характерных времён релаксации И Т.П. Однако такая термическая обработка И соответствующая ей структурная релаксация МС существенно влияет на многие свойства [3].

Таким образом, к настоящему моменту общим для всех работ является понижение упругих модулей в области выше T<sub>g</sub>, хотя особенности температурного хода перед этим различаются у разных авторов; считается, что кристаллизация вызывает резкий рост упругих модулей (хотя есть работы, где наблюдается более сложное поведение). В настоящее время практически отсутствует информация о кинетике и энергетических характеристиках процессов, протекающих ниже T<sub>g</sub>.

## 1.6 Постановка задачи

Проведённый анализ литературных данных показывает, что как процессы структурной релаксации, так и некоторые аспекты процессов кристаллизации в объёмных металлических стёклах недостаточно изучены.

Таким образом, целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование с помощью акустических методов процессов структурной релаксации объёмных металлических стёкол в широком температурном диапазоне, интерпретация на этой основе возможных физических механизмов этих процессов и участвующих в них элементов структуры, а также изучение особенностей поведения упругих свойств при кристаллизации объёмных металлических стёкол

Исходя из цели работы были определены следующие задачи исследования:

- 1. Исследование частотных, температурных временных И зависимостей низкочастотного внутреннего трения и модуля сдвига ОМС в области температур между комнатной и температурой кристаллизации, выделение этой основе обратимых на И необратимых компонент процесса структурной релаксации и оценка их активационных параметров.
- Исследование особенностей поведения затухания звука и модуля сдвига ОМС в области температур вблизи и ниже комнатной и характера их изменения в результате деформационной и термических обработок.
- 3. Исследование амплитудных зависимостей затухания и модуля сдвига в различных температурных диапазонах.
- 4. Экспериментальное определение модулей упругости третьего порядка в ОМС.
- 5. Исследование изменения упругих свойств ОМС на разных этапах их кристаллизации.

## Глава II. Методика эксперимента

#### 2.1 Выбор материалов и получение образцов

Для исследования структурной релаксации в ОМС были выбраны сплавы  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . И Данный выбор обусловлен, во-первых, тем, что оба сплавы обладают большой способностью к стеклообразованию и их можно довольно легко получить в аморфном состоянии. Во-вторых, эти сплавы широко представлены В литературе, ЧТО даёт возможность сравнивать экспериментальные результаты. В-третьих, данные сплавы существенно различаются по составу и принадлежат к разным группам ОМС, в связи с чем возможно изучить как свойства, характерные для ОМС в целом, так и частные, меняющиеся от одного состава к другому. Кроме того, в сплаве Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> отсутствует фазовое разделение в области переохлаждённой жидкости, что делает его удобным модельным материалом для исследований и позволяет изучать явления без дополнительного усложняющего влияния такого процесса.

Аморфные объёмные заготовки сплавов были получены в Воронежском государственном педагогическом университете. Zr<sub>52.5</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub> необходимой Исходный сплав композиции (чистота компонентов не менее 99.8 %) готовился индукционной плавкой в условиях левитации в вакууме ~10<sup>-2</sup> Ра. Далее полученный сплав измельчался и переплавлялся в кварцевой ампуле при ~10<sup>-3</sup> Ра и подвергался выдавливанием аргоном под давлением 3×10<sup>5</sup> Ра (чистота 99.993 %, аргона содержание кислорода ~0.0007 %) В медную изложницу, находящуюся при комнатной температуре. Скорость закалки составляла около 10<sup>2</sup> K/s. Получаемые заготовки имели размеры 2×4×50 mm<sup>3</sup> или 3x5x60 mm<sup>3</sup>. Подробнее с этими процедурами можно ознакомиться в [86].

Исходный сплав Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> готовился прямой плавкой компонентов по двухзонному методу в кварцевой ампуле при контролируемом давлении фосфора. Процедура закалки была аналогична используемой для сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti.

Образцы вырезались из заготовки с помощью электроискровой резки и затем механически шлифовались и полировались. Они представляли собой бруски квадратного или прямоугольного сечения площадью от  $\sim 1$  до  $\sim 4$  mm<sup>2</sup> и длиной от 20 до 40 mm для низкочастотных измерений на крутильном маятнике и  $\sim 3 \times 6$  mm<sup>2</sup> с длиной от 5 до 16 mm в случаях измерений резонансным и эхо-импульсным методами.

Структурное состояние образцов контролировалось методом рентгенографии на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием СиК<sub>α</sub> излучения. Плотность циркониевого стекла составляла примерно 6.68 g/cm<sup>3</sup>, палладиевого – 9.27 g/cm<sup>3</sup>.

# **2.2** Экспериментальные методики измерения модулей упругости и внутреннего трения

Измерения внутреннего трения и модуля сдвига на низких частотах проводились на обратном крутильном маятнике в вакууме ~ 10<sup>-2</sup> Ра. Схема маятника и положения образца приведены на Рис. 3.

Принципиальная блок-схема измерительной установки обратного маятника приведена на Рис. 4.

Индуктивности 7 входят в состав колебательного контура ВЧ генератора. При возникновении случайных крутильных колебаний на образце установленные на коромысле маятника сердечники 6 за счёт колебаний изменяют индуктивность и, следовательно, частоту, выдаваемую ВЧ-генератором. Полученный сигнал переменной частоты подаётся на измеритель девиации частоты, который выделяет уже



Рис.3 Схема основных элементов обратного крутильного маятника.



## Рис.4 Блок-схема измерительной установки для низких частот (крутильный маятник)

зкочастотную полезную составляющую в виде синусоидальных колебаний и направляет её на усилитель низкой частоты. С усилителя

сигнал подаётся на осциллограф, частотомер и блок счёта импульсов при измерении внутреннего трения на свободных колебаниях. Данный блок состоит из амплитудного дискриминатора, пропускающего только импульсы, удовлетворяющие определённым амплитудным рамкам, пределах, позволяющих пропускать которые могут меняться В амплитуду сигнала, изменяющуюся от 1.4 до 3.4 раза. Далее прошедшие импульсы поступают счётчик. С усилителя низкой частоты на напряжение, величина которого может меняться с помощью блока регулировки обратной связи, подаётся на электромагнит, сопряженный с постоянным магнитом на коромысле маятника. Таким образом, в маятнике поддерживается только собственная частота механической системы, потому что только эта частота находится в фазе с сигналом обратной связи, а все другие подавляются.

Вся установка, изображённая на Рис.3, находится в камере, в которой может быть создан вакуум порядка 10<sup>-2</sup> Ра, а также получены температуры от 100 К до 700 К. Температура регулируется печью



**Рис.5** Блок-схема эхо-импульсной установки измерения скорости звука. сопротивления на постоянном токе, значение скорости нагрева устанавливается вручную величиной напряжения, подаваемого на блок питания печи.

Для измерения скоростей звука при комнатной температуре и их изменения в зависимости от предшествующей обработки применялись эхо-импульсный и ВЧ-резонансный методы [87, 88].

В случае эхо-импульсного метода в образец размером примерно 3×2×5 mm<sup>3</sup> с помощью пьезопреобразователя вводится короткий (~1 µs) высокочастотный импульс (5 MHz) продольных либо поперечных звуковых волн. Короткий ультразвуковой импульс содержит пять колебаний с частотой 5 MHz и близкой к гауссовой огибающей. К двум



Рис.6 Блок-схема установки для измерений ВЧ-резонансным методом.

взаимно параллельным противоположным граням образца с помощью смазки прижимались два преобразователя — возбуждающий датчик и приёмный датчик. Скорость звука рассчитывалась по формуле  $c = 2d/\Delta t$ , где d - размер образца,  $\Delta t$  - время между двумя последовательными импульсами на экране осциллографа, определяемое с помощью системы цифровой задержки. Особенностью схемы является то, что она на выходе даёт недетектированный сигнал, что позволяет получать фазовую скорость звука в процессе измерения. Принципиальная блок-схема установки приведена на Рис.5.

ВЧ-резонансный метод применялся при измерении зависимостей скоростей звука от давления в процессе одноосного упругого

образцов. Пьезодатчики ниобата нагружения ИЗ ЛИТИЯ ИЛИ пьезокерамики приклеивались с противоположных друг другу сторон перпендикулярно оси нагружения. Для склейки использовались жидкая эпоксидная смола и воск. При этом могли возбуждаться продольная волна либо поперечные волны с поляризацией вдоль или поперёк оси определялось выбором ориентацией нагружения, что И преобразователей. Частоты измерений составляли от 4 до 10 MHz. Блоксхема установки приведена на Рис.6.

## 2.3 Процедуры экспериментов

Измерения внутреннего трения и модуля сдвига проводились на обратном крутильном маятнике в вакууме ~10<sup>-2</sup> Ра в диапазоне температур от 100 до 700 K. Частота измерений зависела от геометрических размеров образцов и изменялась от 5 до 40 Hz. Все измерения можно разделить на две группы: нагрев с постоянной скоростью до определённой температуры с последующим охлаждением и ступенчатые изотермические отжиги. Скорости нагрева в изохронных 0.5 до 4 K/min. экспериментах варьировались OT Времена изотермических отжигов составляли от 20 min до 1.5 часов. Снятие временных характеристик начиналось через 5 минут, необходимых для стабилизации температуры, которая поддерживалась В процессе измерения с точностью до 1 К. Данная процедура проводилась последовательно через одинаковые температурные интервалы при примерно равных временах выдержек для каждой температуры. Температурные и временные зависимости снимались при относительной амплитуде деформации ~10<sup>-5</sup>. Во время специального изучения амплитудных зависимостей величина амплитуды увеличивалась от исходного минимального значения дискретным образом и изменялась в диапазоне от ~1·10<sup>-5</sup> до 3·10<sup>-4</sup>. Амплитудные зависимости снимались в процессе перехода от меньших к большим амплитудам.

ВЧ-резонансный [87] метод применялся для изучения зависимостей скоростей звука от приложенного одноосного напряжения. Упругое деформирование производилось сжатием образцов вдоль их длинной оси на испытательной машине Instron до напряжений около 1 GPa, что существенно меньше предела прочности испытываемых стёкол, который составлял примерно 1.5 – 1.7 GPa. Величина пластической деформации до разрушения не превышала 0.3 %. Изменение нагрузки производилось при скоростях испытательной машины от 0.002 до 0.1 mm/min, акустические измерения проводились при постоянной нагрузке. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Измерения скоростей звука эхо-импульсным методом проводились также при комнатной температуре на частоте 5 MHz в схеме на прохождение [88].

## 2.4 Ошибки измерений

В методе крутильного маятника модуль сдвига исследуемого материала пропорционален квадрату частоты, а именно

$$G = \frac{LI}{kS^2} \omega^2,$$

где L - длина образца, I - момент инерции системы, в данном случае он определяется конструкцией маятника и практически не зависит от формы и размеров образца,  $\omega$  - круговая частота, k - коэффициент, зависящий от формы поперечного сечения образца, а S - площадь поперечного сечения.

Величина  $D = kS^2G$  называется жёсткостью бруса на кручение. В случае квадратного сечения  $D \approx 0.1406G(a)^4$  [89], где *a* - сторона сечения.

В настоящей работе измерялась относительная величина модуля сдвига  $G/G_0$ , где  $G_0$  - модуль при начальной (комнатной) температуре. Это связано с тем, что для измерения абсолютных величин необходимо достаточно точно контролировать сечение образцов по длине, точно фиксировать рабочую длину образца, что при применяемых обычных прижимных зажимах представляет заметную сложность. Контроль формы сечения, необходимый для измерения абсолютной величины модуля сдвига, предполагает дополнительную трудоёмкую обработку. Кроме того, нужно знать момент инерции всей измерительной системы, что также вносит ошибку в определение абсолютной величины. Поэтому при изучении температурных зависимостей модуля, требуемые в других частях работы, определялись эхо-импульсным методом, который даёт гораздо большую точность (не хуже 0.5 %).

Относительные значения даются в виде  $\frac{G(T,t)}{G_0}$ , где T и t температура и время. Ошибка измерений получается дифференцированием этого выражения по длине, стороне площади сечения образца, частоте и температуре:

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{1}{G} \left( \frac{\partial G}{\partial L} \Delta L + \frac{\partial G}{\partial I} \Delta I + \frac{\partial G}{\partial a} \Delta a + \frac{\partial G}{\partial \omega} \Delta \omega + \frac{\partial G}{\partial T} \Delta T \right)$$

$$G = \frac{IL}{0.1406(a)^4} \omega^2$$

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta I}{I} - \frac{4\Delta a}{a} + \frac{2\Delta \omega}{\omega} + \frac{1}{G} \frac{\partial G}{\partial T} \Delta T$$

Погрешности в линейных размерах  $\Delta L/L$  и  $\Delta a/a$  обусловлены температурным коэффициентом расширения, при этом они равны друг другу и в сумме остаётся только -  $3\frac{\Delta a}{a}$ . Максимальный диапазон

изменения температуры во время эксперимента  $\Delta T$  составлял примерно 600 К. Принимая температурный коэффициент расширения  $\alpha$  равным 10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup>, получим, что ошибка в определении температурного хода

модуля сдвига (рассчитанная по формуле  $\frac{\Delta a}{a} = \alpha \Delta T$ ) не превышает 0.4 %.

Связанная с этим же членом ошибка, вызванная точностью измерения температуры  $\Delta T = 1$  K, пренебрежимо мала – порядка 0.001 %.

Так как момент инерции системы практически не зависит от образца и инерционная часть установки находится при постоянной температуре во время проведения измерений, то ошибка  $\frac{\Delta I}{I}$  пренебрежимо мала.

Ошибка, связанная с определением периода колебаний, не превышает 0.01 %, а вклад, связанный с членом  $\frac{1}{G} \frac{\partial G}{\partial T} \Delta T$ , при  $\Delta T = 1$  К составлял от 0.03 % до 0.2 % в зависимости от диапазона температур.

При определении внутреннего трения методом свободных колебаний крутильного маятника величина  $Q^{-1}$  определяется по формуле

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \ln \frac{A_1}{A_2},$$

где N - число колебаний, соответствующее уменьшению амплитуды от  $A_1$  до  $A_2$ . Ошибка в определении N составляет ±1, что соответствует возможному просчёту счетчика на единицу. Величины  $A_1$  и  $A_2$  - пороги срабатывания триггерных устройств дискриминатора. Нестабильность порогов триггеров составляет 0.2 %.

Относительная ошибка в измерении затухания представляется в виде

$$\frac{\Delta Q^{-1}}{Q^{-1}} = \frac{\Delta A_1}{A_1 \ln \frac{A_1}{A_2}} + \frac{\Delta A_2}{A_2 \ln \frac{A_1}{A_2}} + \frac{\Delta N}{N}$$

В эксперименте значения N варьировались в пределах от 10 до 500. При небольшом затухании ошибка  $\frac{\Delta N}{N}$  составляла примерно 0.3 % и основной вклад в погрешность измерений давался неточностью порогов  $A_1$  и  $A_2$ . В области больших температур  $\frac{\Delta n}{N} \approx 10$  %. Разброс экспериментальных точек на температурной зависимости  $Q^{-1}$  равен примерно 5 %, что вполне укладывается в погрешность измерений.

Точность определения скоростей звука на эхо-импульсной установке составила 0.25 % для сдвиговых колебаний и 0.5 – 1 % для продольных колебаний. Относительная погрешность в этом случае определяется формулой

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta t}{t}$$

где d - размер образца и t - время прохождения звука в образце.

Относительная погрешность определения резонансной частоты в резонансном методе не превышала 4·10<sup>-4</sup>.

## Глава III. Влияние структурной релаксации на температурные и временные зависимости модуля сдвига и внутреннего трения.

## 3.1. Температурные зависимости.

Рассмотрим теперь типичные температурные зависимости поведения модуля сдвига и затухания в объёмных металлических стёклах  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  и  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . Измерения проведены на обратном крутильном маятнике в вакууме ~10<sup>-2</sup> Ра в температурном диапазоне от 300 до 700 К при частотах измерений от 5 до 40 Hz в режиме нагрева с постоянной скоростью (2 K/min) при амплитуде ~10<sup>-5</sup> [90-92].

На Рис.7 представлены характерные температурные зависимости декремента затухания  $\delta$  и относительного изменения квадрата резонансной частоты f маятника для нескольких частот измерений ( $f^2$ ~G). Как видно, изменение модуля сдвига с температурой до начала кристаллизации (~700 K) имеет немонотонный характер (линейное уменьшение в области от комнатной температуры до примерно 500 K, практически независящий от температуры участок от 500 до 600 K с небольшим ростом вблизи 600 K и сверхлинейный спад выше 600-650 K). Отметим, что изменение модуля сдвига G до температур примерно 400-450 K является обратимым, а величина затухания лежит в пределах фонового уровня.

За исключением области выше 600 К изменение модуля сдвига в стекле Zr<sub>52.5</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub> с температурой не зависит от частоты измерений. Следовательно, наблюдаемые особенности в поведении ниже 600 К не могут быть связаны с релаксационным вкладом в его эффективную величину.

Величина затухания увеличивается с уменьшением частоты. Это свидетельствует о том, что в данном диапазоне частот для



**Рис.7.** Температурные зависимости квадрата резонансной частоты крутильного маятника и декремента затухания в сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti при нагреве образца со скоростью 2K/min.



**Рис.7.** Температурные зависимости квадрата резонансной частоты крутильного маятника и декремента затухания в сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti при нагреве образца со скоростью 2K/min.

елаксационных процессов должно выполняться условие *w t* > 1 (*t* - время релаксации). После начала процесса кристаллизации величина затухания быстро падает.

Отмеченное выше немонотонное поведение модуля сдвига в области температур ниже температуры кристаллизации вызывает интерес к тем процессам, которые стоят за этим. Поэтому были более подробно проведены исследования температурных зависимостей в этой области температур. В случае необратимых изменений удобно

р

проводить циклические температурные отжиги с постепенно повышающейся максимальной температурой, до которой нагревается образец. Такая процедура и была проведена на обоих стёклах.

Нагрев образца Zr-Cu-Ni-Al-Ti до температур 500 К и выше сопровождается необратимыми изменениями: увеличением модуля и



**Рис.8**. Относительное изменение квадрата резонансной частоты и декремента затухания в ходе четырех последовательных циклов нагрева до 525К (1), 625К (2), 670К (2) и 700К (4). Настала изистели 40. Цт



**Рис.8**. Относительное изменение квадрата резонансной частоты и декремента затухания в ходе четырех последовательных циклов нагрева до 525К (1), 625К (2), 670К (3) и 700К (4). Частота измерений 40 Hz.

уменьшением затухания, о чем свидетельствуют результаты циклических температурных испытаний (Рис.8). При этом в повторном цикле нагрева линейная температурная зависимость модуля сохраняется примерно до максимальной температуры предыдущего цикла. С этой же температуры снова начинает резко увеличиваться затухание. Такой процесс продолжается до температур около 600-640 К. С дальнейшим увеличением максимальной температуры нагрева рост величины модуля при комнатной температуре после возврата практически прекращается, а температурные зависимости затухания и модуля сдвига становятся обратимыми. Таким образом, в as-cast металлическом стекле Zr-Cu-Ni-Al-Ti в области температур 500-640 К (вблизи и ниже температуры стеклования) происходят необратимые структурные изменения (необратимая структурная релаксация), проявляющиеся в необратимых изменениях модуля сдвига и затухания звука.



**Рис.9**. Относительное изменение модуля сдвига в as-cast образце объемного металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в ходе последовательных циклов нагрева-охлаждения до температур 345 К (1), 440 К (2) и 535 К (3) и при повторном нагреве до 525 К (4).

Качественно такой же характер поведения модуля сдвига и Pd-Cu-Ni-P. Ha Рис.9 затухания наблюдается И В приведены температурные зависимости модуля сдвига в as-cast образце объемного металлического стекла Pd-Cu-Ni-P, полученные в ходе нескольких нагрева-охлаждения при последовательно повышающихся циклов температурах. На Рис.10 показаны подобные же зависимости для декремента затухания. Как видно из этих данных, начиная с температур около 350 К, наблюдается гистерезис (т.е. необратимые изменения) в температурных зависимостях затухания модуля сдвига. И



**Рис.10**. Изменение логарифмического декремента затухания в as-cast образце  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в ходе циклов нагрева-охлаждения до 440 K (1) и 525 K (2)



**Рис.10**. Изменение логарифмического декремента затухания в as-cast образце  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в ходе циклов нагрева-охлаждения до 440 K (1) и 535 K (2).

После нагрева до 530-550 К этот процесс выходил на насыщение, так что при последующем термоциклировании затухание и модуль сдвига менялись с температурой обратимо.

Таким образом, в обоих типах металлических стекол в области необратимая температуры кристаллизации наблюдается ниже структурная релаксация, которая начинается при температурах значительно ниже (примерно на 100 градусов) температуры стеклования основном заканчивается вблизи Т<sub>g</sub>. Наблюдаемые при этом И В изменения модуля сдвига весьма существенны (~10%).

Для дальнейшего количественного анализа необратимой структурной релаксации удобно выделить и исследовать необратимые вклады в модуль сдвига и затухание. Необратимый вклад представляет собой разницу между значением измеряемой величины при данной температуре в исходном состоянии и ее значением при этой же температуре



**Рис.11**. Температурная зависимость необратимого вклада в модуль сдвига для циркониевого сплава (частота 6 Hz).

в полностью релаксированном состоянии, которое измерялось в процессе охлаждения образца после термообработки либо в процессе повторного нагрева. Полученная таким образом зависимость изменения



**Рис.12.** Температурные зависимости необратимого вклада в изменение модуля в палладиевом сплаве для as-cast (1) и предварительно отожженного при 460 К (2) образцов.



**Рис.13**. Температурные зависимости умноженного на частоту необратимого вклада в декремент затухания (Zr-Cu-Ni-Al-Ti)

с температурой величины необратимого вклада в модуль сдвига в процессе изохронного нагрева циркониевого сплава приведена на

Рис.11. Аналогичная температурная зависимость необратимого вклада в модуль сдвига в палладиевом сплаве приведена на Рис.12. Из рисунков видно, что качественно эти зависимости очень похожи. Как уже отмечалось выше, изменения в величинах необратимого вклада начинаются при температурах существенно ниже  $T_g$  и заканчиваются вблизи температуры стеклования.

Пример необратимого вклада в затухание для сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ті представлен на Рис.13. Он представляет собой широкий асимметричный пик с максимумом, приходящимся на ~620 К. При этом величина необратимого вклада в затухание, как видно из рисунка, обратно пропорциональна частоте.

## 3.2. Временные зависимости.

Дополнительную информацию об энергетических параметрах структурной релаксации в исследуемых металлических стёклах может





# **Рис.14.**Временная зависимость величины относительной релаксации необратимого вклада в модуль сдвига при разных температурах

ать изучение кинетических зависимостей изменения необратимых вкладов в модуль и затухание, получаемых при изотермических отжигах [92,93].

На Рис.14 приведены временные зависимости величин относительной релаксации необратимого вклада в модуль сдвига  $\Delta G / \Delta G_{ir} = (G(0) - G(t)) / \Delta G_R$  (где  $\Delta G_R$  - величина необратимого вклада при



**Рис.15**. Временные зависимости изменения необратимых вкладов в декремент затухания и изменение модуля сдвига и его производной по времени в сплаве  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  при температуре 580 К. На вставке – зависимость от времени

омнатной температуре), полученные в процессе последовательных Zr-Cu-Ni-Al-Ti изотермических выдержек образца при разных температурах. Видно, что с увеличением температуры скорость релаксации модуля усиливается, т.е. повышение температуры Это увеличивает интенсивность релаксационных процессов. свидетельствует о том, что мы имеем дело с термоактивируемым

55

процессом, и большим температурам соответствует большая плотность элементарных релаксационных актов.

В то же время получаемые временные зависимости не могут быть описаны в рамках простого одноактивационного процесса. На Рис.15 приведены более подробные временные зависимости необратимой части вклада в декремент затухания  $\delta - \delta_0$  ( $\delta_0$  - обратимая часть затухания) и относительного изменения необратимого вклада в модуль сдвига,  $\Delta G / \Delta G_0 = (G(t) - G_0) / (G(0) - G_0)$  (G<sub>0</sub> - величина модуля при данной температуре в релаксированном состоянии, т.е. после отжига при 640-650 К). Получаемые временные зависимости не описываются одним временем релаксации. На вставке к Рис.15 показана зависимость ln  $(\Delta G / \Delta G_0)$  от t. Видно, что она нелинейна, и характерные времена релаксации в начале и в конце процесса измерения отличаются примерно на порядок. Это вполне согласуется с известными данными о TOM, ЧТО релаксационные процессы В металлических стеклах характеризуются широким спектром энергий активации И, соответственно, времен релаксации [94].

Подобный же характер временных зависимостей процесса релаксации модуля сдвига, свидетельствующий о распределенном спектре времен релаксации и, соответственно, энергий активации наблюдается и в металлическом стекле на основе палладия. Это демонстрирует Рис.16, на котором приведены временные зависимости





**Рис.16**. Изменение от времени необратимого вклада в модуль сдвига в ходе последовательных изотермических выдержек при 345 К (1), 415 К (2) и 460 К (3).

изменения необратимого вклада в модуль в as-cast образце, снятые при последовательных изотермических выдержках при разных температурах. Как видно из рисунка, зависимости  $\ln({}^{\Delta}G_n/_G)$  от *t* также не спрямляются в этих координатах.

## 3.3. Феноменологическое описание.

Полученные экспериментальные данные можно непротиворечиво описать в рамках представлений о релаксации в поле сдвиговых напряжений центров типа упругих диполей [90,91]. Предположим, что существует два уровня энергетического состояния таких центров: один с энергией  $E_m$ , другой – с  $E_h$ , разницей между ними  $\Delta E$  и средней высотой барьера Е. (В кристаллической структуре примерами таких центров могут служить междоузлия (расщепленная и симметричная конфигурация), дефекты внедрения и т.п. [95]. Вопрос об атомарном строении подобного типа центров в аморфных материалах пока остается [30,31,96] работах открытым, хотя, например, В развивается

феноменологическая теория, в которой свойства аморфного и жидкого состояний описываются на основе междоузельной модели строения).

В равновесном состоянии относительная концентрация энергетических состояний центров определяется соотношением:

$$n_m = 1/(1 + \exp(-\Delta E/T)), \quad n_h = 1/(1 + \exp(\Delta E/T))$$
 (1)

Примем для простоты, что межатомное взаимодействие в области этих центров характеризуется осевой симметрией, а направления осей анизотропии в разных энергетических состояниях задаются единичными векторами  $m^{\alpha}$  и  $h^{\alpha}$ . Если в исходном состоянии оси центров распределены равномерно по угловым направлениям, то при приложении малой сдвиговой деформации  $\varepsilon$  изменения их угловой концентрации ( $v_m^{\alpha}$  и  $v_h^{\alpha}$  для состояний m и h соответственно) можно записать в виде:

$$\frac{\partial v_m^{\alpha}}{\partial t} + v_m^{\alpha} / \tau = n_m n_h V_m m_i^{\alpha} m_j^{\alpha} \varepsilon_{ij} / 4\pi T \tau - n_m n_h V_h \varepsilon_{ij} \int h_i^{\beta} h_j^{\beta} f(\alpha, \beta) d\beta / (4\pi T \tau \int f(\alpha, \beta) d\beta), \quad (2)$$

$$\partial v_{h}^{\alpha} / \partial t + v_{h}^{\alpha} / \tau = n_{m} n_{h} V_{h} h_{i}^{\alpha} h_{j}^{\alpha} \varepsilon_{ij} / 4\pi T \tau - n_{m} n_{h} V_{m} \varepsilon_{ij} \int m_{i}^{\beta} m_{j}^{\beta} f(\alpha, \beta) d\beta / (4\pi T \tau \int f(\alpha, \beta) d\beta), (3)$$

где  $\tau = \tau_0 (n_m n_h)^{1/2} \exp(E/T)$ ,  $\tau_0^{-1}$  - частота попыток,  $V_h$  и  $V_m$  - деформационные потенциалы,  $f(\alpha,\beta)$  - корреляционная функция распределения между направлениями ( $\alpha$  и  $\beta$ ) осей анизотропии центров,  $d\beta$  - элементарный телесный угол. Изменение свободной энергии, связанное с первым членом взаимодействия между  $\nu$  и  $\varepsilon$ , может быть записано в виде

$$\Delta F = -a \int (Nv_m^{\alpha} V_m m_i^{\alpha} m_j^{\alpha} \varepsilon_{ij} + Nv_h^{\alpha} V_h h_i^{\alpha} h_j^{\alpha} \varepsilon_{ij}) d\beta , \qquad (4)$$

где *N* - концентрация центров,  $d\beta$  - элементарный телесный угол. Используя термодинамическое определение тензора упругих напряжений  $\sigma_{ij} = [\partial F / \partial \varepsilon_{ij}]_{T,y}$ , получаем величину дополнительного релаксационного вклада в модуль сдвига, связанного с переходами между *m* и *h* состояниями:

$$\Delta G = -aV^2 \Omega N n_m n_h / T(1 + i\omega \tau_m), \qquad (5)$$

где  $\Omega = 1/15$  - ориентационный множитель, а  $(V_h - V_m)^2 \le V^2 \le (V_h^3 - V_m^3)/(V_h - V_m)$ .

При условии *<sup>® т</sup>* >>1 декремент затухания будет иметь вид

$$\delta = \pi a V^2 \Omega N n_h n_m / T \omega \tau , \qquad (5-a)$$

а изменение модуля сдвига будет мало.

При получении металлического стекла в процессе закалки естественно ожидать, что относительная концентрация энергетических состояний будет далека от равновесия. Это приводит к появлению в формулах (2)-(4) дополнительных членов, пропорциональных отклонению концентрации  $\Delta n$  от равновесной, и дополнительный неравновесный вклад в декремент затухания будет иметь вид:

$$\delta_{ir} \approx \pi a V_h^2 \Omega N n_m \Delta n(t) / T \omega \tau .$$
(6)

Температурная зависимость неравновесной концентрации при нагреве образца от низких температур с постоянной скоростью  $\theta$  получается в случае  $\Delta n >> n_m$  преобразованием уравнения  $\partial n/\partial t = -\Delta n/\tau$  к виду

$$\partial \Delta n / \partial T = -\Delta n \exp(-E_0 / T) / (\tau_0 \theta), \text{ откуда}$$
$$\Delta n(T) = \Delta n_0 \exp(-T^2 \exp(-E_0 / T) / (E_0 \tau_0 \theta)), \qquad (7)$$

где  $E_0 = E - \Delta E/2$ ,  $\Delta n_0$  - величина  $\Delta n$  в исходном состоянии. Тогда неравновесный вклад в декремент затухания можно представить в виде:

$$\delta_{ne} \sim |\partial \Delta n / \partial T| / (T \omega / \theta), \qquad (8)$$

т.е. он пропорционален температурной производной от концентрации неравновесных энергетических состояний и обратно пропорционален частоте измерений.

В условиях изотермического отжига уравнение (6) можно преобразовать к виду (при  $\Delta n >> n_m$ )

$$\delta_{ir} \approx \pi a V_h^2 \Omega N n_m (\partial \Delta n(t) / \partial t) / T \omega , \qquad (9)$$

т.е. декремент должен быть пропорционален временной производной неравновесной концентрации. При этом следует отметить, что



**Рис.17**. Температурные зависимости концентрации неравновесных состояний и ее производной по температуре, рассчитанные при  $E_0=1,9$  ev,  $\tau_0=10^{-13}$  s и скорости нагрева 2K/min

зависимости (8) и (9) сохраняются и в случае распределенного спектра энергий активации (и соответственно, времен релаксации) рассчитанная для  $E_0 \approx 1,9$  eV,  $\tau_0 \sim 10^{-13}$  s [97,98] (см. также Главу III, раздел 3.6) и  $\theta = 2$ K/min. Видно, что релаксация "неравновесного" состояния при одной энергии активации происходит в достаточно узком температурном интервале. Там же приведена зависимость  $\partial (\Delta n / \Delta n_0) \partial T$ , которая имеет вид острого несимметричного пика, качественно похожего на экспериментально наблюдаемые температурные зависимости необратимого вклада в затухание (Puc.13).

В то же время экспериментальные температурные пики затухания имеют менее резкую зависимость от *T* в низкотемпературной области. Это не является неожиданным, т.к. из анализа временных зависимостей (см. раздел 3.2 данной главы) мы уже сделали вывод, что процесс



**Рис.18.** Спектр энергий активации необратимой релаксации, учёт которого позволяет объяснить наблюдаемые экспериментальные зависимости.



**Рис.18.** Спектр энергий активации необратимой релаксации, учёт которого позволяет объяснить наблюдаемые экспериментальные зависимости.

необратимой структурной релаксации характеризуется распределенным спектром времен релаксации (и соответственно, энергий активации). На Рис.18 показан пример спектра энергий активации, с учетом которого можно вполне удовлетворительно описать наблюдаемые экспериментальные зависимости необратимого вклада в затухание.

Обратим теперь внимание на температурную зависимость необратимого вклада в модуль сдвига, Рис.11. Сплошной кривой показана температурная зависимость концентрации неравновесных состояний, рассчитанная с учетом того же спектра энергий активации (Рис. 18). Как видно, она имеет характер, аналогичный температурной зависимости концентрации "неравновесных" состояний (ф.(7)). Кроме того, как видно из Рис.15, ход временных зависимостей необратимого затухание при изотермическом отжиге пределах вклада В В

экспериментальной временной точности совпадает С ходом производной необратимого вклада в модуль сдвига, как это и должно следовать из ф.(9). Таким образом, есть основания полагать, что наблюдающиеся необратимые изменения модуля сдвига определяются "неравновесных" Такой концентрацией состояний. вклад (нерелаксационный) упругие действительно В модули может существовать, и связан с наличием в выражении для свободной энергии членов, пропорциональных концентрации неравновесных состояний и квадрату или кубу деформаций. Фактически это означает учет нелинейности упругих свойств материала. При учете, например, разницы В величинах дилатации, соответствующих разным энергетическим состояниям, этот вклад в модуль сдвига должен быть равен  $N \Delta n \beta \phi$ , где  $\beta$  - величина отношения соответствующего модуля 3<sup>го</sup> порядка к модулю сдвига, ∮ - относительное изменение объема материала на единичную атомную концентрацию неравновесных состояний. Величина β В кристаллических материалах может составлять порядка -10 [99]. Увеличение плотности металлических стекол в результате необратимой структурной релаксации составляет до 0,3-0,4%, т.е. изменение модуля сдвига может составить 3-4%, что по порядку величины близко к экспериментально наблюдаемым значениям. Следует отметить следующее: не исключено, что вклад в изменение модуля сдвига могут вносить и сдвиговые деформации, возникающие при изменении состояния центра. В этом случае величина изменения модуля должна быть пропорциональна квадрату изменения сдвиговых деформаций и соответствующему модулю 4<sup>го</sup> порядка.

## 3.4 Спектры энергий активации

Попытаемся теперь оценить экспериментально вид спектра энергий активации необратимой релаксации, который соответствует предполагаемым релаксационным центрам.

На Рис.19 представлены временные зависимости необратимого вклада в модуль сдвига, снятые последовательно через одинаковые температурные интервалы при равных временах выдержек при каждой температуре. Зависимости необратимого вклада В модуль, нормированные на величину его изменения за полное время измерения  $(\Delta G/G)_n = \Delta G(t)/\Delta G(t_{\max})$ для разных температур практически идентичны друг другу, т.е. при таком ступенчатом изменении температуры процессам необратимой релаксации для всех изотерм соответствует одинаковый набор характерных времен. Это можно объяснить тем, что при условии E/T >> 1 и достаточно широком исходном спектре энергий активации необратимой релаксации после небольшой изотермической выдержки уже происходит резкое, практически ступенчатое обрезание его низкоэнергетической части (см., например, [97]), и при каждом последующем отжиге происходит лишь сдвиг этой ступени (Рис.20) в сторону больших энергий (на одну и ту же величину, если времена изотемпературных выдержек и температурные интервалы между ними остаются постоянными). Таким образом, при каждом таком отжиге (т.к.  $\tau \sim \exp(E/T)$ ) в процессе релаксации эффективно участвует лишь узкая полоса энергий активации с характерной энергией, пропорциональной температуре [98,100]. При ЭТОМ глубина релаксации модуля время за



**Рис.19.** Временные зависимости модуля сдвига в сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti при разных температурах, нормированные на величину максимального изменения модуля.



**Рис.20.** Полоса энергий, дающая эффективный вклад в процесс релаксации при соответствующем ступенчатом изменении температуры.

изотемпературной выдержки пропорциональна средней плотности в этой полосе неравновесных энергетических состояний, с которыми


**Рис.21**. Зависимость от температуры глубины необратимой релаксации модуля сдвига при последовательных изотемпературных выдержках и соответствующий этим данным спектр энергий активации необратимой релаксации.

связан процесс необратимой структурной релаксации. Это позволяет, оценив по зависимости изменения модуля со временем при какой-либо температуре характерные времена релаксации, восстановить из подобных экспериментов спектр энергий активации необратимой релаксации.

На Рис.21 показан полученный таким образом спектр энергий активации необратимой структурной релаксации в сплаве на основе циркония. Спектр определялся на основе экспериментальных данных по полученных величине релаксации модуля, при временах изотемпературных выдержек в 30 минут с температурными интервалами между ними около 30 К. При оценке абсолютных величин энергий активации принималось *г*<sub>0</sub> ≈ 10<sup>-13</sup> s [98,100]. Как видно из сравнения Рис.21 И Рис.18, полученный экспериментально спектр энергий активации практически совпадает с тем, который использовался для

описания температурных зависимостей необратимого вклада в затухание и модуль сдвига, т.е. имеет вид несимметричного пика с максимумом в районе 1,9 eV.

В случае сплава на основе палладия также были проведены измерения модуля сдвига при последовательных изотермических отжигах (длительностью 1-2 часа). Измерения проходили следующим образом: образец нагревался с постоянной скоростью (~2 K/min) до первой температуры, выдерживался заданное время, затем с той же скоростью нагревался до следующей температуры, и далее весь процесс повторялся снова. После отжига при максимальной температуре цикла образец нагревался до ~530 К и выдерживался при ней около получаса, после чего охлаждался со скоростью ~1 K/min до комнатной температуры. Как и в случае сплава на основе циркония времена отжига и температурные интервалы между ними (30-35 К) подбирались таким образом, чтобы: 1) характерное время основных изменений модуля в течение отжига было сопоставимо со временем отжига; 2) величина необратимого изменения модуля за время выхода на следующую температуру была существенно меньше изменения за время отжига при этой температуре.

На Рис.22 приведен полученный таким образом в процессе измерений нескольких циклов температурный спектр величин необратимой релаксации модуля сдвига для as-cast образца Pd-Cu-Ni-P. Качественно она имеет такой же вид, как и для сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti. При использовании аналогичной случаю стекла на основе циркония процедуры оценки абсолютных величин энергий активации максимуму распределения в спектре соответствует энергия около 1,6 eV. Более детальное экспериментальное обоснование этой оценки будет рассмотрено несколько позже.



**Рис.22**. Температурная зависимость величин необратимой релаксации модуля сдвига в as-quenched образце P-Cu-Ni-P за время последовательных изотермических отжигов при различных температурах, полученная в ходе нескольких циклов измерений

Рассмотрим поведение модуля сдвига и затухания в отрелаксированных образцах объемного металлического стекла Zr-Cu-Ni-Al-Ti, где их изменения с температурой являются обратимыми. На Рис.23 приведены зависимости (в логарифмических

На Рис.23<sup>1</sup> приведены зависимости (в логарифмических координатах) от обратной температуры декремента затухания для трех различных частот измерений, полученные после предварительного отжига образцов при ~640К. Видно, что величина декремента затухания в первом приближении обратно пропорциональна частоте, а ход температурных зависимостей в рамках экспериментальной точности вполне удовлетворительно описывается суммой двух экспонент exp(-U/T) с энергиями активации ~2,1 eV и ~0,7 eV.

Низкотемпературную часть обратимого внутреннего трения (с низкой эффективной энергией активации ~0,7 eV) вполне адекватно



**Рис.23**. Зависимости обратимого вклада в затухание от обратной температуры для трех частот измерений. Сплошные кривые – суммы двух экспоненциальных зависимостей с энергиями активации 2,1 и 0,7 eV.

можно описать в рамках релаксационного процесса с распределенными энергиями активации. Из анализа экспериментальных данных следует, что для этого (при  $\tau_0=10^{-13}$  s) необходим спектр с энергиями активации полосой 0,9-1,3 eV и экспоненциальным ростом плотности энергетических состояний ( $\partial n/\partial E \sim \exp(E/U)$ , где  $U\sim0,1$  eV) в этой полосе. К вопросу о возможной природе этой части обратимого внутреннего трения мы вернемся в главе IV.

Рассмотрим теперь поведение модуля сдвига. До температуры около 600 К он меняется линейно с температурой (рис.8), а выше 600 К наблюдается отклонение температурной зависимости от линейной, хотя поведение модуля еще остается практически полностью обратимым (по крайней мере до температур 650-670К). На Рис.24 приведены для трех частот измерений температурные зависимости сверхлинейного вклада в изменение модуля сдвига (разницы между экстраполяцией линейного



**Рис.24**. Температурные зависимости сверхлинейной части изменения модуля сдвига для трех частот измерений

емпературного хода в область выше 600К и величиной модуля в этом температурном диапазоне). Как видно из рисунка, эта часть изменения модуля является частотно-зависимой. На первый взгляд, наблюдаемые величине, чтобы изменения слишком велики ПО связать ИХ С процессами. Поскольку релаксационными даже В этой области температур затухание обратно пропорционально частоте, т.е. *@ t* >1, при формальном использовании обычных релаксационных соотношений между изменением модуля и затуханием возможный релаксационный вклад не превышает 1%. Однако нужно учесть, что для затухания, связанного с полосой 0,9-1,3 eV, условие *№ т* >1 не выполняется. Для каждой из энергий активаций в этой полосе затухание имеет вид релаксационного максимумом пика с при соответствующей наблюдающийся температуре, И температурный ход является интегральной характеристикой спектра. В то же время вклад в

Т

изменение модуля при  $\omega \tau <1$  не уменьшается, а выходит на постоянную величину. Оценки показывают, что этой части спектра (0,9-1,3 eV) достаточно, чтобы обеспечить изменение модуля сдвига в пределах 5-15%. При этом, поскольку для этой части спектра условие  $\omega \tau >1$  не выполняется, должна наблюдаться и частотная дисперсия этого вклада в модуль.

## 3.5 Влияние закалки

Рассмотрим теперь высокотемпературную часть обратимого внутреннего трения. Следует сразу отметить, что энергия активации этой части затухания весьма близка к характерным величинам энергии в спектре энергий активации необратимого вклада в затухание (Рис.18). Поэтому вполне естественно возникает предположение, что эта часть затухания может быть обусловлена обратимым ("равновесным") релаксационным процессом (ф.(5-а)), связанным с переходами между различными энергетическими состояниями рассматриваемых нами центров релаксации типа упругих диполей. Если это так, то близость характерных значений энергий активации обратимого и необратимого релаксационного процесса свидетельствует о том, что разность уровней энергии высоко- и низкоэнергетического состояний центра не слишком велика (0,1-0,3 eV). В таком случае, после окончания процесса необратимой структурной релаксации, при дальнейшем повышении температуры высокоэнергетические состояния релаксационных центров снова должны начать заполняться и при быстрой закалке сплава от этих температур следует ожидать частичного восстановления "необратимых" вкладов в затухание и модуль сдвига.

На Рис.25 приведены температурные зависимости модуля сдвига сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti в циклах нагрева и охлаждения для одного из предварительно отрелаксированных образцов после его термической

обработки (закалки с температур выше Т<sub>g</sub>) [93]. Как видно, в образце

с



**Рис.25.** Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига в образце объёмного металлического стекла Zr-Ti-Cu-Ni-Al (после его закалки от температуры 690 K) в ходе циклов нагрева и охлаждения со скоростью 2 K/min. На вставке – температурная зависимость необратимого вклада в модуль.

нова наблюдается необратимое изменение модуля сдвига. Температурная зависимость необратимого вклада показана на вставке к

Рис.25; её характер аналогичен наблюдаемому в as-cast образцах (закалённых из расплава). В области выше 500 К фиксировался и необратимый вклад в затухание. Наблюдаемые после такой обработки величины "необратимого" изменения модуля сдвига (7-8%) были того же порядка, как и в as-cast (закаленных из расплава) образцах (5-15%).

На Рис.26 приведены температурные зависимости модуля сдвига в металлическом стекле Pd-Cu-Ni-P при нагреве и последующем охлаждении предварительно отрелаксированного образца после его термической обработки (закалки) посредством вышеописанной процедуры [92]. Как видно из рисунка, после такой обработки (будем



Рис 26 Относительное изменение молуля слвига в холе



**Рис.26.** Относительное изменение модуля сдвига в ходе нагрева-охлаждения as-quenched (закаленного с температуры ~600 K) образца металлического стекла Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>. На вставке приведена температурная зависимость необратимого вклада в модуль.

бозначать это состояние как as-quenched) и в сплаве на основе палладия снова наблюдаются необратимые изменения модуля сдвига. Характер температурной зависимости необратимого вклада в модуль (вставка к Рис.26) при этом также качественно аналогичен получаемым для as-cast образцов, а его величина при комнатной температуре составила около 7.5% (несколько меньше, чем в as-cast образцах (до13%)). Надо отметить высокую степень воспроизводимости результатов при последующих Pd-Cu-Ni-P: повторениях этой процедуры для величина восстановленного необратимого вклада в модуль была каждый раз 0.5-1%, практически одинакова (c точностью до если закалка производилась от одной и той же температуры), причем на одном и том же образце она могла быть повторена, как минимум, до 5-7 раз.

Эти результаты показывают, что рассмотрение в рамках феноменологической модели релаксационных центров типа упругих диполей с двухъямным энергетическим потенциалом вполне адекватно описывает экспериментально наблюдаемые явления, связанные с процессом "необратимой" структурной релаксации, а сам этот процесс лишь условно является необратимым и может быть восстановлен с помощью специальной термообработки.

#### 3.6 Оценка частоты попыток процесса релаксации

Вернемся теперь снова к спектрам энергий активации "необратимой" структурной Привязка релаксации. абсолютных величин энергий активации для них проводилась в предположении  $\tau_{0} \approx 10^{-13}$  s. Нужно, конечно, отметить, что точное значение  $\tau_{0}$  не слишком критично при оценке энергии активации, т.к. ее изменение на порядок приводит к изменению в величине Е примерно на 7%. Однако знание величины  $\tau_0$  необходимо не только для точного определения величин энергий активации. Его величина может дать представление о возможном строении релаксационного центра. Поэтому представлялось интересным получить экспериментальные оценки энергий активации и частоты попыток. Такие измерения были проделаны на сплаве Pd-Cu-Ni-P.

Обратим внимание на спектр величин необратимой релаксации модуля сдвига для as-quenched образца Pd-Cu-Ni-P (Puc.22). Он имеет в области высоких температур форму резкого пика. Поэтому возникло предположение, что если "выжечь" в процессе предварительного отжига низкотемпературную часть спектра, то оставшаяся часть будет

иметь вид, близкий к б-функции, т.е. характеризоваться, в первом



**Рис.27**. Зависимость от времени величины необратимого вклада в модуль сдвига в образце металлического стекла Pd-Cu-Ni-P в процессе изотермических выдержек при 479 K (1), 490 K (2), 499 K (3) и 508 K (4).

приближении, одной энергией активации. Для проверки этого (на одном и том же образце) были проведены измерения по следующей схеме: образец в as-quenched состоянии нагревался до температуры около 460 К и выдерживался при ней в течение некоторого времени, после чего нагревался до температуры испытаний (вблизи 500 К).

После снятия временных зависимостей модуля сдвига образец дополнительно выдерживался около получаса при ~530 К для завершения процесса релаксации, а в процессе охлаждения определялась величина модуля при температуре испытаний в релаксированном состоянии. Затем проводилась повторная закалка образца, и измерения повторялись при следующей температуре.

Выяснилось, что если в процессе предварительного отжига и нагрева до необходимой температуры величина необратимого вклада в модуль сдвига уменьшалась в 2.5-3 раза от его величины в as-quenched состоянии, то затем наблюдалась линейная зависимость  $\ln(\Delta G_n/G)$  от времени (Рис.27) в процессе последующего изотермического отжига. Это позволило определить (в соответствии с данными, показанными на Рис.27) характерные времена релаксации для энергий активации, соответствующих максимуму распределения в энергетическом спектре, и получить их зависимость от температуры (Рис.28), которая оказалась линейной в координатах  $\ln(\tau) - \tau^{-1}$ . Отсюда была получена величина энергии активации для максимума спектра  $E_m = 1.65 \pm 0.06$  eV и характерная частота попыток релаксационного процесса  $v_0 \sim 10^{13}$  s<sup>-1</sup> (  $\ln v_0 = 29.8 \pm 2$ ).

В принципе, зависимость характерного времени "необратимой" структурной релаксации от температуры можно определить и из температурной зависимости необратимого вклада в модуль сдвига, полученной в ходе нагрева образца с постоянной скоростью. Поскольку  $\Delta G_n/G \sim n_h$  - числу неравновесных энергетических состояний, а  $\partial n_h/\partial t = -n_h/\tau$  [90,101], то для постоянной скорости изменения температуры легко получить:

$$\tau = -\left(\frac{\partial \ln(\Delta G_n / G)}{\partial T}\theta\right)^{-1}, \qquad (10)$$

где  $\theta = \partial T / \partial t$ . При распределенном спектре энергий активации это эффективное время релаксации будет некой интегральной величиной, зависящей от формы спектра, а его зависимость от температуры – неаррениусовской. Однако, если действительно в ходе



Рис.28. Зависимость от обратной температуры логарифма времени релаксации τ (в секундах), определенного по данным временных зависимостей необратимого вклада в модуль сдвига при изотермических отжигах (темные кружки) и температурных зависимостей необратимого вклада в модуль при постоянной скорости нагрева (крестики). Аппроксимация этих данных линейной зависимостью (прямая на рисунке) дает значения: =1.650.06 eV, ln()=29.82.

релаксационного процесса, по мере того как "вырабатывается" низкоэнергетическая часть, спектр становится все более узким, следует ожидать выхода зависимости ln(r) от T<sup>-1</sup> на линейную. На Рис.28 приведены зависимости ln(t) от T<sup>-1</sup> в области высоких температур, полученные в соответствии с ф.(9) при двух скоростях нагрева (0.5 и 1.15 K/min) as-quenched образцов. Видно, что при повышении температуры они выходят на ту же прямую, на которой лежат данные для времен релаксации, полученные при изотермических отжигах. Это означает, что полученное значение энергии активации действительно соответствует максимуму спектра активационных энергий и позволяет "привязать" энергетическую шкалу для полученного распределения (Рис.22). Следует отметить, что полученные оценки величин энергий необратимой OMC активации релаксации В исследованных оказываются очень близки к значениям, полученным независимо в [102, 103]ИЗ по релаксации напряжений данных В этих же металлических стеклах.

Обратим внимание на величину характерной частоты попыток процесса "необратимой" структурной релаксации (<sup>у</sup> 0~10<sup>13</sup> s<sup>-1</sup>). Хотя полученная оценка и является достаточно грубой, тем не менее, можно сделать предварительный вывод, что обуславливающие этот процесс структурные элементы сравнительно являются малоатомными согласуется конфигурациями. Это вполне с предложенной феноменологической моделью, в которой в качестве структурных элементов, участвующих в процессе "необратимой" релаксации, рассматриваются упругие диполи.

Рассмотрим теперь полученную форму спектра для энергий активации "необратимой" релаксации. Первое, что обращает на себя внимание, это наличие довольно широкого "плато" в области низких энергий. В то же время, поскольку этот спектр формируется в результате закалки неравновесных энергетических состояний, из самых общих соображений следовало бы ожидать его очень быстрого (как минимум, экспоненциального) спадания в области низких энергий активации (поскольку они должны соответствовать более высоким энергетическим состояниям). К вопросу о возможной причине такой затяжки спектра в области низких энергий активации мы вернемся в Главе IV.

Рассмотрим верхнюю часть спектра. Видно, что, в первом приближении, можно говорить о его резком обрыве (верхней границе) в области высоких энергий. В рамках рассматриваемой нами модели двухъямного (или, В более общем случае, многоямного) энергетического потенциала релаксационных центров можно предположить два возможных варианта формирования спектра. Первый из них предполагает, что высоко- и низкоэнергетические состояния центра являются качественно разными его структурными состояниями, и всегда существует конечная энергетическая щель между возбужденным и основным состоянием центра. (Самым простым возможным примером такой ситуации может быть случай, когда возбужденное состояние является упругим диполем, а нижнее – центросимметричным). Второй вариант предполагает, что существует (непрерывный) достаточно широкий спектр возможных энергетических состояний упругих диполей, обусловленный тем, что качественно одна и та же атомная конфигурация может обладать разной энергией из-за вариаций химического состава ближайшего окружения, взаимодействия с соседними диполями и т.д. На первый взгляд, в этом случае можно бы ожидать достаточно плавного спадания спектра "необратимой" релаксации в области высоких приближения энергий по мере К равновесному состоянию

 $T_g$ ). Однако (реализующемуся выше необходимо учесть, что необратимый вклад изменение модуля сдвига, В согласно предложенной модели, пропорционален не только количеству возбужденных центров, но и (по существу) разнице в энергиях между основным и возбужденным состояниях [90,91]. Таким образом, в первом приближении величина

$$\frac{\partial \left(\Delta G_n / G\right)}{\partial E} \sim (E_0 - E) \cdot \frac{\partial n_h}{\partial E}, \qquad (11)$$

где  $E_0$  - верхняя граница спектра энергий активации релаксационного процесса. Это означает, что на получаемую из измерений модуля сдвига форму спектра накладывается "аппаратная" функция, и получаемый таким образом спектр в верхней части энергий достаточно резко обрезается. Чтобы восстановить точную форму спектра в этой области, а также выяснить, какой из предложенных вариантов его формирования реализуется, необходимы дальнейшие, более подробные исследования, в том числе сопоставление параметров обратимой и "необратимой" структурной релаксации.

# Глава IV. Амплитудные зависимости и влияние деформационной обработки на модуль сдвига и внутреннее трение.

# 4.1. As-cast образцы.

При изучении влияния амплитуды крутильных колебаний на затухание и изменение модуля сдвига в as-cast образцах аморфного сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti выяснилось, что в них наблюдается достаточно заметная амплитудная зависимость декремента затухания и модуля [104]. На Рис. 29 приведены величины амплитудно-зависимого вклада в затухание  $\Delta \delta_{ad} = \delta(\varepsilon) - \delta(0)$  и относительное изменение модуля  $(\Delta G/G)_{ad} = (G(\varepsilon) - G(0))/G(0)$  от амплитуды деформации  $\varepsilon$  при комнатной



**Рис.29**. Зависимость от амплитуды деформации амплитуднозависимых вкладов в декремент затухания и модуль сдвига в сплаве  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (1) и закаленной стали (2) при комнатной температуре

емпературе для одного из образцов (величины  $\delta(0)$  и G(0) определялись зависимостей экстраполяции амплитудных путем на нулевую амплитуду). Этот амплитудно-зависимый вклад не является аппаратурным: на этом же рисунке (кривые 2) приведены амплитудные зависимости, полученные на образце закаленной стали той же формы и размеров, откуда следует, что возможный вклад измерительной установки в амплитудную зависимость как минимум на порядок ниже наблюдаемого в эксперименте. При малых амплитудах деформации, как амплитудно-зависимых видно ИЗ рисунка, величины вкладов В декремент относительное изменение модуля пропорциональны И амплитуде и одинаковы по величине, т.е. их отношение равно единице, при больших амплитудах величина отношения декремента к изменению модуля понижается с амплитудой.

На Рис.30 показаны для нескольких температур амплитудные зависимости модуля сдвига, снятые в процессе непрерывного нагрева



**Рис.30**. Зависимость от амплитуды деформации амплитуднозависимой части изменения модуля сдвига в сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti при разных температурах. На вставке: зависимость от температуры амплитудно-зависимого вклада в модуль сдвига при двух амплитудах деформации: 2.7·10<sup>-4</sup> (1) и 8·10<sup>-5</sup>.

бразца со скоростью 2 K/min, а на вставке к рисунку показаны температурные зависимости амплитудно-зависимого вклада для двух амплитуд деформации. С увеличением температуры вплоть до примерно

600 К амплитудные зависимости постепенно усиливаются (приблизительно пропорционально *T*) и лишь выше начинают резко возрастать. При возврате к комнатной температуре амплитудные зависимости как модуля, так и затухания, как правило, оставались на



**Рис.31**. Зависимости от времени относительного изменения модуля (при температурах 535 и 625 K) и затухания (625 K) в процессе релаксации при двух уровнях амплитуды звуковой деформации ε (1·10<sup>-5</sup> и 1·10<sup>-4</sup>).

ом же уровне (иногда, чуть ниже), что и до отжига. Таким образом, можно предполагать, что амплитудно-зависимый вклад является обратимым (по крайней мере, при отжигах до температур 600-640 К). Для проверки этого были проведены опыты по влиянию амплитуды на затухание и изменение модуля сдвига в процессе изотермических выдержек. На Рис.31 приведены данные по изменению со временем

Т

относительной величины модуля сдвига G/G<sub>in</sub> (G<sub>in</sub> - величина модуля при комнатной температуре в исходном состоянии) для двух температур переход выдержки. В процессе измерений осуществлялся c минимальной амплитуды деформации (1.10<sup>-5</sup>) на порядок большую (1.10<sup>-4</sup>). При обеих температурах происходил процесс необратимой структурной релаксации (модуль сдвига со временем увеличивался). Из рисунка также видно, что амплитуда деформации не влияет на процесс релаксации (после обратного перехода с большой амплитуды на меньшую изменение модуля со временем выходит на ту же зависимость от времени, что и до перехода на большую амплитуду) при всех температурах. В то же время при меньшей температуре процесс релаксации не сопровождается изменением амплитудно-зависимого вклада (кривые временных зависимостей при малой и большой амплитудах идут параллельно друг другу). Такая же картина наблюдается и при других температурах, меньших 600 К. И лишь при температурах, больших 600 К, в процессе релаксации происходит уменьшение амплитудно-зависимого вклада как в изменение модуля, так и в декремент затухания (Рис.31).

Таким образом, можно сделать вывод, что процесс необратимой релаксации амплитудно-зависимого вклада в Zr-Cu-Ni-Al-Ti начинается лишь при температурах выше 600 K, т.е. характеризуется гораздо большими энергиями активации, чем для амплитудно-независимой части затухания и модуля. Это значит, что, скорее всего, элементы структуры, определяющие амплитудно-зависимое внутреннее трение в объемном металлическом стекле, отличны от тех релаксационных центров, с которыми связана необратимая релаксация амплитудно-

независимых	затухания	И	модуля	сдвига.



Рис.32. Амплитудно-зависимые вклады в модуль сдвига (темнь значки) и декремент затухания (светлые значки) в сплаве Zr-Ci Ni-Al-Ti при комнатной температуре после закалки с температуры 690 К (кривые 1) и после последующего нагрева д температуры 670 К (кривые 2).

После термической обработки (закалки) релаксированных образцов в них также наблюдалась зависимость затухания и модуля сдвига (Рис.32) от амплитуды деформации  $\varepsilon$ , при этом величина амплитудно-зависимого вклада оставалась примерно на том же уровне, что и в as-cast образцах. Отжиг при температурах выше 600 К также

приводил к некоторому снижению амплитудных зависимостей, однако полностью их не устранял.

## 4.2. Влияние пластической деформации.

Гораздо большее влияние на характер амплитудных зависимостей модуля сдвига и затухания оказала пластическая деформация. На Рис.33 приведены амплитудные зависимости в предварительно отрелаксированных образцах объемного металлического стекла Zr-Cu-Ni-Al-Ti после их деформации прокаткой. Видно, что они почти на порядок сильнее (Рис.33), чем в as-cast образцах. Отжиг при высоких



Рис.33. Амплитудно-зависимые вклады в модуль сдвига (темнь значки) и декремент затухания (светлые значки) в сплан Zr-Cu-Ni-Al-Ti при комнатной температуре посл деформации прокаткой на 4% (кривые 1) и посл последующего нагрева до температуры 660 К (кривые 2).

емпературах приводил в деформированных образцах к более существенному относительному уменьшению амплитудно-зависимых вкладов (Рис.32), хотя также их полностью не устранял (уровень амплитудно-зависимых вкладов после отжига оставался на уровне несколько большем, чем в as-cast образцах).

Обнаруженное значительное влияние деформации на амплитудные зависимости в сплаве на основе циркония позволяет предположить нам, что только этим оно не ограничивается и, возможно, также влияет и на амплитудно-независимые модуль сдвига и затухание. Такого влияния можно было ожидать еще и потому, что пластическая деформация в объемных металлических стеклах при комнатной температуре происходит при очень высоких уровнях действующих напряжений (~1,5 GPa). В принципе, при таких уровнях напряжений



**Рис.34**. Температурные зависимости относительного изменени модуля сдвига в образце  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (после ег деформации прокаткой на 15%) в ходе циклов нагрева охлаждения со скоростью 2 К/min. На вставке: температурна зависимость необратимого вклада в модуль сдвига.

может происходить механическая активация высокоэнергетических

состояний релаксационных центров и, соответственно, восстановление "необратимых" вкладов в модуль сдвига и затухание. Результаты влияния деформационной обработки на модуль сдвига и затухание в образцах Zr-Cu-Ni-Al-Ti предварительно отрелаксированных представлены на Рис.34. Видно, что деформационная обработка привела к возникновению необратимых изменений в затухании и модуле сдвига (Рис.34). В этом случае, однако, эффект оказался заметно меньшим, чем при термической обработке (от около 2.5% изменения модуля при 4% деформации до примерно 4.5% при прокатке на 25%). Деформационная обработка привела также к появлению двух дополнительных пиков 500 K районе 300 (Рис.35). внутреннего трения, В И



**Рис.35**. Температурные зависимости декремента затухания (частот 15 Hz) в образце аморфного сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti (после ег деформации прокаткой на 25%) в ходе циклов нагрева охлаждения.

Высокотемпературный пик полностью устранялся, a низкотемпературный заметно уменьшался, но полностью не исчезал в результате нагрева до температуры ~670 К. Мы не исследовали более подробно характеристики этих пиков, хотя нужно отметить, что деформационные 300 K, пики, аналогичные пику при ранее наблюдались в обычных металлических стеклах (см., например [84]). Такие пики по многим параметрам очень похожи на пики Хасигути в кристаллах, поэтому кажется естественным связать их с дефектами, аналогичными дислокациям в кристаллах.

Более подробно обратимый деформационный низкотемпературный пик внутреннего трения был нами исследован в объемном металлическом стекле на основе палладия. Выяснилось, что уже небольшая пластическая деформация (~1%) предварительно отрелаксированных образцов Pd-Cu-Ni-P приводит к появлению пика

внутреннего трения в области температур ~250 К (Рис.36), гораздо



**Рис.36.** Изменение логарифмического декремента затухания в деформированном прокаткой на 1% образце Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> в низкотемпературной области: (1) – as-deformed, (2) – после нагрева до 350 K, (3) и (4) – после нагрева до 450 K и 520 K, соответственно.

ольшего по величине, чем в сплаве на основе циркония. Этот пик имеет релаксационное происхождение, о чем свидетельствует появление "ступени" на температурной зависимости модуля сдвига (Рис.37). При увеличении амплитуды колебаний положение пика смещалось в сторону более низких температур, о чем можно было судить по сдвигу "ступени" релаксационного вклада в модуль сдвига от температуры (Рис.38).

б

Величина этого сдвига при изменении амплитуды колебаний на порядок составляла ~10-15 К. Это дает возможность оценить по порядку величины активационный объем V, связанный с этим релаксационным процессом. Поскольку при одном и том же уровне релаксационного вклада в модуль сдвига или затухание на разных амплитудах

$$\omega \tau_1 = \tau_0 \exp((E - V\sigma_1) / T_1) = \omega \tau_2 = \tau_0 \exp((E - V\sigma_2) / T_2),$$
(1)

то  $V = E(T_2 - T_1)/(\sigma_2 T_1 - \sigma_1 T_2)$ . В этом выражении нам неизвестна только величина энергии активации релаксационного процесса. Известно,



Рис.37. Связанная с низкотемпературным пиком внутреннего трения "ступень" на температурной зависимости модуля сдвига и её эволюция в зависимости от предварительного отжига: (1) – as-deformed, (2) – после нагрева до 350 K, (3) и (4) – после нагрева до 450 K и 520 K, соответственно.

деформационных что энергии активации пиков днако, В кристаллических материалах (пиков Хасигути) ([95]) и металлических стеклах ([84]) лежат в пределах 0.4-0.8 eV, поэтому можно взять для оценки величину *E*~0.5 eV. (Примерно такие же величины можно получить оценки энергии активации температурным И ИЗ ПО зависимостям высоко- и низкотемпературных ветвей релаксационного на основе палладия). пика В стекле В результате величина получается ~1-2 nm<sup>3</sup>. объема Такая активационного величина активационного объема вполне согласуется с дислокационной моделью деформационного пика.



**Рис.38.** Релаксационный вклад  $(\Delta G/G)_R$  в изменение модуля сдвига в объёмном металлическом стекле  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  при двух амплитудах деформации.  $(\Delta G/G)_R = (G_1 - G_2)/G_2$ , где  $G_1$  – модуль сдвига в as-

После нагрева до ~350 К пик чуть сдвигался в сторону более высоких температур, а при нагреве до ~450 К уменьшался примерно на порядок. Последующий нагрев приводил к его полному исчезновению (Рис.36 и 37).

Поведение амплитудно-зависимых вкладов в деформированных образцах Pd-Cu-Ni-P было качественно таким же, как и Zr-Cu-Ni-Al-Ti: термообработка приводила к уменьшению амплитудных зависимостей модуля и затухания, однако полностью их не устраняла (Puc.39).

Низкотемпературные пики внутреннего трения (хотя и меньшие по величине, чем в деформированных образцах) были обнаружены нами и в as-cast образцах стекла Pd-Cu-Ni-P. Наличие на кривой затухания  $\delta(T)$  широкого обратимого пика внутреннего трения в области температур 200-300 К показано на Рис.40. Пику также сопутствовал

связанный



**Рис.39.** Амплитудно-зависимые вклады в модуль сдвига (темные значки) и декремент затухания (светлые значки) в сплаве  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  при комнатной температуре после деформации прокаткой на 1% (кривые 1, 1') и после последующего нагрева до температур 460 К (2, 2') и 520 К (3, 3').

ним дефект модуля, что проявлялось в более сильной температурной зависимости модуля ("ступени") в as-cast состоянии в этом районе

температур (Рис.9). Величина этого (релаксационного) дефекта модуля в as-cast образцах составляла одного ОТ до трех процентов (в 3%). деформированных образцах ОН был около В результате термических обработок (Рис.40) пик сужался и уменьшался по величине, несколько сдвигаясь в сторону более высоких температур. После нагрева до температур выше 450 К пик практически исчезал, как и дефект модуля ("ступень" на температурной зависимости модуля сдвига). Подобные изменения в поведении модуля отражаются и на температурной зависимости "необратимого" вклада в модуль сдвига



**Рис.40.** Изменение логарифмического декремента затухания в as-cast образце  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в низкотемпературной области: (1) – цикл нагрева до 345 K, (2) – цикл нагрева до 440 K и последующего охлаждения, (3) и (4) – нагревы до 535 K и 525 K, соответственно.

Рис.12): для as-cast образцов величина "необратимого" вклада при низких температурах на 20-30% меньше, чем вблизи комнатной температуры, в то время как для образца, предварительно отожженного при ~460 K, его величина практически не зависит от температуры вплоть до температуры предварительного отжига. Таким образом, в as-cast образцах металлического стекла Pd-Cu-Ni-P часть "необратимого" вклада в изменение модуля сдвига выше комнатной температуры обусловлена подавлением в процессе отжига релаксационного процесса, связанного с низкотемпературным пиком внутреннего трения. В деформированных образцах релаксационная компонента составляла больше половины общей величины "необратимого" вклада в модуль при комнатной температуре, а в as-cast 10-30%. Нужно отметить, что в стекле на основе палладия низкотемпературный пик внутреннего трения восстанавливается и после термообработки (Рис.41), хотя его величина



**Рис.41.** Изменение низкотемпературной части декремента затухания в ходе цикла нагреваохлаждения as-quenched (закаленного с температуры ~600 K) образца металлического стекла Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>.

ыла несколько меньше, чем в as-cast и деформированных образцах. В
этом случае и менее выражена была соответствующая ему ступень на зависимости модуля от температуры, а отношение величины релаксационного вклада от полной величины "необратимого" вклада в модуль составляло 10-20% (Рис.26).

Таким образом, поведение затухания и модуля сдвига с деформационной или термообработкой в объемных металлических стеклах на основе циркония и палладия качественно аналогично. В обоих сплавах (как в as-cast, так и после деформационной или термической обработки) вблизи температуры стеклования наблюдаются "необратимые" изменения модуля сдвига и затухания. Как показано на примере сплава Pd-Cu-Ni-P, вклад в "необратимое" изменение модуля на низкой частоте дают две компоненты: одна нерелаксационного типа, а другая релаксационная, связанная с низкотемпературным пиком внутреннего трения, которая отжигается при более низких температурах, чем нерелаксационная компонента. Она низкотемпературную часть И ответственна за спектра "необратимой" структурной релаксации. Деформационная И термическая (закалка) обработка отрелаксированных образцов приводят к частичному восстановлению "необратимых" вкладов, однако с разным соотношением релаксационной и нерелаксационной компонент, что свидетельствует также о различии в механизмах их формирования. Как уже говорилось в Главе III, связанное с нерелаксационной компонентой изменение модуля сдвига и изменение затухания вблизи температуры стеклования можно вполне адекватно описать в рамках феноменологической модели на базе релаксационных центров типа упругих диполей с двухъямным энергетическим потенциалом.

Что касается низкотемпературных пиков внутреннего трения и связанных с ними релаксационных вкладов в изменение модуля, они,

96

как отмечалось выше, по своему поведению похожи на пики Хасигути [84,95]. Предложен не один вариант формирования этих пиков, хотя предложенные качественно все механизмы состоят В термоактивированном преодолении дислокацией энергетического барьера, создаваемого точечными дефектами, находящимися вблизи дислокации, а его исчезновение при сравнительно низкотемпературном отжиге объясняется осаждением их на линии дислокации и ее закреплением. Эта модель не противоречит и полученным данным для низкотемпературного пика В исследованных В данной работе металлических стеклах. Она, естественно, объясняет появление этого пика при деформации. Что касается восстановления пика после закалки, то можно предположить, что энергетический барьер для открепления точечного дефекта от дислокации не столь велик, и после осаждения дефектов на дислокации при дальнейшем повышении температуры начинается их уход с линии в ближайшую вновь окрестность дислокации. Возможно, что низкотемпературная часть спектра энергий активации обратимой структурной релаксации связана как раз с процессом термического открепления точечных дефектов и их ухода в ее атмосферу. Что касается характера этих дефектов, то не исключено, что ими могут быть и рассматриваемые нами упругие диполи, только находящиеся вблизи дислокаций (И, возможно, по-разному взаимодействующие с дислокацией в разных структурных состояниях).

Что касается амплитудно-зависимых вкладов в затухание и модуль сдвига, то их также можно объяснить на основе дислокационной модели [105,106]. И в этом случае данные по изменению амплитудно-зависимых модуля и затухания при термообработке вполне стыкуются с дислокационной моделью низкотемпературных пиков.

## Глава V. Нелинейные свойства объёмных металлических стёкол при упругой деформации.

В Главе III, при рассмотрении процесса "необратимой" релаксации модуля сдвига, было сделано предположение, что понижение модуля сдвига при увеличении  $\Delta n$  концентрации неравновесных энергетических состояний релаксационных центров обусловлено нелинейностью упругих свойств материала. В этом случае его относительное изменение должно описываться выражением:

$$\Delta G/G = N \cdot \Delta n \cdot (\beta \cdot \phi + v \cdot \zeta). \tag{1}$$

где N – концентрация релаксационных центров,  $\beta$  и  $^{\nu}$  - отношение соответствующих упругих модулей третьего и четвертого порядка к модулю сдвига,  $\phi$  - величина дилатации при изменении состояния центра, а  $\zeta$  - изменение среднего квадрата сдвиговых деформаций  $\tau$ , связанного с изменением его энергетического состояния. В Главе III были сделаны оценки возможного вклада первого члена в этом выражении в изменение модуля. Однако на самом деле до настоящего времени никаких экспериментальных данных о величинах модулей третьего порядка в металлических стеклах не было, поэтому данная часть работы посвящена их экспериментальной оценке. Надо отметить, что такие данные имеют и более широкую общенаучную ценность, поскольку знание нелинейных характеристик упругих свойств может дать дополнительную информацию о силовых параметрах межатомного взаимодействия в металлическом стекле И. соответственно, об особенностях его атомарной конфигурации.

Определение упругих модулей третьего порядка в объемных металлических стеклах Zr-Cu-Ni-Al-Ti и Pd-Cu-Ni-P проводилось на основе изменения скоростей звука в образцах при их одноосном упругом нагружении [107].

# 5.1. Основные соотношения для измерения упругих модулей третьего порядка.

Упругие модули третьего порядка определяются как третьи производные внутренней энергии U (адиабатические) или свободной энергии (изотермические) по деформации, отнесенной к естественному состоянию. (В изотропном твердом теле число независимых упругих модулей третьего порядка равно 3). Их можно интерпретировать как линейную по деформациям добавку к модулям упругости второго порядка, что и дает один из способов определения модулей третьего порядка - изучение зависимости модулей второго порядка (или скоростей звука) от приложенного напряжения. Зависимости скоростей распространения звука в твердом теле от внешних статических нагрузок впервые были рассчитаны в работе [108], а подробное рассмотрение таких зависимостей в анизотропных материалах проведено в [109].

модулей Для расчёта упругих третьего порядка ΜЫ соотношениями [110], воспользовались следующими известными которые связывают относительные изменения скоростей звука (индекс *l* соответствует продольной волне, а t1 и t2 - двум поперечным волнам), распространяющегося перпендикулярно нагружения, с оси приложенным внешним одноосным напряжением *P*:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{l} = \left(\frac{K_{T} - \frac{2}{3}\mu}{\mu} + \frac{K_{T} - \frac{2}{3}\mu}{2C_{l}}\frac{A}{\mu} + \frac{K_{T} - \frac{5}{3}\mu}{C_{l}}\frac{B}{\mu} - \frac{C}{C_{l}}\right)\frac{P}{3K_{T}}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{t_1} = \left(-\frac{K_T + \frac{4}{3}\mu}{2\mu} - \frac{K_T + \frac{4}{3}\mu}{8\mu}\frac{A}{\mu} - \frac{B}{2\mu}\right)\frac{P}{3K_T},$$
(3)

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{t^2} = \left(\frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{\mu} + \frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{4\mu}\frac{A}{\mu} - \frac{B}{2\mu}\right)\frac{P}{3K_T},$$
(4)

где  $K_T$  - изотермический объемный модуль,  $C_l = K_S + \frac{4}{3}\mu$  - продольный модуль упругости,  $V_{tl}$  и  $V_{t2}$  – скорости сдвиговых волн с вектором поляризации, соответственно параллельным и перпендикулярным оси нагружения. Поскольку в реальном эксперименте непосредственно измеряется не скорость звука, а время распространения звуковой волны, либо, как в нашем случае, резонансная частота, полезно выписать соотношение, связывающее относительные изменения скорости звука и резонансной частоты:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta V}{V} - \frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{2\mu} \frac{P}{3K_T}.$$
 (5)

Таким образом, зная зависимость скоростей звука от внешней нагрузки, можно рассчитать все три модуля упругости третьего порядка.

#### 5.2. Упругие модули третьего порядка

Скорости звука в исходных образцах обоих сплавов были измерены эхо-импульсным и резонансным методами. Для разных образцов каждого сплава в пределах ошибки измерения они совпадали и составляли:  $V_{\ell}=(4.80\pm0.05)\cdot10^3$  m/s,  $V_{\ell}=(2.17\pm0.005)\cdot10^3$  m/s для  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  и  $V_{\ell}=(4.70\pm0.03)\cdot10^3$  m/s,  $V_{\ell}=(1.92\pm0.005)\cdot10^3$  m/s для  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . На Рис.42 представлены зависимости относительного изменения резонансных частот продольных и поперечных колебаний одного из образцов стекла на основе циркония от давления. На Рис.43 приведены усредненные по нескольким образцам или циклам измерений зависимости относительных изменений скоростей звука для этого же сплава, рассчитанные по ф.(4). Из полученных данных, в соответствиями с фф.(1-4), были рассчитаны модули *A*, *B* и *C* (Таблица III). Поскольку мы не имели данных о величине изотермического модуля объемной упругости для этого сплава, расчет проводился в приближении  $K_T = K_s$ .

Возможная связанная с этим ошибка (в предположении, что они

**Таблица III.** Упругие модули третьего порядка объёмного металлического стекла  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (в относительных и абсолютных величинах) в the as-cast состоянии (1) и после отжига при 420°С (2).

	$A/\mu$	A	$B/\mu$	В	$C/C_l$	С
		[GPa]		[GPa]		[GPa]
1	-4.74	-149	-4.79	-150	-0.75	-115
	±0.03	±3	±0.03	±3	±0.07	±15
2	-4.19	-139	-4.22	-141	-0.60	-95
	±0.03	±3	±0.03	±3	±0.1	±15

**Таблица IV.** Упругие модули третьего порядка объёмного металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии (1), после отжига при 340°C (2), последующей закалки с 320°C (3) и кристаллизации (отжиг в течение 5-ти минут при 390°C) (4).

	$A/\mu$	A [GPa]	$B/\mu$	<i>B</i> [GPa]	$C/C_l$	C [GPa]
1	-9.0±0.2	-307±12	-6.5±0.2	-222±11	-4.6±0.3	-940±75
2	-8.7±0.2	-313±12	-5.9±0.3	-212±16	-4.0±0.4	-830±90
3	-9.7±0.2	-328±12	-7.3±0.3	-247±16	-5.3±0.3	-1090±90
4	-7.3±0.2	-268±12	-4.1±0.4	-150±20	-3.4±0.3	-745±60

различаются не более чем на 10%) может привести к понижению модулей *C* и *B* на 50 и 30% (при расчете модуля *A* знания величины  $K_T$  не требуется). Подобные же ошибки для стекла на основе палладия могли составлять 15 % и 30% для модулей *B* и *C* соответственно.

На Рис. 42 и 43 также приведены относительные изменения в зависимости от приложенного напряжения резонансных частот и скоростей звука тех же образцах в зависимости от приложенного напряжения, но подверженных отжигу выше температуры стеклования, так что структурная релаксация в этом случае уже полностью завершена. Видим, что такая обработка влияет на



**Рис.42**. Относительные изменения резонансных частот образца от сжимающего давления в объемном аморфном сплаве  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ . Тёмные значки соответствуют as-cast состоянию светлые – относятся к отжигу при 420 С

ависимости от приложенного одноосного напряжения как f, так и V, что проявляется в уменьшении упругих модулей третьего порядка (см. Табл.III). В случае модуля A эти изменения несомненно превосходят ошибку измерений.

На Рис.44 приведены изменения резонансных частот в зависимости от приложенного напряжения для металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии и после ряда термообработок, в Таблице IV собраны соответствующие модули третьего порядка. Они существенно выше как в относительных, так и в абсолютных единицах, чем для стекла  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ . Хотя точность определения модулей третьего порядка в случае стекла на основе палладия была меньше, так что наблюдаемые изменения при термообработке образцов

3

практически находятся в пределах ошибки, можно всё-таки сказать, что эти изменения имеют



**Рис43**. Зависимости относительных изменений скоростей звука для  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (тёмные значки – as-cast состояние, светлые – образец отожжён при 420 С).

акую же тенденцию, как и в случае стекла на основе циркония: величина ангармоничности уменьшается с увеличением степени релаксации

стекла. Отжиг выше температуры стеклования ведёт к уменьшению модулей третьего порядка, тогда как после закалки от температур в области переохлаждённой жидкости они снова повышаются ДО характерных значений as-cast состояния. Кристаллизация приводит к дополнительному уменьшению модулей третьего порядка (см. Табл.IV). В то же время температурная обработка не вызывает кардинальных изменений этих модулей: они во всех случаях не превышают 30%. Нужно отметить также, что наблюдается весьма заметная нелинейность следующего, четвёртого порядка. Для иллюстрации этого на Рис. 45 приведены зависимости модулей А, В и С для стекла на основе циркония области В высоких напряжений. Видно



**Рис.44.** Изменение относительной резонансной частоты в  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии (1), после отжига при 340<sup>0</sup> C (2) и после закалки с 340<sup>0</sup> C (3).

инейное изменение модулей *В* и *С* с нагрузкой, а структурная релаксация существенно уменьшает наклон этих зависимостей.

Может возникнуть вопрос: действительно ли наблюдаемые модули третьего порядка являются "истинными" модулями, т.е. определяются только изменениями межатомных расстояний при нагружении, или обратимые микроструктурные изменения в результате структурной релаксации, которая может иметь место при приложении напряжения, дают свой вклад в эти величины. Например, внешнее напряжение может вызвать упорядочение (появление преимущественной ориентации) упругих диполей, присутствующих в структуре, вызывая тем дополнительную неупругую самым деформацию и соответствующее уменьшение модулей. Можно, однако,





**Рис.45**. Зависимости упругих модулей третьего порядка с приложенного напряжения в Zr-Cu-Ni-al-Ti в the as-са состоянии (закрашенные значки) и после отжига (светль значки).

в упругие модули третьего порядка и имеет место, то его величина в любом случае не превышает 30%. Такой вывод можно сделать на основании того, что модули третьего порядка кристаллизованных образцах отличаются от их значений в аморфном состоянии не более, чем на 30%.

Таким образом, нами впервые были получены экспериментальные оценки модулей упругости третьего порядка для металлических стекол. Это дает возможность оценить величину параметра  $\beta$ , использованного для оценок в Главе III. Нетрудно показать, что  $\beta = B + 2A/3$ , где A и B – модули упругости третьего порядка в обозначениях Ландау. Из данных Таблиц III и IV видно, что величина <sup>β</sup> для обоих сплавов близка к -10 (т.е. оценки, сделанные в Главе III вполне правомерны). Тем не менее, вопрос о том, можно ли объяснить наблюдаемое "необратимое" изменение модуля только первым членом в ф.(1) остается открытым. Вопервых, полученные оценки свидетельствуют о том, что так можно было бы объяснить изменение модуля сдвига лишь на величины 1-3% (поскольку величина дилатации объемных металлических стекол на основе Zr и Pd в процессе "необратимой" структурной релаксации лежит в диапазоне 0.1-0.3%). Во-вторых, в настоящее время нет достаточных экспериментальных данных, которые бы свидетельствовали о том, что изменения модуля сдвига и объема металлического стекла в процессе этой релаксации действительно связаны друг с другом. Поэтому попробуем сделать качественную оценку возможного вклада второго члена в ф.(1) в изменение модуля сдвига, тем более, что в принятой нами модели в качестве релаксационных центров рассматриваются упругие диполи, которые создают вокруг себя сильные сдвиговые деформации. Известно. что величина сдвиговой деформации, создаваемой упругими диполями может достигать порядка 1 в расчете на единичную концентрацию центров [95], поэтому выбор для оценки 5 =  $\Delta \tau^2 \sim 0.3$  выглядит достаточно разумно. Параметру v В φ.(1) соответствует удвоенный модуль Ламе четвертого порядка γ. Качественная теоретическая оценка этого параметра дает величину ~ -40

[30]. Близкие к этому значению величины для кристаллического материала были получены и экспериментально [111]. Принимая опять  $N\sim0.1$  и  $\Delta n\sim0.2$  получаем для  $\Delta G/G$  величину около 20%. Эта оценка является, конечно, в значительной мере спекулятивной, но демонстрирует, что учет нелинейности упругих модулей действительно может в принципе объяснить возникновение нерелаксационного вклада в "необратимое" изменение модуля сдвига.

Представлялось интересным сравнить полученные данные с результатами работ [59,65,66,68], где исследовалось влияние всестороннего давления на скорости звука в ряде объемных металлических стекол. С этой целью по полученным величинам упругих модулей третьего порядка были рассчитаны зависимости продольной и поперечной скоростей звука для случая всестороннего давления [107]. Оказалось, что для сплава PdCuNiP рассчитанные таким образом зависимости весьма близки по характеру и величинам к приведенным в [59,65] для близкого по составу сплава Pd<sub>39</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>21</sub>, а для ZrCuNiAlTi - находятся в пределах диапазона зависимостей, полученных в [59] для нескольких объемных металлических стекол на основе циркония. Таким образом, имеется хорошее качественное согласие результатов данной работы с данными по влиянию всестороннего давления на скорость звуковых волн.

## Глава V. Нелинейные свойства объёмных металлических стёкол при упругой деформации.

В Главе III, при рассмотрении процесса "необратимой" релаксации модуля сдвига, было сделано предположение, что понижение модуля сдвига при увеличении  $\Delta n$  концентрации неравновесных энергетических состояний релаксационных центров обусловлено нелинейностью упругих свойств материала. В этом случае его относительное изменение должно описываться выражением:

$$\Delta G/G = N \cdot \Delta n \cdot (\beta \cdot \phi + v \cdot \zeta). \tag{1}$$

где N – концентрация релаксационных центров,  $\beta$  и  $^{\nu}$  - отношение соответствующих упругих модулей третьего и четвертого порядка к модулю сдвига,  $\phi$  - величина дилатации при изменении состояния центра, а  $\zeta$  - изменение среднего квадрата сдвиговых деформаций  $\tau$ , связанного с изменением его энергетического состояния. В Главе III были сделаны оценки возможного вклада первого члена в этом выражении в изменение модуля. Однако на самом деле до настоящего времени никаких экспериментальных данных о величинах модулей третьего порядка в металлических стеклах не было, поэтому данная часть работы посвящена их экспериментальной оценке. Надо отметить, что такие данные имеют и более широкую общенаучную ценность, поскольку знание нелинейных характеристик упругих свойств может дать дополнительную информацию о силовых параметрах межатомного взаимодействия в металлическом стекле И. соответственно, об особенностях его атомарной конфигурации.

Определение упругих модулей третьего порядка в объемных металлических стеклах Zr-Cu-Ni-Al-Ti и Pd-Cu-Ni-P проводилось на основе изменения скоростей звука в образцах при их одноосном упругом нагружении [107].

# 5.1. Основные соотношения для измерения упругих модулей третьего порядка.

Упругие модули третьего порядка определяются как третьи производные внутренней энергии U (адиабатические) или свободной энергии (изотермические) по деформации, отнесенной к естественному состоянию. (В изотропном твердом теле число независимых упругих модулей третьего порядка равно 3). Их можно интерпретировать как линейную по деформациям добавку к модулям упругости второго порядка, что и дает один из способов определения модулей третьего порядка - изучение зависимости модулей второго порядка (или скоростей звука) от приложенного напряжения. Зависимости скоростей распространения звука в твердом теле от внешних статических нагрузок впервые были рассчитаны в работе [108], а подробное рассмотрение таких зависимостей в анизотропных материалах проведено в [109].

модулей Для расчёта упругих третьего порядка ΜЫ соотношениями [110], воспользовались следующими известными которые связывают относительные изменения скоростей звука (индекс *l* соответствует продольной волне, а t1 и t2 - двум поперечным волнам), распространяющегося перпендикулярно нагружения, с оси приложенным внешним одноосным напряжением *P*:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{l} = \left(\frac{K_{T} - \frac{2}{3}\mu}{\mu} + \frac{K_{T} - \frac{2}{3}\mu}{2C_{l}}\frac{A}{\mu} + \frac{K_{T} - \frac{5}{3}\mu}{C_{l}}\frac{B}{\mu} - \frac{C}{C_{l}}\right)\frac{P}{3K_{T}}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{t_1} = \left(-\frac{K_T + \frac{4}{3}\mu}{2\mu} - \frac{K_T + \frac{4}{3}\mu}{8\mu}\frac{A}{\mu} - \frac{B}{2\mu}\right)\frac{P}{3K_T},$$
(3)

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{t^2} = \left(\frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{\mu} + \frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{4\mu}\frac{A}{\mu} - \frac{B}{2\mu}\right)\frac{P}{3K_T},$$
(4)

где  $K_T$  - изотермический объемный модуль,  $C_l = K_S + \frac{4}{3}\mu$  - продольный модуль упругости,  $V_{tl}$  и  $V_{t2}$  – скорости сдвиговых волн с вектором поляризации, соответственно параллельным и перпендикулярным оси нагружения. Поскольку в реальном эксперименте непосредственно измеряется не скорость звука, а время распространения звуковой волны, либо, как в нашем случае, резонансная частота, полезно выписать соотношение, связывающее относительные изменения скорости звука и резонансной частоты:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta V}{V} - \frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{2\mu} \frac{P}{3K_T}.$$
 (5)

Таким образом, зная зависимость скоростей звука от внешней нагрузки, можно рассчитать все три модуля упругости третьего порядка.

#### 5.2. Упругие модули третьего порядка

Скорости звука в исходных образцах обоих сплавов были измерены эхо-импульсным и резонансным методами. Для разных образцов каждого сплава в пределах ошибки измерения они совпадали и составляли:  $V_{\ell}=(4.80\pm0.05)\cdot10^3$  m/s,  $V_{\ell}=(2.17\pm0.005)\cdot10^3$  m/s для  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  и  $V_{\ell}=(4.70\pm0.03)\cdot10^3$  m/s,  $V_{\ell}=(1.92\pm0.005)\cdot10^3$  m/s для  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . На Рис.42 представлены зависимости относительного изменения резонансных частот продольных и поперечных колебаний одного из образцов стекла на основе циркония от давления. На Рис.43 приведены усредненные по нескольким образцам или циклам измерений зависимости относительных изменений скоростей звука для этого же сплава, рассчитанные по ф.(4). Из полученных данных, в соответствиями с фф.(1-4), были рассчитаны модули *A*, *B* и *C* (Таблица III). Поскольку мы не имели данных о величине изотермического модуля объемной упругости для этого сплава, расчет проводился в приближении  $K_T = K_s$ .

Возможная связанная с этим ошибка (в предположении, что они

**Таблица III.** Упругие модули третьего порядка объёмного металлического стекла  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (в относительных и абсолютных величинах) в the as-cast состоянии (1) и после отжига при 420°С (2).

	$A/\mu$	A	$B/\mu$	В	$C/C_l$	С
		[GPa]		[GPa]		[GPa]
1	-4.74	-149	-4.79	-150	-0.75	-115
	±0.03	±3	±0.03	±3	±0.07	±15
2	-4.19	-139	-4.22	-141	-0.60	-95
	±0.03	±3	±0.03	±3	±0.1	±15

**Таблица IV.** Упругие модули третьего порядка объёмного металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии (1), после отжига при 340°C (2), последующей закалки с 320°C (3) и кристаллизации (отжиг в течение 5-ти минут при 390°C) (4).

	$A/\mu$	A [GPa]	$B/\mu$	<i>B</i> [GPa]	$C/C_l$	C [GPa]
1	-9.0±0.2	-307±12	-6.5±0.2	-222±11	-4.6±0.3	-940±75
2	-8.7±0.2	-313±12	-5.9±0.3	-212±16	-4.0±0.4	-830±90
3	-9.7±0.2	-328±12	-7.3±0.3	-247±16	-5.3±0.3	-1090±90
4	-7.3±0.2	-268±12	-4.1±0.4	-150±20	-3.4±0.3	-745±60

различаются не более чем на 10%) может привести к понижению модулей *C* и *B* на 50 и 30% (при расчете модуля *A* знания величины  $K_T$  не требуется). Подобные же ошибки для стекла на основе палладия могли составлять 15 % и 30% для модулей *B* и *C* соответственно.

На Рис. 42 и 43 также приведены относительные изменения в зависимости от приложенного напряжения резонансных частот и скоростей звука тех же образцах в зависимости от приложенного напряжения, но подверженных отжигу выше температуры стеклования, так что структурная релаксация в этом случае уже полностью завершена. Видим, что такая обработка влияет на



**Рис.42**. Относительные изменения резонансных частот образца от сжимающего давления в объемном аморфном сплаве  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ . Тёмные значки соответствуют as-cast состоянию светлые – относятся к отжигу при 420 С

ависимости от приложенного одноосного напряжения как f, так и V, что проявляется в уменьшении упругих модулей третьего порядка (см. Табл.III). В случае модуля A эти изменения несомненно превосходят ошибку измерений.

На Рис.44 приведены изменения резонансных частот в зависимости от приложенного напряжения для металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии и после ряда термообработок, в Таблице IV собраны соответствующие модули третьего порядка. Они существенно выше как в относительных, так и в абсолютных единицах, чем для стекла  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ . Хотя точность определения модулей третьего порядка в случае стекла на основе палладия была меньше, так что наблюдаемые изменения при термообработке образцов

3

практически находятся в пределах ошибки, можно всё-таки сказать, что эти изменения имеют



**Рис43**. Зависимости относительных изменений скоростей звука для  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (тёмные значки – as-cast состояние, светлые – образец отожжён при 420 С).

акую же тенденцию, как и в случае стекла на основе циркония: величина ангармоничности уменьшается с увеличением степени релаксации

стекла. Отжиг выше температуры стеклования ведёт к уменьшению модулей третьего порядка, тогда как после закалки от температур в области переохлаждённой жидкости они снова повышаются ДО характерных значений as-cast состояния. Кристаллизация приводит к дополнительному уменьшению модулей третьего порядка (см. Табл.IV). В то же время температурная обработка не вызывает кардинальных изменений этих модулей: они во всех случаях не превышают 30%. Нужно отметить также, что наблюдается весьма заметная нелинейность следующего, четвёртого порядка. Для иллюстрации этого на Рис. 45 приведены зависимости модулей А, В и С для стекла на основе циркония области В высоких напряжений. Видно



**Рис.44.** Изменение относительной резонансной частоты в  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии (1), после отжига при 340<sup>0</sup> C (2) и после закалки с 340<sup>0</sup> C (3).

инейное изменение модулей *В* и *С* с нагрузкой, а структурная релаксация существенно уменьшает наклон этих зависимостей.

Может возникнуть вопрос: действительно ли наблюдаемые модули третьего порядка являются "истинными" модулями, т.е. определяются только изменениями межатомных расстояний при нагружении, или обратимые микроструктурные изменения в результате структурной релаксации, которая может иметь место при приложении напряжения, дают свой вклад в эти величины. Например, внешнее напряжение может вызвать упорядочение (появление преимущественной ориентации) упругих диполей, присутствующих в структуре, вызывая тем дополнительную неупругую самым деформацию и соответствующее уменьшение модулей. Можно, однако,





**Рис.45**. Зависимости упругих модулей третьего порядка с приложенного напряжения в Zr-Cu-Ni-al-Ti в the as-са состоянии (закрашенные значки) и после отжига (светль значки).

в упругие модули третьего порядка и имеет место, то его величина в любом случае не превышает 30%. Такой вывод можно сделать на основании того, что модули третьего порядка кристаллизованных образцах отличаются от их значений в аморфном состоянии не более, чем на 30%.

Таким образом, нами впервые были получены экспериментальные оценки модулей упругости третьего порядка для металлических стекол. Это дает возможность оценить величину параметра  $\beta$ , использованного для оценок в Главе III. Нетрудно показать, что  $\beta = B + 2A/3$ , где A и B – модули упругости третьего порядка в обозначениях Ландау. Из данных Таблиц III и IV видно, что величина <sup>β</sup> для обоих сплавов близка к -10 (т.е. оценки, сделанные в Главе III вполне правомерны). Тем не менее, вопрос о том, можно ли объяснить наблюдаемое "необратимое" изменение модуля только первым членом в ф.(1) остается открытым. Вопервых, полученные оценки свидетельствуют о том, что так можно было бы объяснить изменение модуля сдвига лишь на величины 1-3% (поскольку величина дилатации объемных металлических стекол на основе Zr и Pd в процессе "необратимой" структурной релаксации лежит в диапазоне 0.1-0.3%). Во-вторых, в настоящее время нет достаточных экспериментальных данных, которые бы свидетельствовали о том, что изменения модуля сдвига и объема металлического стекла в процессе этой релаксации действительно связаны друг с другом. Поэтому попробуем сделать качественную оценку возможного вклада второго члена в ф.(1) в изменение модуля сдвига, тем более, что в принятой нами модели в качестве релаксационных центров рассматриваются упругие диполи, которые создают вокруг себя сильные сдвиговые деформации. Известно. что величина сдвиговой деформации, создаваемой упругими диполями может достигать порядка 1 в расчете на единичную концентрацию центров [95], поэтому выбор для оценки 5 =  $\Delta \tau^2 \sim 0.3$  выглядит достаточно разумно. Параметру v В φ.(1) соответствует удвоенный модуль Ламе четвертого порядка γ. Качественная теоретическая оценка этого параметра дает величину ~ -40

[30]. Близкие к этому значению величины для кристаллического материала были получены и экспериментально [111]. Принимая опять  $N\sim0.1$  и  $\Delta n\sim0.2$  получаем для  $\Delta G/G$  величину около 20%. Эта оценка является, конечно, в значительной мере спекулятивной, но демонстрирует, что учет нелинейности упругих модулей действительно может в принципе объяснить возникновение нерелаксационного вклада в "необратимое" изменение модуля сдвига.

Представлялось интересным сравнить полученные данные с результатами работ [59,65,66,68], где исследовалось влияние всестороннего давления на скорости звука в ряде объемных металлических стекол. С этой целью по полученным величинам упругих модулей третьего порядка были рассчитаны зависимости продольной и поперечной скоростей звука для случая всестороннего давления [107]. Оказалось, что для сплава PdCuNiP рассчитанные таким образом зависимости весьма близки по характеру и величинам к приведенным в [59,65] для близкого по составу сплава Pd<sub>39</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>21</sub>, а для ZrCuNiAlTi - находятся в пределах диапазона зависимостей, полученных в [59] для нескольких объемных металлических стекол на основе циркония. Таким образом, имеется хорошее качественное согласие результатов данной работы с данными по влиянию всестороннего давления на скорость звуковых волн.

#### Литература

- 1. Inoue A., Acta mater. 48, 279 306 (2000)
- Cahn, R. W., in *Rapidly Solidified Alloys*, ed. H. H. Liberman. Marcel Dekker, New York, 1993, p.1.
- 3. Chen H.S.- Rep. Prog. Phys., 43, 4, 353-452 (1980)
- 4. Металлические стекла/Под ред. Гилмана Дж. Дж. и Лими Х. Дж., США, 1978: пер. с англ. М.: Металлургия, 1984, 264с.
- 5. Осипов К. А. Аморфные и ультрадисперсные кристаллические среды. М.: Наука, 1972, с. 86.
- Ковнеристый Ю. К., Осипов Э. К., Трофимова Е. А. Физикохимические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983.
- 7. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986, 176с.
- 8. **Хандрих К., Кобе С.** Аморфные ферро- и ферримагнетики: пер. с англ. М.: Мир, 1982. 106 с.
- Masumoto T. Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ., A26, 4-5, 246-262 (1977)
- 10.**Золотухин И. В., Хоник В. А., Сафонов И. А**. Физика и химия стекла, **9**, *1*, 67-73 (1983)
- 11. Pampillo C. A. J. Mater. Sci. Letters, 10, 7, 1194-1227 (1975)
- 12.C. A. Pampillo and H. S. Chen, Mat. Sci. Eng., 13, 181 (1974)
- 13. Masumoto T., Maddin R. Mater. Sci. and Eng., 19, 1-24 (1975)
- 14. Хоник В. А., Золотухин И. В. ФММ, 53, *6*, 1226-1228 (1982)
- 15. Waseda Y., Aust K. T. J. Mater. Sci., 16, 9, 2337 2359 (1981)
- 16. Masumoto T., Hashimoto K., Fujimori H. Sci. Reps Res. Inst. Tohoku Univ, A25, 6, 232 (1975)
- 17.**Spaepen F., Turnbull D**. Ann. Rev. Phys. Chem., **35**, *2*, 241-263 (1984)
- 18. Wagner C. J. Vac. Sci. Techn., 6, 650 (1969)
- 19. Cargill G. S., J. Appl. Phys., 41, 12 (1970)
- 20. Михайлов В. А. Ползучесть металлических стёкол в условиях интенсивной структурной релаксации. Дисс. канд. физ.-мат. Наук. Воронеж: ВГПУ. 1998, 121 с.
- 21.**H. Koizumi, T. Ninomiya.** J. of the Phys. Soc. of Jap., **49**, *3*,1022-1029 (1980)
- 22. Займан Дж. Модели беспорядка/ Дж. Займан. М.: Мир, 1982.-591 с.
- 23. Morris R.C. J. Appl. Phys., 50, 5, 3250-3257 (1979)
- 24. Овидько И.А. Письма в ЖТФ., 13. Вып.7, с.443-446 (1987)

- 25. Лихачев В.А. Теоретическое и экспериментальное исследование дисклинаций / В.А. Лихачев, В.Е. Шудегов, В.Ю. Дудоров, Г.А. Пислегина Л.: ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 1986. 236 с.
- 26.Bernal J. D., Nature, 185, 68 (1960); Proc. R. Soc., A280, 299 (1964).
- 27. Полк Д.Е., Гиссен Б.К. Основные принципы и применение металлических стекол. В кн. "Металлические стекла." Под ред. Д.Д. Гилмана и Х.Д. Лими, США, 1978: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1984, с.12-38.
- 28. Гаскелл Ф. Модели структуры аморфных металлов. В кн. "Металлические стекла: Вып. II. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства." Пер. с англ. - М.: Мир. - 1986, с.12-63.
- 29. Polk D. E. -. Scr. met., 4, p.117 (1987)
- 30.A. V. Granato. Phys. Rev. Lett., 68, 7, 974 (1992)
- 31.A. V. Granato. J. Non-Cryst. Sol., 307-310, 376-386 (2002)
- 32.C. A. Gordon, A. V. Granato, R. O. Simmons, J. Non-Cryst. Sol., 205-207, 216-220 (1996)
- 33.A. V. Granato, J. de Phys. IV, 6, C8-1 (1996)
- 34. Gaskell P.H. J. Non-Cryst. Sol., 32, 1, 207-224 (1979)
- 35. Глезер А.М., Молотилов Б.В. ФММ., 69, 2, 5-28 (1990)
- 36.Briant C. L., Burton J. J. Phys. status solidi B, 85, 393 (1978)
- 37.Gordon J. M. J. Phys. Chem., 83, 7, 889-892 (1979)
- 38.Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Кирилов В. И. в кн.: Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции «Исследование структуры аморфных металлических сплавов». –М.: МИСиС, 1980, с. 159-161.
- 39. Чен Х.С. Структурная релаксация в металлических стеклах // Аморфные металлические сплавы. Под ред. Люборского Ф.Е. М.: Металлургия, 1987, с.52-74.
- 40.30лотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М.: Металлургия, 1991, 158 с
- 41. Cohen M.N., Turnbull D. J. Chem. Phys., 31, 5, 1164-1169 (1959)
- 42. Van den Beukel A., Radelaar S. Acta Met., 31, 3, 419-427 (1983)
- 43. Kruger P., Kempen L., Neuhauser H. Phys. Stat. Sol. (a)., 131, 391-402 (1992)
- 44. Kruger P., Kempen L., Neuhauser H. Key Eng. Mat., 81-83, 555-560 (1993)
- 45. Gibbs M.R.J., Sinning H.-R. J. Mater. Sci., 20, 7, 2517-2525 (1985)
- 46.Sinning H.-R., Leonardsson L., Cahn R.W. Int. J. of Rapid Solidif., 1, 3, 175-197 (1984-85)

- 47. Эгами Т. Атомный ближний порядок в аморфных металлических сплавах // Аморфные металлические сплавы. Под ред. Люборского Ф.Е. - М: Металлургия. 1987, с.92-106.
- 48. Egami T., Jagielenski T. Proc. Fifth Int.Conf. RQM, Elsevier Sci. Publ., 1, 667-670 (1985)
- 49. Kobayashi S., Takeuchi S. Proc. Forth. Int. Conf. RQM, Japan Inst. Metals. Sendai., 1, 505-509 (1982)
- 50.A. Van den Beukel, S.A. Van den Zwaag, A.L. Mulder Acta Met., 32, 11, 1895-1902 (1984)
- 51. A. Van den Beukel, E. Huizer Scr.Met., 19, 11, 1327-1330 (1985)
- 52.G.W. Koebrugge, A. Van den Beukel Scr.Met., 22, 5, 589-593 (1988)
- 53.Zhang Y., Zhao D.Q., Wang R.J., Wang W.H. Acta Mater., 51, 1971-1979 (2003)
- 54. Lam N.Q., Okamoto P.R. MRS Bull. 1, 41 (1994)
- 55. Wang L.M., Wang W.H., Wang R.J., Zhan Z,J., Dai D.Y., Sun L.L., Wang W.K. Appl. Phys. Lett., 77, 8, 1147-1149 (2000)
- 56. Wen P., Wang R.J., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang W.H. J. of Appl. Phys.,93, 1, 759-761 (2003)
- 57.Nishiyama N., Inoue A., Jiang J.Z. Appl. Phys. Lett., 78, 14, 1985-1987 (2001)
- 58.Keryvin V., Vaillant M.-L., Rouxel T., Huger M., Gloriant T., Kawamura Y. Intermetallics, 10 (2002), p.1289-1296
- 59. Wang W.H., Wen P., Wang L.M., Zhang Y., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang R.J. Appl.Phys.Lett. 79, 24, 3947 (2001).
- 60. Wang W.H, Li L.L, Pan M.X., Wang R.J. Phys.Rev.B 63, 052204 (2001).
- 61. W.L. Johnson. Solid State & Materials Science, 1, 383-386 (1996)
- 62.Shreider S., Thiyagarayan P., Johnson W.L. Appl. Phys. Lett., 68, 493-495 (1996)
- 63. Löffler J.F., Bossuyt S., Glade S.G., Johnson W.L. Appl.Phys.Lett., 77, 525 (2000).
- 64. Zhang H., Subhach G., Kecskes L.J., Dowding R.J. Scripta Materialia, 49, 447-452 (2003)
- 65. Wang W.H., Wang R.J., Yang W.T., Wei B.C., Wen P., Zhao D.Q., Pan M.X. J. Matter. Res., 17, 6, 1385-1389 (2002)
- 66. Wang L.M., Sun L.L., Wang W.H., Zhan R.J., Dai D.Y., Wang W.K. Appl. Phys. Lett. 77, 23, 3734-3736 (2000)
- 67. Wang W.H., Wang R.J., Li F.Y., Zhao D.Q., Pan M.X. Appl. Phys. Lett. 74, 13, 1803-1805 (1999)
- 68. Wen P., Wang R.J., Wang W.H. J. Matter. Res., 17, 7, 1785-1788 (2002)
- 69. Wang W.K. Materials Transaction, 42, 4, 606-612 (2001)

- 70. Vaillant M.L., Keryvin V., Rouxel T., Kawamura Y. Scripta Materialia, 47, 19-23 (2002)
- 71. Zhuang Y.X., Wang W.H. J. Appl. Phys., 87, 11, , 8209-8211 (2000)
- 72. Gadaut P., Pautrot S. J. Non-Cryst. Sol., 316, 146-152 (2002)
- 73. Zhang B., Zu F.Q., Zhen K., Shui J.P., Wen P. J. Phys.: Condens. Matter, 14, 7461-7470 (2002)
- 74. Pelletier J.M., Van den Moortèle B. J. Non-Cryst. Sol., 325, 133-141 (2003)
- 75. Pelletier J.M., Van den Moortèle B., Lu I.R. Mater. Sci. Eng., A336, 190-195 (2002)
- 76.Lee M.L., Li Y., Feng Y.P., Carter C.W., Intermetallics, 10, 1061-1064 (2002)
- 77.Perera D.N., Tsai A.P. J.Phys.: Condens. Matter., 11, 3029-3042 (1999)
- 78. Perera D.N., Tsai A.P. J.Phys. D: Appl. Phys., 32, 2933-2941 (1999)
- 79.Schröter K., Wilde G., Willnecker R., Weiss M., Samwer K. And Donth E. Eur. Phys. J. B, 5, 1-5 (1998)
- 80.Suh D., Dauskardt R.H. J. Non-Cryst. Sol., 317, 181-186 (2003)
- 81. Ichitsubo T., Kai S., Ogi H., Hirao M., Tanaka K. Scripta Mat. 49, 267 (2003).
- 82. Zhang Y., Zhao D.Q., Wang R.J., Wang W.H. Acta Mat. 51, 1971 (2003).
- 83. Mizubayashi H., Murayama S., Tanimoto H. J. All. Compounds., 330-332, 389-392 (2002)
- 84. Khonik V.A, Spivak L.V. Acta Mat. 44, 1, 367 (1996).
- 85.Morito N., Egami T. Acta metal. 32, 4, 603 (1984)
- 86.Berlev A.E., Bobrov O.P., Csach K., Kaverin V.L., Khonik V.A., Kitagawa K., Miškuf J., and Yurikova A., J. Appl. Phys. 92, 5898, (2002)
- 87. Кобелев Н.П., Сойфер Я.М. ФТТ, 21, 1362, (1979)
- 88. Кобелев Н.П., Николаев Р.К., Сойфер Я.М., Хасанов С.С. ФТТ 40, 1,173 (1998)
- 89. Новацкий В., Теория упругости. Мир, М., 1975
- 90. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, 45, 12, 2124 (2003).
- 91. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А., Вестник Тамбовского Университета, 8, 4, 545 (2003)
- 92. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, 48, 3, 389-395 (2006)
- 93. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, 47, 3,400 (2005).
- 94.Белявский А.Е., Бобров О.П., Косилов А.Т., Хоник В.А. ФТТ 38, 30 (1996)

- 95. Новик А., Бери Б. Релаксационные явления в твердых телах. Атомиздат, М., (1975). 472 с.
- 96.Granato A.V. J. Phys. Chem. Sol. 55, 931 (1994)
- 97. Khonik V.A. Phys. Stat. sol. (a) 177, 173 (2000).
- 98. Khonik V.A, Kitagawa K., Morii H. Journ. Appl. Phys. 87, 12, 8440 (2000).
- 99. **Труэл Р., Элбаум Ч., Чик Б.** Ультразвуковые методы в физике твердого тела. Мир, М. (1972). 307 с.
- 100. Fursova Yu.V., Khonik V.A. Phil.Mag.Lett. 82, 10, 567 (2002).
- 101. N.P. Kobelev, E.L. Kolyvanov, V.A. Khonik. Abstract book of International conference "The XXI International Conference on Relaxation Phenomena in Solids", p.164, Voronezh, 2004
- 102. Ohta M., Berlev A.F., Khonik V.A., Kitagawa K. Phil. Mag., 83, 21, 3463 (2003)
- 103. Бобров О.П., Лаптев С.Н., Нейхойзер Х., Хоник В.А., Чах К. ФТТ, 46, 10, 1801 (2004)
- 104. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, **47**, *4*, 646-649 (2005)
- 105. Granato A., Lücke K. Journ. Appl. Phys. 27, 583 (1956).
- 106. Teutonico L.J., Granato A.V., Lücke K. Journ. Appl. Phys. 35, 220 (1964).
- 107. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, 47, 3, 395-399 (2005)
- 108. Hughes D.S., Kelly J.L. Phys.Rev. 92, 1145 (1953).
- 109. Терстон Р. Распространение волн в жидкостях и твердых телах. В кн.: Физическая акустика, т.3, ч.А, М., Мир, 1966
- 110. Ноздрёв В.Ф, Федорищенко Н.В. Молекулярная акустика. М., "Высшая школа", 1974, с.171
- 111. Шалашов Г.Н. Акуст. Журнал, **30**, *3*, 386-390 (1984)
- 112. Bains A.S., Gordon C.A, Granato A.V., Schwarz R.B. Journ.All.Comp. 310, 20 (2000)
- 113. Wang W.H. Ann.Chim.Sci.Mat. 27, 5, 99 (2002).
- 114. Hiki Y., Yagi T., Aida T, Takeuchi S. Journ.All.Comp. 355, 42 (2003).
- 115. Bobrov O.P, Khonik V.A., Laptev S.N., Yazvitsky M.Yu. Scripta Mat. 49, 255 (2003).
- 116. Абросимова Г.Е., Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, 46, 10, 1797-1800 (2004)

#### Выводы

- Исследовано влияние процессов необратимой структурной релаксации в ОМС Zr-Cu-Ni-Al-Ti и Pd-Cu-Ni-P на затухание звука и модуль сдвига, выделены обратимые и "необратимые" вклады в их изменение с температурой и изучены частотные, температурные и временные зависимости.
- 2. Получены оценки спектра энергий активации и частоты попыток процесса "необратимой" структурной релаксации. Величина частотного фактора свидетельствует о том, что релаксационные центры являются малоатомными конфигурациями. Показано, что температурные, частотные и временные зависимости могут быть объяснены в рамках феноменологической модели, основанной на представлении о наличии в стекле релаксационных центров типа упругих диполей с двухъямным энергетическим потенциалом.
- Впервые обнаружено, что процесс "необратимой" структурной релаксации в ОМС может быть "восстановлен" с помощью специальной термической или деформационной обработки.
- 4. Показано, что деформационная обработка и закалка с температур выше Тg приводит к возникновению низкотемпературных релаксационных пиков внутреннего трения, которые исчезают после термообработок при температурах значительно ниже Tg. Оценён активационный объём, связанный с этим релаксационным процессом.
- Показано, что "необратимое" изменение модуля сдвига на низких частотах состоит из двух компонент: релаксационной, обусловленной подавлением низкотемпературного релаксационного процесса, и нерелаксационной.

- Исследованы амплитудные зависимости затухания звука и модуля сдвига, показано, что они обусловлены элементами структуры, отличными от тех, которые обусловливают процесс "необратимой" структурной релаксации.
- 7. Впервые определены упругие модули третьего порядка в ОМС, исследована их эволюция при термообработке.
- Обнаружено аномальное поведение упругих свойств ОМС Zr-Cu-Ni-Al-Ti в процессе кристаллизации.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты № 01-02-16461 и № 05-02-17726), Министерства образования и науки РФ (грант № НШ-2169.2003.2) и Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (CRDF) (проект № RP1-2320-VO-02).

В заключение я хочу выразить глубокую признательность Николаю Павловичу Кобелеву за всестороннюю помощь, передачу навыков владения экспериментальными методиками, руководство, ценные советы и поддержку при выполнении работы, Николаю Владимировичу Классену за регулярное обсуждение, множество полезных замечаний, проявленное внимание и заинтересованность, Хонику Виталию Александровичу и Абросимовой Галине Евгеньевне за плодотворное сотрудничество и помощь в исследованиях, Семёну Залмановичу Шмураку за конструктивное обсуждение, а также всех сотрудников ИФТТ РАН, чья деятельность способствовала выполнению этой работы. Основные результаты опубликованы в следующих работах:

- Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Температурные зависимости низкочастотного внутреннего трения и модуля сдвига в объемном аморфном сплаве. ФТТ, 45, в.12, с.2124-2130, 2003
- Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Низкочастотное внутренне трение и структурная релаксация в объемном аморфном сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti. Труды III Международной конференции "Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений" (MPFP) (Тамбов, 2003), Вестник Тамбовского университета, т.8, в.4, с. 545-548, 2003
- Г.Е. Абросимова, Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Влияние температурной обработки на скорость звука и упругие модули в объемном металлическом стекле Zr-Cu-Ni-Al-Ti. ФТТ, 46, в.10, с.1798-1800, 2004
- Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Временные и амплитудные зависимости затухания и модуля сдвига при необратимой структурной релаксации объемного металлического стекла Zr-Cu-Ni-Al-Ti. ФТТ, 47, в.3, с.400-403, 2005
- Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Нелинейные упругие характеристики объемных металлических стекол Zr<sub>52.5</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub> и Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>. ФТТ,47,в.3,с.395-399, 2005
- Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Влияние деформационной и термической обработок на затухание и модуль сдвига в объемном металлическом стекле Zr-Cu-Ni-Al-Ti. ФТТ, 47, в.4, с.646-649, 2005

- N.P. Kobelev, E.L. Kolyvanov and V.A. Khonik The acoustic study of irreversible structural relaxation in a bulk metallic glass. *Abstract book of International conference "The XXI International Conference on Relaxation Phenomena in Solids", p.164,* Воронеж, 2004
- N.P. Kobelev, E.L. Kolyvanov and V.A. Khonik Nonlinear elastic properties of a bulk metallic glasses Zr<sub>52.5</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub> and Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>. *Abstract book of International conference "The XXI International Conference on Relaxation Phenomena in Solids"*, p.199, Воронеж, 2004

### Глава I. Литературный обзор

#### 1.1 Металлические стёкла

Как было упомянуто во Введении, уже относительно давно научились получать металлические сплавы в аморфном состоянии металлические стёкла. Пионерами здесь обычно считаются Дювез (Duwez) и Мирошниченко. Технология Дювеза с сотрудниками предполагала выстреливание капли расплава на охлаждающую металлическую подложку с достаточно быстрым отводом тепла, чтобы было подавить процессы кристаллизации. можно В результате получались «пятачки» металлического сплава, при рентгеновском анализе которых оказалось, что они не имеют дальнего порядка, т.е. находятся В аморфном состоянии. В виду своих размерных такие МС были мало удобны для исследований характеристик физических свойств, и поэтому «аморфный бум» начался только после того, как Macyмото (Masumoto) с коллегами предложили новый способ получения МС – метод спиннингования расплава (melt-spinning), который позволяет получить протяжённые ленты МС толщиной до 50 µm. Вслед за этим стали появляться работы по изучению процессов аморфизации металлических сплавов при получении из расплава, определению особенностей на температурной кривой (температуры стеклования, кристаллизации, их зависимости от различных условий), работы, касающиеся механических свойств (модули упругости, пределы прочности, текучести), механизмов деформации и их изменения в различных условиях и др. Кроме того, начались исследования проблемы структурного состояния МС.

Есть два термина, определяющие некристаллическое состояние вещества – «аморф» и «стекло». Аморфным называется состояние, в котором отсутствует дальний порядок, процесс получения здесь не

Стеклом учитывается. называют некристаллическое же часто структурное состояние, которое получено при остывании жидкости (или расплава). Помимо этого способа, аморфное состояние можно получить пластической также при больших степенях деформации, при радиационном облучении поверхности, при осаждении из паровой и газовой фаз, при осаждении из раствора, с помощью ионного напыления осаждения. Однако, как правило, рентгеновские И картины OT способами полученных некристаллических материалов разными являются одинаковыми, схожи и многие другие свойства (хотя в поведении некоторых свойств могут быть и некоторые отличия). Мы будем термином «металлическое называть стекло» именно металлический сплав, полученный из расплава при его достаточно быстром охлаждении.

При быстром охлаждении расплава жидкость ниже температуры кристаллизации оказывается в метастабильном состоянии. Чем больше степень переохлаждения, тем сильнее термодинамическая движущая сила перехода жидкости в кристалл, и поэтому через некоторое время, необходимое для образования критического зародыша, расплав начинает кристаллизоваться, и тогда процесса образования стекла – стеклования – мы не увидим. Отметим, что скорость образования кристаллического зародыша определяется скоростью диффузии атомов, т.е. вязкостью жидкости при температуре в данный момент. При понижении температуры вязкость растёт, соответственно замедляется и скорость образования зародыша – появляется так называемый нос на ТТТ-кривой (температурно-временной диаграмме состояния). По мере уменьшения температуры жидкость всё время находится в метастабильном состоянии, но это состояние не постоянно в конфигурационном смысле – оно всё время изменяется, структура следует за температурой, образуя квазиравновесную конфигурацию атомов для данного значения

температуры, постепенно увеличивается число связей, растёт вязкость. Если скорость охлаждения достаточно высока, то В какой-то определённый момент вязкость настолько увеличится, что такая подстройка станет невозможной вследствие структуры малой конфигурация подвижности атомов заморозится атомная И



переохлаждённая жидкость станет стеклом. Начиная с этого момента, структура больше не является метастабильной – она неравновесна, кинетически заморожена. Температура, при которой происходит такой переход, называется температурой стеклования T<sub>g</sub>. Важной особенностью является то, что T<sub>g</sub> не является термодинамической температурой, она полностью определяется кинетическими факторами – чем быстрее была скорость охлаждения, тем выше T<sub>g</sub>. Отметим, что выше T<sub>g</sub> кристаллизация не начинается только из-за нехватки времени
для образования зародыша при быстром охлаждении, тогда как ниже T<sub>g</sub> кристаллизация не идёт вследствие замороженности движения атомов.

Так как процесс закалки обычного МС происходит очень быстро, то определение температуры стеклования при этом затрудненно. Поэтому величину  $T_g$  определяют при нагреве от низких температур по изменениям в физических свойствах материала. Наиболее часто  $T_g$  определяют методом DSC: при повышении температуры с постоянной скоростью на кривой теплового потока проявляется эндотермический эффект, началу которого и соответствует величина  $T_g$ . Далее с ростом температуры наблюдается один или несколько экзотермических пиков – металлическое стекло кристаллизуется; температура  $T_x$ , при которой это происходит, является ещё одним параметром MC.

Как Т<sub>д</sub>, так и Т<sub>х</sub> зависят от скорости, с которой происходит температурное сканирование образца: при увеличении скорости оба значения смещаются в сторону больших температур. Кроме кривых DSC фиксирования процесса стеклования могут для использоваться температурные зависимости вязкости, удельного объёма, теплоёмкости, сжимаемости и др. В любом случае на температурной кривой вблизи Т<sub>д</sub> обнаруживаются характерные особенности. Тут надо отметить, что величина T<sub>g</sub> может меняться в зависимости от того, на основе какого физического параметра была она определена, поэтому такую информацию всегда следует учитывать.

Так как MC является состоянием замороженной жидкости, а жидкость менее плотна по сравнению с кристаллическим состоянием, то MC также несколько менее плотно относительно своего кристаллического аналога – в среднем на ~2%. Эта разница в объёме находит отражение в виде понятия свободного объёма, которое играет важную роль в теоретических попытках описания структуры MC,

пластической деформации и эволюции свойств при структурной релаксации.

При исследовании физических свойств МС оказалось, что они обладают замечательным набором механических, магнитных, коррозионных и прочих характеристик. Наряду с высокой прочностью, которая в ряде случаев превышает прочность лучших конструкционных сталей, МС обладают удовлетворительной пластичностью, так что многие из них можно даже прокатывать.

Из-за особенностей структуры предел прочности  $\sigma_{\rm B}$ металлических стёкол приближается к теоретическому значению Е/50, где Е – модуль Юнга [3]. Однако надо учесть, что модуль Юнга для аморфных сплавов на 25 – 30% ниже, чем в кристаллических аналогах. прочностью MC Одновременно с высокой обладают высокой твёрдостью по HV (табл.I). Теоретический расчёт предела прочности твёрдого тела с разупорядоченной атомной структурой показал, что прочность аморфного тела должна быть близка к теоретической [5]. прочности совершенного кристалла Экспериментальные показывают существенное повышение прочностных исследования характеристик сплавов при переводе их из кристаллического состояния в аморфное [6].

сплав	HV	σв, МПа	σт, МПа	Е, ГПа	$E/\sigma_B$	δ, %
$Fe_{80}B_{20}$	1100	3130	-	169	54	-
$Fe_{78}Mo_2B_{20}$	1015	2600	-	144	55	-
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	640	1710	-	144	84	-
$Fe_{80}P_{13}C_7$	760	3040	2300	121	40	0,03
$Fe_{78}Si_{10}B_{12}$	890	3330	2180	85	26	0,3
$Ni_{75}Si_8B_{17}$	860	2650	2160	103	39	0,14
$Ni_{49}Fe_{29}P_4B_6Al_2$	-	1960	-	103	53	0,02
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	910	2940	-	104	36	-
$Pd_{80}Si_{20}$	325	1330	850	67	50	0,11
$Cu_{60}Zr_{40}$	540	1960	1350	76	38	0,20
$Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$	730	1860	-	106	57	-
$Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$	129	1810	1000	82	45	0,3
$La_{80}Al_{20}$	-	430	-	24	56	0,1 – 0,2

Таблица I. Механические свойства аморфных металлических материалов [8, 9, 10]

В зависимости от вида деформации проявляется различная степень макроскопической пластичности МС. Для одноосной деформации величина полной деформации до разрушения составляет 1–2%, при этом пластическая деформация мала – 0,1 -0,3%. Сжатие, изгиб и прокатка демонстрируют значительно большую величину пластической деформации. Пластическая деформация некоторых аморфных сплавов на основе палладия при комнатной температуре достигает 40% [7].

В зависимости от температуры МС проявляют два различных вида пластической деформации. При достаточно низких температурах (ниже 0,7 T<sub>g</sub>) происходит локализованная негомогенная деформация [11]. При одноосном растяжении пластическая деформация сосредоточена в нескольких полосах сдвига под углом 45<sup>°</sup> к оси растяжения. Особенностью МС является отсутствие в них деформационного упрочнения. Подтверждение этого дают испытания, проведённые Пампилло и Ченом [12]. Поверхность разрушения имеет венозную структуру и гладкие области, возникающие в результате сдвига. Это говорит о вязком характере разрушения.

Морфология поверхностей разрушения существенно не меняется при 77 и 293 К, общее число и размеры пор остаются постоянными, вследствие чего можно говорить об отсутствии диффузионных механизмов при осуществлении негомогенной деформации [7].

При температурах T>0,75T<sub>g</sub> негомогенная деформация переходит в гомогенную, полосы сдвига в этом случае не образуются, а материал деформируется вязким образом [13]. Если при гетерогенной деформации материал оставался макроскопически хрупким, то при гомогенной деформации появляется выраженная стадия пластического течения. Предел прочности начинает сильно уменьшаться с ростом температуры.

В процессе высокотемпературной пластической деформации поры закалочного происхождения, имеющие размер 2-3 мкм, увеличиваются

11

до 5-15 мкм [14]. Наблюдаемые закономерности говорят о том, что при температурах, близких к T<sub>g</sub>, роль диффузионных процессов резко возрастает.

Аморфные сплавы на основе Fe, Co и Ni, содержащие Cr и P, обладают чрезвычайно высокой коррозионной стойкостью в различных средах [15]. Одной из причин этого является то, что на поверхности MC образуется окисная плёнка, защищающая нижележащие слои. MC могут пассивироваться как в атмосферных условиях, так и в агрессивных средах, при этом плёнка обладает высокой степенью однородности из-за отсутствия в аморфном состоянии границ зёрен и других дефектов, характерных для кристаллической фазы. Такая однородность плёнки и позволяет ей проявлять высокую коррозионную стойкость вследствие подавления процесса гетерогенного травления поверхности.

материал	$T=40^{\circ}C$	T=60°C				
Нержавеющие стали						
74Fe-18Cr-8Ni	17,86 - 17,64	120				
66,5Fe-17Cr-14Ni-2,5Mo	-	27,47 - 31,01				
Аморфные сплавы						
$Fe_{71}Cr_9P_{13}C_7$	Не корродирует	Не корродирует				
$Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$	То же	То же				
$Fe_{65}Cr_{10}Ni_5P_{13}C_7$	То же	То же				

Таблица II. Скорость коррозии (мм/год) [16].

МС на основе Fe, Co и Ni могут быть ферромагнетиками, ферримагнетиками и пара- и диамагнетиками. По сравнению с кристаллическими материалами аморфные ферромагнетики имеют несколько более низкие значения температуры Кюри и индукции насыщения, но всё же они пригодны для практического использования. Аморфные магнитные сплавы имеют низкие значения коэрцитивной силы, высокую намагниченность насыщения и малые потери на перемагничивание. По основным магнитным параметрам ряд аморфных металлических сплавов не уступает лучшим магнитомягким кристаллическим сплавам [6]. Термическая обработка магнитных МС позволяет получать множество состояний от аморфного до кристаллического. Варьирование состава вместе с термообработкой позволяют получать материалы с наперёд заданными свойствами, что даёт широкие возможности для практического применения. Кроме того, хорошие магнитные качества МС дополняются другими ценными свойствами: высокая прочность, коррозионная стойкость, удельное электросопротивление [7].

Так как МС являются метастабильными фазами вещества, то практически все их свойства зависят от температуры. При температурах, близких к температуре стеклования T<sub>g</sub>, в стекле начинают быть заметными процессы структурной релаксации, которые необратимым образом изменяют механические, упругие и другие свойства МС. Поэтому эффективное использование МС возможно только до определённых температур, превышение которых ведёт к весьма сильным изменениям в структуре МС и, как следствие, потере нужного комплекса свойств: например, при релаксации сочетание высокой твёрдости, прочности с приемлемой пластичностью изменяется в сторону охрупчивания и уменьшения твёрдости и прочности.

### 1.2 Объёмные металлические стёкла

Чтобы приготовить обычные MC, необходимы высокие скорости охлаждения – порядка  $10^5 - 10^7$  K/s. Именно такие большие критические скорости и обусловливают возможность получения MC в виде лент, проволок, в общем, в необъёмной, неполноразмерной форме. Однако в начале 90-х годов были найдены сплавы, имеющие низкие критические скорости охлаждения без кристаллизации (вплоть до 1 K/s). Эти сплавы могут быть получены в стеклообразной форме разливкой из жидкого

13

состояния в полноразмерной форме – толщины образцов могут достигать величин ~ 100 mm. Такие сплавы стали называть объёмными металлическими стёклами (OMC). Чертой, отличающей ОМС от обычных металлических стёкол, является гораздо большая способность стеклования, которую принято связывать с величиной интервала переохлаждённой жидкости  $\Delta T = T_x - T_g$ . Если для обычных сплавов этот промежуток обычно не превышает 5-10 градусов, и его иногда даже трудно идентифицировать на кривых DSC, то для ОМС  $\Delta T$  может достигать значений порядка 100 К. Иноэ (Inoue) выделил три эмпирических правила, которым должны удовлетворять компоненты сплавов, чтобы их можно получить в виде ОМС: 1) за единичными исключениями все ОМС являются многокомпонентными сплавами, число составляющих элементов более трёх; 2) значительная разница в атомных размерах элементов, более чем на 12 %; 3) отрицательная теплота смешивания главных компонентов. Отдельной группой ОМС, не удовлетворяющей этим правилам, стоят сплавы семейств Pd-Cu-Ni-P и Pd-Ni-P. Кроме того, все ОМС (за исключением единичных составов) являются сплавами с глубокой эвтектикой и низкой температурой плавления Т<sub>т</sub>.

Объёмные металлические стёкла обладают таким же комплексом свойств, как и обычные МС. А именно, они также прочны, пластичны, обладают высокой коррозионной стойкостью прекрасными И магнитомягкими свойствами. Как и в МС, в ОМС протекают процессы структурной релаксации, отражающиеся свойствах на ИХ И характеризуемые широким спектром энергий активации, что служит доводом в пользу близости структурного строения MC и OMC. ОМС, также как и МС, обладают некоторым избытком объёма по сравнению с кристаллическим состоянием, но несколько меньшим: изменение плотности составляет 1 – 1.5 %.

Сохраняя все положительные качества обычных МС, объёмные металлические стёкла, кроме того, предоставляют как минимум два преимущества: 1) OMC уже дополнительных ΜΟΓΥΤ напрямую рассматриваться как конструкционные материалы, из которых можно изготовлять полноценные элементы конструкций, в отличие от МС, которые в этом смысле могут использоваться лишь как армирующие компоненты; 2) ОМС предоставляют возможность применения таких исследовательских методик, которые не доступны для ленточных МС, в частности, полный набор механических испытаний и акустических методов. В силу большой сопротивляемости кристаллизации (или способности стеклообразования) OMC позволяют провести исследования в той температурной области, которая труднодоступна для ленточных металлических стёкол: вблизи Т<sub>д</sub> и до температуры кристаллизации, не допуская при этом самой кристаллизации и оставаясь в аморфной области. Это даёт возможность более детально изучить природу самого аморфного состояния как такового.

### 1.3 Модели структуры

В основе «решения» структуры кристаллов лежат дифракционные методы. Анализируя результат рассеяния излучения кристаллом можно в принципе восстановить пространственное положение атомов, причём для этого существенен факт трансляционной периодичности координат идентичных атомов. Однако стёкла не обладают периодической структурой, и это является главной причиной, из-за которой все дифракционные методы не могут быть использованы в той полной мере, в которой они применяются к кристаллам.

Из данных по дифракции рентгеновских лучей на стёклах можно лишь получить некие усреднённые значения, которые могут отвечать нескольким альтернативным структурным описаниям. В этом смысле

15

одной из важных характеристик является определяемая экспериментально функция радиального распределения (ФРР), дающая среднее число атомов в слое от r до r + dr от произвольно выбранного за начало отсчёта атома.

И ввиду того, что сейчас нет метода, позволяющего с той же строгостью, что и для кристаллов, судить о пространственном расположении атомов в стекле, одним из путей развития представлений о структуре стекла является моделирование.

При построении моделей структуры МС руководствуются физическими соображениями и сопоставлением экспериментально установленных свойств материала с такими же, но рассчитанными исходя из данной конкретной модели. При этом стремятся получить максимальное соответствие в ФРР, значении плотности, деформационном поведении и т.п.

К настоящему времени предложено множество моделей структуры МС, однако большинство их условно можно разделить на две группы [17]: одни исходят из квазижидкостной концепции о вероятностном хаотическом распределении атомов, другие предлагают структуру МС как структуру, получающуюся из кристалла, в который вводятся дефекты, и при некоторой концентрации последних кристалл переходит в аморфное состояние. Надо отметить, что применение термина тут несколько неоправданно ввиду того, что «квазижидкостная» не представлять собой простую структура жидкости может и совокупность хаотически расположенных атомов. Поэтому лучше говорить о моделях первого типа, как о моделях, идеализацией которых является совокупность хаотично расположенных в пространстве атомов, которая занимает наименьший объём из всех возможных, т.е. плотная хаотичная упаковка атомов. В свою очередь идеализацией моделей второго рода является кристаллическая структура кристалла с высокой плотностью дефектов.

При увеличении скорости охлаждения расплава размер кристаллических зёрен уменьшается. Этот факт послужил одним из оснований для выдвижения микрокристаллических моделей. Также одним из доводов стало то, что первый максимум интерференционной функции для многих аморфных металлических сплавов находится вблизи брэгговского соответствующих максимума отражения кристаллических фаз [6]. Согласно микрокристаллической модели стекло состоит из случайным образом ориентированных кристалликов размерами менее 2 нм [3]. В рамках этой модели находят естественное объяснение наличие ближнего порядка, отсутствие трансляционной симметрии и схожесть первых координационных сфер для стекла и соответствующего кристаллического сплава. Вследствие высокой плотности межзёренных границ такая структура должна содержать большое количество дефектов и искажений [18].

И всё же микрокристаллическая модель не нашла должного подтверждения. Каргилл (Cargill) [19] пришёл к выводу, что с помощью простых моделей случайной упаковки кристаллитов невозможно воспроизвести все имеющиеся в наличии экспериментальные факты. Главной сложностью модели является существование границ раздела между кристаллами. Уменьшение плотности вследствие наличия границ не может быть согласованно с экспериментальными данными – плотность аморфных сплавов всего на 1 – 2 % меньше соответствующих кристаллических фаз. Вдобавок несоответствие ФРР и некоторых физических свойств не подтверждает микрокристалличность структуры МС [20].

Коизуми (Koizumi) [21] предложил *дислокационную модель* МС. Аморфное состояние достигается путём введения в кристалл сетки

17

близкорасположенных дислокаций. Плотность дислокаций должна быть  $10^{18} - 10^{19} \text{м}^{-2}$ , однако тогда отличить одну дислокацию от другой становится невозможно [22]. Из-за этого дислокационная модель не получила распространения.

В отличие от дислокационных в дисклинационных моделях [23, 24] в кристалл вводится сетка дисклинаций, устраняющая кристалличность дефекты состояния. Такие поворотного типа служат центрами стеклования, рост которых приводит к возникновению структуры стекла. В ЭТОМ случае стекло рассматривается как результат самоорганизации системы атомов в процессе закалки, а не как замороженное состояние жидкости. Дисклинационные модели позволяют, используя упругие поля дислокаций и дисклинаций, объяснить такие свойства МС как отсутствие деформационного упрочнения, напряжение течения, процесс кристаллизации, прочностные свойства. Полную характеристику моделей этого типа можно найти в [25].

Первым модель жидкости как совокупность *случайной плотной упаковки твёрдых сфер* одинакового радиуса (СПУ, dense random packing of hard spheres) предложил Бернал (Bernal) [26]. Затем эта модель была перенесена и на аморфные материалы. В экспериментах Бернала стальные шарики помещались в резиновую упаковку, чтобы получить как можно меньший объём, ведь аморфные сплавы всего на 1– 2 % отличаются по плотности от своих кристаллических аналогов. Далее они перемешивались и в контейнер заливался расплавленный воск. Потом



**Рис.1**. Многогранники, образованные упаковкой одинаковых сфер (по Берналу) [5].

полученная структура анализировалась с помощью оптического микроскопа. Было установлено, что полученная структура не является кристаллической и коэффициент упаковки равен 0,6366, при этом данная модель, в отличие от микрокристаллической, не имеет внутренних границ [27].

Анализируя полученные данные, Бернал показал, что существует только пять многогранников с равными треугольными гранями, чтобы



**Рис.2**. Сравнение ФРР W(r), рассчитанной для СПУ-модели (гистограмма) и экспериментальной для аморфного сплава Ni<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>, [7].

нутри них не могла поместиться сфера такого же радиуса. Эти дельтагранники ограничивают так называемые «поры» Бернала [28]. Чаще всего в полученной структуре СПУ встречаются октаэдр и тетраэдр, которые встречаются и в кристаллическом состоянии.

СПУ-модель даёт расчётную ФРР, которая описывает наибольшее количество особенностей экспериментальной ФРР по сравнению с другими моделями.

На основе модели Бернала Полк (Polk) [29] смоделировал структуру аморфных сплавов типа металл-металлоид, в которой атомы металла образуют СПУ-структуру, а металлоид занимает поры, соответствующие порам Бернала. Исходя из этой модели получается, что наибольшая устойчивость сплава будет при 20 ат.%. Но, как оказалось, больших пор, в которых размещаются атомы металлоида, недостаточно и, кроме того, при заполнении пор сильно искажается структура дельтагранников, длины рёбер изменяются примерно на 15 % [6].

Главная проблема СПУ-модели состоит в том, что она построена для моноатомной структуры, тогда как MC имеют сложный состав, включая минимум два компонента, а объёмные металлические стёкла (OMC), как правило, четыре компонента [1].

Гранато (Granato) [30] предложил модель конденсированного состояния, которая описывает аморфное и жидкое состояния. Основной идеей в модели является введение в решётку междоузлий и расчёт поправок термодинамических потенциалов, связанных с этой добавкой (междоузельная модель аморфного состояния). На примере ГЦКметаллов Гранато в рамках своей модели, исходя из термодинамических соображений, объяснил уменьшение модуля сдвига, поведение теплоёмкости в аморфном состоянии и, кроме того, показал возможный механизм возникновения температуры плавления. На основе этой модели появилась возможность также описания ряда релаксационных эффектов. Недостатком ее, как и модели Бернала, является ее моноатомность, а также некоторые проблемы в описании ФРР. Материал по модели представлен в работах [30-33].

Ещё одну группу представляют *стереохимические модели*. Эти модели исходят из схожести первой координационной сферы МС и кристалла. Для бинарных сплавов типа металл-металлоид окружение атома металлоида в МС сходно с окружением в кристалле [28]. По предположению несколько атомов металлоида и металла составляют многогранник, являющийся структурной единицей МС [34]. Затем следует плотная упаковка таких ячеек. Стереохимическая модель даёт хорошее описание структуры МС типа переходный металл – металлоид при высоком содержании металлоида [35].

Кластерные модели [36], как и микрокристаллические, полагают существование упорядоченных областей в структуре MC - кластеров. Как показали машинные расчёты, небольшое число частиц может иметь

более низкую энергию в том случае, если они образуют определённым образом упорядоченную, но некристаллическую конфигурацию. Кластеры, содержащие элементы симметрии, не согласующиеся с трансляционной периодичностью кристаллической решётки, могут быть образованы повторением локальной тетраэдрической плотной упаковки. Тетраэдрическая упаковка не может заполнить всё пространство, так как накапливается эффект несогласованности углов, увеличивается энергия упругой деформации, И кластеры типа становятся ЭТОГО самоограничивающимися. Так же как и в микрокристаллической модели, в кластерной модели проблемным оказывается описание границ между упорядоченными областями – кластерами.

Гордон (Gordon) [37] предложил полимерную модель структуры МС. Структура основывается на линейной или боковой цепочке с чередованием атомов металла и атомов металлоида. Пространство между цепочками наполняется оставшимися атомами, которые доводят Z=12±1, координационное число ДО значения полученного экспериментально. Сходной является модель трёхмерной сетки «ковалентных» связей между металлом и металлоидом, которая стабилизирует аморфное состояние [38]. Данные модели подходят чтобы объяснить для сплавов, содержащих металлоиды, только возникновение ковалентных связей. Кроме того, недостатком полимерной модели является необходимость наличия двух сильно различающихся типов связи – ковалентной и металлической, чтобы удовлетворить экспериментальным значениям расстояний между атомами.

Подводя итог, надо сказать, что на сегодняшний день ни одна из моделей структурного состояния аморфных систем не может объяснить всех наблюдаемых закономерностей и полностью описать все особенности физических свойств аморфных материалов.

### 1.4 Структурная релаксация

Металлические стёкла находятся термодинамически В неравновесном структурном поэтому состоянии И постоянно испытывают необратимые изменения структуры, понижающие свободную энергию системы – т. н. структурную релаксацию (СР). Такой тип движения атомов существенно влияет на все свойства материала, причём в такой степени, что обсуждать свойства аморфного сплава имеет смысл только при учёте степени и параметров релаксации [7, 39, 40]. Другими словами, полученные закалкой МС не полностью стабилизированы относительно аморфного состояния, и различного рода термическая обработка сопровождается структурной релаксацией без начала кристаллизации.

В связи с этим встала проблема объяснения физических механизмов, стоящих за проявлениями СР. Было предложено несколько моделей СР, здесь же будут упомянуты основные из них: модель СР на основе свободного объёма, модель спектра энергий активации и смешанная модель Ван ден Бейкеля.(Van den Beukel).

По модели свободного объёма вязкость среды тем выше, чем меньше средняя величина свободного объёма  $v_f$  на одну кинетическую частицу. Увеличение вязкости можно рассматривать как замедление движения атомов, т.е. уменьшение скорости СР. Согласно Коэну (Cohen) и Тёрнбаллу (Turnbull) [41] вероятность нахождения атома с относящимся к нему свободным объёмом в интервале от  $v_g$  до v + dv есть

$$p(v)dv = \frac{g}{v_f} \exp\left(-\frac{gv}{v_f}\right) dv ,$$

где g – геометрический фактор (1/2<g<1).

В условиях переохлаждённой жидкости средняя величина свободного объёма достигает равновесного для данной температуры

значения, которое замораживается при закалке стекла. Последующие термические обработки вызывают релаксацию избыточного свободного объёма. Уравнение в случае закалки и последующего отогрева стекла получено в [42]:

$$\frac{dv_f}{dt} = -\frac{c}{q} \frac{\left(v_f - v_{fe}\right)}{gv^*} \exp\left(-\frac{Q_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{gv^*}{v_f}\right),$$

где с - константа, q – скорость изменения температуры,  $v_{fe}$  - равновесное значение  $v_f$ ,  $Q_a$  - энергия активации отжига "дефектов",  $v^*$  - избыточный свободный объём. Используя это соотношение, можно вычислить изменение плотности стекла (~1%), рост вязкости, скорость гомогенной деформации.

Недостатком модели является использование одной энергии активации процессов релаксации, что не соответствует экспериментальным данным.

Распределённый спектр времён релаксации учитывается в модели спектра энергий активации процессов локальных перестроек атомов. Формально релаксационные явления описываются дифференциальным уравнением

$$-\frac{dN}{dt}=XN^n$$
,

где N - плотность центров релаксации, t - время, X - постоянная, n - порядок реакции. В случае термоактивируемых процессов X определяется уравнением Аррениуса

$$X = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

где *E* - энергия активации, *A* - константа с размерностью частоты. В процессе термического отжига при различных температурах "срабатывают" центры релаксации с энергиями активации, лежащими в энергетической полосе, соответствующей каждой температуре. По мере

нагрева вклад в релаксацию и зависящее от неё изменение свойства дают центры со всё более возрастающими активационными энергиями.

Анализ показывает [43 - 46], что в случае изотермического отжига изменение физического свойства *ΔP* при температуре T за время t выражается в виде

$$\Delta P(T,t) = P_0 kT \ln(v_0 t),$$

где  $v_0$  - частота попыток преодоления энергетического барьера,  $P_0$  - возможное изменение свойства, вызванное релаксацией. Полученное уравнение приводит к логарифмической кинетике изменения физического свойства, что часто наблюдается в изотермических экспериментах.

Свой взгляд на проблему структурной релаксации развивает Эгами (Egami), который предположил наличие в MC двух различных ближних порядков: композиционный (химический) и топологический. Химический ближний порядок подразумевает ΤО, что атом определённого сорта стремится окружить себя атомами вполне определенных сортов возникает химическое упорядочение. — Топологический ближний порядок подразумевает наиболее выгодное расположение атомов безотносительно к их химическому сорту. И в этом ключе СР состоит из двух частей, отражающих упорядочение в каждой из подсистем: топологическая (Topological Short-Range Ordering) - TSRO) и химическая (Chemical Short-Range Ordering - CSRO) релаксации. При этом топологическая релаксация даёт необратимый вклад в СР, а химическая – обратимый. Ознакомиться с этими представлениями можно в [47 - 49].

Модель Ван ден Бейкеля развивает представления о СР, принимая за основу классификацию Эгами. Процессу химического упорядочения соответствует распределённый спектр энергий релаксации, в этом смысле эта часть СР может анализироваться с точки зрения модели спектра энергий СР, а процессу топологического упорядочения сопоставляется вполне определённое значение энергии активации – тогда можно пользоваться представлениями модели свободного объёма. Положения этой смешанной модели Ван де Бейкеля представлены в [50,51,52]. Однако трудности её состоят в том, что представляется мало вероятным, чтобы химическое упорядочение протекало независимо от топологического [45]; также есть мнение [45], что топологические изменения не могут проходить с одной энергией активации.

# 1.5 Влияние структурной релаксации на упругие модули и внутреннее трение.

В настояшее время наблюдается явный недостаток систематических исследований поведения упругих модулей ОМС в широком диапазоне температур: от комнатной до температуры кристаллизации и выше. Также далеко не полно изучена кристаллизация МС и сопутствующие ей процессы. В литературе присутствует лишь несколько работ, в которых последовательно изучается влияние тепловой предыстории образца и связанной с ней структурной релаксации ниже T<sub>g</sub> на механические свойства, T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub> и кристаллизацию MC.

В связи с недостаточностью экспериментальных данных нет и удовлетворительного понимания сущности физических механизмов происходящих в МС релаксационных процессов, также как и нет и полного представления о характере структурных элементов, в них участвующих.

На сегодняшний день имеется следующая информация по данной проблеме.

Во многих работах констатируется, что упругие модули сдвига в ОМС, как и в обычных металлических стёклах, ниже по сравнению с кристаллическим состоянием (см., например, [53-56]).

Зависимость модуля сдвига G и других упругих модулей от температуры показывает, что они постепенно уменьшаются с ростом температуры вплоть до Т<sub>g</sub> [53-58]. В работе [57] не обнаружено существенных изменений модуля сдвига в области Т<sub>д</sub> для ОМС Коэффициент Пуассона  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . при ЭТОМ, наоборот, увеличивается. При этом в области переохлаждённой жидкости наблюдается провал G, который затем сменяется подъёмом и последующим сложным поведением при кристаллизации и после неё. Авторы объясняют такое поведение резким падением вязкости и проявлением вязкого течения в области переохлаждённой жидкости, а последующее поведение \_ сложное выпадением И ростом кристаллической фазы.

Плавное понижение G при постоянном нагреве вплоть до  $T_g$ , а после более быстрое его уменьшение в ОМС  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  в области переохлаждённой жидкости отмечается в [58].

В то же время в ряде работ [53,59,60] отмечается увеличение упругих модулей при температурах ниже или вблизи T<sub>g</sub>.

В литературе в настоящий момент имеются данные о том, что в большинстве ОМС перед кристаллизацией происходит фазовое расслоение на несколько различных аморфных фаз [61-63]. Впервые фазовое расслоение наблюдалось в сплавах на основе циркония ZrTiNiCuBe [62]. Предполагается, что оно существенно определяет начальной кристаллизации способствовать процессы И может образованию мелкодисперсной нанокристаллической фазы, погруженной в аморфную матрицу.

Кинетика кристаллизации ОМС ZrCuAlNi рассматривается в [58]. Отмечается, что кристаллизация проходит в три стадии, первая из которых отличается механизмом зарождения от двух последующих. Сложная неодностадийная кристаллизация ОМС на основе циркония отмечается и в [54, 64, 65]. Работа [56] свидетельствует о том, что в сплаве PdNiCuP, в котором не обнаружено фазового расслоения, также протекает как минимум два различных кристаллизационных процесса.

В работах [66-69] исследовано влияние давления на упругие модули ОМС. Отмечается, что с ростом давления все упругие константы растут, при этом до давлений 2 GPa включительно не наблюдается пластической деформации, что указывает на то, что измерения проводились в упругом диапазоне материала. В противоположность этому модуль сдвига G в неметаллических аморфных материалах понижается с ростом давления. Измеренная в этих работах объёмная сжимаемость оказалась равна среднему по величине значению объёмной сжимаемости металлических компонентов ОМС. Исходя из полученных зависимостей, авторы выдвинули предположение, что ближний порядок в ОМС сильно коррелирует с ближним порядком в соответствующих металлических компонентах.

В работе [70] приведены данные о влиянии различных тепловых обработок на механические свойства и процесс кристаллизации. Получено, что разные режимы: либо нагрев с постоянной скоростью, либо ступенчатые отжиги последовательно повышаюшейся С максимальной температурой приводят к различающимся значениям упругих модулей и прочности и разным конечным кристаллическим фазам. Влияние предварительного отжига на температуру стеклования Т<sub>g</sub> и кристаллизацию ZrTiCuNiBe исследовано в [71]. Изменения Т<sub>g</sub> вследствие предварительных отжигов не обнаружено, температура первого кристаллизационного пика имеет тенденцию уменьшаться,

также как и интервал переохлаждённой жидкости  $\Delta T = T_x - T_g$ . В то же время отжиг понижает энергию активации процесса стеклования и повышает энергию активации кристаллизации. В этой же работе получено, что и T<sub>2</sub>, и T<sub>x</sub> зависят от скорости нагрева. Все соответствующие температуры увеличиваются при увеличении скорости нагрева, и эта тенденция не зависит от того, отжигался предварительно образец или нет. Влияние изотермических отжигов вблизи Т<sub>д</sub> рассматривается в [65]. Были проведены длительные отжиги ОМС ZrTiCuNiBe от 2-х до 90 часов. В отличие от [71] здесь отмечается зависимость T<sub>g</sub> от предварительного отжига: T<sub>g</sub> увеличивается с увеличением времени отжига. Начало кристаллизации T<sub>x</sub> тоже возрастает по температуре; величина  $\Delta T$  уменьшается при увеличении времени отжига, что указывает на разные реакции T<sub>g</sub> и T<sub>x</sub> на такую предварительную обработку. Ещё одним интересным результатом является то, что при достаточно длительных отжигах исчезает первый кристаллизационный пик. Авторы предполагают, что в этом случае отжиг вблизи Т<sub>д</sub> инициирует первичную кристаллизацию и, таким образом, при дальнейшем измерении соответствующий ей пик DSC не При рефлексов кристаллической проявляется. ЭТОМ фазы на дифрактограмме не наблюдается, что предположительно объясняется малыми размерами кристаллитов.

Рассмотрим данные по внутреннему трению в ОМС, полученные экспериментально на данный момент. Что касается фонового поведения затухания  $Q^{-1}$ , то оно постепенно увеличивается с ростом температуры и начинает возрастать быстрее с температуры стеклования  $T_g$  [72-75]. Как выше описывалось, этой области соответствует изменение наклона температурной зависимости модуля упругости, который начинает быстро уменьшаться. Такое поведение получило название  $\alpha$  -релаксации

и является обычным для неметаллических стёкол, а также наблюдалось и в случае ленточных МС. Отметим, что изменения ниже  $T_g$  называют  $\beta$  -релаксацией.

Для OMC ZrTiCuNiBe наблюдался монотонный рост  $Q^{-1}$  и последующий пик, соответствующий первичной кристаллизации [74]. Похожее поведение, т.е. обнаружение <sup>*а*</sup> - и <sup>*β*</sup> -релаксаций в стекле PdCuNiP отмечено в [75]. Кроме того, на инфранизких частотах обнаруживаются пики внутреннего трения в области температур между T<sub>g</sub> и T<sub>x</sub> [76-80]. Эти пики внутреннего трения уменьшаются с понижением температуры, откуда авторы делают вывод, что внутреннее трение обусловлено термически активируемыми релаксационными процессами. Пики внутреннего трения довольно широкие и имеют форму [76,78,80], откуда асимметричную можно заключить 0 присутствии в ОМС распределённого спектра времён релаксации. Этот результат находится в согласии с тем, что распределённый спектр обнаруживается и у обычных МС, и у других аморфных материалов.

Отсутствует непротиворечивость экспериментальных данных по поводу присутствия пика  $Q^{-1}$  в области температуры стеклования  $T_g$ . Так, в [81] докладывается о пике внутреннего трения в районе  $T_g$ , при этом отмечаются и изменения качественного характера в поведении упругих модулей (скачки, изменение наклона и т.п.). Небольшой пик внутреннего трения в районе  $T_g$  наблюдался и в [82].

Имеется ряд работ, в которых исследуется внутреннее трение, связанное с водородом в ОМС. Например, работа [83]. В ней авторы обнаружили широкий низкотемпературный пик в области 250 К, который предположительно объясняется механизмом, сходным с релаксацией Снука в кристаллах. В результате отжигов этот пик уменьшается, становится уже и смещается в сторону более высоких температур.

В деформированных металлических стёклах наблюдаются пики внутреннего трения в области температур ниже комнатной [84]. Отметим здесь, что пики  $Q^{-1}$  в этой области температур в случае кристаллических материалов обычно связывают с процессами, в которых участвуют дислокации. Поэтому в принципе такое поведение можно попытаться объяснить с помощью введения понятия о линейных дефектах в MC, подобных дислокациям.

Интересной представляется работа [85]. В ней проведён цикл изохронных и изотермических измерений ленточного MC FeNiCrPB, однако полученные результаты типичны и для ОМС. В работе констатируется, что металлическое стекло обладает распределённым спектром энергий активации. При изотермическом отжиге отмечается логарифмическое изменение затухания со временем. В результате длительных изотермических отжигов установлено, что величина Q<sup>-1</sup> выходит на насыщение. Получаемое квазиравновесное значение меняется с температурой отжига, т.е. это значит, что при достаточном времени МС переходит в метастабильное состояние. Для объяснения полученных результатов авторы предложили феноменологическую модель на основе центров релаксации с несимметричным локальным потенциалом, простейшим случаем которого является двухъямный.

Подводя итог, надо отметить, что в некоторых из упомянутых выше работ значения Tg и T<sub>x</sub> брались из калориметрических измерений, проведенных с одной скоростью нагрева, а последующие определение и анализ эволюции упругих характеристик при термической обработке выполнялись с другими скоростями нагрева. А, как известно, температура стеклования T<sub>g</sub> является кинетической характеристикой и

31

напрямую зависит от скорости изменения температуры. Кроме того, эти измерения выполнены в разных частотных диапазонах, на разных материалах и на образцах с разной термической предысторией, что затрудняет обобщение полученных данных.

Ещё одним моментом является практически полное отсутствие данных о структурной релаксации ОМС и изменении упругих констант при температурах ниже T<sub>g</sub>: нет экспериментов по определению энергетического спектра ЭТИХ процессов, характерных времён релаксации И Т.П. Однако такая термическая обработка И соответствующая ей структурная релаксация МС существенно влияет на многие свойства [3].

Таким образом, к настоящему моменту общим для всех работ является понижение упругих модулей в области выше T<sub>g</sub>, хотя особенности температурного хода перед этим различаются у разных авторов; считается, что кристаллизация вызывает резкий рост упругих модулей (хотя есть работы, где наблюдается более сложное поведение). В настоящее время практически отсутствует информация о кинетике и энергетических характеристиках процессов, протекающих ниже T<sub>g</sub>.

### 1.6 Постановка задачи

Проведённый анализ литературных данных показывает, что как процессы структурной релаксации, так и некоторые аспекты процессов кристаллизации в объёмных металлических стёклах недостаточно изучены.

Таким образом, целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование с помощью акустических методов процессов структурной релаксации объёмных металлических стёкол в широком температурном диапазоне, интерпретация на этой основе возможных физических механизмов этих процессов и участвующих в них элементов структуры, а также изучение особенностей поведения упругих свойств при кристаллизации объёмных металлических стёкол

Исходя из цели работы были определены следующие задачи исследования:

- 1. Исследование частотных, температурных временных И зависимостей низкочастотного внутреннего трения и модуля сдвига ОМС в области температур между комнатной и температурой кристаллизации, выделение этой основе обратимых на И необратимых компонент процесса структурной релаксации и оценка их активационных параметров.
- Исследование особенностей поведения затухания звука и модуля сдвига ОМС в области температур вблизи и ниже комнатной и характера их изменения в результате деформационной и термических обработок.
- 3. Исследование амплитудных зависимостей затухания и модуля сдвига в различных температурных диапазонах.
- 4. Экспериментальное определение модулей упругости третьего порядка в ОМС.
- 5. Исследование изменения упругих свойств ОМС на разных этапах их кристаллизации.

### Глава II. Методика эксперимента

#### 2.1 Выбор материалов и получение образцов

Для исследования структурной релаксации в ОМС были выбраны сплавы  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . И Данный выбор обусловлен, во-первых, тем, что оба сплавы обладают большой способностью к стеклообразованию и их можно довольно легко получить в аморфном состоянии. Во-вторых, эти сплавы широко представлены В литературе, ЧТО даёт возможность сравнивать экспериментальные результаты. В-третьих, данные сплавы существенно различаются по составу и принадлежат к разным группам ОМС, в связи с чем возможно изучить как свойства, характерные для ОМС в целом, так и частные, меняющиеся от одного состава к другому. Кроме того, в сплаве Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> отсутствует фазовое разделение в области переохлаждённой жидкости, что делает его удобным модельным материалом для исследований и позволяет изучать явления без дополнительного усложняющего влияния такого процесса.

Аморфные объёмные заготовки сплавов были получены в Воронежском государственном педагогическом университете. Zr<sub>52.5</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub> необходимой Исходный сплав композиции (чистота компонентов не менее 99.8 %) готовился индукционной плавкой в условиях левитации в вакууме ~10<sup>-2</sup> Ра. Далее полученный сплав измельчался и переплавлялся в кварцевой ампуле при ~10<sup>-3</sup> Ра и подвергался выдавливанием аргоном под давлением 3×10<sup>5</sup> Ра (чистота 99.993 %, аргона содержание кислорода ~0.0007 %) В медную изложницу, находящуюся при комнатной температуре. Скорость закалки составляла около 10<sup>2</sup> K/s. Получаемые заготовки имели размеры 2×4×50 mm<sup>3</sup> или 3x5x60 mm<sup>3</sup>. Подробнее с этими процедурами можно ознакомиться в [86].

Исходный сплав Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> готовился прямой плавкой компонентов по двухзонному методу в кварцевой ампуле при контролируемом давлении фосфора. Процедура закалки была аналогична используемой для сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti.

Образцы вырезались из заготовки с помощью электроискровой резки и затем механически шлифовались и полировались. Они представляли собой бруски квадратного или прямоугольного сечения площадью от  $\sim 1$  до  $\sim 4$  mm<sup>2</sup> и длиной от 20 до 40 mm для низкочастотных измерений на крутильном маятнике и  $\sim 3 \times 6$  mm<sup>2</sup> с длиной от 5 до 16 mm в случаях измерений резонансным и эхо-импульсным методами.

Структурное состояние образцов контролировалось методом рентгенографии на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием СиК<sub>α</sub> излучения. Плотность циркониевого стекла составляла примерно 6.68 g/cm<sup>3</sup>, палладиевого – 9.27 g/cm<sup>3</sup>.

## **2.2** Экспериментальные методики измерения модулей упругости и внутреннего трения

Измерения внутреннего трения и модуля сдвига на низких частотах проводились на обратном крутильном маятнике в вакууме ~ 10<sup>-2</sup> Ра. Схема маятника и положения образца приведены на Рис. 3.

Принципиальная блок-схема измерительной установки обратного маятника приведена на Рис. 4.

Индуктивности 7 входят в состав колебательного контура ВЧ генератора. При возникновении случайных крутильных колебаний на образце установленные на коромысле маятника сердечники 6 за счёт колебаний изменяют индуктивность и, следовательно, частоту, выдаваемую ВЧ-генератором. Полученный сигнал переменной частоты подаётся на измеритель девиации частоты, который выделяет уже



Рис.3 Схема основных элементов обратного крутильного маятника.



### Рис.4 Блок-схема измерительной установки для низких частот (крутильный маятник)

зкочастотную полезную составляющую в виде синусоидальных колебаний и направляет её на усилитель низкой частоты. С усилителя

сигнал подаётся на осциллограф, частотомер и блок счёта импульсов при измерении внутреннего трения на свободных колебаниях. Данный блок состоит из амплитудного дискриминатора, пропускающего только импульсы, удовлетворяющие определённым амплитудным рамкам, пределах, позволяющих пропускать которые могут меняться В амплитуду сигнала, изменяющуюся от 1.4 до 3.4 раза. Далее прошедшие импульсы поступают счётчик. С усилителя низкой частоты на напряжение, величина которого может меняться с помощью блока регулировки обратной связи, подаётся на электромагнит, сопряженный с постоянным магнитом на коромысле маятника. Таким образом, в маятнике поддерживается только собственная частота механической системы, потому что только эта частота находится в фазе с сигналом обратной связи, а все другие подавляются.

Вся установка, изображённая на Рис.3, находится в камере, в которой может быть создан вакуум порядка 10<sup>-2</sup> Ра, а также получены температуры от 100 К до 700 К. Температура регулируется печью



**Рис.5** Блок-схема эхо-импульсной установки измерения скорости звука. сопротивления на постоянном токе, значение скорости нагрева устанавливается вручную величиной напряжения, подаваемого на блок питания печи.

Для измерения скоростей звука при комнатной температуре и их изменения в зависимости от предшествующей обработки применялись эхо-импульсный и ВЧ-резонансный методы [87, 88].

В случае эхо-импульсного метода в образец размером примерно 3×2×5 mm<sup>3</sup> с помощью пьезопреобразователя вводится короткий (~1 µs) высокочастотный импульс (5 MHz) продольных либо поперечных звуковых волн. Короткий ультразвуковой импульс содержит пять колебаний с частотой 5 MHz и близкой к гауссовой огибающей. К двум



Рис.6 Блок-схема установки для измерений ВЧ-резонансным методом.

взаимно параллельным противоположным граням образца с помощью смазки прижимались два преобразователя — возбуждающий датчик и приёмный датчик. Скорость звука рассчитывалась по формуле  $c = 2d/\Delta t$ , где d - размер образца,  $\Delta t$  - время между двумя последовательными импульсами на экране осциллографа, определяемое с помощью системы цифровой задержки. Особенностью схемы является то, что она на выходе даёт недетектированный сигнал, что позволяет получать фазовую скорость звука в процессе измерения. Принципиальная блок-схема установки приведена на Рис.5.

ВЧ-резонансный метод применялся при измерении зависимостей скоростей звука от давления в процессе одноосного упругого

образцов. Пьезодатчики ниобата нагружения ИЗ ЛИТИЯ ИЛИ пьезокерамики приклеивались с противоположных друг другу сторон перпендикулярно оси нагружения. Для склейки использовались жидкая эпоксидная смола и воск. При этом могли возбуждаться продольная волна либо поперечные волны с поляризацией вдоль или поперёк оси определялось выбором ориентацией нагружения, что И преобразователей. Частоты измерений составляли от 4 до 10 MHz. Блоксхема установки приведена на Рис.6.

### 2.3 Процедуры экспериментов

Измерения внутреннего трения и модуля сдвига проводились на обратном крутильном маятнике в вакууме ~10<sup>-2</sup> Ра в диапазоне температур от 100 до 700 K. Частота измерений зависела от геометрических размеров образцов и изменялась от 5 до 40 Hz. Все измерения можно разделить на две группы: нагрев с постоянной скоростью до определённой температуры с последующим охлаждением и ступенчатые изотермические отжиги. Скорости нагрева в изохронных 0.5 до 4 K/min. экспериментах варьировались ОТ Времена изотермических отжигов составляли от 20 min до 1.5 часов. Снятие временных характеристик начиналось через 5 минут, необходимых для стабилизации температуры, которая поддерживалась В процессе измерения с точностью до 1 К. Данная процедура проводилась последовательно через одинаковые температурные интервалы при примерно равных временах выдержек для каждой температуры. Температурные и временные зависимости снимались при относительной амплитуде деформации ~10<sup>-5</sup>. Во время специального изучения амплитудных зависимостей величина амплитуды увеличивалась от исходного минимального значения дискретным образом и изменялась в диапазоне от ~1·10<sup>-5</sup> до 3·10<sup>-4</sup>. Амплитудные зависимости снимались в процессе перехода от меньших к большим амплитудам.

ВЧ-резонансный [87] метод применялся для изучения зависимостей скоростей звука от приложенного одноосного напряжения. Упругое деформирование производилось сжатием образцов вдоль их длинной оси на испытательной машине Instron до напряжений около 1 GPa, что существенно меньше предела прочности испытываемых стёкол, который составлял примерно 1.5 – 1.7 GPa. Величина пластической деформации до разрушения не превышала 0.3 %. Изменение нагрузки производилось при скоростях испытательной машины от 0.002 до 0.1 mm/min, акустические измерения проводились при постоянной нагрузке. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Измерения скоростей звука эхо-импульсным методом проводились также при комнатной температуре на частоте 5 MHz в схеме на прохождение [88].

### 2.4 Ошибки измерений

В методе крутильного маятника модуль сдвига исследуемого материала пропорционален квадрату частоты, а именно

$$G = \frac{LI}{kS^2} \omega^2,$$

где L - длина образца, I - момент инерции системы, в данном случае он определяется конструкцией маятника и практически не зависит от формы и размеров образца,  $\omega$  - круговая частота, k - коэффициент, зависящий от формы поперечного сечения образца, а S - площадь поперечного сечения.

Величина  $D = kS^2G$  называется жёсткостью бруса на кручение. В случае квадратного сечения  $D \approx 0.1406G(a)^4$  [89], где *a* - сторона сечения.

В настоящей работе измерялась относительная величина модуля сдвига  $G/G_0$ , где  $G_0$  - модуль при начальной (комнатной) температуре. Это связано с тем, что для измерения абсолютных величин необходимо достаточно точно контролировать сечение образцов по длине, точно фиксировать рабочую длину образца, что при применяемых обычных прижимных зажимах представляет заметную сложность. Контроль формы сечения, необходимый для измерения абсолютной величины модуля сдвига, предполагает дополнительную трудоёмкую обработку. Кроме того, нужно знать момент инерции всей измерительной системы, что также вносит ошибку в определение абсолютной величины. Поэтому при изучении температурных зависимостей модуля, требуемые в других частях работы, определялись эхо-импульсным методом, который даёт гораздо большую точность (не хуже 0.5 %).

Относительные значения даются в виде  $\frac{G(T,t)}{G_0}$ , где T и t температура и время. Ошибка измерений получается дифференцированием этого выражения по длине, стороне площади сечения образца, частоте и температуре:

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{1}{G} \left( \frac{\partial G}{\partial L} \Delta L + \frac{\partial G}{\partial I} \Delta I + \frac{\partial G}{\partial a} \Delta a + \frac{\partial G}{\partial \omega} \Delta \omega + \frac{\partial G}{\partial T} \Delta T \right)$$

$$G = \frac{IL}{0.1406(a)^4} \omega^2$$

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta I}{I} - \frac{4\Delta a}{a} + \frac{2\Delta \omega}{\omega} + \frac{1}{G} \frac{\partial G}{\partial T} \Delta T$$

Погрешности в линейных размерах  $\Delta L/L$  и  $\Delta a/a$  обусловлены температурным коэффициентом расширения, при этом они равны друг другу и в сумме остаётся только -  $3\frac{\Delta a}{a}$ . Максимальный диапазон

изменения температуры во время эксперимента  $\Delta T$  составлял примерно 600 К. Принимая температурный коэффициент расширения  $\alpha$  равным 10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup>, получим, что ошибка в определении температурного хода

модуля сдвига (рассчитанная по формуле  $\frac{\Delta a}{a} = \alpha \Delta T$ ) не превышает 0.4 %.

Связанная с этим же членом ошибка, вызванная точностью измерения температуры  $\Delta T = 1$  K, пренебрежимо мала – порядка 0.001 %.

Так как момент инерции системы практически не зависит от образца и инерционная часть установки находится при постоянной температуре во время проведения измерений, то ошибка  $\frac{\Delta I}{I}$  пренебрежимо мала.

Ошибка, связанная с определением периода колебаний, не превышает 0.01 %, а вклад, связанный с членом  $\frac{1}{G} \frac{\partial G}{\partial T} \Delta T$ , при  $\Delta T = 1$  К составлял от 0.03 % до 0.2 % в зависимости от диапазона температур.

При определении внутреннего трения методом свободных колебаний крутильного маятника величина  $Q^{-1}$  определяется по формуле

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \ln \frac{A_1}{A_2},$$

где N - число колебаний, соответствующее уменьшению амплитуды от  $A_1$  до  $A_2$ . Ошибка в определении N составляет ±1, что соответствует возможному просчёту счетчика на единицу. Величины  $A_1$  и  $A_2$  - пороги срабатывания триггерных устройств дискриминатора. Нестабильность порогов триггеров составляет 0.2 %.

Относительная ошибка в измерении затухания представляется в виде

$$\frac{\Delta Q^{-1}}{Q^{-1}} = \frac{\Delta A_1}{A_1 \ln \frac{A_1}{A_2}} + \frac{\Delta A_2}{A_2 \ln \frac{A_1}{A_2}} + \frac{\Delta N}{N}$$

В эксперименте значения N варьировались в пределах от 10 до 500. При небольшом затухании ошибка  $\frac{\Delta N}{N}$  составляла примерно 0.3 % и основной вклад в погрешность измерений давался неточностью порогов  $A_1$  и  $A_2$ . В области больших температур  $\frac{\Delta n}{N} \approx 10$  %. Разброс экспериментальных точек на температурной зависимости  $Q^{-1}$  равен примерно 5 %, что вполне укладывается в погрешность измерений.

Точность определения скоростей звука на эхо-импульсной установке составила 0.25 % для сдвиговых колебаний и 0.5 – 1 % для продольных колебаний. Относительная погрешность в этом случае определяется формулой

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta t}{t}$$

где d - размер образца и t - время прохождения звука в образце.

Относительная погрешность определения резонансной частоты в резонансном методе не превышала 4·10<sup>-4</sup>.

### Глава III. Влияние структурной релаксации на температурные и временные зависимости модуля сдвига и внутреннего трения.

### 3.1. Температурные зависимости.

Рассмотрим теперь типичные температурные зависимости поведения модуля сдвига и затухания в объёмных металлических стёклах  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  и  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . Измерения проведены на обратном крутильном маятнике в вакууме ~10<sup>-2</sup> Ра в температурном диапазоне от 300 до 700 К при частотах измерений от 5 до 40 Hz в режиме нагрева с постоянной скоростью (2 K/min) при амплитуде ~10<sup>-5</sup> [90-92].

На Рис.7 представлены характерные температурные зависимости декремента затухания  $\delta$  и относительного изменения квадрата резонансной частоты f маятника для нескольких частот измерений ( $f^2$ ~G). Как видно, изменение модуля сдвига с температурой до начала кристаллизации (~700 K) имеет немонотонный характер (линейное уменьшение в области от комнатной температуры до примерно 500 K, практически независящий от температуры участок от 500 до 600 K с небольшим ростом вблизи 600 K и сверхлинейный спад выше 600-650 K). Отметим, что изменение модуля сдвига G до температур примерно 400-450 K является обратимым, а величина затухания лежит в пределах фонового уровня.

За исключением области выше 600 К изменение модуля сдвига в стекле Zr<sub>52.5</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub> с температурой не зависит от частоты измерений. Следовательно, наблюдаемые особенности в поведении ниже 600 К не могут быть связаны с релаксационным вкладом в его эффективную величину.
Величина затухания увеличивается с уменьшением частоты. Это свидетельствует о том, что в данном диапазоне частот для



**Рис.7.** Температурные зависимости квадрата резонансной частоты крутильного маятника и декремента затухания в сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti при нагреве образца со скоростью 2K/min.



**Рис.7.** Температурные зависимости квадрата резонансной частоты крутильного маятника и декремента затухания в сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti при нагреве образца со скоростью 2K/min.

елаксационных процессов должно выполняться условие *w t* > 1 (*t* - время релаксации). После начала процесса кристаллизации величина затухания быстро падает.

Отмеченное выше немонотонное поведение модуля сдвига в области температур ниже температуры кристаллизации вызывает интерес к тем процессам, которые стоят за этим. Поэтому были более подробно проведены исследования температурных зависимостей в этой области температур. В случае необратимых изменений удобно

р

проводить циклические температурные отжиги с постепенно повышающейся максимальной температурой, до которой нагревается образец. Такая процедура и была проведена на обоих стёклах.

Нагрев образца Zr-Cu-Ni-Al-Ti до температур 500 К и выше сопровождается необратимыми изменениями: увеличением модуля и



**Рис.8**. Относительное изменение квадрата резонансной частоты и декремента затухания в ходе четырех последовательных циклов нагрева до 525К (1), 625К (2), 670К (2) и 700К (4). Настала изистелит 40. Цт



**Рис.8**. Относительное изменение квадрата резонансной частоты и декремента затухания в ходе четырех последовательных циклов нагрева до 525К (1), 625К (2), 670К (3) и 700К (4). Частота измерений 40 Hz.

уменьшением затухания, о чем свидетельствуют результаты циклических температурных испытаний (Рис.8). При этом в повторном цикле нагрева линейная температурная зависимость модуля сохраняется примерно до максимальной температуры предыдущего цикла. С этой же температуры снова начинает резко увеличиваться затухание. Такой процесс продолжается до температур около 600-640 К. С дальнейшим увеличением максимальной температуры нагрева рост величины модуля при комнатной температуре после возврата практически прекращается, а температурные зависимости затухания и модуля сдвига становятся обратимыми. Таким образом, в as-cast металлическом стекле Zr-Cu-Ni-Al-Ti в области температур 500-640 К (вблизи и ниже температуры стеклования) происходят необратимые структурные изменения (необратимая структурная релаксация), проявляющиеся в необратимых изменениях модуля сдвига и затухания звука.



**Рис.9**. Относительное изменение модуля сдвига в as-cast образце объемного металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в ходе последовательных циклов нагрева-охлаждения до температур 345 К (1), 440 К (2) и 535 К (3) и при повторном нагреве до 525 К (4).

Качественно такой же характер поведения модуля сдвига и Pd-Cu-Ni-P. Ha Рис.9 затухания наблюдается И В приведены температурные зависимости модуля сдвига в as-cast образце объемного металлического стекла Pd-Cu-Ni-P, полученные в ходе нескольких нагрева-охлаждения при последовательно повышающихся циклов температурах. На Рис.10 показаны подобные же зависимости для декремента затухания. Как видно из этих данных, начиная с температур около 350 К, наблюдается гистерезис (т.е. необратимые изменения) в температурных зависимостях затухания модуля сдвига. И



**Рис.10**. Изменение логарифмического декремента затухания в as-cast образце  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в ходе циклов нагрева-охлаждения до 440 K (1) и 525 K (2)



**Рис.10**. Изменение логарифмического декремента затухания в as-cast образце  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в ходе циклов нагрева-охлаждения до 440 K (1) и 535 K (2).

После нагрева до 530-550 К этот процесс выходил на насыщение, так что при последующем термоциклировании затухание и модуль сдвига менялись с температурой обратимо.

Таким образом, в обоих типах металлических стекол в области необратимая температуры кристаллизации наблюдается ниже структурная релаксация, которая начинается при температурах значительно ниже (примерно на 100 градусов) температуры стеклования основном заканчивается вблизи Т<sub>g</sub>. Наблюдаемые при этом И В изменения модуля сдвига весьма существенны (~10%).

Для дальнейшего количественного анализа необратимой структурной релаксации удобно выделить и исследовать необратимые вклады в модуль сдвига и затухание. Необратимый вклад представляет собой разницу между значением измеряемой величины при данной температуре в исходном состоянии и ее значением при этой же температуре



**Рис.11**. Температурная зависимость необратимого вклада в модуль сдвига для циркониевого сплава (частота 6 Hz).

в полностью релаксированном состоянии, которое измерялось в процессе охлаждения образца после термообработки либо в процессе повторного нагрева. Полученная таким образом зависимость изменения



**Рис.12.** Температурные зависимости необратимого вклада в изменение модуля в палладиевом сплаве для as-cast (1) и предварительно отожженного при 460 К (2) образцов.



**Рис.13**. Температурные зависимости умноженного на частоту необратимого вклада в декремент затухания (Zr-Cu-Ni-Al-Ti)

с температурой величины необратимого вклада в модуль сдвига в процессе изохронного нагрева циркониевого сплава приведена на

Рис.11. Аналогичная температурная зависимость необратимого вклада в модуль сдвига в палладиевом сплаве приведена на Рис.12. Из рисунков видно, что качественно эти зависимости очень похожи. Как уже отмечалось выше, изменения в величинах необратимого вклада начинаются при температурах существенно ниже  $T_g$  и заканчиваются вблизи температуры стеклования.

Пример необратимого вклада в затухание для сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ті представлен на Рис.13. Он представляет собой широкий асимметричный пик с максимумом, приходящимся на ~620 К. При этом величина необратимого вклада в затухание, как видно из рисунка, обратно пропорциональна частоте.

# 3.2. Временные зависимости.

Дополнительную информацию об энергетических параметрах структурной релаксации в исследуемых металлических стёклах может





# **Рис.14.**Временная зависимость величины относительной релаксации необратимого вклада в модуль сдвига при разных температурах

ать изучение кинетических зависимостей изменения необратимых вкладов в модуль и затухание, получаемых при изотермических отжигах [92,93].

На Рис.14 приведены временные зависимости величин относительной релаксации необратимого вклада в модуль сдвига  $\Delta G / \Delta G_{ir} = (G(0) - G(t)) / \Delta G_R$  (где  $\Delta G_R$  - величина необратимого вклада при



**Рис.15**. Временные зависимости изменения необратимых вкладов в декремент затухания и изменение модуля сдвига и его производной по времени в сплаве  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  при температуре 580 К. На вставке – зависимость от времени

омнатной температуре), полученные в процессе последовательных Zr-Cu-Ni-Al-Ti изотермических выдержек образца при разных температурах. Видно, что с увеличением температуры скорость релаксации модуля усиливается, т.е. повышение температуры Это увеличивает интенсивность релаксационных процессов. свидетельствует о том, что мы имеем дело с термоактивируемым

55

процессом, и большим температурам соответствует большая плотность элементарных релаксационных актов.

В то же время получаемые временные зависимости не могут быть описаны в рамках простого одноактивационного процесса. На Рис.15 приведены более подробные временные зависимости необратимой части вклада в декремент затухания  $\delta - \delta_0$  ( $\delta_0$  - обратимая часть затухания) и относительного изменения необратимого вклада в модуль сдвига,  $\Delta G / \Delta G_0 = (G(t) - G_0) / (G(0) - G_0)$  (G<sub>0</sub> - величина модуля при данной температуре в релаксированном состоянии, т.е. после отжига при 640-650 К). Получаемые временные зависимости не описываются одним временем релаксации. На вставке к Рис.15 показана зависимость ln  $(\Delta G / \Delta G_0)$  от t. Видно, что она нелинейна, и характерные времена релаксации в начале и в конце процесса измерения отличаются примерно на порядок. Это вполне согласуется с известными данными о TOM, ЧТО релаксационные процессы В металлических стеклах характеризуются широким спектром энергий активации И, соответственно, времен релаксации [94].

Подобный же характер временных зависимостей процесса релаксации модуля сдвига, свидетельствующий о распределенном спектре времен релаксации и, соответственно, энергий активации наблюдается и в металлическом стекле на основе палладия. Это демонстрирует Рис.16, на котором приведены временные зависимости





**Рис.16**. Изменение от времени необратимого вклада в модуль сдвига в ходе последовательных изотермических выдержек при 345 К (1), 415 К (2) и 460 К (3).

изменения необратимого вклада в модуль в as-cast образце, снятые при последовательных изотермических выдержках при разных температурах. Как видно из рисунка, зависимости  $\ln({}^{\Delta}G_n/_G)$  от *t* также не спрямляются в этих координатах.

### 3.3. Феноменологическое описание.

Полученные экспериментальные данные можно непротиворечиво описать в рамках представлений о релаксации в поле сдвиговых напряжений центров типа упругих диполей [90,91]. Предположим, что существует два уровня энергетического состояния таких центров: один с энергией  $E_m$ , другой – с  $E_h$ , разницей между ними  $\Delta E$  и средней высотой барьера Е. (В кристаллической структуре примерами таких центров могут служить междоузлия (расщепленная и симметричная конфигурация), дефекты внедрения и т.п. [95]. Вопрос об атомарном строении подобного типа центров в аморфных материалах пока остается [30,31,96] работах открытым, хотя, например, В развивается

феноменологическая теория, в которой свойства аморфного и жидкого состояний описываются на основе междоузельной модели строения).

В равновесном состоянии относительная концентрация энергетических состояний центров определяется соотношением:

$$n_m = 1/(1 + \exp(-\Delta E/T)), \quad n_h = 1/(1 + \exp(\Delta E/T))$$
 (1)

Примем для простоты, что межатомное взаимодействие в области этих центров характеризуется осевой симметрией, а направления осей анизотропии в разных энергетических состояниях задаются единичными векторами  $m^{\alpha}$  и  $h^{\alpha}$ . Если в исходном состоянии оси центров распределены равномерно по угловым направлениям, то при приложении малой сдвиговой деформации  $\varepsilon$  изменения их угловой концентрации ( $v_m^{\alpha}$  и  $v_h^{\alpha}$  для состояний m и h соответственно) можно записать в виде:

$$\partial v_m^{\alpha} / \partial t + v_m^{\alpha} / \tau = n_m n_h V_m m_i^{\alpha} m_j^{\alpha} \varepsilon_{ij} / 4\pi T \tau - n_m n_h V_h \varepsilon_{ij} \int h_i^{\beta} h_j^{\beta} f(\alpha, \beta) d\beta / (4\pi T \tau \int f(\alpha, \beta) d\beta), \quad (2)$$

$$\partial v_{h}^{\alpha} / \partial t + v_{h}^{\alpha} / \tau = n_{m} n_{h} V_{h} h_{i}^{\alpha} h_{j}^{\alpha} \varepsilon_{ij} / 4\pi T \tau - n_{m} n_{h} V_{m} \varepsilon_{ij} \int m_{i}^{\beta} m_{j}^{\beta} f(\alpha, \beta) d\beta / (4\pi T \tau \int f(\alpha, \beta) d\beta), (3)$$

где  $\tau = \tau_0 (n_m n_h)^{1/2} \exp(E/T)$ ,  $\tau_0^{-1}$  - частота попыток,  $V_h$  и  $V_m$  - деформационные потенциалы,  $f(\alpha,\beta)$  - корреляционная функция распределения между направлениями ( $\alpha$  и  $\beta$ ) осей анизотропии центров,  $d\beta$  - элементарный телесный угол. Изменение свободной энергии, связанное с первым членом взаимодействия между  $\nu$  и  $\varepsilon$ , может быть записано в виде

$$\Delta F = -a \int (Nv_m^{\alpha} V_m m_i^{\alpha} m_j^{\alpha} \varepsilon_{ij} + Nv_h^{\alpha} V_h h_i^{\alpha} h_j^{\alpha} \varepsilon_{ij}) d\beta , \qquad (4)$$

где *N* - концентрация центров,  $d\beta$  - элементарный телесный угол. Используя термодинамическое определение тензора упругих напряжений  $\sigma_{ij} = [\partial F / \partial \varepsilon_{ij}]_{T,y}$ , получаем величину дополнительного релаксационного вклада в модуль сдвига, связанного с переходами между *m* и *h* состояниями:

$$\Delta G = -aV^2 \Omega N n_m n_h / T(1 + i\omega \tau_m), \qquad (5)$$

где  $\Omega = 1/15$  - ориентационный множитель, а  $(V_h - V_m)^2 \le V^2 \le (V_h^3 - V_m^3)/(V_h - V_m)$ .

При условии *<sup>® т</sup>* >>1 декремент затухания будет иметь вид

$$\delta = \pi a V^2 \Omega N n_h n_m / T \omega \tau , \qquad (5-a)$$

а изменение модуля сдвига будет мало.

При получении металлического стекла в процессе закалки естественно ожидать, что относительная концентрация энергетических состояний будет далека от равновесия. Это приводит к появлению в формулах (2)-(4) дополнительных членов, пропорциональных отклонению концентрации  $\Delta n$  от равновесной, и дополнительный неравновесный вклад в декремент затухания будет иметь вид:

$$\delta_{ir} \approx \pi a V_h^2 \Omega N n_m \Delta n(t) / T \omega \tau .$$
(6)

Температурная зависимость неравновесной концентрации при нагреве образца от низких температур с постоянной скоростью  $\theta$  получается в случае  $\Delta n >> n_m$  преобразованием уравнения  $\partial n/\partial t = -\Delta n/\tau$  к виду

$$\partial \Delta n / \partial T = -\Delta n \exp(-E_0 / T) / (\tau_0 \theta), \text{ откуда}$$
$$\Delta n(T) = \Delta n_0 \exp(-T^2 \exp(-E_0 / T) / (E_0 \tau_0 \theta)), \qquad (7)$$

где  $E_0 = E - \Delta E/2$ ,  $\Delta n_0$  - величина  $\Delta n$  в исходном состоянии. Тогда неравновесный вклад в декремент затухания можно представить в виде:

$$\delta_{ne} \sim |\partial \Delta n / \partial T| / (T \omega / \theta), \qquad (8)$$

т.е. он пропорционален температурной производной от концентрации неравновесных энергетических состояний и обратно пропорционален частоте измерений.

В условиях изотермического отжига уравнение (6) можно преобразовать к виду (при  $\Delta n >> n_m$ )

$$\delta_{ir} \approx \pi a V_h^2 \Omega N n_m (\partial \Delta n(t) / \partial t) / T \omega , \qquad (9)$$

т.е. декремент должен быть пропорционален временной производной неравновесной концентрации. При этом следует отметить, что



**Рис.17**. Температурные зависимости концентрации неравновесных состояний и ее производной по температуре, рассчитанные при  $E_0=1,9$  ev,  $\tau_0=10^{-13}$  s и скорости нагрева 2K/min

зависимости (8) и (9) сохраняются и в случае распределенного спектра энергий активации (и соответственно, времен релаксации) рассчитанная для  $E_0 \approx 1,9$  eV,  $\tau_0 \sim 10^{-13}$  s [97,98] (см. также Главу III, раздел 3.6) и  $\theta = 2$ K/min. Видно, что релаксация "неравновесного" состояния при одной энергии активации происходит в достаточно узком температурном интервале. Там же приведена зависимость  $\partial (\Delta n / \Delta n_0) \partial T$ , которая имеет вид острого несимметричного пика, качественно похожего на экспериментально наблюдаемые температурные зависимости необратимого вклада в затухание (Puc.13).

В то же время экспериментальные температурные пики затухания имеют менее резкую зависимость от *T* в низкотемпературной области. Это не является неожиданным, т.к. из анализа временных зависимостей (см. раздел 3.2 данной главы) мы уже сделали вывод, что процесс



**Рис.18.** Спектр энергий активации необратимой релаксации, учёт которого позволяет объяснить наблюдаемые экспериментальные зависимости.



**Рис.18.** Спектр энергий активации необратимой релаксации, учёт которого позволяет объяснить наблюдаемые экспериментальные зависимости.

необратимой структурной релаксации характеризуется распределенным спектром времен релаксации (и соответственно, энергий активации). На Рис.18 показан пример спектра энергий активации, с учетом которого можно вполне удовлетворительно описать наблюдаемые экспериментальные зависимости необратимого вклада в затухание.

Обратим теперь внимание на температурную зависимость необратимого вклада в модуль сдвига, Рис.11. Сплошной кривой показана температурная зависимость концентрации неравновесных состояний, рассчитанная с учетом того же спектра энергий активации (Рис. 18). Как видно, она имеет характер, аналогичный температурной зависимости концентрации "неравновесных" состояний (ф.(7)). Кроме того, как видно из Рис.15, ход временных зависимостей необратимого затухание при изотермическом отжиге пределах вклада В В

экспериментальной временной точности совпадает С ходом производной необратимого вклада в модуль сдвига, как это и должно следовать из ф.(9). Таким образом, есть основания полагать, что наблюдающиеся необратимые изменения модуля сдвига определяются "неравновесных" Такой концентрацией состояний. вклад (нерелаксационный) упругие действительно В модули может существовать, и связан с наличием в выражении для свободной энергии членов, пропорциональных концентрации неравновесных состояний и квадрату или кубу деформаций. Фактически это означает учет нелинейности упругих свойств материала. При учете, например, разницы В величинах дилатации, соответствующих разным энергетическим состояниям, этот вклад в модуль сдвига должен быть равен  $N \Delta n \beta \phi$ , где  $\beta$  - величина отношения соответствующего модуля 3<sup>го</sup> порядка к модулю сдвига, ∮ - относительное изменение объема материала на единичную атомную концентрацию неравновесных состояний. Величина β В кристаллических материалах может составлять порядка -10 [99]. Увеличение плотности металлических стекол в результате необратимой структурной релаксации составляет до 0,3-0,4%, т.е. изменение модуля сдвига может составить 3-4%, что по порядку величины близко к экспериментально наблюдаемым значениям. Следует отметить следующее: не исключено, что вклад в изменение модуля сдвига могут вносить и сдвиговые деформации, возникающие при изменении состояния центра. В этом случае величина изменения модуля должна быть пропорциональна квадрату изменения сдвиговых деформаций и соответствующему модулю 4<sup>го</sup> порядка.

# 3.4 Спектры энергий активации

Попытаемся теперь оценить экспериментально вид спектра энергий активации необратимой релаксации, который соответствует предполагаемым релаксационным центрам.

На Рис.19 представлены временные зависимости необратимого вклада в модуль сдвига, снятые последовательно через одинаковые температурные интервалы при равных временах выдержек при каждой температуре. Зависимости необратимого вклада В модуль, нормированные на величину его изменения за полное время измерения  $(\Delta G/G)_n = \Delta G(t)/\Delta G(t_{\text{max}})$ для разных температур практически идентичны друг другу, т.е. при таком ступенчатом изменении температуры процессам необратимой релаксации для всех изотерм соответствует одинаковый набор характерных времен. Это можно объяснить тем, что при условии E/T >> 1 и достаточно широком исходном спектре энергий активации необратимой релаксации после небольшой изотермической выдержки уже происходит резкое, практически ступенчатое обрезание его низкоэнергетической части (см., например, [97]), и при каждом последующем отжиге происходит лишь сдвиг этой ступени (Рис.20) в сторону больших энергий (на одну и ту же величину, если времена изотемпературных выдержек и температурные интервалы между ними остаются постоянными). Таким образом, при каждом таком отжиге (т.к.  $\tau \sim \exp(E/T)$ ) в процессе релаксации эффективно участвует лишь узкая полоса энергий активации с характерной энергией, пропорциональной температуре [98,100]. При ЭТОМ глубина релаксации модуля время за



**Рис.19.** Временные зависимости модуля сдвига в сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti при разных температурах, нормированные на величину максимального изменения модуля.



**Рис.20.** Полоса энергий, дающая эффективный вклад в процесс релаксации при соответствующем ступенчатом изменении температуры.

изотемпературной выдержки пропорциональна средней плотности в этой полосе неравновесных энергетических состояний, с которыми



**Рис.21**. Зависимость от температуры глубины необратимой релаксации модуля сдвига при последовательных изотемпературных выдержках и соответствующий этим данным спектр энергий активации необратимой релаксации.

связан процесс необратимой структурной релаксации. Это позволяет, оценив по зависимости изменения модуля со временем при какой-либо температуре характерные времена релаксации, восстановить из подобных экспериментов спектр энергий активации необратимой релаксации.

На Рис.21 показан полученный таким образом спектр энергий активации необратимой структурной релаксации в сплаве на основе циркония. Спектр определялся на основе экспериментальных данных по полученных величине релаксации модуля, при временах изотемпературных выдержек в 30 минут с температурными интервалами между ними около 30 К. При оценке абсолютных величин энергий активации принималось *г*<sub>0</sub> ≈ 10<sup>-13</sup> s [98,100]. Как видно из сравнения Рис.21 И Рис.18, полученный экспериментально спектр энергий активации практически совпадает с тем, который использовался для

описания температурных зависимостей необратимого вклада в затухание и модуль сдвига, т.е. имеет вид несимметричного пика с максимумом в районе 1,9 eV.

В случае сплава на основе палладия также были проведены измерения модуля сдвига при последовательных изотермических отжигах (длительностью 1-2 часа). Измерения проходили следующим образом: образец нагревался с постоянной скоростью (~2 K/min) до первой температуры, выдерживался заданное время, затем с той же скоростью нагревался до следующей температуры, и далее весь процесс повторялся снова. После отжига при максимальной температуре цикла образец нагревался до ~530 К и выдерживался при ней около получаса, после чего охлаждался со скоростью ~1 K/min до комнатной температуры. Как и в случае сплава на основе циркония времена отжига и температурные интервалы между ними (30-35 К) подбирались таким образом, чтобы: 1) характерное время основных изменений модуля в течение отжига было сопоставимо со временем отжига; 2) величина необратимого изменения модуля за время выхода на следующую температуру была существенно меньше изменения за время отжига при этой температуре.

На Рис.22 приведен полученный таким образом в процессе измерений нескольких циклов температурный спектр величин необратимой релаксации модуля сдвига для as-cast образца Pd-Cu-Ni-P. Качественно она имеет такой же вид, как и для сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti. При использовании аналогичной случаю стекла на основе циркония процедуры оценки абсолютных величин энергий активации максимуму распределения в спектре соответствует энергия около 1,6 eV. Более детальное экспериментальное обоснование этой оценки будет рассмотрено несколько позже.



**Рис.22**. Температурная зависимость величин необратимой релаксации модуля сдвига в as-quenched образце P-Cu-Ni-P за время последовательных изотермических отжигов при различных температурах, полученная в ходе нескольких циклов измерений

Рассмотрим поведение модуля сдвига и затухания в отрелаксированных образцах объемного металлического стекла Zr-Cu-Ni-Al-Ti, где их изменения с температурой являются обратимыми. На Рис.23 приведены зависимости (в логарифмических

На Рис.23<sup>1</sup> приведены зависимости (в логарифмических координатах) от обратной температуры декремента затухания для трех различных частот измерений, полученные после предварительного отжига образцов при ~640К. Видно, что величина декремента затухания в первом приближении обратно пропорциональна частоте, а ход температурных зависимостей в рамках экспериментальной точности вполне удовлетворительно описывается суммой двух экспонент exp(-U/T) с энергиями активации ~2,1 eV и ~0,7 eV.

Низкотемпературную часть обратимого внутреннего трения (с низкой эффективной энергией активации ~0,7 eV) вполне адекватно



**Рис.23**. Зависимости обратимого вклада в затухание от обратной температуры для трех частот измерений. Сплошные кривые – суммы двух экспоненциальных зависимостей с энергиями активации 2,1 и 0,7 eV.

можно описать в рамках релаксационного процесса с распределенными энергиями активации. Из анализа экспериментальных данных следует, что для этого (при  $\tau_0=10^{-13}$  s) необходим спектр с энергиями активации полосой 0,9-1,3 eV и экспоненциальным ростом плотности энергетических состояний ( $\partial n/\partial E \sim \exp(E/U)$ , где  $U\sim0,1$  eV) в этой полосе. К вопросу о возможной природе этой части обратимого внутреннего трения мы вернемся в главе IV.

Рассмотрим теперь поведение модуля сдвига. До температуры около 600 К он меняется линейно с температурой (рис.8), а выше 600 К наблюдается отклонение температурной зависимости от линейной, хотя поведение модуля еще остается практически полностью обратимым (по крайней мере до температур 650-670К). На Рис.24 приведены для трех частот измерений температурные зависимости сверхлинейного вклада в изменение модуля сдвига (разницы между экстраполяцией линейного



**Рис.24**. Температурные зависимости сверхлинейной части изменения модуля сдвига для трех частот измерений

емпературного хода в область выше 600К и величиной модуля в этом температурном диапазоне). Как видно из рисунка, эта часть изменения модуля является частотно-зависимой. На первый взгляд, наблюдаемые величине, чтобы изменения слишком велики ПО связать ИХ С процессами. Поскольку релаксационными даже В этой области температур затухание обратно пропорционально частоте, т.е. *@ t* >1, при формальном использовании обычных релаксационных соотношений между изменением модуля и затуханием возможный релаксационный вклад не превышает 1%. Однако нужно учесть, что для затухания, связанного с полосой 0,9-1,3 eV, условие *№ т* >1 не выполняется. Для каждой из энергий активаций в этой полосе затухание имеет вид релаксационного максимумом пика с при соответствующей наблюдающийся температуре, И температурный ход является интегральной характеристикой спектра. В то же время вклад в

Т

изменение модуля при  $\omega \tau <1$  не уменьшается, а выходит на постоянную величину. Оценки показывают, что этой части спектра (0,9-1,3 eV) достаточно, чтобы обеспечить изменение модуля сдвига в пределах 5-15%. При этом, поскольку для этой части спектра условие  $\omega \tau >1$  не выполняется, должна наблюдаться и частотная дисперсия этого вклада в модуль.

### 3.5 Влияние закалки

Рассмотрим теперь высокотемпературную часть обратимого внутреннего трения. Следует сразу отметить, что энергия активации этой части затухания весьма близка к характерным величинам энергии в спектре энергий активации необратимого вклада в затухание (Рис.18). Поэтому вполне естественно возникает предположение, что эта часть затухания может быть обусловлена обратимым ("равновесным") релаксационным процессом (ф.(5-а)), связанным с переходами между различными энергетическими состояниями рассматриваемых нами центров релаксации типа упругих диполей. Если это так, то близость характерных значений энергий активации обратимого и необратимого релаксационного процесса свидетельствует о том, что разность уровней энергии высоко- и низкоэнергетического состояний центра не слишком велика (0,1-0,3 eV). В таком случае, после окончания процесса необратимой структурной релаксации, при дальнейшем повышении температуры высокоэнергетические состояния релаксационных центров снова должны начать заполняться и при быстрой закалке сплава от этих температур следует ожидать частичного восстановления "необратимых" вкладов в затухание и модуль сдвига.

На Рис.25 приведены температурные зависимости модуля сдвига сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti в циклах нагрева и охлаждения для одного из предварительно отрелаксированных образцов после его термической

обработки (закалки с температур выше Т<sub>g</sub>) [93]. Как видно, в образце

с



**Рис.25.** Температурные зависимости относительного изменения модуля сдвига в образце объёмного металлического стекла Zr-Ti-Cu-Ni-Al (после его закалки от температуры 690 K) в ходе циклов нагрева и охлаждения со скоростью 2 K/min. На вставке – температурная зависимость необратимого вклада в модуль.

нова наблюдается необратимое изменение модуля сдвига. Температурная зависимость необратимого вклада показана на вставке к

Рис.25; её характер аналогичен наблюдаемому в as-cast образцах (закалённых из расплава). В области выше 500 К фиксировался и необратимый вклад в затухание. Наблюдаемые после такой обработки величины "необратимого" изменения модуля сдвига (7-8%) были того же порядка, как и в as-cast (закаленных из расплава) образцах (5-15%).

На Рис.26 приведены температурные зависимости модуля сдвига в металлическом стекле Pd-Cu-Ni-P при нагреве и последующем охлаждении предварительно отрелаксированного образца после его термической обработки (закалки) посредством вышеописанной процедуры [92]. Как видно из рисунка, после такой обработки (будем



Рис 26 Относительное изменение молуля слвига в холе



**Рис.26.** Относительное изменение модуля сдвига в ходе нагрева-охлаждения as-quenched (закаленного с температуры ~600 K) образца металлического стекла Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>. На вставке приведена температурная зависимость необратимого вклада в модуль.

бозначать это состояние как as-quenched) и в сплаве на основе палладия снова наблюдаются необратимые изменения модуля сдвига. Характер температурной зависимости необратимого вклада в модуль (вставка к Рис.26) при этом также качественно аналогичен получаемым для as-cast образцов, а его величина при комнатной температуре составила около 7.5% (несколько меньше, чем в as-cast образцах (до13%)). Надо отметить высокую степень воспроизводимости результатов при последующих Pd-Cu-Ni-P: повторениях этой процедуры для величина восстановленного необратимого вклада в модуль была каждый раз 0.5-1%, практически одинакова (c точностью до если закалка производилась от одной и той же температуры), причем на одном и том же образце она могла быть повторена, как минимум, до 5-7 раз.

Эти результаты показывают, что рассмотрение в рамках феноменологической модели релаксационных центров типа упругих диполей с двухъямным энергетическим потенциалом вполне адекватно описывает экспериментально наблюдаемые явления, связанные с процессом "необратимой" структурной релаксации, а сам этот процесс лишь условно является необратимым и может быть восстановлен с помощью специальной термообработки.

#### 3.6 Оценка частоты попыток процесса релаксации

Вернемся теперь снова к спектрам энергий активации "необратимой" структурной Привязка релаксации. абсолютных величин энергий активации для них проводилась в предположении  $\tau_{0} \approx 10^{-13}$  s. Нужно, конечно, отметить, что точное значение  $\tau_{0}$  не слишком критично при оценке энергии активации, т.к. ее изменение на порядок приводит к изменению в величине Е примерно на 7%. Однако знание величины  $\tau_0$  необходимо не только для точного определения величин энергий активации. Его величина может дать представление о возможном строении релаксационного центра. Поэтому представлялось интересным получить экспериментальные оценки энергий активации и частоты попыток. Такие измерения были проделаны на сплаве Pd-Cu-Ni-P.

Обратим внимание на спектр величин необратимой релаксации модуля сдвига для as-quenched образца Pd-Cu-Ni-P (Puc.22). Он имеет в области высоких температур форму резкого пика. Поэтому возникло предположение, что если "выжечь" в процессе предварительного отжига низкотемпературную часть спектра, то оставшаяся часть будет

иметь вид, близкий к б-функции, т.е. характеризоваться, в первом



**Рис.27**. Зависимость от времени величины необратимого вклада в модуль сдвига в образце металлического стекла Pd-Cu-Ni-P в процессе изотермических выдержек при 479 K (1), 490 K (2), 499 K (3) и 508 K (4).

приближении, одной энергией активации. Для проверки этого (на одном и том же образце) были проведены измерения по следующей схеме: образец в as-quenched состоянии нагревался до температуры около 460 К и выдерживался при ней в течение некоторого времени, после чего нагревался до температуры испытаний (вблизи 500 К).

После снятия временных зависимостей модуля сдвига образец дополнительно выдерживался около получаса при ~530 К для завершения процесса релаксации, а в процессе охлаждения определялась величина модуля при температуре испытаний в релаксированном состоянии. Затем проводилась повторная закалка образца, и измерения повторялись при следующей температуре.

Выяснилось, что если в процессе предварительного отжига и нагрева до необходимой температуры величина необратимого вклада в модуль сдвига уменьшалась в 2.5-3 раза от его величины в as-quenched состоянии, то затем наблюдалась линейная зависимость  $\ln(\Delta G_n/G)$  от времени (Рис.27) в процессе последующего изотермического отжига. Это позволило определить (в соответствии с данными, показанными на Рис.27) характерные времена релаксации для энергий активации, соответствующих максимуму распределения в энергетическом спектре, и получить их зависимость от температуры (Рис.28), которая оказалась линейной в координатах  $\ln(\tau) - \tau^{-1}$ . Отсюда была получена величина энергии активации для максимума спектра  $E_m = 1.65 \pm 0.06$  eV и характерная частота попыток релаксационного процесса  $v_0 \sim 10^{13}$  s<sup>-1</sup> (  $\ln v_0 = 29.8 \pm 2$ ).

В принципе, зависимость характерного времени "необратимой" структурной релаксации от температуры можно определить и из температурной зависимости необратимого вклада в модуль сдвига, полученной в ходе нагрева образца с постоянной скоростью. Поскольку  $\Delta G_n/G \sim n_h$  - числу неравновесных энергетических состояний, а  $\partial n_h/\partial t = -n_h/\tau$  [90,101], то для постоянной скорости изменения температуры легко получить:

$$\tau = -\left(\frac{\partial \ln(\Delta G_n / G)}{\partial T}\theta\right)^{-1}, \qquad (10)$$

где  $\theta = \partial T / \partial t$ . При распределенном спектре энергий активации это эффективное время релаксации будет некой интегральной величиной, зависящей от формы спектра, а его зависимость от температуры – неаррениусовской. Однако, если действительно в ходе



Рис.28. Зависимость от обратной температуры логарифма времени релаксации τ (в секундах), определенного по данным временных зависимостей необратимого вклада в модуль сдвига при изотермических отжигах (темные кружки) и температурных зависимостей необратимого вклада в модуль при постоянной скорости нагрева (крестики). Аппроксимация этих данных линейной зависимостью (прямая на рисунке) дает значения: =1.650.06 eV, ln()=29.82.
релаксационного процесса, по мере того как "вырабатывается" низкоэнергетическая часть, спектр становится все более узким, следует ожидать выхода зависимости ln(r) от T<sup>-1</sup> на линейную. На Рис.28 приведены зависимости ln(t) от T<sup>-1</sup> в области высоких температур, полученные в соответствии с ф.(9) при двух скоростях нагрева (0.5 и 1.15 K/min) as-quenched образцов. Видно, что при повышении температуры они выходят на ту же прямую, на которой лежат данные для времен релаксации, полученные при изотермических отжигах. Это означает, что полученное значение энергии активации действительно соответствует максимуму спектра активационных энергий и позволяет "привязать" энергетическую шкалу для полученного распределения (Рис.22). Следует отметить, что полученные оценки величин энергий необратимой OMC активации релаксации В исследованных оказываются очень близки к значениям, полученным независимо в [102, 103]ИЗ по релаксации напряжений данных В этих же металлических стеклах.

Обратим внимание на величину характерной частоты попыток процесса "необратимой" структурной релаксации (<sup>у</sup> 0~10<sup>13</sup> s<sup>-1</sup>). Хотя полученная оценка и является достаточно грубой, тем не менее, можно сделать предварительный вывод, что обуславливающие этот процесс структурные элементы сравнительно являются малоатомными согласуется конфигурациями. Это вполне с предложенной феноменологической моделью, в которой в качестве структурных элементов, участвующих в процессе "необратимой" релаксации, рассматриваются упругие диполи.

Рассмотрим теперь полученную форму спектра для энергий активации "необратимой" релаксации. Первое, что обращает на себя внимание, это наличие довольно широкого "плато" в области низких энергий. В то же время, поскольку этот спектр формируется в результате закалки неравновесных энергетических состояний, из самых общих соображений следовало бы ожидать его очень быстрого (как минимум, экспоненциального) спадания в области низких энергий активации (поскольку они должны соответствовать более высоким энергетическим состояниям). К вопросу о возможной причине такой затяжки спектра в области низких энергий активации мы вернемся в Главе IV.

Рассмотрим верхнюю часть спектра. Видно, что, в первом приближении, можно говорить о его резком обрыве (верхней границе) в области высоких энергий. В рамках рассматриваемой нами модели двухъямного (или, В более общем случае, многоямного) энергетического потенциала релаксационных центров можно предположить два возможных варианта формирования спектра. Первый из них предполагает, что высоко- и низкоэнергетические состояния центра являются качественно разными его структурными состояниями, и всегда существует конечная энергетическая щель между возбужденным и основным состоянием центра. (Самым простым возможным примером такой ситуации может быть случай, когда возбужденное состояние является упругим диполем, а нижнее – центросимметричным). Второй вариант предполагает, что существует (непрерывный) достаточно широкий спектр возможных энергетических состояний упругих диполей, обусловленный тем, что качественно одна и та же атомная конфигурация может обладать разной энергией из-за вариаций химического состава ближайшего окружения, взаимодействия с соседними диполями и т.д. На первый взгляд, в этом случае можно бы ожидать достаточно плавного спадания спектра "необратимой" релаксации в области высоких приближения энергий по мере К равновесному состоянию

 $T_g$ ). Однако (реализующемуся выше необходимо учесть, что необратимый вклад изменение модуля сдвига, В согласно предложенной модели, пропорционален не только количеству возбужденных центров, но и (по существу) разнице в энергиях между основным и возбужденным состояниях [90,91]. Таким образом, в первом приближении величина

$$\frac{\partial \left(\Delta G_n / G\right)}{\partial E} \sim (E_0 - E) \cdot \frac{\partial n_h}{\partial E}, \qquad (11)$$

где  $E_0$  - верхняя граница спектра энергий активации релаксационного процесса. Это означает, что на получаемую из измерений модуля сдвига форму спектра накладывается "аппаратная" функция, и получаемый таким образом спектр в верхней части энергий достаточно резко обрезается. Чтобы восстановить точную форму спектра в этой области, а также выяснить, какой из предложенных вариантов его формирования реализуется, необходимы дальнейшие, более подробные исследования, в том числе сопоставление параметров обратимой и "необратимой" структурной релаксации.

# Глава IV. Амплитудные зависимости и влияние деформационной обработки на модуль сдвига и внутреннее трение.

## 4.1. As-cast образцы.

При изучении влияния амплитуды крутильных колебаний на затухание и изменение модуля сдвига в as-cast образцах аморфного сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti выяснилось, что в них наблюдается достаточно заметная амплитудная зависимость декремента затухания и модуля [104]. На Рис. 29 приведены величины амплитудно-зависимого вклада в затухание  $\Delta \delta_{ad} = \delta(\varepsilon) - \delta(0)$  и относительное изменение модуля  $(\Delta G/G)_{ad} = (G(\varepsilon) - G(0))/G(0)$  от амплитуды деформации  $\varepsilon$  при комнатной



**Рис.29**. Зависимость от амплитуды деформации амплитуднозависимых вкладов в декремент затухания и модуль сдвига в сплаве  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (1) и закаленной стали (2) при комнатной температуре

емпературе для одного из образцов (величины  $\delta(0)$  и G(0) определялись зависимостей экстраполяции амплитудных путем на нулевую амплитуду). Этот амплитудно-зависимый вклад не является аппаратурным: на этом же рисунке (кривые 2) приведены амплитудные зависимости, полученные на образце закаленной стали той же формы и размеров, откуда следует, что возможный вклад измерительной установки в амплитудную зависимость как минимум на порядок ниже наблюдаемого в эксперименте. При малых амплитудах деформации, как амплитудно-зависимых видно ИЗ рисунка, величины вкладов В декремент относительное изменение модуля пропорциональны И амплитуде и одинаковы по величине, т.е. их отношение равно единице, при больших амплитудах величина отношения декремента к изменению модуля понижается с амплитудой.

На Рис.30 показаны для нескольких температур амплитудные зависимости модуля сдвига, снятые в процессе непрерывного нагрева



**Рис.30**. Зависимость от амплитуды деформации амплитуднозависимой части изменения модуля сдвига в сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti при разных температурах. На вставке: зависимость от температуры амплитудно-зависимого вклада в модуль сдвига при двух амплитудах деформации: 2.7·10<sup>-4</sup> (1) и 8·10<sup>-5</sup>.

бразца со скоростью 2 K/min, а на вставке к рисунку показаны температурные зависимости амплитудно-зависимого вклада для двух амплитуд деформации. С увеличением температуры вплоть до примерно

600 К амплитудные зависимости постепенно усиливаются (приблизительно пропорционально *T*) и лишь выше начинают резко возрастать. При возврате к комнатной температуре амплитудные зависимости как модуля, так и затухания, как правило, оставались на



**Рис.31**. Зависимости от времени относительного изменения модуля (при температурах 535 и 625 K) и затухания (625 K) в процессе релаксации при двух уровнях амплитуды звуковой деформации ε (1·10<sup>-5</sup> и 1·10<sup>-4</sup>).

ом же уровне (иногда, чуть ниже), что и до отжига. Таким образом, можно предполагать, что амплитудно-зависимый вклад является обратимым (по крайней мере, при отжигах до температур 600-640 К). Для проверки этого были проведены опыты по влиянию амплитуды на затухание и изменение модуля сдвига в процессе изотермических выдержек. На Рис.31 приведены данные по изменению со временем

Т

относительной величины модуля сдвига G/G<sub>in</sub> (G<sub>in</sub> - величина модуля при комнатной температуре в исходном состоянии) для двух температур переход выдержки. В процессе измерений осуществлялся c минимальной амплитуды деформации (1.10<sup>-5</sup>) на порядок большую (1.10<sup>-4</sup>). При обеих температурах происходил процесс необратимой структурной релаксации (модуль сдвига со временем увеличивался). Из рисунка также видно, что амплитуда деформации не влияет на процесс релаксации (после обратного перехода с большой амплитуды на меньшую изменение модуля со временем выходит на ту же зависимость от времени, что и до перехода на большую амплитуду) при всех температурах. В то же время при меньшей температуре процесс релаксации не сопровождается изменением амплитудно-зависимого вклада (кривые временных зависимостей при малой и большой амплитудах идут параллельно друг другу). Такая же картина наблюдается и при других температурах, меньших 600 К. И лишь при температурах, больших 600 К, в процессе релаксации происходит уменьшение амплитудно-зависимого вклада как в изменение модуля, так и в декремент затухания (Рис.31).

Таким образом, можно сделать вывод, что процесс необратимой релаксации амплитудно-зависимого вклада в Zr-Cu-Ni-Al-Ti начинается лишь при температурах выше 600 K, т.е. характеризуется гораздо большими энергиями активации, чем для амплитудно-независимой части затухания и модуля. Это значит, что, скорее всего, элементы структуры, определяющие амплитудно-зависимое внутреннее трение в объемном металлическом стекле, отличны от тех релаксационных центров, с которыми связана необратимая релаксация амплитудно-

независимых	затухания	И	модуля	сдвига.



Рис.32. Амплитудно-зависимые вклады в модуль сдвига (темнь значки) и декремент затухания (светлые значки) в сплаве Zr-Ci Ni-Al-Ti при комнатной температуре после закалки с температуры 690 К (кривые 1) и после последующего нагрева д температуры 670 К (кривые 2).

После термической обработки (закалки) релаксированных образцов в них также наблюдалась зависимость затухания и модуля сдвига (Рис.32) от амплитуды деформации  $\varepsilon$ , при этом величина амплитудно-зависимого вклада оставалась примерно на том же уровне, что и в as-cast образцах. Отжиг при температурах выше 600 К также

приводил к некоторому снижению амплитудных зависимостей, однако полностью их не устранял.

#### 4.2. Влияние пластической деформации.

Гораздо большее влияние на характер амплитудных зависимостей модуля сдвига и затухания оказала пластическая деформация. На Рис.33 приведены амплитудные зависимости в предварительно отрелаксированных образцах объемного металлического стекла Zr-Cu-Ni-Al-Ti после их деформации прокаткой. Видно, что они почти на порядок сильнее (Рис.33), чем в as-cast образцах. Отжиг при высоких



Рис.33. Амплитудно-зависимые вклады в модуль сдвига (темнь значки) и декремент затухания (светлые значки) в сплан Zr-Cu-Ni-Al-Ti при комнатной температуре посл деформации прокаткой на 4% (кривые 1) и посл последующего нагрева до температуры 660 К (кривые 2).

емпературах приводил в деформированных образцах к более существенному относительному уменьшению амплитудно-зависимых вкладов (Рис.32), хотя также их полностью не устранял (уровень амплитудно-зависимых вкладов после отжига оставался на уровне несколько большем, чем в as-cast образцах).

Обнаруженное значительное влияние деформации на амплитудные зависимости в сплаве на основе циркония позволяет предположить нам, что только этим оно не ограничивается и, возможно, также влияет и на амплитудно-независимые модуль сдвига и затухание. Такого влияния можно было ожидать еще и потому, что пластическая деформация в объемных металлических стеклах при комнатной температуре происходит при очень высоких уровнях действующих напряжений (~1,5 GPa). В принципе, при таких уровнях напряжений



**Рис.34**. Температурные зависимости относительного изменени модуля сдвига в образце  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (после ег деформации прокаткой на 15%) в ходе циклов нагрева охлаждения со скоростью 2 К/min. На вставке: температурна зависимость необратимого вклада в модуль сдвига.

может происходить механическая активация высокоэнергетических

состояний релаксационных центров и, соответственно, восстановление "необратимых" вкладов в модуль сдвига и затухание. Результаты влияния деформационной обработки на модуль сдвига и затухание в образцах Zr-Cu-Ni-Al-Ti предварительно отрелаксированных представлены на Рис.34. Видно, что деформационная обработка привела к возникновению необратимых изменений в затухании и модуле сдвига (Рис.34). В этом случае, однако, эффект оказался заметно меньшим, чем при термической обработке (от около 2.5% изменения модуля при 4% деформации до примерно 4.5% при прокатке на 25%). Деформационная обработка привела также к появлению двух дополнительных пиков 500 K районе 300 (Рис.35). внутреннего трения, В И



**Рис.35**. Температурные зависимости декремента затухания (частот 15 Hz) в образце аморфного сплава Zr-Cu-Ni-Al-Ti (после ег деформации прокаткой на 25%) в ходе циклов нагрева охлаждения.

Высокотемпературный пик полностью устранялся, a низкотемпературный заметно уменьшался, но полностью не исчезал в результате нагрева до температуры ~670 К. Мы не исследовали более подробно характеристики этих пиков, хотя нужно отметить, что деформационные 300 K, пики, аналогичные пику при ранее наблюдались в обычных металлических стеклах (см., например [84]). Такие пики по многим параметрам очень похожи на пики Хасигути в кристаллах, поэтому кажется естественным связать их с дефектами, аналогичными дислокациям в кристаллах.

Более подробно обратимый деформационный низкотемпературный пик внутреннего трения был нами исследован в объемном металлическом стекле на основе палладия. Выяснилось, что уже небольшая пластическая деформация (~1%) предварительно отрелаксированных образцов Pd-Cu-Ni-P приводит к появлению пика

внутреннего трения в области температур ~250 К (Рис.36), гораздо



**Рис.36.** Изменение логарифмического декремента затухания в деформированном прокаткой на 1% образце Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> в низкотемпературной области: (1) – as-deformed, (2) – после нагрева до 350 K, (3) и (4) – после нагрева до 450 K и 520 K, соответственно.

ольшего по величине, чем в сплаве на основе циркония. Этот пик имеет релаксационное происхождение, о чем свидетельствует появление "ступени" на температурной зависимости модуля сдвига (Рис.37). При увеличении амплитуды колебаний положение пика смещалось в сторону более низких температур, о чем можно было судить по сдвигу "ступени" релаксационного вклада в модуль сдвига от температуры (Рис.38).

б

Величина этого сдвига при изменении амплитуды колебаний на порядок составляла ~10-15 К. Это дает возможность оценить по порядку величины активационный объем V, связанный с этим релаксационным процессом. Поскольку при одном и том же уровне релаксационного вклада в модуль сдвига или затухание на разных амплитудах

$$\omega \tau_1 = \tau_0 \exp((E - V\sigma_1)/T_1) = \omega \tau_2 = \tau_0 \exp((E - V\sigma_2)/T_2), \qquad (1)$$

то  $V = E(T_2 - T_1)/(\sigma_2 T_1 - \sigma_1 T_2)$ . В этом выражении нам неизвестна только величина энергии активации релаксационного процесса. Известно,



Рис.37. Связанная с низкотемпературным пиком внутреннего трения "ступень" на температурной зависимости модуля сдвига и её эволюция в зависимости от предварительного отжига: (1) – as-deformed, (2) – после нагрева до 350 K, (3) и (4) – после нагрева до 450 K и 520 K, соответственно.

деформационных что энергии активации пиков днако, В кристаллических материалах (пиков Хасигути) ([95]) и металлических стеклах ([84]) лежат в пределах 0.4-0.8 eV, поэтому можно взять для оценки величину *E*~0.5 eV. (Примерно такие же величины можно получить оценки энергии активации температурным И ИЗ ПО зависимостям высоко- и низкотемпературных ветвей релаксационного на основе палладия). пика В стекле В результате величина получается ~1-2 nm<sup>3</sup>. объема Такая активационного величина активационного объема вполне согласуется с дислокационной моделью деформационного пика.



**Рис.38.** Релаксационный вклад  $(\Delta G/G)_R$  в изменение модуля сдвига в объёмном металлическом стекле  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  при двух амплитудах деформации.  $(\Delta G/G)_R = (G_1 - G_2)/G_2$ , где  $G_1$  – модуль сдвига в as-

После нагрева до ~350 К пик чуть сдвигался в сторону более высоких температур, а при нагреве до ~450 К уменьшался примерно на порядок. Последующий нагрев приводил к его полному исчезновению (Рис.36 и 37).

Поведение амплитудно-зависимых вкладов в деформированных образцах Pd-Cu-Ni-P было качественно таким же, как и Zr-Cu-Ni-Al-Ti: термообработка приводила к уменьшению амплитудных зависимостей модуля и затухания, однако полностью их не устраняла (Puc.39).

Низкотемпературные пики внутреннего трения (хотя и меньшие по величине, чем в деформированных образцах) были обнаружены нами и в as-cast образцах стекла Pd-Cu-Ni-P. Наличие на кривой затухания  $\delta(T)$  широкого обратимого пика внутреннего трения в области температур 200-300 К показано на Рис.40. Пику также сопутствовал

связанный



**Рис.39.** Амплитудно-зависимые вклады в модуль сдвига (темные значки) и декремент затухания (светлые значки) в сплаве  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  при комнатной температуре после деформации прокаткой на 1% (кривые 1, 1') и после последующего нагрева до температур 460 К (2, 2') и 520 К (3, 3').

ним дефект модуля, что проявлялось в более сильной температурной зависимости модуля ("ступени") в as-cast состоянии в этом районе

температур (Рис.9). Величина этого (релаксационного) дефекта модуля в as-cast образцах составляла одного ОТ до трех процентов (в 3%). деформированных образцах ОН был около В результате термических обработок (Рис.40) пик сужался и уменьшался по величине, несколько сдвигаясь в сторону более высоких температур. После нагрева до температур выше 450 К пик практически исчезал, как и дефект модуля ("ступень" на температурной зависимости модуля сдвига). Подобные изменения в поведении модуля отражаются и на температурной зависимости "необратимого" вклада в модуль сдвига



**Рис.40.** Изменение логарифмического декремента затухания в as-cast образце  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в низкотемпературной области: (1) – цикл нагрева до 345 K, (2) – цикл нагрева до 440 K и последующего охлаждения, (3) и (4) – нагревы до 535 K и 525 K, соответственно.

Рис.12): для as-cast образцов величина "необратимого" вклада при низких температурах на 20-30% меньше, чем вблизи комнатной температуры, в то время как для образца, предварительно отожженного при ~460 K, его величина практически не зависит от температуры вплоть до температуры предварительного отжига. Таким образом, в as-cast образцах металлического стекла Pd-Cu-Ni-P часть "необратимого" вклада в изменение модуля сдвига выше комнатной температуры обусловлена подавлением в процессе отжига релаксационного процесса, связанного с низкотемпературным пиком внутреннего трения. В деформированных образцах релаксационная компонента составляла больше половины общей величины "необратимого" вклада в модуль при комнатной температуре, а в as-cast 10-30%. Нужно отметить, что в стекле на основе палладия низкотемпературный пик внутреннего трения восстанавливается и после термообработки (Рис.41), хотя его величина



**Рис.41.** Изменение низкотемпературной части декремента затухания в ходе цикла нагреваохлаждения as-quenched (закаленного с температуры ~600 K) образца металлического стекла Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>.

ыла несколько меньше, чем в as-cast и деформированных образцах. В

этом случае и менее выражена была соответствующая ему ступень на зависимости модуля от температуры, а отношение величины релаксационного вклада от полной величины "необратимого" вклада в модуль составляло 10-20% (Рис.26).

Таким образом, поведение затухания и модуля сдвига с деформационной или термообработкой в объемных металлических стеклах на основе циркония и палладия качественно аналогично. В обоих сплавах (как в as-cast, так и после деформационной или термической обработки) вблизи температуры стеклования наблюдаются "необратимые" изменения модуля сдвига и затухания. Как показано на примере сплава Pd-Cu-Ni-P, вклад в "необратимое" изменение модуля на низкой частоте дают две компоненты: одна нерелаксационного типа, а другая релаксационная, связанная с низкотемпературным пиком внутреннего трения, которая отжигается при более низких температурах, чем нерелаксационная компонента. Она низкотемпературную часть И ответственна за спектра "необратимой" структурной релаксации. Деформационная И термическая (закалка) обработка отрелаксированных образцов приводят к частичному восстановлению "необратимых" вкладов, однако с разным соотношением релаксационной и нерелаксационной компонент, что свидетельствует также о различии в механизмах их формирования. Как уже говорилось в Главе III, связанное с нерелаксационной компонентой изменение модуля сдвига и изменение затухания вблизи температуры стеклования можно вполне адекватно описать в рамках феноменологической модели на базе релаксационных центров типа упругих диполей с двухъямным энергетическим потенциалом.

Что касается низкотемпературных пиков внутреннего трения и связанных с ними релаксационных вкладов в изменение модуля, они,

96

как отмечалось выше, по своему поведению похожи на пики Хасигути [84,95]. Предложен не один вариант формирования этих пиков, хотя предложенные качественно все механизмы состоят В термоактивированном преодолении дислокацией энергетического барьера, создаваемого точечными дефектами, находящимися вблизи дислокации, а его исчезновение при сравнительно низкотемпературном отжиге объясняется осаждением их на линии дислокации и ее закреплением. Эта модель не противоречит и полученным данным для низкотемпературного пика В исследованных В данной работе металлических стеклах. Она, естественно, объясняет появление этого пика при деформации. Что касается восстановления пика после закалки, то можно предположить, что энергетический барьер для открепления точечного дефекта от дислокации не столь велик, и после осаждения дефектов на дислокации при дальнейшем повышении температуры начинается их уход с линии в ближайшую вновь окрестность дислокации. Возможно, что низкотемпературная часть спектра энергий активации обратимой структурной релаксации связана как раз с процессом термического открепления точечных дефектов и их ухода в ее атмосферу. Что касается характера этих дефектов, то не исключено, что ими могут быть и рассматриваемые нами упругие диполи, только находящиеся вблизи дислокаций (И, возможно, по-разному взаимодействующие с дислокацией в разных структурных состояниях).

Что касается амплитудно-зависимых вкладов в затухание и модуль сдвига, то их также можно объяснить на основе дислокационной модели [105,106]. И в этом случае данные по изменению амплитудно-зависимых модуля и затухания при термообработке вполне стыкуются с дислокационной моделью низкотемпературных пиков.

## Глава V. Нелинейные свойства объёмных металлических стёкол при упругой деформации.

В Главе III, при рассмотрении процесса "необратимой" релаксации модуля сдвига, было сделано предположение, что понижение модуля сдвига при увеличении  $\Delta n$  концентрации неравновесных энергетических состояний релаксационных центров обусловлено нелинейностью упругих свойств материала. В этом случае его относительное изменение должно описываться выражением:

$$\Delta G/G = N \cdot \Delta n \cdot (\beta \cdot \phi + v \cdot \zeta). \tag{1}$$

где N – концентрация релаксационных центров,  $\beta$  и  $^{\nu}$  - отношение соответствующих упругих модулей третьего и четвертого порядка к модулю сдвига,  $\phi$  - величина дилатации при изменении состояния центра, а  $\zeta$  - изменение среднего квадрата сдвиговых деформаций  $\tau$ , связанного с изменением его энергетического состояния. В Главе III были сделаны оценки возможного вклада первого члена в этом выражении в изменение модуля. Однако на самом деле до настоящего времени никаких экспериментальных данных о величинах модулей третьего порядка в металлических стеклах не было, поэтому данная часть работы посвящена их экспериментальной оценке. Надо отметить, что такие данные имеют и более широкую общенаучную ценность, поскольку знание нелинейных характеристик упругих свойств может дать дополнительную информацию о силовых параметрах межатомного взаимодействия в металлическом стекле И. соответственно, об особенностях его атомарной конфигурации.

Определение упругих модулей третьего порядка в объемных металлических стеклах Zr-Cu-Ni-Al-Ti и Pd-Cu-Ni-P проводилось на основе изменения скоростей звука в образцах при их одноосном упругом нагружении [107].

## 5.1. Основные соотношения для измерения упругих модулей третьего порядка.

Упругие модули третьего порядка определяются как третьи производные внутренней энергии U (адиабатические) или свободной энергии (изотермические) по деформации, отнесенной к естественному состоянию. (В изотропном твердом теле число независимых упругих модулей третьего порядка равно 3). Их можно интерпретировать как линейную по деформациям добавку к модулям упругости второго порядка, что и дает один из способов определения модулей третьего порядка - изучение зависимости модулей второго порядка (или скоростей звука) от приложенного напряжения. Зависимости скоростей распространения звука в твердом теле от внешних статических нагрузок впервые были рассчитаны в работе [108], а подробное рассмотрение таких зависимостей в анизотропных материалах проведено в [109].

модулей Для расчёта упругих третьего порядка ΜЫ соотношениями [110], воспользовались следующими известными которые связывают относительные изменения скоростей звука (индекс *l* соответствует продольной волне, а t1 и t2 - двум поперечным волнам), распространяющегося перпендикулярно нагружения, с оси приложенным внешним одноосным напряжением *P*:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{l} = \left(\frac{K_{T} - \frac{2}{3}\mu}{\mu} + \frac{K_{T} - \frac{2}{3}\mu}{2C_{l}}\frac{A}{\mu} + \frac{K_{T} - \frac{5}{3}\mu}{C_{l}}\frac{B}{\mu} - \frac{C}{C_{l}}\right)\frac{P}{3K_{T}}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{t_1} = \left(-\frac{K_T + \frac{4}{3}\mu}{2\mu} - \frac{K_T + \frac{4}{3}\mu}{8\mu} \frac{A}{\mu} - \frac{B}{2\mu}\right)\frac{P}{3K_T},$$
(3)

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{t^2} = \left(\frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{\mu} + \frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{4\mu} \frac{A}{\mu} - \frac{B}{2\mu}\right)\frac{P}{3K_T},$$
(4)

где  $K_T$  - изотермический объемный модуль,  $C_l = K_S + \frac{4}{3}\mu$  - продольный модуль упругости,  $V_{tl}$  и  $V_{t2}$  – скорости сдвиговых волн с вектором поляризации, соответственно параллельным и перпендикулярным оси нагружения. Поскольку в реальном эксперименте непосредственно измеряется не скорость звука, а время распространения звуковой волны, либо, как в нашем случае, резонансная частота, полезно выписать соотношение, связывающее относительные изменения скорости звука и резонансной частоты:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta V}{V} - \frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{2\mu} \frac{P}{3K_T}.$$
 (5)

Таким образом, зная зависимость скоростей звука от внешней нагрузки, можно рассчитать все три модуля упругости третьего порядка.

### 5.2. Упругие модули третьего порядка

Скорости звука в исходных образцах обоих сплавов были измерены эхо-импульсным и резонансным методами. Для разных образцов каждого сплава в пределах ошибки измерения они совпадали и составляли:  $V_{\ell}=(4.80\pm0.05)\cdot10^3$  m/s,  $V_{\ell}=(2.17\pm0.005)\cdot10^3$  m/s для  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  и  $V_{\ell}=(4.70\pm0.03)\cdot10^3$  m/s,  $V_{\ell}=(1.92\pm0.005)\cdot10^3$  m/s для  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . На Рис.42 представлены зависимости относительного изменения резонансных частот продольных и поперечных колебаний одного из образцов стекла на основе циркония от давления. На Рис.43 приведены усредненные по нескольким образцам или циклам измерений зависимости относительных изменений скоростей звука для этого же сплава, рассчитанные по ф.(4). Из полученных данных, в соответствиями с фф.(1-4), были рассчитаны модули *A*, *B* и *C* (Таблица III). Поскольку мы не имели данных о величине изотермического модуля объемной упругости для этого сплава, расчет проводился в приближении  $K_T = K_s$ .

Возможная связанная с этим ошибка (в предположении, что они

**Таблица III.** Упругие модули третьего порядка объёмного металлического стекла  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (в относительных и абсолютных величинах) в the as-cast состоянии (1) и после отжига при 420°С (2).

	$A/\mu$	A	$B/\mu$	В	$C/C_l$	С
		[GPa]		[GPa]		[GPa]
1	-4.74	-149	-4.79	-150	-0.75	-115
	±0.03	±3	±0.03	±3	±0.07	±15
2	-4.19	-139	-4.22	-141	-0.60	-95
	±0.03	±3	±0.03	±3	±0.1	±15

**Таблица IV.** Упругие модули третьего порядка объёмного металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии (1), после отжига при 340°C (2), последующей закалки с 320°C (3) и кристаллизации (отжиг в течение 5-ти минут при 390°C) (4).

	$A/\mu$	A [GPa]	$B/\mu$	<i>B</i> [GPa]	$C/C_l$	C [GPa]
1	-9.0±0.2	-307±12	-6.5±0.2	-222±11	-4.6±0.3	-940±75
2	-8.7±0.2	-313±12	-5.9±0.3	-212±16	-4.0±0.4	-830±90
3	-9.7±0.2	-328±12	-7.3±0.3	-247±16	-5.3±0.3	-1090±90
4	-7.3±0.2	-268±12	-4.1±0.4	-150±20	-3.4±0.3	-745±60

различаются не более чем на 10%) может привести к понижению модулей *C* и *B* на 50 и 30% (при расчете модуля *A* знания величины  $K_T$  не требуется). Подобные же ошибки для стекла на основе палладия могли составлять 15 % и 30% для модулей *B* и *C* соответственно.

На Рис. 42 и 43 также приведены относительные изменения в зависимости от приложенного напряжения резонансных частот и скоростей звука тех же образцах в зависимости от приложенного напряжения, но подверженных отжигу выше температуры стеклования, так что структурная релаксация в этом случае уже полностью завершена. Видим, что такая обработка влияет на



**Рис.42**. Относительные изменения резонансных частот образца от сжимающего давления в объемном аморфном сплаве  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ . Тёмные значки соответствуют as-cast состоянию светлые – относятся к отжигу при 420 С

ависимости от приложенного одноосного напряжения как f, так и V, что проявляется в уменьшении упругих модулей третьего порядка (см. Табл.III). В случае модуля A эти изменения несомненно превосходят ошибку измерений.

На Рис.44 приведены изменения резонансных частот в зависимости от приложенного напряжения для металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии и после ряда термообработок, в Таблице IV собраны соответствующие модули третьего порядка. Они существенно выше как в относительных, так и в абсолютных единицах, чем для стекла  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ . Хотя точность определения модулей третьего порядка в случае стекла на основе палладия была меньше, так что наблюдаемые изменения при термообработке образцов

3

практически находятся в пределах ошибки, можно всё-таки сказать, что эти изменения имеют



**Рис43**. Зависимости относительных изменений скоростей звука для  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (тёмные значки – as-cast состояние, светлые – образец отожжён при 420 С).

акую же тенденцию, как и в случае стекла на основе циркония: величина ангармоничности уменьшается с увеличением степени релаксации

стекла. Отжиг выше температуры стеклования ведёт к уменьшению модулей третьего порядка, тогда как после закалки от температур в области переохлаждённой жидкости они снова повышаются ДО характерных значений as-cast состояния. Кристаллизация приводит к дополнительному уменьшению модулей третьего порядка (см. Табл.IV). В то же время температурная обработка не вызывает кардинальных изменений этих модулей: они во всех случаях не превышают 30%. Нужно отметить также, что наблюдается весьма заметная нелинейность следующего, четвёртого порядка. Для иллюстрации этого на Рис. 45 приведены зависимости модулей А, В и С для стекла на основе циркония области В высоких напряжений. Видно



**Рис.44.** Изменение относительной резонансной частоты в  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии (1), после отжига при 340<sup>0</sup> C (2) и после закалки с 340<sup>0</sup> C (3).

инейное изменение модулей *В* и *С* с нагрузкой, а структурная релаксация существенно уменьшает наклон этих зависимостей.

Может возникнуть вопрос: действительно ли наблюдаемые модули третьего порядка являются "истинными" модулями, т.е. определяются только изменениями межатомных расстояний при нагружении, или обратимые микроструктурные изменения в результате структурной релаксации, которая может иметь место при приложении напряжения, дают свой вклад в эти величины. Например, внешнее напряжение может вызвать упорядочение (появление преимущественной ориентации) упругих диполей, присутствующих в структуре, вызывая тем дополнительную неупругую самым деформацию и соответствующее уменьшение модулей. Можно, однако,





**Рис.45**. Зависимости упругих модулей третьего порядка с приложенного напряжения в Zr-Cu-Ni-al-Ti в the as-са состоянии (закрашенные значки) и после отжига (светль значки).

в упругие модули третьего порядка и имеет место, то его величина в любом случае не превышает 30%. Такой вывод можно сделать на основании того, что модули третьего порядка кристаллизованных образцах отличаются от их значений в аморфном состоянии не более, чем на 30%.

Таким образом, нами впервые были получены экспериментальные оценки модулей упругости третьего порядка для металлических стекол. Это дает возможность оценить величину параметра  $\beta$ , использованного для оценок в Главе III. Нетрудно показать, что  $\beta = B + 2A/3$ , где A и B – модули упругости третьего порядка в обозначениях Ландау. Из данных Таблиц III и IV видно, что величина <sup>β</sup> для обоих сплавов близка к -10 (т.е. оценки, сделанные в Главе III вполне правомерны). Тем не менее, вопрос о том, можно ли объяснить наблюдаемое "необратимое" изменение модуля только первым членом в ф.(1) остается открытым. Вопервых, полученные оценки свидетельствуют о том, что так можно было бы объяснить изменение модуля сдвига лишь на величины 1-3% (поскольку величина дилатации объемных металлических стекол на основе Zr и Pd в процессе "необратимой" структурной релаксации лежит в диапазоне 0.1-0.3%). Во-вторых, в настоящее время нет достаточных экспериментальных данных, которые бы свидетельствовали о том, что изменения модуля сдвига и объема металлического стекла в процессе этой релаксации действительно связаны друг с другом. Поэтому попробуем сделать качественную оценку возможного вклада второго члена в ф.(1) в изменение модуля сдвига, тем более, что в принятой нами модели в качестве релаксационных центров рассматриваются упругие диполи, которые создают вокруг себя сильные сдвиговые деформации. Известно. что величина сдвиговой деформации, создаваемой упругими диполями может достигать порядка 1 в расчете на единичную концентрацию центров [95], поэтому выбор для оценки 5 =  $\Delta \tau^2 \sim 0.3$  выглядит достаточно разумно. Параметру v В φ.(1) соответствует удвоенный модуль Ламе четвертого порядка γ. Качественная теоретическая оценка этого параметра дает величину ~ -40

[30]. Близкие к этому значению величины для кристаллического материала были получены и экспериментально [111]. Принимая опять  $N\sim0.1$  и  $\Delta n\sim0.2$  получаем для  $\Delta G/G$  величину около 20%. Эта оценка является, конечно, в значительной мере спекулятивной, но демонстрирует, что учет нелинейности упругих модулей действительно может в принципе объяснить возникновение нерелаксационного вклада в "необратимое" изменение модуля сдвига.

Представлялось интересным сравнить полученные данные с результатами работ [59,65,66,68], где исследовалось влияние всестороннего давления на скорости звука в ряде объемных металлических стекол. С этой целью по полученным величинам упругих модулей третьего порядка были рассчитаны зависимости продольной и поперечной скоростей звука для случая всестороннего давления [107]. Оказалось, что для сплава PdCuNiP рассчитанные таким образом зависимости весьма близки по характеру и величинам к приведенным в [59,65] для близкого по составу сплава Pd<sub>39</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>21</sub>, а для ZrCuNiAlTi - находятся в пределах диапазона зависимостей, полученных в [59] для нескольких объемных металлических стекол на основе циркония. Таким образом, имеется хорошее качественное согласие результатов данной работы с данными по влиянию всестороннего давления на скорость звуковых волн.
## Глава V. Нелинейные свойства объёмных металлических стёкол при упругой деформации.

В Главе III, при рассмотрении процесса "необратимой" релаксации модуля сдвига, было сделано предположение, что понижение модуля сдвига при увеличении  $\Delta n$  концентрации неравновесных энергетических состояний релаксационных центров обусловлено нелинейностью упругих свойств материала. В этом случае его относительное изменение должно описываться выражением:

$$\Delta G/G = N \cdot \Delta n \cdot (\beta \cdot \phi + v \cdot \zeta). \tag{1}$$

где N – концентрация релаксационных центров,  $\beta$  и  $^{\nu}$  - отношение соответствующих упругих модулей третьего и четвертого порядка к модулю сдвига,  $\phi$  - величина дилатации при изменении состояния центра, а  $\zeta$  - изменение среднего квадрата сдвиговых деформаций  $\tau$ , связанного с изменением его энергетического состояния. В Главе III были сделаны оценки возможного вклада первого члена в этом выражении в изменение модуля. Однако на самом деле до настоящего времени никаких экспериментальных данных о величинах модулей третьего порядка в металлических стеклах не было, поэтому данная часть работы посвящена их экспериментальной оценке. Надо отметить, что такие данные имеют и более широкую общенаучную ценность, поскольку знание нелинейных характеристик упругих свойств может дать дополнительную информацию о силовых параметрах межатомного взаимодействия в металлическом стекле И. соответственно, об особенностях его атомарной конфигурации.

Определение упругих модулей третьего порядка в объемных металлических стеклах Zr-Cu-Ni-Al-Ti и Pd-Cu-Ni-P проводилось на основе изменения скоростей звука в образцах при их одноосном упругом нагружении [107].

# 5.1. Основные соотношения для измерения упругих модулей третьего порядка.

Упругие модули третьего порядка определяются как третьи производные внутренней энергии U (адиабатические) или свободной энергии (изотермические) по деформации, отнесенной к естественному состоянию. (В изотропном твердом теле число независимых упругих модулей третьего порядка равно 3). Их можно интерпретировать как линейную по деформациям добавку к модулям упругости второго порядка, что и дает один из способов определения модулей третьего порядка - изучение зависимости модулей второго порядка (или скоростей звука) от приложенного напряжения. Зависимости скоростей распространения звука в твердом теле от внешних статических нагрузок впервые были рассчитаны в работе [108], а подробное рассмотрение таких зависимостей в анизотропных материалах проведено в [109].

модулей Для расчёта упругих третьего порядка ΜЫ соотношениями [110], воспользовались следующими известными которые связывают относительные изменения скоростей звука (индекс *l* соответствует продольной волне, а t1 и t2 - двум поперечным волнам), распространяющегося перпендикулярно нагружения, с оси приложенным внешним одноосным напряжением *P*:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{l} = \left(\frac{K_{T} - \frac{2}{3}\mu}{\mu} + \frac{K_{T} - \frac{2}{3}\mu}{2C_{l}}\frac{A}{\mu} + \frac{K_{T} - \frac{5}{3}\mu}{C_{l}}\frac{B}{\mu} - \frac{C}{C_{l}}\right)\frac{P}{3K_{T}}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{t_1} = \left(-\frac{K_T + \frac{4}{3}\mu}{2\mu} - \frac{K_T + \frac{4}{3}\mu}{8\mu}\frac{A}{\mu} - \frac{B}{2\mu}\right)\frac{P}{3K_T},$$
(3)

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{t^2} = \left(\frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{\mu} + \frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{4\mu} \frac{A}{\mu} - \frac{B}{2\mu}\right)\frac{P}{3K_T},$$
(4)

где  $K_T$  - изотермический объемный модуль,  $C_l = K_S + \frac{4}{3}\mu$  - продольный модуль упругости,  $V_{tl}$  и  $V_{t2}$  – скорости сдвиговых волн с вектором поляризации, соответственно параллельным и перпендикулярным оси нагружения. Поскольку в реальном эксперименте непосредственно измеряется не скорость звука, а время распространения звуковой волны, либо, как в нашем случае, резонансная частота, полезно выписать соотношение, связывающее относительные изменения скорости звука и резонансной частоты:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta V}{V} - \frac{K_T - \frac{2}{3}\mu}{2\mu} \frac{P}{3K_T}.$$
 (5)

Таким образом, зная зависимость скоростей звука от внешней нагрузки, можно рассчитать все три модуля упругости третьего порядка.

### 5.2. Упругие модули третьего порядка

Скорости звука в исходных образцах обоих сплавов были измерены эхо-импульсным и резонансным методами. Для разных образцов каждого сплава в пределах ошибки измерения они совпадали и составляли:  $V_{\ell}=(4.80\pm0.05)\cdot10^3$  m/s,  $V_{\ell}=(2.17\pm0.005)\cdot10^3$  m/s для  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  и  $V_{\ell}=(4.70\pm0.03)\cdot10^3$  m/s,  $V_{\ell}=(1.92\pm0.005)\cdot10^3$  m/s для  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ . На Рис.42 представлены зависимости относительного изменения резонансных частот продольных и поперечных колебаний одного из образцов стекла на основе циркония от давления. На Рис.43 приведены усредненные по нескольким образцам или циклам измерений зависимости относительных изменений скоростей звука для этого же сплава, рассчитанные по ф.(4). Из полученных данных, в соответствиями с фф.(1-4), были рассчитаны модули *A*, *B* и *C* (Таблица III). Поскольку мы не имели данных о величине изотермического модуля объемной упругости для этого сплава, расчет проводился в приближении  $K_T = K_s$ .

Возможная связанная с этим ошибка (в предположении, что они

**Таблица III.** Упругие модули третьего порядка объёмного металлического стекла  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (в относительных и абсолютных величинах) в the as-cast состоянии (1) и после отжига при 420°С (2).

	$A/\mu$	A	$B/\mu$	В	$C/C_l$	С
		[GPa]		[GPa]		[GPa]
1	-4.74	-149	-4.79	-150	-0.75	-115
	±0.03	±3	±0.03	±3	±0.07	±15
2	-4.19	-139	-4.22	-141	-0.60	-95
	±0.03	±3	±0.03	±3	±0.1	±15

**Таблица IV.** Упругие модули третьего порядка объёмного металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии (1), после отжига при 340°C (2), последующей закалки с 320°C (3) и кристаллизации (отжиг в течение 5-ти минут при 390°C) (4).

	$A/\mu$	A [GPa]	$B/\mu$	<i>B</i> [GPa]	$C/C_l$	C [GPa]
1	-9.0±0.2	-307±12	-6.5±0.2	-222±11	-4.6±0.3	-940±75
2	-8.7±0.2	-313±12	-5.9±0.3	-212±16	-4.0±0.4	-830±90
3	-9.7±0.2	-328±12	-7.3±0.3	-247±16	-5.3±0.3	-1090±90
4	-7.3±0.2	-268±12	-4.1±0.4	-150±20	-3.4±0.3	-745±60

различаются не более чем на 10%) может привести к понижению модулей *C* и *B* на 50 и 30% (при расчете модуля *A* знания величины  $K_T$  не требуется). Подобные же ошибки для стекла на основе палладия могли составлять 15 % и 30% для модулей *B* и *C* соответственно.

На Рис. 42 и 43 также приведены относительные изменения в зависимости от приложенного напряжения резонансных частот и скоростей звука тех же образцах в зависимости от приложенного напряжения, но подверженных отжигу выше температуры стеклования, так что структурная релаксация в этом случае уже полностью завершена. Видим, что такая обработка влияет на



**Рис.42**. Относительные изменения резонансных частот образца от сжимающего давления в объемном аморфном сплаве  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ . Тёмные значки соответствуют as-cast состоянию светлые – относятся к отжигу при 420 С

ависимости от приложенного одноосного напряжения как f, так и V, что проявляется в уменьшении упругих модулей третьего порядка (см. Табл.III). В случае модуля A эти изменения несомненно превосходят ошибку измерений.

На Рис.44 приведены изменения резонансных частот в зависимости от приложенного напряжения для металлического стекла  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии и после ряда термообработок, в Таблице IV собраны соответствующие модули третьего порядка. Они существенно выше как в относительных, так и в абсолютных единицах, чем для стекла  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ . Хотя точность определения модулей третьего порядка в случае стекла на основе палладия была меньше, так что наблюдаемые изменения при термообработке образцов

3

практически находятся в пределах ошибки, можно всё-таки сказать, что эти изменения имеют



**Рис43**. Зависимости относительных изменений скоростей звука для  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  (тёмные значки – as-cast состояние, светлые – образец отожжён при 420 С).

акую же тенденцию, как и в случае стекла на основе циркония: величина ангармоничности уменьшается с увеличением степени релаксации

стекла. Отжиг выше температуры стеклования ведёт к уменьшению модулей третьего порядка, тогда как после закалки от температур в области переохлаждённой жидкости они снова повышаются ДО характерных значений as-cast состояния. Кристаллизация приводит к дополнительному уменьшению модулей третьего порядка (см. Табл.IV). В то же время температурная обработка не вызывает кардинальных изменений этих модулей: они во всех случаях не превышают 30%. Нужно отметить также, что наблюдается весьма заметная нелинейность следующего, четвёртого порядка. Для иллюстрации этого на Рис. 45 приведены зависимости модулей А, В и С для стекла на основе циркония области В высоких напряжений. Видно



**Рис.44.** Изменение относительной резонансной частоты в  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в as-cast состоянии (1), после отжига при 340<sup>0</sup> C (2) и после закалки с 340<sup>0</sup> C (3).

инейное изменение модулей *В* и *С* с нагрузкой, а структурная релаксация существенно уменьшает наклон этих зависимостей.

Может возникнуть вопрос: действительно ли наблюдаемые модули третьего порядка являются "истинными" модулями, т.е. определяются только изменениями межатомных расстояний при нагружении, или обратимые микроструктурные изменения в результате структурной релаксации, которая может иметь место при приложении напряжения, дают свой вклад в эти величины. Например, внешнее напряжение может вызвать упорядочение (появление преимущественной ориентации) упругих диполей, присутствующих в структуре, вызывая тем дополнительную неупругую самым деформацию и соответствующее уменьшение модулей. Можно, однако,





**Рис.45**. Зависимости упругих модулей третьего порядка с приложенного напряжения в Zr-Cu-Ni-al-Ti в the as-са состоянии (закрашенные значки) и после отжига (светль значки).

в упругие модули третьего порядка и имеет место, то его величина в любом случае не превышает 30%. Такой вывод можно сделать на основании того, что модули третьего порядка кристаллизованных образцах отличаются от их значений в аморфном состоянии не более, чем на 30%.

Таким образом, нами впервые были получены экспериментальные оценки модулей упругости третьего порядка для металлических стекол. Это дает возможность оценить величину параметра  $\beta$ , использованного для оценок в Главе III. Нетрудно показать, что  $\beta = B + 2A/3$ , где A и B – модули упругости третьего порядка в обозначениях Ландау. Из данных Таблиц III и IV видно, что величина <sup>β</sup> для обоих сплавов близка к -10 (т.е. оценки, сделанные в Главе III вполне правомерны). Тем не менее, вопрос о том, можно ли объяснить наблюдаемое "необратимое" изменение модуля только первым членом в ф.(1) остается открытым. Вопервых, полученные оценки свидетельствуют о том, что так можно было бы объяснить изменение модуля сдвига лишь на величины 1-3% (поскольку величина дилатации объемных металлических стекол на основе Zr и Pd в процессе "необратимой" структурной релаксации лежит в диапазоне 0.1-0.3%). Во-вторых, в настоящее время нет достаточных экспериментальных данных, которые бы свидетельствовали о том, что изменения модуля сдвига и объема металлического стекла в процессе этой релаксации действительно связаны друг с другом. Поэтому попробуем сделать качественную оценку возможного вклада второго члена в ф.(1) в изменение модуля сдвига, тем более, что в принятой нами модели в качестве релаксационных центров рассматриваются упругие диполи, которые создают вокруг себя сильные сдвиговые деформации. Известно. что величина сдвиговой деформации, создаваемой упругими диполями может достигать порядка 1 в расчете на единичную концентрацию центров [95], поэтому выбор для оценки 5 =  $\Delta \tau^2 \sim 0.3$  выглядит достаточно разумно. Параметру v В φ.(1) соответствует удвоенный модуль Ламе четвертого порядка γ. Качественная теоретическая оценка этого параметра дает величину ~ -40

[30]. Близкие к этому значению величины для кристаллического материала были получены и экспериментально [111]. Принимая опять  $N\sim0.1$  и  $\Delta n\sim0.2$  получаем для  $\Delta G/G$  величину около 20%. Эта оценка является, конечно, в значительной мере спекулятивной, но демонстрирует, что учет нелинейности упругих модулей действительно может в принципе объяснить возникновение нерелаксационного вклада в "необратимое" изменение модуля сдвига.

Представлялось интересным сравнить полученные данные с результатами работ [59,65,66,68], где исследовалось влияние всестороннего давления на скорости звука в ряде объемных металлических стекол. С этой целью по полученным величинам упругих модулей третьего порядка были рассчитаны зависимости продольной и поперечной скоростей звука для случая всестороннего давления [107]. Оказалось, что для сплава PdCuNiP рассчитанные таким образом зависимости весьма близки по характеру и величинам к приведенным в [59,65] для близкого по составу сплава Pd<sub>39</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>21</sub>, а для ZrCuNiAlTi - находятся в пределах диапазона зависимостей, полученных в [59] для нескольких объемных металлических стекол на основе циркония. Таким образом, имеется хорошее качественное согласие результатов данной работы с данными по влиянию всестороннего давления на скорость звуковых волн.

### Выводы

- Исследовано влияние процессов необратимой структурной релаксации в ОМС Zr-Cu-Ni-Al-Ti и Pd-Cu-Ni-P на затухание звука и модуль сдвига, выделены обратимые и "необратимые" вклады в их изменение с температурой и изучены частотные, температурные и временные зависимости.
- 2. Получены оценки спектра энергий активации и частоты попыток процесса "необратимой" структурной релаксации. Величина частотного фактора свидетельствует о том, что релаксационные центры являются малоатомными конфигурациями. Показано, что температурные, частотные и временные зависимости могут быть объяснены в рамках феноменологической модели, основанной на представлении о наличии в стекле релаксационных центров типа упругих диполей с двухъямным энергетическим потенциалом.
- Впервые обнаружено, что процесс "необратимой" структурной релаксации в ОМС может быть "восстановлен" с помощью специальной термической или деформационной обработки.
- 4. Показано, что деформационная обработка и закалка с температур выше Тg приводит к возникновению низкотемпературных релаксационных пиков внутреннего трения, которые исчезают после термообработок при температурах значительно ниже Tg. Оценён активационный объём, связанный с этим релаксационным процессом.
- Показано, что "необратимое" изменение модуля сдвига на низких частотах состоит из двух компонент: релаксационной, обусловленной подавлением низкотемпературного релаксационного процесса, и нерелаксационной.

- Исследованы амплитудные зависимости затухания звука и модуля сдвига, показано, что они обусловлены элементами структуры, отличными от тех, которые обусловливают процесс "необратимой" структурной релаксации.
- 7. Впервые определены упругие модули третьего порядка в ОМС, исследована их эволюция при термообработке.
- Обнаружено аномальное поведение упругих свойств ОМС Zr-Cu-Ni-Al-Ti в процессе кристаллизации.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты № 01-02-16461 и № 05-02-17726), Министерства образования и науки РФ (грант № НШ-2169.2003.2) и Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (CRDF) (проект № RP1-2320-VO-02).

В заключение я хочу выразить глубокую признательность Николаю Павловичу Кобелеву за всестороннюю помощь, передачу навыков владения экспериментальными методиками, руководство, ценные советы и поддержку при выполнении работы, Николаю Владимировичу Классену за регулярное обсуждение, множество полезных замечаний, проявленное внимание и заинтересованность, Хонику Виталию Александровичу и Абросимовой Галине Евгеньевне за плодотворное сотрудничество и помощь в исследованиях, Семёну Залмановичу Шмураку за конструктивное обсуждение, а также всех сотрудников ИФТТ РАН, чья деятельность способствовала выполнению этой работы. Основные результаты опубликованы в следующих работах:

- Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Температурные зависимости низкочастотного внутреннего трения и модуля сдвига в объемном аморфном сплаве. ФТТ, 45, в.12, с.2124-2130, 2003
- Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Низкочастотное внутренне трение и структурная релаксация в объемном аморфном сплаве Zr-Cu-Ni-Al-Ti. Труды III Международной конференции "Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений" (MPFP) (Тамбов, 2003), Вестник Тамбовского университета, т.8, в.4, с. 545-548, 2003
- Г.Е. Абросимова, Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Влияние температурной обработки на скорость звука и упругие модули в объемном металлическом стекле Zr-Cu-Ni-Al-Ti. ФТТ, 46, в.10, с.1798-1800, 2004
- Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Временные и амплитудные зависимости затухания и модуля сдвига при необратимой структурной релаксации объемного металлического стекла Zr-Cu-Ni-Al-Ti. ФТТ, 47, в.3, с.400-403, 2005
- Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Нелинейные упругие характеристики объемных металлических стекол Zr<sub>52.5</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub> и Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>. ФТТ,47,в.3,с.395-399, 2005
- Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник Влияние деформационной и термической обработок на затухание и модуль сдвига в объемном металлическом стекле Zr-Cu-Ni-Al-Ti. ФТТ, 47, в.4, с.646-649, 2005

- N.P. Kobelev, E.L. Kolyvanov and V.A. Khonik The acoustic study of irreversible structural relaxation in a bulk metallic glass. *Abstract book of International conference "The XXI International Conference on Relaxation Phenomena in Solids", p.164,* Воронеж, 2004
- N.P. Kobelev, E.L. Kolyvanov and V.A. Khonik Nonlinear elastic properties of a bulk metallic glasses Zr<sub>52.5</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub> and Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>. *Abstract book of International conference "The XXI International Conference on Relaxation Phenomena in Solids"*, p.199, Воронеж, 2004

#### Литература

- 1. Inoue A., Acta mater. 48, 279 306 (2000)
- Cahn, R. W., in *Rapidly Solidified Alloys*, ed. H. H. Liberman. Marcel Dekker, New York, 1993, p.1.
- 3. Chen H.S.- Rep. Prog. Phys., 43, 4, 353-452 (1980)
- 4. Металлические стекла/Под ред. Гилмана Дж. Дж. и Лими Х. Дж., США, 1978: пер. с англ. М.: Металлургия, 1984, 264с.
- 5. Осипов К. А. Аморфные и ультрадисперсные кристаллические среды. М.: Наука, 1972, с. 86.
- Ковнеристый Ю. К., Осипов Э. К., Трофимова Е. А. Физикохимические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983.
- 7. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986, 176с.
- 8. **Хандрих К., Кобе С.** Аморфные ферро- и ферримагнетики: пер. с англ. М.: Мир, 1982. 106 с.
- Masumoto T. Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ., A26, 4-5, 246-262 (1977)
- 10.**Золотухин И. В., Хоник В. А., Сафонов И. А**. Физика и химия стекла, **9**, *1*, 67-73 (1983)
- 11. Pampillo C. A. J. Mater. Sci. Letters, 10, 7, 1194-1227 (1975)
- 12.C. A. Pampillo and H. S. Chen, Mat. Sci. Eng., 13, 181 (1974)
- 13. Masumoto T., Maddin R. Mater. Sci. and Eng., 19, 1-24 (1975)
- 14. Хоник В. А., Золотухин И. В. ФММ, 53, *6*, 1226-1228 (1982)
- 15. Waseda Y., Aust K. T. J. Mater. Sci., 16, 9, 2337 2359 (1981)
- 16. Masumoto T., Hashimoto K., Fujimori H. Sci. Reps Res. Inst. Tohoku Univ, A25, 6, 232 (1975)
- 17.**Spaepen F., Turnbull D**. Ann. Rev. Phys. Chem., **35**, *2*, 241-263 (1984)
- 18. Wagner C. J. Vac. Sci. Techn., 6, 650 (1969)
- 19. Cargill G. S., J. Appl. Phys., 41, 12 (1970)
- 20. Михайлов В. А. Ползучесть металлических стёкол в условиях интенсивной структурной релаксации. Дисс. канд. физ.-мат. Наук. Воронеж: ВГПУ. 1998, 121 с.
- 21.**H. Koizumi, T. Ninomiya.** J. of the Phys. Soc. of Jap., **49**, *3*,1022-1029 (1980)
- 22. Займан Дж. Модели беспорядка/ Дж. Займан. М.: Мир, 1982.-591 с.
- 23. Morris R.C. J. Appl. Phys., 50, 5, 3250-3257 (1979)
- 24. Овидько И.А. Письма в ЖТФ., 13. Вып.7, с.443-446 (1987)

- 25. Лихачев В.А. Теоретическое и экспериментальное исследование дисклинаций / В.А. Лихачев, В.Е. Шудегов, В.Ю. Дудоров, Г.А. Пислегина Л.: ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 1986. 236 с.
- 26. Bernal J. D., Nature, 185, 68 (1960); Proc. R. Soc., A280, 299 (1964).
- 27. Полк Д.Е., Гиссен Б.К. Основные принципы и применение металлических стекол. В кн. "Металлические стекла." Под ред. Д.Д. Гилмана и Х.Д. Лими, США, 1978: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1984, с.12-38.
- 28. Гаскелл Ф. Модели структуры аморфных металлов. В кн. "Металлические стекла: Вып. II. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства." Пер. с англ. - М.: Мир. - 1986, с.12-63.
- 29. Polk D. E. -. Scr. met., 4, p.117 (1987)
- 30.A. V. Granato. Phys. Rev. Lett., 68, 7, 974 (1992)
- 31.A. V. Granato. J. Non-Cryst. Sol., 307-310, 376-386 (2002)
- 32.C. A. Gordon, A. V. Granato, R. O. Simmons, J. Non-Cryst. Sol., 205-207, 216-220 (1996)
- 33.A. V. Granato, J. de Phys. IV, 6, C8-1 (1996)
- 34. Gaskell P.H. J. Non-Cryst. Sol., 32, 1, 207-224 (1979)
- 35. Глезер А.М., Молотилов Б.В. ФММ., 69, 2, 5-28 (1990)
- 36.Briant C. L., Burton J. J. Phys. status solidi B, 85, 393 (1978)
- 37.Gordon J. M. J. Phys. Chem., 83, 7, 889-892 (1979)
- 38.Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Кирилов В. И. в кн.: Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции «Исследование структуры аморфных металлических сплавов». –М.: МИСиС, 1980, с. 159-161.
- 39. Чен Х.С. Структурная релаксация в металлических стеклах // Аморфные металлические сплавы. Под ред. Люборского Ф.Е. М.: Металлургия, 1987, с.52-74.
- 40.30лотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М.: Металлургия, 1991, 158 с
- 41. Cohen M.N., Turnbull D. J. Chem. Phys., 31, 5, 1164-1169 (1959)
- 42. Van den Beukel A., Radelaar S. Acta Met., 31, 3, 419-427 (1983)
- 43. Kruger P., Kempen L., Neuhauser H. Phys. Stat. Sol. (a)., 131, 391-402 (1992)
- 44. Kruger P., Kempen L., Neuhauser H. Key Eng. Mat., 81-83, 555-560 (1993)
- 45. Gibbs M.R.J., Sinning H.-R. J. Mater. Sci., 20, 7, 2517-2525 (1985)
- 46.Sinning H.-R., Leonardsson L., Cahn R.W. Int. J. of Rapid Solidif., 1, 3, 175-197 (1984-85)

- 47. Эгами Т. Атомный ближний порядок в аморфных металлических сплавах // Аморфные металлические сплавы. Под ред. Люборского Ф.Е. - М: Металлургия. 1987, с.92-106.
- 48. Egami T., Jagielenski T. Proc. Fifth Int.Conf. RQM, Elsevier Sci. Publ., 1, 667-670 (1985)
- 49. Kobayashi S., Takeuchi S. Proc. Forth. Int. Conf. RQM, Japan Inst. Metals. Sendai., 1, 505-509 (1982)
- 50.A. Van den Beukel, S.A. Van den Zwaag, A.L. Mulder Acta Met., 32, 11, 1895-1902 (1984)
- 51. A. Van den Beukel, E. Huizer Scr.Met., 19, 11, 1327-1330 (1985)
- 52.G.W. Koebrugge, A. Van den Beukel Scr.Met., 22, 5, 589-593 (1988)
- 53.Zhang Y., Zhao D.Q., Wang R.J., Wang W.H. Acta Mater., 51, 1971-1979 (2003)
- 54. Lam N.Q., Okamoto P.R. MRS Bull. 1, 41 (1994)
- 55. Wang L.M., Wang W.H., Wang R.J., Zhan Z,J., Dai D.Y., Sun L.L., Wang W.K. Appl. Phys. Lett., 77, 8, 1147-1149 (2000)
- 56. Wen P., Wang R.J., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang W.H. J. of Appl. Phys.,93, 1, 759-761 (2003)
- 57.Nishiyama N., Inoue A., Jiang J.Z. Appl. Phys. Lett., 78, 14, 1985-1987 (2001)
- 58. Keryvin V., Vaillant M.-L., Rouxel T., Huger M., Gloriant T., Kawamura Y. Intermetallics, 10 (2002), p.1289-1296
- 59. Wang W.H., Wen P., Wang L.M., Zhang Y., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang R.J. Appl.Phys.Lett. 79, 24, 3947 (2001).
- 60. Wang W.H, Li L.L, Pan M.X., Wang R.J. Phys.Rev.B 63, 052204 (2001).
- 61. W.L. Johnson. Solid State & Materials Science, 1, 383-386 (1996)
- 62.Shreider S., Thiyagarayan P., Johnson W.L. Appl. Phys. Lett., 68, 493-495 (1996)
- 63. Löffler J.F., Bossuyt S., Glade S.G., Johnson W.L. Appl.Phys.Lett., 77, 525 (2000).
- 64. Zhang H., Subhach G., Kecskes L.J., Dowding R.J. Scripta Materialia, 49, 447-452 (2003)
- 65. Wang W.H., Wang R.J., Yang W.T., Wei B.C., Wen P., Zhao D.Q., Pan M.X. J. Matter. Res., 17, 6, 1385-1389 (2002)
- 66. Wang L.M., Sun L.L., Wang W.H., Zhan R.J., Dai D.Y., Wang W.K. Appl. Phys. Lett. 77, 23, 3734-3736 (2000)
- 67. Wang W.H., Wang R.J., Li F.Y., Zhao D.Q., Pan M.X. Appl. Phys. Lett. 74, 13, 1803-1805 (1999)
- 68. Wen P., Wang R.J., Wang W.H. J. Matter. Res., 17, 7, 1785-1788 (2002)
- 69. Wang W.K. Materials Transaction, 42, 4, 606-612 (2001)

- 70. Vaillant M.L., Keryvin V., Rouxel T., Kawamura Y. Scripta Materialia, 47, 19-23 (2002)
- 71. Zhuang Y.X., Wang W.H. J. Appl. Phys., 87, 11, , 8209-8211 (2000)
- 72. Gadaut P., Pautrot S. J. Non-Cryst. Sol., 316, 146-152 (2002)
- 73. Zhang B., Zu F.Q., Zhen K., Shui J.P., Wen P. J. Phys.: Condens. Matter, 14, 7461-7470 (2002)
- 74. Pelletier J.M., Van den Moortèle B. J. Non-Cryst. Sol., 325, 133-141 (2003)
- 75. Pelletier J.M., Van den Moortèle B., Lu I.R. Mater. Sci. Eng., A336, 190-195 (2002)
- 76.Lee M.L., Li Y., Feng Y.P., Carter C.W., Intermetallics, 10, 1061-1064 (2002)
- 77.Perera D.N., Tsai A.P. J.Phys.: Condens. Matter., 11, 3029-3042 (1999)
- 78. Perera D.N., Tsai A.P. J.Phys. D: Appl. Phys., 32, 2933-2941 (1999)
- 79.Schröter K., Wilde G., Willnecker R., Weiss M., Samwer K. And Donth E. Eur. Phys. J. B, 5, 1-5 (1998)
- 80.Suh D., Dauskardt R.H. J. Non-Cryst. Sol., 317, 181-186 (2003)
- 81. Ichitsubo T., Kai S., Ogi H., Hirao M., Tanaka K. Scripta Mat. 49, 267 (2003).
- 82. Zhang Y., Zhao D.Q., Wang R.J., Wang W.H. Acta Mat. 51, 1971 (2003).
- 83. Mizubayashi H., Murayama S., Tanimoto H. J. All. Compounds., 330-332, 389-392 (2002)
- 84. Khonik V.A, Spivak L.V. Acta Mat. 44, 1, 367 (1996).
- 85.Morito N., Egami T. Acta metal. 32, 4, 603 (1984)
- 86.Berlev A.E., Bobrov O.P., Csach K., Kaverin V.L., Khonik V.A., Kitagawa K., Miškuf J., and Yurikova A., J. Appl. Phys. 92, 5898, (2002)
- 87. Кобелев Н.П., Сойфер Я.М. ФТТ, 21, 1362, (1979)
- 88. Кобелев Н.П., Николаев Р.К., Сойфер Я.М., Хасанов С.С. ФТТ 40, 1,173 (1998)
- 89. Новацкий В., Теория упругости. Мир, М., 1975
- 90. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, 45, 12, 2124 (2003).
- 91. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А., Вестник Тамбовского Университета, 8, 4, 545 (2003)
- 92. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, 48, 3, 389-395 (2006)
- 93. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, 47, 3,400 (2005).
- 94.Белявский А.Е., Бобров О.П., Косилов А.Т., Хоник В.А. ФТТ 38, 30 (1996)

- 95. Новик А., Бери Б. Релаксационные явления в твердых телах. Атомиздат, М., (1975). 472 с.
- 96.Granato A.V. J. Phys. Chem. Sol. 55, 931 (1994)
- 97. Khonik V.A. Phys. Stat. sol. (a) 177, 173 (2000).
- 98. Khonik V.A, Kitagawa K., Morii H. Journ. Appl. Phys. 87, 12, 8440 (2000).
- 99. **Труэл Р., Элбаум Ч., Чик Б.** Ультразвуковые методы в физике твердого тела. Мир, М. (1972). 307 с.
- 100. Fursova Yu.V., Khonik V.A. Phil.Mag.Lett. 82, 10, 567 (2002).
- 101. N.P. Kobelev, E.L. Kolyvanov, V.A. Khonik. Abstract book of International conference "The XXI International Conference on Relaxation Phenomena in Solids", p.164, Voronezh, 2004
- 102. Ohta M., Berlev A.F., Khonik V.A., Kitagawa K. Phil. Mag., 83, 21, 3463 (2003)
- 103. Бобров О.П., Лаптев С.Н., Нейхойзер Х., Хоник В.А., Чах К. ФТТ, 46, 10, 1801 (2004)
- 104. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, **47**, *4*, 646-649 (2005)
- 105. Granato A., Lücke K. Journ. Appl. Phys. 27, 583 (1956).
- 106. Teutonico L.J., Granato A.V., Lücke K. Journ. Appl. Phys. 35, 220 (1964).
- 107. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, 47, 3, 395-399 (2005)
- 108. Hughes D.S., Kelly J.L. Phys.Rev. 92, 1145 (1953).
- 109. Терстон Р. Распространение волн в жидкостях и твердых телах. В кн.: Физическая акустика, т.3, ч.А, М., Мир, 1966
- 110. Ноздрёв В.Ф, Федорищенко Н.В. Молекулярная акустика. М., "Высшая школа", 1974, с.171
- 111. Шалашов Г.Н. Акуст. Журнал, **30**, *3*, 386-390 (1984)
- 112. Bains A.S., Gordon C.A, Granato A.V., Schwarz R.B. Journ.All.Comp. 310, 20 (2000)
- 113. Wang W.H. Ann.Chim.Sci.Mat. 27, 5, 99 (2002).
- 114. Hiki Y., Yagi T., Aida T, Takeuchi S. Journ.All.Comp. 355, 42 (2003).
- 115. Bobrov O.P, Khonik V.A., Laptev S.N., Yazvitsky M.Yu. Scripta Mat. 49, 255 (2003).
- 116. Абросимова Г.Е., Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. ФТТ, 46, 10, 1797-1800 (2004)