Упругие модули высших порядков объемного металлического стекла $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$

© Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
* Воронежский государственный педагогический университет,
394043 Воронеж, Россия

E-mail: kobelev@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 7 августа 2006 г.)

Проведен расчет (с точностью до квадратичных членов по внешней нагрузке) влияния упругого нагружения на скорость распространения звуковых колебаний в твердом теле. На основе этого расчета и экспериментальных данных по влиянию одноосного нагружения на распространение ультразвуковых волн в объемном металлическом стекле $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ получены оценки его упругих модулей третьего и четвертого порядков.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты № 05-02-17726 и 04-02-17140), Минобрнауки РФ (проект № НШ-2169.2003.2) и программе ОФН РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ за финансовую поддержку работы.

PACS: 43.25.Ba, 43.25.Ed, 62.20.Dc, 62.65.+k, 81.05.Kf, 81.40.Vw

1. Введение

Объемные металлические стекла [1] (сплавы с низкой критической скоростью закалки без кристаллизации) являются чрезвычайно перспективными для практического применения благодаря сочетанию в них целого комплекса уникальных физических характеристик. Кроме того, они являются довольно удобным модельным объектом для исследования фундаментальных аспектов природы аморфного состояния. В частности, изучение нелинейных упругих характеристик, которые отражают силовые параметры межатомного взаимодействия, может дать дополнительную информацию об особенностях атомной структуры металлических стекол. В наших предыдущих работах [2,3] методом линейной акустики (путем измерения зависимости скоростей ультразвуковых колебаний от приложенной внешней нагрузки) впервые были экспериментально оценены все модули упругости третьего порядка в двух объемных металлических стеклах. При этом было отмечено весьма существенное влияние внешней нагрузки на полученные оценки, что дало основание предполагать возможность получения информации о параметрах упругой нелинейности более высокого порядка с использованием той же методики. Поэтому данная работа посвящена экспериментальной оценке модулей упругости четвертого порядка в объемном металлическом стекле системы Zr–Cu–Ni–Al–Ti. Получение этих данных преследовало и еще одну цель — проверку одного из положений междоузельной теории конденсированного состояния Гранато [4–6], важнейшим параметром которой является величина сдвигового модуля упругости четвертого порядка.

2. Методика эксперимента

Методика эксперимента была полностью аналогична методике, использованной в предыдущих работах [2,3]. Исходный сплав $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ приготовлялся индукционной вакуумной плавкой в условиях левитации. Для получения аморфного состояния производилась закалка расплава в медную изложницу, скорость закалки в районе температуры стеклования составляла около 100 K/s (процедура закалки подробно описана ранее [7]). Образцы для испытаний (сечением $\sim 3 \times 6$ mm и длиной около 16 mm) вырезались из заготовок с помощью электроискровой резки, механически шлифовались и полировались. Состояние (аморфность) образцов контролировалось методом рентгенографии на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием CuK_α-излучения. Плотность стекла $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ составляла примерно 6.68 g/cm^3.

Упругое деформирование производилось сжатием образцов вдоль их длинной оси на испытательной машине Instron до напряжений около 1 GPa, что примерно в 1.5 раза ниже пределов упругости и прочности испытываемого стекла. Точность определения величины нагрузки составляла 1–2%. Измерение продольной и поперечной скоростей звука проводилось при постоянной внешней нагрузке вдоль короткой оси образца (перпендикулярно оси нагружения) высокочастотным резонансным методом [8] на частотах 7–10 MHz с керамическими пьезопреобразователями. Для приклеивания пьезодатчиков к образцу применялся мед. Направление вектора поляризации в случае поперечных колебаний было параллельно или перпендикулярно оси нагружения. Относительная ошибка измерения резонансной частоты образца $\Delta f/f$ при изменении нагрузки составляла не более $5 \cdot 10^{-5}$.

Величины скоростей звука в отсутствие внешней нагрузки, измеренные резонансным и эхо-импульсным [9] методами, составляли $(4.80 \pm 0.04) \cdot 10^3$ m/s для продольных и $(2.174 \pm 0.004) \cdot 10^3$ m/s для сдвиговых колебаний. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Основные соотношения для расчета модулей упругости четвертого порядка

Упругие модули высших порядков определяются как соответствующие производные внутренней энергии U (адиабатические) или свободной энергии (изотермические) по деформации, отнесенной к естественному (исходному) состоянию:

$$\rho_0 U = \rho_0 U_0 + \frac{1}{2} C_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} + \frac{1}{6} C_{ijklmn}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl}\varepsilon_{mn} + \frac{1}{24} C_{ijklmnpq}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl}\varepsilon_{mn}\varepsilon_{pq} + \dots, \qquad (1)$$

где ρ_0 — плотность в естественном состоянии. В изотропном твердом теле число независимых упругих модулей третьего и четвертого порядка равно 3 и 4 соответственно. Выражение (1) в этом случае может быть представлено через инварианты деформации и соответствующие упругие константы:

$$\rho_0 U = \rho_0 U_0 + \frac{1}{2}\lambda I_1^2 + \mu I_2 + \frac{1}{6}\nu_1 I_1^3 + \nu_2 I_1 I_2 + \frac{4}{3}\nu_3 I_3 + \frac{1}{24}\gamma_1 I_1^4 + \frac{1}{2}\gamma_2 I_1^2 I_2 + \frac{4}{3}\gamma_3 I_1 I_3 + \frac{1}{2}\gamma_4 I_2^2, \qquad (2)$$

где $I_1 = \varepsilon_{ii}$, $I_2 = \varepsilon_{ij}\varepsilon_{ji}$, $I_3 = \varepsilon_{ij}\varepsilon_{jk}\varepsilon_{ik}$, а λ, μ — упругие константы Ламе второго порядка, ν_α и γ_β — третьего и четвертого порядка соответственно. Упругие модули третьего и четвертого порядков можно интерпретировать как линейную и квадратичную по деформациям добавки к модулям упругости второго порядка, что и дает один из способов их определения — изучение зависимости модулей второго порядка (или скоростей звука) от приложенного напряжения. Зависимости скоростей распространения звука в твердом теле от внешних статических нагрузок в линейном приближении широко известны. Впервые они были рассчитаны в работе [10], а подробное рассмотрение таких зависимостей в анизотропных материалах проведено в [11]. Далее приведен краткий вывод основных соотношений, которые можно использовать при расчете модулей четвертого порядка из зависимостей скоростей звука от внешней нагрузки.

Расчет проводился в рамках подхода, использованного ранее в [2], но при учете квадратичных членов в зависимости скоростей звука от внешней нагрузки. Смещения, вызываемые звуковой волной, обозначим как s_i, а вызываемые внешней нагрузкой — как u_i. Тогда полные смещения $v_i = s_i + u_i = (x_i - X_i) + (X_i - a_i)$, где x_1 — текущие, X_i — начальные (координаты в деформированном состоянии), a_i — естественные (исходные) координаты материальной точки. Предполагается, что деформации, вызываемые внешней нагрузкой, постоянны во времени, однородны по образцу и малы, но конечны, а амплитуда деформации в акустической волне бесконечно мала. В этом случае в уравнениях движения производную по x_i можно заменить производной по X_i [11]

$$\rho\frac{\partial^2 v_i}{\partial t^2} = \rho\frac{\partial^2 s_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} = \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial X_j} \qquad (3)$$

(ρ — плотность материала), оставляя в дальнейшем только члены первого порядка по s_i. Переходя от упругих напряжений σ_{ji} к термодинамическим t_{ji} [11,12], получаем

$$\rho\frac{\partial^2 s_i}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial X_j}\left(\frac{1}{J}\frac{\partial x_j}{\partial a_k}\frac{\partial x_i}{\partial a_m} t_{km}\right) = \frac{1}{J}\left(\frac{\partial X_j}{\partial a_k}\frac{\partial X_l}{\partial a_m} t_{km}\frac{\partial^2 s_i}{\partial X_j \partial X_l} + \frac{\partial X_j}{\partial a_k}\frac{\partial X_i}{\partial a_m}\frac{\partial t_{km}}{\partial X_j}\right), \qquad (4)$$

где $J = \rho_0/\rho = \det\|\partial x_i/\partial a_j\|$. В (4) в приближении с точностью до членов второго порядка по $\partial u_i/\partial a_j$

$$\frac{\partial t_{km}}{\partial X_j} = \left(\frac{\partial t_{km}}{\partial \varepsilon_{rt}}\right)_S\left(\frac{\partial \varepsilon_{rt}}{\partial X_j}\right) = \left(c^S_{kmrt} + c^{ST}_{kmrtpq}\varepsilon_{pq} + \frac{1}{2} c^{ST}_{kmrtpqhf}\varepsilon_{pq}\varepsilon_{hf}\right)\left(\frac{\partial X_s}{\partial a_r}\frac{\partial X_e}{\partial a_t}\right)\frac{\partial^2 s_e}{\partial X_s \partial X_j}, \qquad (5)$$

$$t_{km} = c^T_{kmls}\varepsilon_{ls} + \frac{1}{2} c^T_{kmlspq}\varepsilon_{ls}\varepsilon_{pq}, \qquad (6)$$

где ε_{ij} — вектор деформации Грина, c_{ijkl} — изотермические или адиабатические упругие модули второго порядка, c^T_{ijklmn} — изотермические модули третьего порядка, а

$$c^{ST}_{ijklmn} = \left(\frac{\partial c^S_{ijkl}}{\partial \varepsilon_{mn}}\right)_T = \rho_0\left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{mn}}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl}\varepsilon_{ij}}\right)_S\right)_T,$$

$$c^{ST}_{ijklmnpq} = \left(\frac{\partial^2 c^S_{ijkl}}{\partial \varepsilon_{mn}\partial \varepsilon_{pq}}\right)_T = \rho_0\left(\frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_{pq}\partial \varepsilon_{mn}}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl}\partial \varepsilon_{ij}}\right)_S\right)_T$$

— смешанные упругие модули второго [12,13] и третьего порядков. Выражение (4) можно переписать в виде

$$\rho_0 V^2 s_i = \left(\delta_{jk} + \frac{\partial u_j}{\partial a_k}\right)\left(\delta_{ml} + \frac{\partial u_l}{\partial a_m}\right)\left[\frac{1}{2} c^T_{kmrt}\left(\frac{\partial u_r}{\partial a_t} + \frac{\partial u_t}{\partial a_r} + \frac{\partial u_s}{\partial a_t}\frac{\partial u_s}{\partial a_r}\right) + \frac{1}{8} c^T_{kmrtpq}\left(\frac{\partial u_r}{\partial a_t} + \frac{\partial u_t}{\partial a_r}\right)\left(\frac{\partial u_p}{\partial a_q} + \frac{\partial u_q}{\partial a_p}\right)\right] \times n_j n_l s_i + \left(\delta_{jk} + \frac{\partial u_j}{\partial a_k}\right)\left(\delta_{im} + \frac{\partial u_i}{\partial a_m}\right)\left(\delta_{sr} + \frac{\partial u_s}{\partial a_r}\right) \times \left(\delta_{et} + \frac{\partial u_e}{\partial a_t}\right)\left[c^S_{kmrt} + \frac{1}{2} c^{ST}_{kmrtpq}\left(\frac{\partial u_p}{\partial a_q} + \frac{\partial u_q}{\partial a_p} + \frac{\partial u_v}{\partial a_p}\frac{\partial u_v}{\partial a_q}\right) + \frac{1}{8} c^{ST}_{kmrtpqhf}\left(\frac{\partial u_p}{\partial a_q} + \frac{\partial u_q}{\partial a_p}\right)\left(\frac{\partial u_h}{\partial a_f} + \frac{\partial u_f}{\partial a_h}\right)\right] n_s n_j s_e, \qquad (7)$$

где n_i — направляющие волнового вектора, V — скорость звуковой волны. Для изотропного материала уравнения (7) упрощаются. При трехосном напряженном состоянии и распространении звука вдоль главных осей тензора деформации (которые для определенности направлены вдоль осей a_i) скорость продольной волны (V_1) вдоль, например, оси a_1 определяется выражением

$$\rho_0 V_1^2 = (\lambda^S + 2\mu) + (4\lambda^S + \lambda^T)\alpha_1 + \lambda^T(\alpha_2+\alpha_3)$$
$$+ 10\mu\alpha_1 + (\nu_1^{ST} + 6\nu_2^{ST} + 8\nu_3^{ST})\alpha_1$$
$$+ (\nu_1^{ST} + 2\nu_2^{ST})(\alpha_2+\alpha_3) + 6\lambda^S\alpha_1^2$$
$$+ \lambda^T\Big[2\alpha_1(\alpha_2+\alpha_3) + \frac{1}{2}(5\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2)\Big]$$
$$+ 17\mu\alpha_1^2 + \frac{1}{2}\nu_1^T(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2$$
$$+ \nu_2^T\big(3\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+2\alpha_1(\alpha_2+\alpha_3)\big) + 4\nu_3^T\alpha_1^2$$
$$+ 36\nu_3^{ST}\alpha_1^2 + \frac{1}{2}\nu_1^{ST}\big(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2$$
$$+ 8\alpha_1(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\big)$$
$$+ \nu_2^{ST}\big(27\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+8\alpha_1(\alpha_2+\alpha_3)\big)$$
$$+ \frac{1}{2}\gamma_1^{ST}(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2 + \gamma_2^{ST}\big(5\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2$$
$$+ 4\alpha_1(\alpha_2+\alpha_3) + (\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2\big)$$
$$+ 8\gamma_3^{ST}\alpha_1(2\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3) + 2\gamma_4^{ST}(3\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2), \quad (8)$$

где $\alpha_1 = \frac{\partial u_1}{\partial a_1}$, $\alpha_2 = \frac{\partial u_2}{\partial a_2}$, $\alpha_3 = \frac{\partial u_3}{\partial a_3}$.

Выражения для скоростей сдвиговых волн V_2 и V_3, распространяющихся в том же направлении с поляризациями соответственно вдоль a_2 и a_3, будут иметь вид:

$$\rho_0 V_2^2 = \mu + \lambda^T(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3) + \mu(4\alpha_1+2\alpha_2)$$
$$+ \nu_2^{ST}(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3) + 2\nu_3^{ST}(\alpha_1+\alpha_2)$$
$$+ \lambda^T\Big(\frac{1}{2}(5\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2) + 2\alpha_1(\alpha_2+\alpha_3)\Big)$$
$$+ \mu\big(6\alpha_1^2+\alpha_2(\alpha_2+4\alpha_1)\big) + \frac{1}{2}\nu_1^T(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2$$
$$+ \nu_2^T\big(3\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+2\alpha_1(\alpha_2+\alpha_3)\big) + 4\nu_3^T\alpha_1^2$$
$$+ \frac{1}{2}\nu_2^{ST}\big(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+4(\alpha_1+\alpha_2)(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\big)$$
$$+ \nu_3^{ST}(5\alpha_1^2+5\alpha_2^2+8\alpha_1\alpha_2) + \frac{1}{2}\gamma_2^{ST}(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2$$
$$+ 2\gamma_3^{ST}(\alpha_1+\alpha_2)(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3) + \gamma_4^{ST}(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2); \quad (9)$$

$$\rho_0 V_3^2 = \mu + \lambda^T(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3) + \mu(4\alpha_1+2\alpha_3) + \nu_2^{ST}(\alpha_1+\alpha_2$$
$$+ \alpha_3) + 2\nu_3^{ST}(\alpha_1+\alpha_3) + \lambda^T\Big(\frac{1}{2}(5\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2)$$
$$+ 2\alpha_1(\alpha_2+\alpha_3)\Big) + \mu\big(6\alpha_1^2+\alpha_3(\alpha_3+4\alpha_1)\big) + \frac{1}{2}\nu_1^T(\alpha_1+\alpha_2$$
$$+ \alpha_3)^2 + \nu_2^T\big(3\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+2\alpha_1(\alpha_2+\alpha_3)\big) + 4\nu_3^T\alpha_1^2$$
$$+ \frac{1}{2}\nu_2^{ST}\big(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2+4(\alpha_1+\alpha_3)(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\big)$$
$$+ \nu_3^{ST}(5\alpha_1^2+5\alpha_3^2+8\alpha_1\alpha_3) + \frac{1}{2}\gamma_2^{ST}(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2$$
$$+ 2\gamma_3^{ST}(\alpha_1+\alpha_3)(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3) + \gamma_4^{ST}(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2). \quad (10)$$

Нужно отметить, что в реальном эксперименте измеряется обычно не скорость звука, а время распространения τ звукового импульса или резонансная частота f соответствующей моды колебаний, которые связаны со скоростью звука соотношением

$$\tau^{-2} = f^2 = n^2\frac{V^2}{4L^2}$$
$$= n^2\frac{V^2}{4L_0^2(1+\alpha_1)^2} \cong n^2\frac{V^2}{4L_0^2}(1-2\alpha_1+3\alpha_1^2), \quad (11)$$

где L и L_0 — текущий и исходный размер образца в направлении распространения (a_1), n — номер гармоники или число проходов эхо-импульса. Для получения зависимостей от внешней нагрузки необходимо теперь связать с ней величины α_i.

В случае одноосного нагружения (для определенности — вдоль оси a_3) эта связь может быть получена из соотношений

$$-\frac{F}{S} = \sigma_{33} = \frac{(1+\alpha_3)^2}{(1+\alpha_1)(1+\alpha_2)(1+\alpha_3)}t_{33}$$
$$= \frac{(1+\alpha_3)}{(1+\alpha_2)(1+\alpha_1)}\Big[(\lambda^T+2\mu)\alpha_3 + \lambda^T(\alpha_1+\alpha_2)$$
$$+ \frac{1}{2}(\lambda^T+2\mu)\alpha_3^2 + \frac{1}{2}\lambda^T(\alpha_1^2+\alpha_2^2) + \frac{1}{2}\nu_1^T(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2$$
$$+ 4\nu_3^T\alpha_3^2 + \nu_3^T\big(3\alpha_3^2+2\alpha_3(\alpha_1+\alpha_2)+\alpha_1^2+\alpha_2^2\big)\Big], \quad (12)$$

$$t_{11} = t_{22} = 0$$
$$= (\lambda^T+2\mu)\alpha_2 + \lambda^T(\alpha_1+\alpha_3) + \frac{1}{2}(\lambda^T+2\mu)\alpha_2^2$$
$$+ \frac{1}{2}\lambda^T(\alpha_1^2+\alpha_3^2) + \nu_2^T\big(3\alpha_2^2+2\alpha_2(\alpha_1+\alpha_3)$$
$$+ \alpha_1^2+\alpha_3^2\big) + 4\nu_3^T\alpha_2^2 + \frac{1}{2}\nu_1^T(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2, \quad (13)$$

$$S = S_0(1+\alpha_1)(1+\alpha_2), \quad \alpha_1 = \alpha_2, \quad (14)$$

где F — внешняя сжимающая сила, S и S_0 — сечение образца в текущем и исходном состояниях.

В результате получаем (с точностью до квадратичных членов по $P_0 = F/S_0$)

$$\alpha_1 = \alpha_2 = b_1 P_0 + b_2 P_0^2, \quad \alpha_3 = c_1 P_0 + c_2 P_0^2, \tag{15}$$

где

$$b_1 = \frac{\lambda^T}{2\mu(3\lambda^T + 2\mu)}, \quad c_1 = \frac{\lambda^T + \mu}{\mu(3\lambda^T + 2\mu)}, \tag{16}$$

$$b_1 = \frac{1}{8\mu^3(3\lambda^T + 2\mu)^2}\Big[\lambda^T\mu(3\lambda^T + 2\mu)(3\lambda^T + 4\mu) - 4\nu_1^T\mu^3 - 8\nu_2^T\mu^3 + 4\nu_3^T\lambda^T\big\{4(\lambda^T + \mu)^2 - \lambda^T(\lambda^T + 2\mu)\big\}\Big], \tag{17}$$

$$c_2 = \frac{-1}{4\mu^3(3\lambda^T + 2\mu)^3}\Big[6\mu(\lambda^T + \mu)^2(3\lambda^T + 2\mu) + 2\nu_1^T\mu^3 + 6\nu_2^T\mu\big\{2(\lambda^T + \mu)^2 + \lambda^{T^2}\big\} + 4\nu_3^T\big\{4(\lambda^T + \mu)^3 - \lambda^{T^3}\big\}\Big]. \tag{18}$$

Подставляя выражения (8)–(10) и (15)–(18) в (11), можно получить зависимости относительного изменения квадратов резонансных частот $\Delta f_i^2/f^2 = (f_i^2 - f_{i0}^2)/f_{i0}^2$ (f_{i0} — резонансная частота в исходном состоянии) продольной и поперечных (с поляризациями параллельно и перпендикулярно оси нагружения) мод колебаний от P_0 при распространении звука перпендикулярно оси нагружения:

$$(\lambda^S + 2\mu)\frac{\Delta f_1^2}{f^2} = \frac{P_0}{2\mu(3\lambda^T + 2\mu)}\big\{2\lambda^T(\lambda^S + 2\mu) - 2\nu_1^{ST}\mu + 4\nu_2^{ST}(\lambda^T - \mu) + 8\nu_3^{ST}\lambda^T\big\} + \frac{P_0^2}{4\mu^2(3\lambda^T + 2\mu)^2}$$
$$\times\Big[\lambda^T(3\lambda^T + 2\mu)(\lambda^T + \mu) + \lambda^{T^2}(\lambda^S + 2\mu) + 2\nu_1^T\mu^2 + 2\nu_2^T\{3\lambda^{T^2} + 2\lambda^T\mu + 2\mu^2\} + 4\nu_3^T\lambda^{T^2} + \nu_1^{ST}(3\lambda^{T^2} + 2\mu^2)$$
$$+ 4\nu_2^{ST}\{4\lambda^{T^2} + \mu^2\} + 20\nu_3^{ST}\lambda^{T^2} + 2\gamma_1^{ST}\mu^2 + 2\gamma_2^{ST}(3\lambda^{T^2} + 4\mu^2) + 8\gamma_3^{ST}\lambda^T(\lambda^T - 2\mu) + 8\gamma_4^{ST}\big\{\lambda^{T^2} + (\lambda^T + \mu)^2\big\}\Big]$$
$$+ \frac{P_0^2}{8\mu^3(3\lambda^T + 2\mu)^3}\Big[2(\lambda^T + \lambda^S + 3\mu + \nu_1^{ST} + 4\nu_2^{ST} + 4\nu_3^{ST}) \times \big\{\lambda^T\mu(3\lambda^T + 2\mu)(3\lambda^T + 4\mu) - 4\nu_1^T\mu^3 - 8\nu_2^T\mu^3$$
$$+ 4\nu_3^T\lambda^T(3\lambda^{T^2} + 6\lambda^T\mu + 4\mu^2)\big\} - 4(\lambda^T + \nu_1^{ST} + 2\nu_2^{ST}) \times \big\{3\mu(\lambda^T + \mu)^2(3\lambda^T + 2\mu) + \nu_1^T\mu^3$$
$$+ 3\nu_2^T\mu\big(\lambda^{T^2} + 2(\lambda^T + \mu)^2\big) + 2\nu_3^T\big(4(\lambda^T + \mu)^3 - \lambda^{T^3}\big)\big\}\Big]; \tag{19}$$

$$\mu\frac{\Delta f_2^2}{f^2} = \frac{P_0}{2\mu(3\lambda^T + 2\mu)}\big\{2\mu\lambda^T - 2\nu_2^{ST}\mu + 4\nu_3^{ST}\lambda^T\big\} + \frac{P_0^2}{4\mu^2(3\lambda^T + 2\mu)^2}\Big[\lambda^T(3\lambda^{T^2} + 6\lambda^T\mu + 2\mu^2) + 2\nu_1^T\mu^2$$
$$+ 2\nu_2^T(3\lambda^{T^2} + 2\lambda^T\mu + 2\mu^2) + 4\nu_3^T\lambda^{T^2} + \nu_2^{ST}(3\lambda^{T^2} + 2\mu^2) + 10\nu_3^{ST}\lambda^{T^2} + 2\gamma_2^{ST}\mu^2 - 8\gamma_3^{ST}\lambda^T\mu + 2\gamma_4^{ST}\big\{\lambda^{T^2} + 2(\lambda^T + \mu)^2\big\}\Big]$$
$$+ \frac{P_0^2}{8\mu^3(3\lambda^T + 2\mu)^3}\Big[2(\lambda^T + 2\mu + \nu_2^{ST} + 2\nu_3^{ST}) \times \big\{\lambda^T\mu(3\lambda^T + 2\mu)(3\lambda^T + 4\mu) - 4\nu_1^T\mu^3 - 8\nu_2^T\mu^3$$
$$+ 4\nu_3^T\lambda^T\big(4(\lambda^T + \mu)^2 - \lambda^T(\lambda^T + 2\mu)\big)\big\} - 4(\lambda^T + \nu_2^{ST})\big\{3\mu(\lambda^T + \mu)^2(3\lambda^T + 2\mu) + \nu_1^T\mu^3$$
$$+ 3\nu_2^T\mu\big(\lambda^{T^2} + 2(\lambda^T + \mu)^2\big) + 2\nu_3^T\big(4(\lambda^T + \mu)^3 - \lambda^{T^3}\big)\big\}\Big]; \tag{20}$$

$$\mu\frac{\Delta f_3^2}{f^2} = \frac{P_0}{2\mu(3\lambda^T + 2\mu)}\big\{-4\mu(\lambda^T + \mu) - 2\nu_2^{ST}\mu - 2\nu_3^{ST}(\lambda^T + 2\mu)\big\} + \frac{P_0^2}{4\mu^2(3\lambda^T + 2\mu)^2}\Big[(\lambda^T + \mu)(3\lambda^{T^2} + 6\lambda^T\mu$$
$$+ 4\mu^2) + 2\nu_1^T\mu^2 + 2\nu_2^T\big\{3\lambda^{T^2} + 2\mu(\lambda^T + \mu)\big\} + 4\nu_3^T\lambda^{T^2} + \nu_2^{ST}\{3\lambda^{T^2} + 12\lambda^T\mu + 10\mu^2\}$$
$$+ \nu_3^{ST}\big\{\lambda^{T^2} + 4(\lambda^T + \mu)(3\lambda^T + 5\mu)\big\} + 2\gamma_2^{ST}\mu^2 + 4\gamma_3^{ST}\mu(\lambda^T + 2\mu) + 2\gamma_4^{ST}\big\{\lambda^{T^2} + 2(\lambda^T + \mu)^2\big\}\Big]$$
$$+ \frac{P_0^2}{8\mu^3(3\lambda^T + 2\mu)^3}\Big[(2\lambda^T + 2\mu + 2\nu_2^{ST} + 2\nu_3^{ST}) \times \big\{\lambda^T\mu(3\lambda^T + 2\mu)(3\lambda^T + 4\mu) - 4\nu_1^T\mu^3 - 8\nu_2^T\mu^3$$
$$+ 4\nu_3^T\lambda^T\big(4(\lambda^T + \mu)^2 - \lambda^T(\lambda^T + 2\mu)\big)\big\} - 4(\lambda^T + 2\mu + \nu_2^{ST} + 2\nu_3^{ST})\big\{3\mu(\lambda^T + \mu)^2(3\lambda^T + 2\mu) + \nu_1^T\mu^3$$
$$+ 3\nu_2^T\mu\big(\lambda^{T^2} + 2(\lambda^T + \mu)^2\big) + 2\nu_3^T\big(4(\lambda^T + \mu)^3 - \lambda^{T^3}\big)\big\}\Big]. \tag{21}$$

Как видно из полученных формул, из измерений двух сдвиговых и продольной скоростей звука при одноосном нагружении (по зависимостям $\frac{\partial^2(\Delta f_i^2/f^2)}{\partial P_0^2}$) можно определить величину модуля γ_3, комбинацию модулей γ_2 и γ_4 и комбинацию модуля γ_1 с одним из модулей γ_2 или γ_4. Предварительно из данных по $\frac{\partial(\Delta f_i^2/f^2)}{\partial P_0}$ необходимо рассчитать модули ν_α.

Таблица 1. Абсолютные и относительные значения упругих констант третьего порядка ν_α^{ST} в объемном аморфном сплаве Zr–Cu–Ni–Al–Ti и величина возможной поправки, связанной с различием констант λ^S и λ^T

Упругие константы	Абсолютные значения, GPa		Относительные значения
	$\lambda^T = \lambda^S$	$\lambda^T = 0.95\lambda^S$	
ν_1^{ST}	-109 ± 12	-65	$-0.7(\lambda^S + 2\mu)$
ν_2^{ST}	-140.2 ± 2.7	-133.5	-4.45μ
ν_3^{ST}	-35.0 ± 0.2	-35.0	-1.1μ

4. Результаты и обсуждение

На рисунке представлены экспериментальные данные относительного изменения квадратов резонансных частот продольной и поперечных мод колебаний в зависимости от внешней нагрузки, полученные для одного из образцов исследуемого металлического стекла в ходе нескольких циклов нагружения и разгрузки. Сколько-нибудь заметный гистерезис в изменении резонансных частот с нагрузкой обнаружен не был. Аппроксимация полученных экспериментальных зависимостей полиномом второй степени $(f_i^2/f_{i0}^2 = 1 + b_i P_0 + c_i P_0^2)$ дает следующие значения коэффициентов:

$$b_1 = -(7.25 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{GPa}^{-1},$$

$$b_2 = (2.80 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{GPa}^{-1},$$

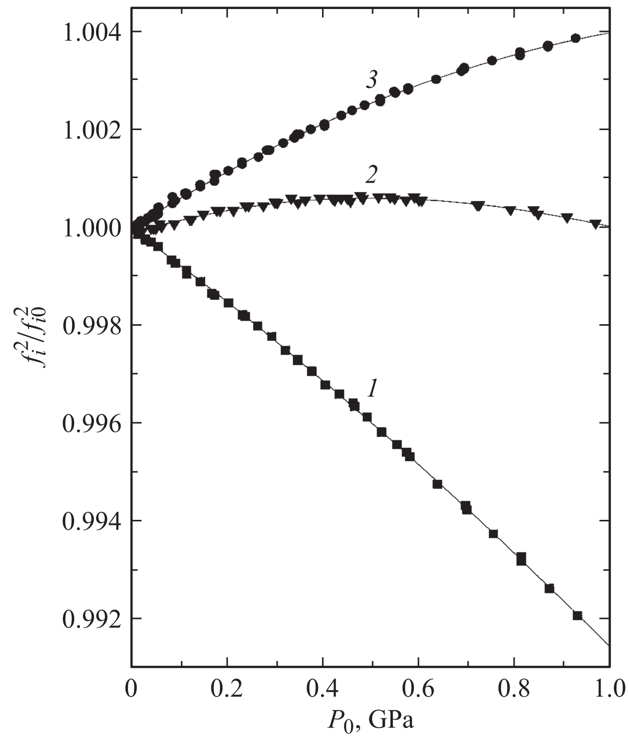
$$b_3 = (6.25 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{GPa}^{-1},$$

$$c_1 = -(1.35 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{GPa}^{-2},$$

$$c_2 = -(2.70 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{GPa}^{-2},$$

$$c_3 = -(2.20 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{GPa}^{-2}.$$

По полученным значениям величин b_i и линейной части (19)–(21) были рассчитаны величины модулей третьего порядка ν_α^{ST}. Эти данные приведены в табл. 1. Поскольку точное значение изотермического модуля λ_T для исследуемого сплава нам не было известно, расчет проводился в приближении $\gamma^T = \gamma^S$. Возможная связанная с этим ошибка продемонстрирована в табл. 1 (в предположении, что λ^T меньше λ^S на 5%). Как видно, наиболее существенно это сказывается на величине модуля ν_1^{ST}, в то время как ν_3^{ST} от величины λ^T не зависит. Нужно отметить, что полученные значения модулей третьего порядка в пределах ошибки измерений совпали с результатами предыдущих работ [2,3], где измерения проводились на других образцах.



Относительное изменение квадрата резонансной частоты образца металлического стекла $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ в зависимости от приложенного давления при одноосном упругом нагружении (направление распространения ультразвука перпендикулярно направлению внешней силы). *1* — продольные колебания, *2* и *3* — сдвиговые с вектором поляризации, перпендикулярным и параллельным направлению внешней силы соответственно.

Используя полученные значения ν_α^{ST}, величины c_i и билинейную часть (19)–(21), были получены значения модуля четвертого порядка γ_3 (далее мы опустим индексы ST в их обозначениях) и комбинации γ_4 с γ_2 и γ_2

Таблица 2. Значения упругих констант четвертого порядка γ_α^{ST} объемного металлического стекла Zr–Cu–Ni–Al–Ti, рассчитанные с использованием вариации величин λ^T и ν_α^T

Упругие константы	γ_α^{ST}, GPa				
	$\lambda^T = \lambda^S$, $\nu_\alpha^T = \nu_\alpha^{ST}$	$\lambda^T = 0.95\lambda^S$	$\nu_1^T = 0.95\nu_1^{ST}$	$\nu_2^T = 0.95\nu_2^{ST}$	$\nu_3^T = 0.95\nu_3^{ST}$
$\gamma_2 + 0.033\gamma_1$	-338 ± 115	-373	-338	-342	-329
γ_3	$+398 \pm 34$	$+390$	$+398$	$+397$	$+397$
$\gamma_4 + 0.026\gamma_2$	-160 ± 12	-181	-160	-169	-162

с γ_1 (табл. 2). Расчет проводился в приближении $\lambda^T = \lambda^S$. Возможная связанная с этим ошибка продемонстрирована в табл. 2. Кроме того, при расчете использовалось приближение $\nu_\alpha^T = \nu_\alpha^{ST}$. Поскольку их значения могут отличаться, в таблице продемонстрировано и возможное влияние этого на полученные оценки.

Как видно из табл. 2, абсолютные значения полученных констант имеют один и тот же порядок величины (хотя модуль γ_3 имеет другой знак, чем остальные). Полагая, что и γ_1 имеет тот же порядок, в пределах полученной точности можно пренебречь вторыми членами в линейных комбинациях модулей в табл. 2; таким образом получаем оценки для трех модулей четвертого порядка ($\gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$). Из данных, приведенных в табл. 2, также видно, что возможное влияние принятого при расчете приближения ($\lambda^T = \lambda^S$, $\nu_\alpha^T = \nu_\alpha^{ST}$) не является критическим для полученных оценок. Для более корректной оценки влияния возможной разницы между ν_α^T и ν_α^{ST} на результаты расчетов необходим анализ, термодинамических выражений, связывающих ν_α^S и ν_α^{ST} [11,13].

Обратим теперь внимание на величину модуля γ_4, которая оказывается равной примерно $-4.5\,\mu$, и сравним ее с качественной теоретической его оценкой, полученной в работе Гранато [4]. Согласно [4], этот модуль должен быть отрицательным, а его значение $\gamma_4 \approx -\frac{4}{3}\pi^2\mu$ или $\gamma_4 \approx -13\mu$. Полученное экспериментальное значение имеет тот же знак и примерно в 2.5 раза меньше по абсолютной величине. Поскольку полученная в [4] оценка является качественной, можно полагать, что экспериментальная оценка согласуется с ней вполне удовлетворительно. Нужно отметить, что других теоретических оценок ангармонических модулей упругости нам неизвестно.

5. Заключение

Таким образом, в работе впервые экспериментально оценены с удовлетворительной точностью три из четырех упругих модулей четвертого порядка для объемного аморфного сплава $Zr_{52.3}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$. Полученная при этом величина модуля γ_4 качественно согласуется с его теоретической оценкой, полученной в рамках междоузельной теории конденсированного состояния.

Список литературы

[1] A. Inoue. Amorphous alloy. Practical characteristics and applications. Material Science Foundation, Transtech, Zürich (1999). V. 6.
[2] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. ФТТ **47**, 395 (2005).
[3] N.P. Kobelev, E.L. Kolyvanov, V.A. Khonik. Solid State Phenomena **115**, 127 (2006).
[4] A.V. Granato. Phys. Rev. Lett. **68**, 974 (1992).
[5] A.V. Granato. J. Phys. Chem. Sol. **55**, 931 (1994).
[6] A.V. Granato. J. Non-Cryst. Sol. **307**–**310**, 376 (2002).
[7] A.E. Berlev, O.P. Bobrov, V.A. Khonik, K. Csach, A. Juríková, J. Miškuf, H. Neuhäuser, Yu. Yazvitsky. Phys. Rev. B **68**, 132 303-1 (2003).
[8] Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер. ФТТ **21**, 1362 (1979).
[9] Н.П. Кобелев. Р.К. Николаев, Я.М. Сойфер, С.С. Хасанов. ФТТ **40**, 173 (1998).
[10] D.S. Hughes, J.L. Kelly. Phys. Rev. **92**, 1145 (1953).
[11] Р. Терстон. Распространение волн в жидкостях и твердых телах. В кн.: Физическая акустика. Мир, М. (1966). Т. 1, Ч. А. С. 13.
[12] R.N. Thurston, K. Brugger. Phys. Rev. **133**, A 1604 (1964).
[13] K. Brugger. Phys. Rev. **133**, A 1611 (1964).