

01,19

О связи свойств металлических стекол и материнских кристаллов

© Ю.П. Митрофанов¹, Н.П. Кобелев², В.А. Хоник¹

¹ Воронежский государственный педагогический университет,
Воронеж, Россия

² Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: mitrofanovyu@gmail.com

Поступила в Редакцию 24 января 2019 г.

В окончательной редакции 24 января 2019 г.

Принята к публикации 5 февраля 2019 г.

Можно обоснованно ожидать, что свойства металлических стекол должны быть связаны со свойствами материнских кристаллов, использованных для их изготовления. Этот вопрос, однако, в научной литературе не поднимался, за единичными исключениями. В настоящей работе кратко суммированы результаты сопоставления изменений модуля сдвига, плотности и кинетики тепловых эффектов в металлических стеклах при структурной релаксации, в состоянии переохлажденной жидкости и при кристаллизации. Продемонстрировано, что величины тепловых эффектов, как и изменения плотности, могут быть определены исходя из изменений модуля сдвига стекла по отношению к модулю сдвига материнского кристалла, что свидетельствует о генетической связи свойств стекла со свойствами материнского кристалла. При этом материнский кристалл в энергетическом смысле можно интерпретировать как основное состояние стекла, избыточная внутренняя энергия которого определяется упругой энергией системы „дефектов“ типа межузельных гантелей, возникающих при плавлении и последующей закалке расплава.

Работа поддержана грантом Минобрнауки РФ № 3.1310.2017/4.6.

DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47676.365

1. Введение

Металлические стекла (МС) являются объектом неослабевающего интереса [1,2]. Это связано как с чисто научными аспектами, так и с расширением областей технического применения МС. Усилия исследователей в последние годы привели к накоплению многосторонней информации о структуре и физических свойствах этих материалов, что нашло отражение в ряде недавних обзоров [3–6]. Основное внимание при этом уделяется определению особенностей структурного состояния и выявлению связи „структура → свойства“. Некристалличность структуры определяет избыточную энергию Гиббса и, как следствие, реализацию многоплановых релаксационных процессов, значительно изменяющих как саму структуру, так и физические свойства МС. Стандартный подход к интерпретации этих релаксационных процессов состоит в выделении некоторой системы локализованных „дефектов“, термическая (или термомеханическая) активация которых с переходом в новое структурное состояние определяет макроскопическую релаксацию структуры и свойств.

Наиболее популярный подход связывает „дефекты“ (кавычки для простоты далее опущены) с областями избыточного свободного объема (free volume), которые обычно понимаются просто как области пониженной плотности [7,8]. Предполагается, что изменения избыточного свободного объема вызывают релаксацию различных физических свойств МС при термообра-

ботке. Свободный объем, однако, не имеет однозначного количественного определения и основанные на нем представления подвергались неоднократной критике [9,10]. Модель зон сдвиговых превращений (shear transformation zones) предполагает перестройку групп атомов, сопровождающуюся локальной дилатацией [11]. Похожий подход реализован в модели „мягких зон“ (soft zones) [12]. Некоторые общие черты этих подходов сочетаются в модели „единиц течения“ (flow units), согласно которой дефекты структуры рассматриваются как жидкоподобные области пониженной плотности с уменьшенным локальным модулем сдвига [13].

Указанные представления (а также ряд других) в той или степени успешно применялись для интерпретации различных особенностей структурной релаксации и пластической деформации МС. Общим аспектом этих представлений является в целом искусственный подход к определению дефектов, реализуемый наиболее часто по результатам компьютерного моделирования (молекулярная динамика/статика) или построения физических моделей (например, систем коллоидных или других частиц, моделирующих межатомное взаимодействие). В силу этого представления о дефектах в МС не обладают наглядностью и убедительностью в той степени, как это имеет место в случае кристаллов. Кроме того, если дефекты в кристаллах органически связаны с кристаллической решеткой, то имеющиеся представления о дефектах в МС какой-либо связи с материнским кристаллом (или с каким-либо другим состоянием, являющимся

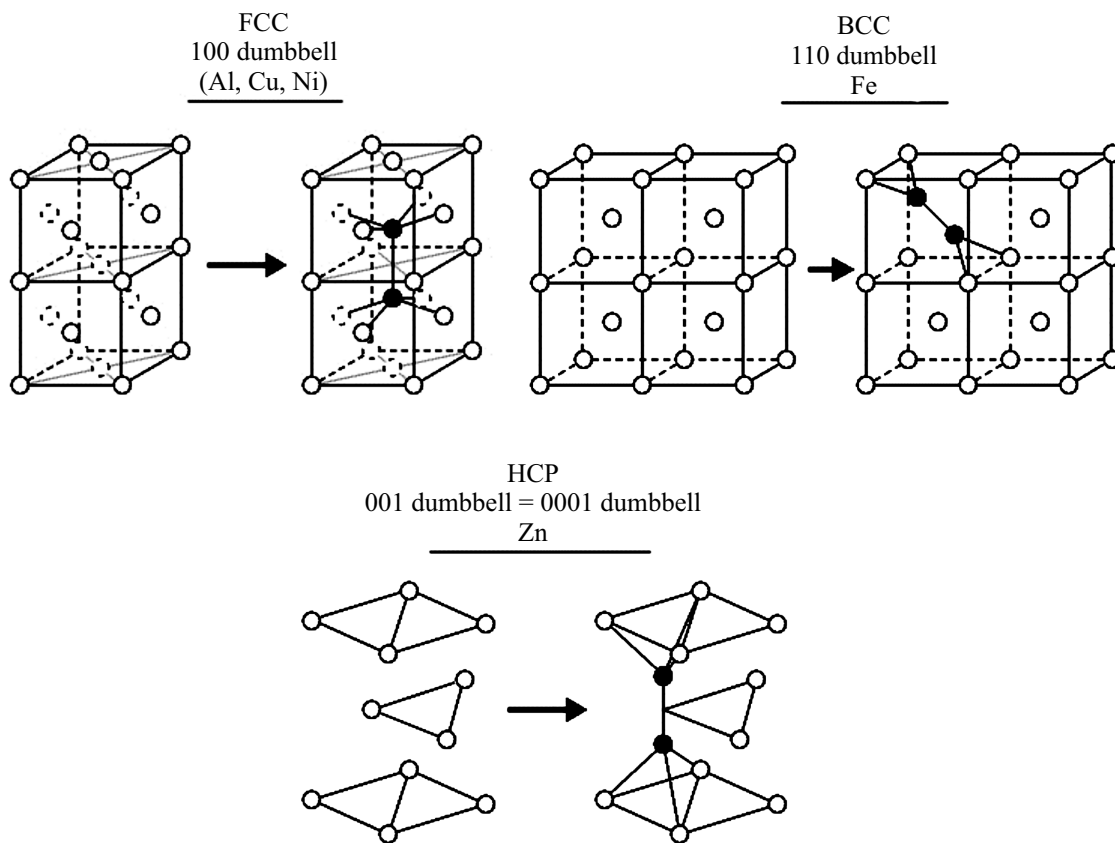


Рис. 1. Межузельные гантели в различных кристаллических структурах [18].

основным в энергетическом смысле) не предполагают, за единственным исключением, рассмотренным ниже. Между тем вполне очевидно, что такая связь должна существовать. Действительно, например, свойства МС системы PdNiCuP и их релаксация при термообработке должны быть с необходимостью связанными со свойствами интерметаллических и/или фосфидных кристаллических фаз в этой системе. Насколько нам известно, вопрос о наличии такой связи в рамках вышеупомянутых и других моделей даже не поднимался. Принципиальная задача поэтому состоит в том, чтобы наличие этой связи выяснить.

В 1992 г. Э. Гранато на основе результатов многолетних исследований дефектов в простых металлических кристаллах и термодинамических расчетов предложил межузельную теорию (МТ) [14]. Изначально предполагалось, что МТ объединит кристаллическое, жидкое (равновесное и переохлажденное) и некристаллическое твердое (стеклообразное) состояния. Авторы настоящей работы в течение длительного времени использовали МТ в качестве идеологической основы для интерпретации различных релаксационных явлений в МС. При этом, в частности, было показано, что описание релаксации свойств МС на основе МТ включает свойства материнского кристалла естественным и неотъемлемым образом. Этот вывод, однако, ранее не акцентировался,

хотя его значимость заслуживает специального обобщения. Цель настоящей работы состоит в суммировании некоторых результатов, свидетельствующих о наличии связи свойств МС и материнских кристаллов. Сначала будут кратко изложены основы МТ, а затем приведены результаты экспериментов и их интерпретация, дающих аргументы в пользу указанного вывода.

2. Основы межузельной теории

Исследования влияния мягкого нейтронного облучения на упругие свойства монокристаллов меди, выполненные в 70-х годах прошлого века, привели Гранато с сотрудниками и ряда других авторов к выводу о том, что межузельные атомы в кристаллической решетке образуются в так называемой гантельной конфигурации, когда два атома стремятся занять один и тот же узел кристаллической решетки [15,16]. В настоящее время считается установленным, что межузельные атомы в различных кристаллических решетках действительно образуют гантельные конфигурации (межузельные гантели), являющиеся наиболее энергетически выгодными [17]. Примеры межузельных гантелей представлены на рис. 1 [18]. Гранато также показал, что межузельные гантели вызывают довольно сильное снижение нерелаксированного („мгновенного“) модуля сдвига: эффект,

получивший название „диаэластический“, примерно на порядок большее, чем для вакансии [14]. Экстраполяция обнаруженного диаэластического эффекта в область высоких концентраций показала, что если окажется возможным каким-то способом создать концентрацию межузельных гантелей в 2–3%, то модуль сдвига металла будет стремиться к нулю [14]. Нулевой (или близкий к нулю) модуль сдвига характерен для жидкости [19]. Это привело Гранато к предположению о том, что плавление металлов связано с генерацией межузельных атомов. Специально поставленные недавние эксперименты на Al и In подтвердили это предположение [20,21]. Компьютерное моделирование показало, что межузельные гантели остаются идентифицируемыми структурными объектами как в жидком [22], так и в твердом некристаллическом состоянии, полученном закалкой расплава [23,24].

Гранато вычислил энергию Гиббса исходного кристаллического материала в зависимости от концентрации межузельных гантелей и показал, что при относительно низких гомологических температурах термодинамически устойчиво состояние с малой концентрацией гантелей, тогда как выше температуры плавления устойчиво состояние с их концентрацией в несколько процентов [14,25]. Первое состояние было интерпретировано как равновесный кристалл с дефектами, второе — как равновесная жидкость. При этом оказались термодинамически возможны метастабильные состояния перегретого кристалла и переохлажденной жидкости. Соответственно, твердое некристаллическое состояние (то есть металлическое стекло) интерпретировалось как замороженная жидкость, содержащая межузельные дефекты [26]. Тогда релаксационные явления в стекле в рамках этого подхода должны быть связаны с изменением концентрации или энергии этих дефектов.

Межузельные гантели в кристаллических металлах обладают следующими основными свойствами. Во-первых, это высокая чувствительность к внешнему сдвиговому напряжению, которое вызывает струноподобное движение около двух десятков атомов вокруг ядра дефекта, приводя к значительному неупругому снижению модуля сдвига [14,27]. Во-вторых, колебательная плотность состояний атомов дефекта содержит ярко выраженные низкочастотные (ниже дебаевской частоты ω_D) и высокочастотные (выше ω_D) колебательные моды [15,28]. С низкочастотными колебательными модами связана высокая энтропия образования дефекта, что позволяет объяснить правило плавления Ричардса — энтропия плавления равна $\approx 1.2k_B$ (k_B — постоянная Больцмана) в расчете на один атом для всех элементов периодической системы, за небольшими исключениями [29]. Наконец, в-третьих, межузельные гантели создают специфические сдвиговые поля напряжений [14].

Принципиальный вопрос состоит в подтверждении наличия межузельных дефектов, или им подобных, в жидком и стеклообразном состояниях. Помимо упомянутой работы [22], специально поставленной для идентификации межузельных гантелей в жидкости, в много-

численных работах по компьютерному моделированию жидкостей многократно отмечалось наличие „динамических гетерогенностей“, „кооперативно перестраивающихся областей“ и других структурных особенностей, которые сходны с межузельными гантелями в кристаллах [30,31]. Компьютерное моделирование стеклообразной меди и алюминия показало, что в моделях действительно присутствуют области, свойства которых близки к свойствам межузельных гантелей в кристаллах [23,32]. В отличие от кристалла, однако, они не имеют характерного геометрического образа. Таким образом, можно предполагать, что дефекты, аналогичные межузельным гантелям в кристаллах, существуют и в жидком, и в твердом некристаллических состояниях. В дальнейшем, имея в виду изложенное, мы будем называть их для простоты межузельными гантелями.

Принимая изложенный концептуальный подход, можно сформулировать аналитические выражения, определяющие свойства МС в рамках МТ. По существу, это всего лишь два простых уравнения. Первое из них отражает вышеупомянутый диаэластический эффект — снижение нерелаксированного модуля сдвига с ростом концентрации межузельных гантелей [14,25]:

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

где безразмерный параметр $\alpha \approx 1$ связан с полем деформации дефекта [33], безразмерная сдвиговая восприимчивость β (обычно равная 18–20 для различных МС) характеризует чувствительность модуля сдвига к концентрации межузельных гантелей и связана с ангармонизмом потенциала межатомного взаимодействия [34], μ — модуль сдвига материнского кристалла (то есть кристалла, используемого для приготовления МС закалкой расплава). При этом неважно, является ли этот кристалл однофазной или многофазной системой. Поскольку при нулевой концентрации дефектов $G = \mu$, то материнский кристалл является основным (бездефектным) состоянием стекла. В контексте настоящей работы это утверждение является принципиально важным и, по существу, определяет связь свойств стекла и материнского кристалла.

Второе базовое уравнение МТ говорит о том, что энтальпия H образования межузельного дефекта пропорциональна модулю сдвига G [14,25]:

$$H = \alpha\Omega G, \quad (2)$$

где α — та же величина, что и в формуле (1), а Ω — объем в расчете на атом. Формулы (1) и (2) имеют далеко идущие следствия. Во-первых, согласно уравнению (1), энтальпия формирования дефекта (2) также связана с материнским кристаллом. Во-вторых, если в результате релаксационных процессов меняется концентрация дефектов c , то при этом поглощается или выделяется (в зависимости от знака изменения c) их суммарная энтальпия формирования. Это прямо означает, что любые релаксационные явления в МС должны сопровождаться тепловыми эффектами. К этому

же эффекту приводит и изменение величины α в формулах (1) и (2), которое может быть связано с изменением локальной структуры дефекта, вызывающего изменение поля упругой деформации вокруг него. Можно показать, что величину αc можно рассматривать как эффективную концентрацию дефектов.

Применение изложенного подхода к жидкостям (как равновесным, так и переохлажденным) и к МС дает правильную интерпретацию целого ряда релаксационных явлений. Соответствующие обзоры приведены в работах [29,35]. Мы ограничимся кратким описанием наиболее ярких результатов, полученных при интерпретации релаксационных явлений в МС в рамках МТ, которые демонстрируют связь свойств МС и материнских кристаллов. Прежде всего, это касается связи релаксации дефектной структуры с тепловыми явлениями в МС.

3. Кинетика тепловых эффектов при структурной релаксации, в состоянии переохлажденной жидкости и при кристаллизации

Согласно уравнению (1), кинетика изменений концентрации дефектов в результате релаксационных явлений может быть отслежена посредством прецизионных измерений модуля сдвига. Как отмечено выше, любое изменение этой концентрации (или величины αc) должно вызывать тепловые эффекты, в соответствии с уравнением (2). Совместное использование этих уравнений приводит к выражению для теплового потока W (измеряемого в W/kg) в процессе линейного нагрева МС с постоянной скоростью \dot{T} [33]:

$$W = \frac{\dot{T}}{\beta\rho} \left[G \frac{d\mu}{dT} - \frac{dG}{dT} \right], \quad (3)$$

где ρ — плотность, смысл остальных величин указан выше. Поскольку плотность с точностью $\approx 1\%$ остается постоянной, скорость нагрева задана, а сдвиговую восприимчивость можно определить из анализа экспериментальных данных [34], то для расчета теплового потока необходимо знать модули сдвига стекла и материнского кристалла в зависимости от температуры. Подчеркнем, что величина W , описываемая формулой (3), непосредственно измеряется в эксперименте методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Качество измерения зависимостей $G(T)$ и $\mu(T)$ для расчета теплового потока по формуле (3) должно быть весьма высоким, поскольку это соотношение включает как производные модулей сдвига G и μ по температуре, так и разность этих производных. Пример таких высокоточных измерений модуля сдвига МС в исходном состоянии и после полной кристаллизации показан на рис. 2, который демонстрирует характерное поведение G [36]. Нагрев исходного стекла первоначально вызывает чисто ангармоническое снижение модуля сдвига G , которое далее замедляется вследствие интенсивной структурной

релаксации, вызывающей рост G . Вблизи калориметрической температуры стеклования T_g начинается интенсивное падение модуля сдвига, отражающее переход вещества в состояние переохлажденной жидкости. При дальнейшем нагреве при некоторой температуре $T_x > T_g$ начинается многостадийная кристаллизация, вызывающая необратимый рост G . После полной кристаллизации имеет место линейное ангармоническое снижение модуля сдвига с температурой [36].

Показанные на рис. 2 зависимости $G(T)$ и $\mu(T)$ могут быть непосредственно использованы для расчета теплового потока по формуле (3). Результат расчета показан на рис. 3 сплошной кривой. Штриховой кривой

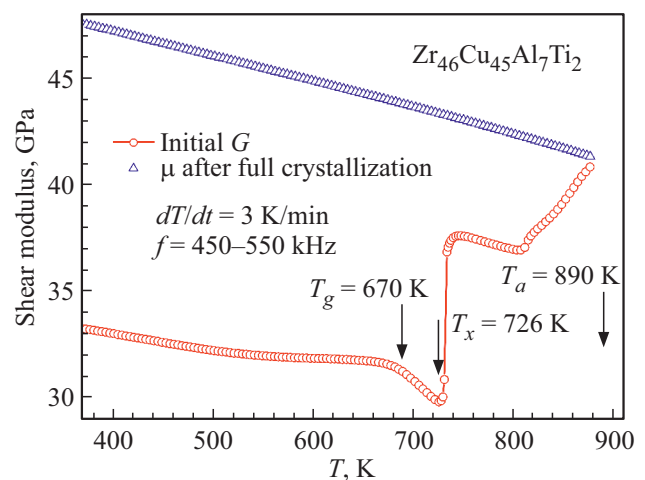


Рис. 2. Температурные зависимости модуля сдвига МС $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$ в исходном состоянии и после полной кристаллизации при $T_a = 890$ К, измеренные при скорости нагрева 3 К/мин [36]. Стрелками показаны температуры стеклования T_g , начала кристаллизации T_x и кристаллизационного отжига T_a .

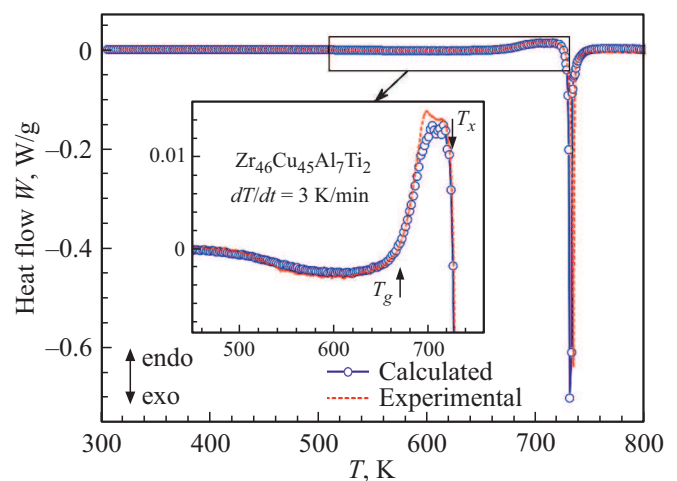


Рис. 3. Экспериментальная термограмма ДСК, измеренная при нагреве МС $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$ со скоростью 3 К/мин, совместно с тепловым потоком, рассчитанным по формуле (3) на основе экспериментальных температурных зависимостей модуля сдвига, показанных на рис. 2 [36].

на этом рисунке представлена экспериментальная кривая ДСК того же стекла, не подвергавшаяся какой-либо обработке, за исключением обычной коррекции базовой линии калориметра. На вставке показаны расчетные и экспериментальные кривые в увеличенном масштабе. Как видно, имеет место отличное соответствие расчета эксперименту [36]. Расчет хорошо воспроизводит экзотермическую тепловую реакцию ниже температуру стеклования T_g , эндотермическую реакцию в состоянии переохлажденной жидкости (то есть при $T_g \leq T \leq T_x$), а также экзотермическую реакцию при кристаллизации.

Из представленных на рис. 3 результатов можно сделать следующие выводы. Во-первых, формула (3) практически адекватно описывает эксперимент, но при этом по-прежнему не содержит каких-либо подгоночных параметров. Во-вторых, действительно, тепловой поток при нагреве МС контролируется как модулем сдвига стекла, так и модулем сдвига материнского кристалла. Подстановка в формулу (3) зависимостей $G(T)$ и $\mu(T)$, отличных от показанных на рис. 2, не дает сколь угодно удовлетворительного описания эксперимента. Наконец, в-третьих, довольно неожиданным оказался факт применимости уравнения (3) не только собственно для аморфного состояния (то есть ниже температуры T_x), но и для частичной кристаллизации. Этот результат предполагает, что экзотермический тепловой эффект кристаллизации обусловлен падением концентрации дефектов до нуля. Другими словами, природа теплоты кристаллизации может быть связана с переходом упругой энергии системы дефектов в тепло. Это предположение можно проверить в специальном эксперименте.

4. Тепловыделение при кристаллизации металлического стекла

Пренебрегая изменением плотности при кристаллизации, разность внутренних энергий на единицу объема МС и материнского кристалла может быть вычислена в рамках МТ как [33,37]

$$\rho\Delta U = \frac{\mu}{\beta} \left[1 - \frac{G}{\mu} \right], \quad (4)$$

где все входящие в эту формулу величины были определены выше. Как видно, избыточная внутренняя энергия МС по отношению к материнскому кристаллу определяется просто соответствующими модулями сдвига G и μ . По своему физическому смыслу величина $\rho\Delta U$ в формуле (4) есть упругая энергия системы дефектов межузельного типа [33]. Если, как отмечено выше, теплота кристаллизации определяется переходом этой упругой энергии в тепло, то величина $\rho\Delta U$ должна быть равна теплоте кристаллизации ρQ_x . Калориметрические измерения теплот кристаллизации ряда МС совместно с измерениями скачка модуля сдвига при кристаллизации

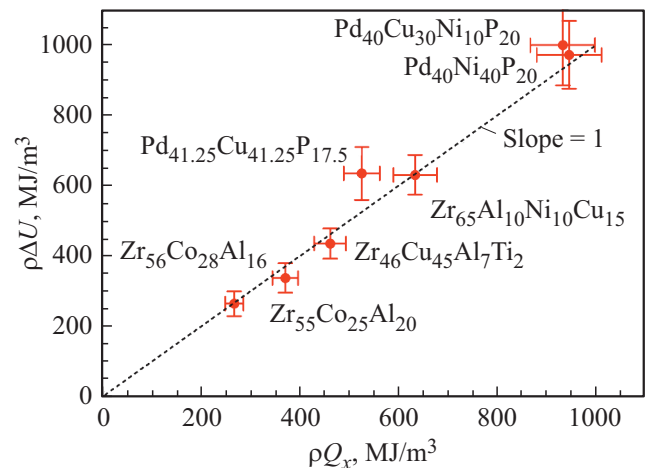


Рис. 4. Вызванное кристаллизацией изменение внутренней энергии на единицу объема $\rho\Delta U$, вычисленное по формуле (4), в зависимости от теплоты кристаллизации на единицу объема ρQ_x для указанных МС [37]. Штриховая линия соответствует единичному наклону.

были представлены в работе [37]. Результаты этих измерений в виде зависимости $\rho\Delta U$ от ρQ_x представлены на рис. 4. Прямая линия на этом рисунке проведена с единичным наклоном. Из него следует, что, с учетом погрешностей измерений, действительно $\rho\Delta U \approx \rho Q_x$.

Из изложенного вытекает вывод о том, материнский кристалл можно рассматривать как основное состояние для МС. При этом избыточная внутренняя энергия стекла по отношению к материнскому кристаллу определяется упругой энергией системы дефектов, замороженных при закалке расплава. Исчезновение этих дефектов при кристаллизации вызывает выделение этой энергии в виде теплоты кристаллизации.

5. Релаксация модуля сдвига и тепловые эффекты ниже и выше T_g

Рассмотрим нагрев МС от комнатной температуры в состояние переохлажденной жидкости, то есть в область температур $T_g < T < T_x$, где T_g и T_x — температуры стеклования и начала кристаллизации. Состояние стекла при комнатной температуре и при некоторой температуре в области переохлажденной жидкости можно охарактеризовать модулями сдвига G_{rt} и G_{sqt} соответственно. Пусть μ_{rt} и μ_{sqt} — модули сдвига материнского кристалла при тех же температурах. Расчет в рамках МТ дает выражение для теплоты, требуемой для нагрева от комнатной температуры в состояние переохлажденной жидкости [38]:

$$Q = \frac{1}{\beta\rho} (G_{rt} - G_{sqt} + \mu_{rt} - \mu_{sqt}). \quad (5)$$

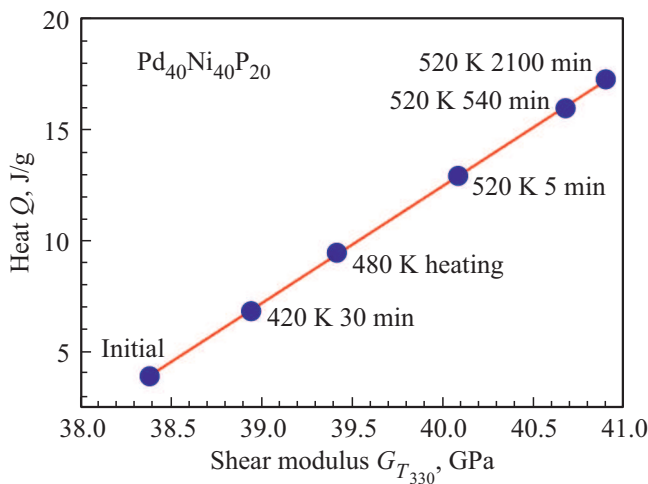


Рис. 5. Зависимость теплоты, поглощаемой при нагреве стекла $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ от 330 до 610 К (состояние переохлажденной жидкости) в зависимости от модуля сдвига, измеренного при 330 К сразу после начала нагрева. Точки соответствуют различным режимам предварительной термообработки образцов. Ошибки измерений меньше размеров символов. Прямая линия дает аппроксимацию методом наименьших квадратов [38].

Измерив модули сдвига G_{rt} , G_{sql} , μ_{rt} , μ_{sql} и определив теплоту Q , можно проверить выполнимость соотношения (5). При этом модуль сдвига стекла при комнатной температуре G_{rt} можно изменять посредством предварительной термообработки. Соответствующие эксперименты изложены в работе [38], основной результат которой показан на рис. 5. На рисунке представлена теплота, требуемая для нагрева МС $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ от $T = 330$ К (эта температура более удобна для проведения экспериментов в сравнении с комнатной температурой) до температуры $T = 610$ К, принадлежащей интервалу переохлажденной жидкости. Точки на этом рисунке соответствуют различным режимам предварительной термообработки образцов. Как видно, зависимость теплоты Q от модуля сдвига, измеренного при 330 К, хорошо аппроксимируется прямой линией. Возвращаясь к соотношению (5), можно отметить, что входящий в него модуль сдвига G_{sql} в состоянии переохлажденной жидкости при фиксированной температуре является константой, не зависящей от предварительной термообработки. Модули сдвига материнского кристалла μ_{rt} и μ_{sql} при фиксированных температурах также являются константами. Соответственно, зависимость $Q(G_{rt})$ должна быть прямой линией, что и имеет место в действительности (см. рис. 5). При этом наклон этой прямой, в соответствии с уравнением (5), должен быть равен $(\beta\rho)^{-1}$. Принимая значения плотности указанного стекла $\rho = 9405 \text{ kg/m}^3$ и его сдвиговую восприимчивость $\beta = 20.5$, получаем значение этого наклона равным $5.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$. Это в пределах 2–3% ошибки совпадает с экспериментальным наклоном $5.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, соответствующим представ-

ленным на рис. 5 данным [38]. При этом свободный член, отвечающий линейной зависимости (5), должен быть равен $\frac{1}{\beta\rho} (-G_{sql} + \mu_{rt} - \mu_{sql})$. Принимая экспериментальные значения модулей сдвига, входящих в это выражение, можно получить величину -198 kJ/kg , то с ошибкой около 1% совпадает с данными эксперимента на рис. 5 (-200 kJ/kg) [38].

Таким образом, выражение (5) дает хорошее описание эксперимента. Поскольку в это выражения входят модули сдвига μ_{rt} и μ_{sql} , мы опять приходим к выводу о том, что свойства стекла зависят от свойств материнского кристалла.

6. Кинетика изменений плотности при структурной релаксации и кристаллизации

Интерпретация изменений плотности МС при структурной релаксации и кристаллизации основана на ожидаемом изменении объема ΔV при создании дефекта межузельного типа, $\Delta V/\Omega = \alpha_i - 1$, где Ω — объем в расчете на атом и α_i — так называемый релаксационный объем, учитывающий релаксацию структуры [39]. Тогда концентрация дефектов приведет к относительному увеличению объема на $\Delta V/V = (\alpha_i - 1)c$. Это соотношение, с учетом связи модулей сдвига стекла и кристалла с концентрацией дефектов, даваемой формулой (1), приводит к относительному изменению плотности в виде [40]

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\Delta V}{V} = \frac{\alpha_i - 1}{\beta} \ln\left(\frac{\mu}{G}\right), \quad (6)$$

где β — сдвиговая восприимчивость. Зная температурные зависимости $G(T)$ и $\mu(T)$, а также оценив величину $\alpha_i \approx 1.4$ [40], можно рассчитать температурную зависимость относительного изменения плотности. Результат расчета для МС $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Fe}_1$ показан на

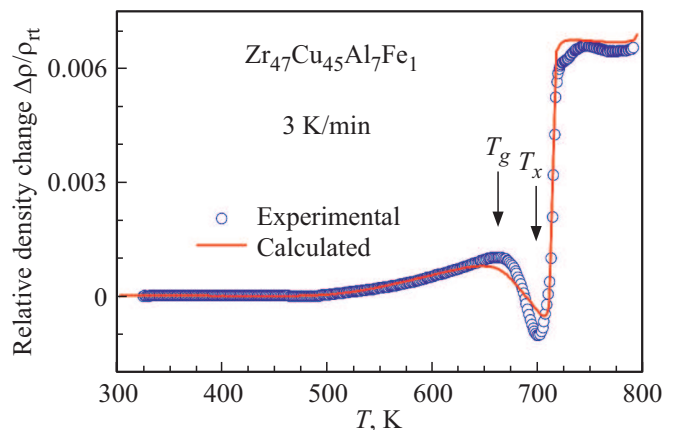


Рис. 6. Изменения плотности при нагреве МС $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7\text{Fe}_1$, определенные экспериментально и рассчитанные по формуле (6) при $\alpha_i = 1.4$ и $\beta = 19.2$. Температуры стеклования и кристаллизации показаны стрелками. Данные — авторов.

рис. 6 совместно с экспериментальными данными для того же стекла. Как видно, расчет довольно хорошо описывает все особенности релаксации — рост плотности при структурной релаксации ниже T_g , ее снижение в интервале $T_g < T < T_x$ переохлажденной жидкости и повторный рост в результате кристаллизации при $T > T_x$. Поскольку расчетная формула (6) включает модуль сдвига материнского кристалла, можно вновь прийти к выводу о наличии связи его свойств со свойствами приготовленного из него стекла.

7. Заключение

Выше были рассмотрены несколько наиболее убедительных примеров, свидетельствующих о наличии генетической взаимосвязи тепловых и упругих свойств металлических стекол. Главный вывод из приведенных результатов в контексте цели настоящей работы состоит в подтверждении достаточно очевидной связи упругих свойств металлических стекол и материнских кристаллов. Эта связь определяет взаимозависимость и других свойств. Материнский кристалл в энергетическом смысле можно интерпретировать как основное состояние стекла. Его избыточная внутренняя энергия определяется в основном упругой энергией системы дефектов межузельного типа, возникающих при плавлении и последующей закалке расплава. При уменьшении эффективной концентрации этих дефектов в результате структурной релаксации или кристаллизации эта энергия выделяется в виде тепла. Изменение этой концентрации приводит также к изменению плотности. Идеологической основой для понимания обсуждаемой связи „стекло–кристалл“ является межузельная теория.

Список литературы

- [1] J. Schroers. *Phys. Today* **2**, 30 (2013).
- [2] W.L. Johnson. *Nature Mater.* **14**, 553 (2015).
- [3] Y.Q. Cheng, E. Ma. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 379 (2011).
- [4] W.H. Wang. *Prog. Mater. Sci.* **57**, 487 (2012).
- [5] C. Liu, E. Pineda, D. Crespo. *Metals* **5**, 1073 (2015).
- [6] B. Ruta, E. Pineda, Z. Evenson. *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 503002 (2017).
- [7] A. van den Beukel, S. Radelaar. *Acta Met.* **31**, 419 (1983).
- [8] S.S. Tsao, F. Spaepen. *Acta Met.* **33**, 881 (1985).
- [9] Y.Q. Cheng, E. Ma. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 051910 (2008).
- [10] D.B. Miracle, T. Egami, K.M. Flores, K.F. Kelton. *MRS Bull.* **32**, 629 (2007).
- [11] M.L. Falk, J.S. Langer. *Phys. Rev. E* **57**, 7192 (1998).
- [12] W. Li, Y. Gao, H. Bei. *Sci. Rep.* **5**, 14786 (2015).
- [13] D.P. Wang, Z.G. Zhu, R.J. Xue, D.W. Ding, H.Y. Bai, W.H. Wang. *J. Appl. Phys.* **114**, 173505 (2013).
- [14] A.V. Granato. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
- [15] J. Holder, A.V. Granato, L.E. Rehn. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1054 (1974).
- [16] J. Holder, A.V. Granato, L.E. Rehn. *Phys. Rev.* **10**, 363 (1974).
- [17] W.G. Wolfer. *Fundamental Properties of Defects in Metals*. In: *Comprehensive Nuclear Materials* / Ed. R.J.M. Konings. Elsevier: Amsterdam (2012).
- [18] W. Schilling. *J. Nucl. Mater.* **69**, 465 (1978).
- [19] M. Born. *J. Chem. Phys.* **7**, 591 (1939).
- [20] E.V. Safonova, Yu.P. Mitrofanov, R.A. Konchakov, A.Yu. Vinogradov, N.P. Koblelev, V.A. Khonik. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 215401 (2016).
- [21] Е.В. Гончарова, А.С. Макаров, Р.А. Кончаков, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник. *Письма в ЖЭТФ* **106**, 39 (2017).
- [22] K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R.S. Averbach, A.V. Granato. *Europhys. Lett.* **71**, 625 (2005).
- [23] Р.А. Кончаков, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник, А.С. Макаров. *ФТТ* **58**, 209 (2016).
- [24] E.V. Goncharova, R.A. Konchakov, A.S. Makarov, N.P. Koblelev, V.A. Khonik. *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 305701 (2017).
- [25] A.V. Granato. *Eur. J. Phys.* **87**, 18 (2014).
- [26] S.V. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, A. Pompe, V.A. Khonik. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 065501 (2008).
- [27] A.V. Granato. *J. Non-Cryst. Solids* **156**, 402 (1993).
- [28] P.H. Dederichs, C. Lehman, H.R. Schober, A. Scholz, R. Zeller. *J. Nucl. Mater.* **69**, 176 (1978).
- [29] A.V. Granato. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4821 (2006).
- [30] C. Oligschleger, H.R. Schober. *Phys. Rev. B* **59**, 811 (1999).
- [31] H.R. Schober. *J. Non-Cryst. Solids* **307–310**, 4049 (2002).
- [32] E.V. Goncharova, R.A. Konchakov, A.S. Makarov, N.P. Koblelev, V.A. Khonik. *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 305701 (2017).
- [33] N.P. Koblelev, V.A. Khonik. *J. Non-Cryst. Solids* **427**, 184 (2015).
- [34] A.S. Makarov, Yu.P. Mitrofanov, G.V. Afonin, N.P. Koblelev, V.A. Khonik. *Intermetallics* **87**, 1–5 (2017).
- [35] V.A. Khonik. *Chin. Phys. B* **26**, 016401 (2017).
- [36] Y.P. Mitrofanov, D.P. Wang, A.S. Makarov, W.H. Wang, V.A. Khonik. *Sci. Reports* **6**, 23026 (2016).
- [37] G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, N.P. Koblelev, W.H. Wang, V.A. Khonik. *Acta Mater.* **115**, 204 (2016).
- [38] A.S. Makarov, G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, R.A. Konchakov, N.P. Koblelev, J.C. Qiao, V.A. Khonik. *J. Non-Cryst. Solids* **500**, 129 (2018).
- [39] C.A. Gordon, A.V. Granato, R.O. Simmons. *J. Non-Cryst. Solids* **205–207**, 216–220 (1996).
- [40] E.V. Goncharova, R.A. Konchakov, A.S. Makarov, N.P. Koblelev, V.A. Khonik. *J. Non-Cryst. Solids* **471**, 396 (2017).

Редактор Т.Н. Василевская