

НАПРАВЛЕННАЯ СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И НИЗКОЧАСТОТНОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ СВЕЖЕЗАКАЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

© *В.И.Белявский, О.П.Бобров, А.Т.Косилов, В.А.Хоник*

Воронежский государственный педагогический институт,
394041 Воронеж, Россия
(Поступила в Редакцию 9 марта 1995 г.)

Развиваются представления о «направленной структурной релаксации» металлических стекол в поле внешних механических напряжений. В рамках этих представлений предложена количественная модель низкочастотного вязкопластического внутреннего трения, обусловленного необратимой структурной релаксацией. Установлено, что затухание такого типа определяется скоростью структурной релаксации. Получены выражения для внутреннего трения при изотермических испытаниях и в условиях линейного нагрева. Показано соответствие модели известным экспериментальным результатам.

Металлические стекла (МС) находятся в структурно-неравновесном состоянии, что обуславливает самопроизвольное протекание необратимых процессов, известных под обобщенным названием «структурная релаксация» и вызывающих изменение практически всех физических свойств при термообработке. Наиболее ярко необратимая структурная релаксация выражена в свежезакаленных МС при измерениях их вязкопластических свойств [1]. В частности, высокую чувствительность к структурной релаксации проявляет низкочастотное внутреннее трение (ВТ). Экспериментальные закономерности влияния структурной релаксации на ВТ сводятся к уменьшению потерь после термообработки [1-6], за исключением некоторых специальных случаев [1,7]. Сложнее дело обстоит с пониманием физических механизмов, ответственных за эти закономерности. В литературе предлагалось несколько качественных моделей для их интерпретации (см., [4,6,8,9] и обзоры в [10-12]), которые, однако, либо игнорировали надежно установленный факт — наличие непрерывного спектра энергий активации [13,14] (на наличие такого спектра и необходимость его учета указывалось еще в ранних исследованиях ВТ [13]), либо априори предполагали определенную форму этого спектра, либо сводились к использованию известных релаксационных соотношений общего характера. В целом можно констатировать, что достаточно обоснованные количественные представления о механизме вязкопластического затухания в МС в условиях интенсивной структурной релаксации в настоящее время отсутствуют.

Недавно [15] нами был предложен механизм необратимой структурной релаксации в поле внешних напряжений и на его основе построена количественная модель ползучести свежезакаленных МС, объясняющая как основные особенности, так и некоторые нюансы эксперимента. В настоящей работе представляется модель низкочастотного внутреннего трения МС в условиях интенсивной структурной релаксации, построенная на основе того же механизма структурной релаксации.

1. Концепция необратимой структурной релаксации

Основу концепции [15] структурной релаксации, уточненной в некоторых деталях, составляют следующие утверждения.

1) Структурная релаксация в отсутствие внешней нагрузки осуществляется посредством совокупности необратимых элементарных сдвиговых перестроек с распределенными энергиями активации в определенных областях — центрах релаксации.

2) Элементарные сдвиги в центрах релаксации осуществляются в две стадии. На стадии I реализуется термоактивируемый сдвиг с активационным объемом порядка атомного объема v . Ориентация этого сдвига определяется конкретной атомной конфигурацией объема v и не зависит от ориентации приложенного напряжения. Принципиально важным для дальнейшего является положение о том, что в исходном состоянии такие атомные конфигурации являются своеобразными «стопорами», сдерживающими пластическую деформацию в прилегающих областях материала. Термоактивируемое устранение «стопора» обеспечивает начинающуюся сразу же стадию II сдвигообразования — стадию вязкого пластического течения в некотором объеме Ω вокруг центра релаксации.

3) В результате совокупности элементарных перестроек в объеме Ω возникают локальные деформации, включающие гидростатическое сжатие и случайно (для разных объемов Ω и в отсутствие внешних напряжений) ориентированные сдвиги. Последние при усреднении по макроскопическому объему не приводят к макроскопической сдвиговой деформации. Внешнее напряжение вызывает анизотропию элементарных сдвигов, выделяя направление, вдоль которого эти сдвиги реализуются с наибольшей вероятностью, что приводит к накоплению макроскопической деформации в соответствии с ориентацией и величиной внешней нагрузки. Возникает «направленная структурная релаксация», т.е. релаксация, ориентированная полем внешних напряжений.

2. Кинетика структурной релаксации

Для описания диссипативных процессов при структурной релаксации можно использовать представления о граничной энергии [14]. Кинетика этой величины, как будет показано далее, определяет вязкопластические свойства свежезакаленных МС.

1) И з о т е р м и ч е с к и й о т ж и г. Пусть при температуре T к моменту времени t исходная объемная плотность центров релаксации $N_0(E)$ уменьшилась до $N(E, t)$. Кинетическое уравнение для $N(E, t)$ имеет вид

$$\frac{dN}{dt} = -N\nu \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где ν имеет порядок дебаевской частоты [16]. Уравнение (1) составляет основу так называемой модели спектра энергий активаций, берущей начало с работы Примака [17] и применявшейся впоследствии для описания структурной релаксации диэлектрических [18] и металлических [19-21] стекол. Зависимость $N_0(E)$ представляет собой исходный энергетический спектр необратимой структурной релаксации, формирующийся в процессе приготовления стекла.

В результате отжига в течение времени τ спектр энергий активации принимает вид

$$N_\tau = N_0(E) \exp \left(-\nu\tau \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right) = N_0(E) \Theta(E, T, \tau). \quad (2)$$

Входящая в (2) функция $\Theta(E, T, \tau)$ существует в интервале $0 \leq \Theta \leq 1$, резко изменяясь вблизи некоторой энергии активации E_0 , называемой граничной энергией [14]. Величину E_0 , соответствующую максимальной скорости уменьшения плотности центров релаксации, мы определим из условия

$$\frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial N_\tau}{\partial \tau} = 0. \quad (3)$$

С учетом (2) выражение для граничной энергии в изотермических условиях принимает вид

$$E_0 = kT \ln \left(\nu\tau \left(1 - \frac{kT}{N_0} \frac{\partial N_0}{\partial E} \right)^{-1} \right). \quad (4)$$

Тогда функцию $\Theta(E, T, \tau)$ можно аппроксимировать ступенчатой функцией Хевисайда $\Theta \approx \Theta(E - E_0)$, после чего кинетика структурной релаксации может быть проиллюстрирована рис. 1. Кривая ABC на этом рисунке соответствует исходному энергетическому спектру $N_0(E)$ структурной релаксации. В результате отжига «сработают» все центры релаксации с энергиями активации $E \leq E_0$, так что исходный спектр трансформируется в кривую AE_0BC . Затененная площадь ABE_0 по величине равна числу центров релаксации в единице объема, сработавших за время отжига. При этом кинетика релаксации определяется скоростью изменения E_0 . В изотермических условиях эта скорость уменьшается со временем по гиперболическому закону $\partial E_0 / \partial \tau = kT / \tau$.

2) **Л и н е й н ы й н а г р е в.** Пусть стекло предварительно отжигалось при температуре T_0 в течение времени τ . Вид спектра к моменту времени τ определяется уравнением (2), где T следует заменить на T_0 . Пусть далее начинается нагрев со скоростью \dot{T} и новый отсчет времени. В этом случае зависимость плотности центров релаксации от времени принимает вид

$$N = N_0(E) \exp \left(-\nu\tau \exp \left(-\frac{E}{kT_0} \right) \right) \exp \left(-\nu \int_0^t \exp \left(-\frac{E}{k(T_0 + \dot{T}u)} \right) du \right). \quad (5)$$

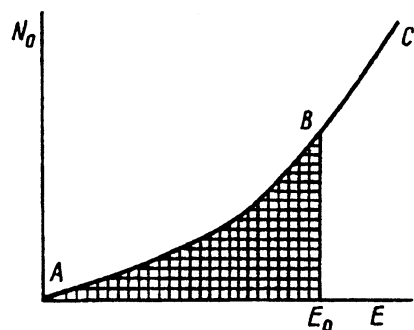


Рис. 1. Схематическое представление структурной релаксации МС с помощью спектра энергий активации и представлений о граничной энергии.

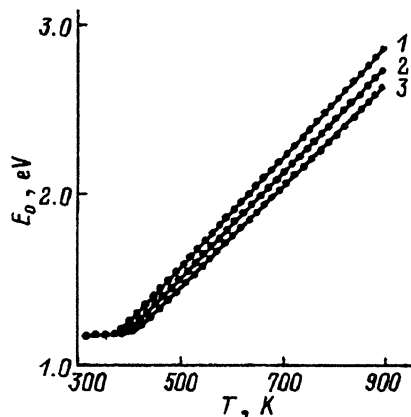


Рис. 2. Температурные зависимости граничной энергии при скоростях нагрева 1 (1), 5 (2) и 20 K/min (3) после предварительного отжига при комнатной температуре в течение 6 месяцев.

Из условия (3) с учетом (5) получаем трансцендентное уравнение для граничной энергии E_0

$$\frac{1}{N_0} \frac{\partial N_0}{\partial E_0} + \frac{\nu \tau}{kT_0} \exp\left(-\frac{E_0}{kT_0}\right) + \nu \int_0^t \frac{\exp\left[-\frac{E_0}{k(T_0 + \dot{T}u)}\right]}{k(T_0 + \dot{T}u)} du - \frac{1}{k(T_0 + \dot{T}t)} = 0. \quad (6)$$

Анализ реальных спектров структурной релаксации МС (пример такого анализа приведен ниже) показывает, что членом $\frac{1}{N_0} \frac{\partial N_0}{\partial E_0}$ в (6) можно пренебречь.

Интеграл в (6) легко выражается через интегральную показательную функцию $-Ei(-z)$, аргумент z которой в условиях рассматриваемой задачи может быть оценен как $z \geq 35$. Поэтому при численном решении (6) можно воспользоваться известным асимптотическим представлением [22] $-Ei(-z) \approx z^{-1}(1 - z^{-1}) \exp(-z)$.

Результаты численных расчетов E_0 как функции температуры при различных скоростях нагрева и $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ показаны на рис. 2. В расчетах принималось, что стекло предварительно отжигалось при $T_0 = 293 \text{ K}$ в течение $\tau = 1.55 \cdot 10^7 \text{ s}$. Из этого рисунка видно, что на первой стадии нагрева (50–80 K выше комнатной температуры) E_0 практически не зависит от температуры, и поэтому структурная релаксация отсутствует, что является следствием предварительной термообработки МС. Далее после небольшого переходного участка начинается стадия установившейся структурной релаксации, E_0 линейно растет с температурой, подчиняясь уравнению вида $E_0 = AT$. Продолжительность первой стадии и угловой коэффициент A на установившейся стадии слабо зависят от скорости нагрева и частоты ν . Значения A при различных \dot{T} и ν приведены в таблице. Отметим также, что увеличение времени предварительной термообработки вызывает логарифмический рост продолжительности первой стадии (уравнение (6) при $t = 0$ переходит в (4)).

Значения параметра A (10^{-3} eV/K) на стадии установившейся структурной релаксации в зависимости от выбора частоты попыток и скорости нагрева

ν, s^{-1}	$\dot{T}, \text{K/min}$				
	1	2.5	5	10	20
10^{11}	2.88	2.80	2.74	2.68	2.63
10^{12}	3.07	3.00	2.93	2.88	2.82
10^{13}	3.26	3.19	3.13	3.07	3.02
10^{14}	3.45	3.38	3.32	3.27	3.21

Следует подчеркнуть, что вывод о линейном характере температурной зависимости E_0 в условиях нагрева с постоянной скоростью был качественно установлен еще в [17], однако какие-либо попытки учесть влияние тепловой предыстории впоследствии не предпринимались.

3. Особенности кинетики граничной энергии при наличии знакопеременной нагрузки

Энергия активации стадии I элементарного сдвига зависит от величины и ориентации внешнего напряжения и может быть оценена неравенством $E_0 - \gamma\sigma_0 v \leq E \leq E_0 + \gamma\sigma_0 v$, где σ_0 — амплитуда прикладываемого сдвигового напряжения, γ — сдвиговая деформация объема v в результате термоактивируемого устранения стопора на стадии I. Принимая v примерно равным объему, приходящемуся на один атом ($20 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$), $\gamma \approx 1$ [15,23], максимальную амплитуду деформации при измерениях ВТ равной $\epsilon_0 = 10^4$ и модуль сдвига $G = 60 \text{ GPa}$ [24], получаем оценку $\gamma\sigma_0 v \approx 7 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. Учитывая, что энергия активации структурной релаксации превышает 1 eV (рис. 2), добавкой $\gamma\sigma_0 v$ можно пренебречь и считать граничную энергию не зависящей от σ_0 .

Более того, на примере изотермических измерений можно показать, что зависимость E_0 от внешнего напряжения может быть существенной лишь непродолжительное время после нагружения. Действительно, дифференциальное уравнение релаксации после предварительного отжига в течение времени τ при температуре T и последующего приложения гармонической нагрузки $\sigma = \sigma_0 \cos \omega t$ с учетом условия $\gamma\sigma v \ll E_0$ имеет вид

$$\frac{dN^\pm}{dt} = -\nu N^\pm \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(1 \mp \frac{\gamma\sigma_0 v}{kT} \cos \omega t\right), \quad (7)$$

где N^\pm — число центров релаксации в единице объема, ориентированных благоприятно и неблагоприятно по отношению к сдвиговым компонентам внешнего напряжения. Интегрирование этого уравнения в пределах от $\frac{1}{2}N_\tau$ до N^\pm (где N_τ определяется выражением (2)) и использование критерия (3) приводят к соотношению

$$E_0^\pm(t) = kT \ln \left(\nu \left(\tau + t \left(1 \pm \frac{\gamma\sigma_0 v}{kT\omega t} \sin \omega t \right) \right) \left(1 - \frac{kT}{N_0} \frac{\partial N_0}{\partial E} \right)^{-1} \right), \quad (8)$$

где E_0^\pm — значение граничной энергии для благоприятно и неблагоприятно ориентированных центров релаксации. Из последнего соотношения следует, что даже при низких частотах (~ 1 Hz) через небольшое время (порядка десятков секунд) зависимость E_0 от напряжения исчезает, и (8) переходит в (4). Отсюда следует, что зависимость E_0 от внешнего знакопеременного напряжения действительно можно пренебречь.

4. Макроскопическая деформация, обусловленная направленной структурной релаксацией

Контролирующий кинетику структурной релаксации процесс термоактивируемой перестройки атомной конфигурации на стадии I с поглощением избыточного локального свободного объема и его «растеканием» в окружающую область увеличивает подвижность соседних атомов, обеспечивая их перестройку в объеме Ω на стадии II. В рамках модели спектра энергий активации процесс перестройки структуры на стадии II можно рассматривать как цепь последовательных коррелированных термоактивируемых актов взаимного смещения атомов с энергиями $E < E_0$, приводящих к релаксации структуры в объеме Ω . Если $\varepsilon_{ik}^{(0)}$ — тензор пластической деформации в объеме Ω , включающей сдвиг и всестороннее сжатие, то тензор макроскопической деформации можно представить как

$$\varepsilon_{ik} = \left\langle \varepsilon_{ik}^{(0)} \Omega \right\rangle \int N_0(E_0) dE_0, \quad (9)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по всем элементарным объемам Ω , а интеграл вычисляется в пределах, соответствующих положению E_0 в начале и конце эксперимента. В отсутствие внешних напряжений вследствие случайного характера сдвиговых деформаций для разных объемов Ω образец испытывает только гидростатическое сжатие.

Поскольку в перестройке структуры в каждом объеме Ω участвует достаточно большое число атомов, то релаксация может происходить по разным вариантам конкретной структурной реализации. Действительно, можно полагать, что после элементарного сдвига на первой стадии система (совокупность атомов в данном объеме Ω , взаимодействующих с термостатом, роль которого играет среда, окружающая этот объем) оказывается в некотором ограниченном объеме Γ_0 фазового пространства. Последующую стадию II релаксации можно тогда рассматривать как переход системы по множеству фазовых траекторий из Γ_0 в одну из связанных областей Γ_a некоторого фазового объема $\Gamma = \Sigma \Gamma_a$. При этом деформации $\varepsilon_{ik}^{(0)}$, соответствующие разным траекториям, вообще говоря, неодинаковы. Вероятность перехода $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_a$ зависит прежде всего от величин энергий активации процессов на некоторых выделенных фазовых траекториях, для которых эти энергии минимальны.

Внешне ориентирующие напряжения σ_{ik} вызывают изменения активационных барьеров и соответственно вероятности переходов $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_a$ для разных фазовых траекторий. Переход системы из Γ_0 в новую

область $\Gamma_a(\sigma_{ik})$ фазового пространства соответствует появлению в выражении для $\varepsilon_{ik}^{(0)}$ в линейном приближении по тензору внешних напряжений слагаемого, пропорционального σ_{ik}

$$\varepsilon_{ik}^{(0)}(\sigma) = \varepsilon_{ik}^{(0)} + C_{iklm}\sigma_{lm},$$

где $C_{iklm} = \partial\varepsilon_{ik}^{(0)}/\partial\sigma_{lm}$. Тогда макроскопическую деформацию образца можно записать в виде

$$\varepsilon_{ik}(\sigma) = \Lambda \left(-\frac{1}{3}\varepsilon_{ll}^{(0)}\delta_{ik} + \langle C_{iklm} \rangle \sigma_{lm} \right),$$

где $\Lambda \equiv \Omega \int N_0(E_0)dE_0$, а Ω — средний объем элементарного акта структурной релаксации. Теперь очевидно, что символ $\langle \dots \rangle$ подразумевает также усреднение по всевозможным Γ_0 .

Тензор четвертого ранга $\langle C_{iklm} \rangle$ в силу макроскопической изотропии структуры имеет вид

$$\langle C_{iklm} \rangle = c^{(1)}\delta_{ik}\delta_{lm} + c^{(2)}(\delta_{il}\delta_{km} + \delta_{im}\delta_{kl}),$$

где $c^{(1)}, c^{(2)}$ — два независимых параметра, зависящих от температуры. Таким образом, (9) можно представить в виде

$$\varepsilon_{ik}(\sigma) = \varepsilon\delta_{ik} + c_0^{(1)}\sigma_{ll}\delta_{ik} + 2c_0^{(2)}\sigma_{ik}, \quad (10)$$

где $\varepsilon = -\frac{\Lambda}{3}\varepsilon_{ll}^{(0)}$, $c_0^{(k)} = \Lambda c^{(k)}$, $k = 1, 2$. Параметры $c_0^{(1)}$ и $c_0^{(2)}$ в (10) могут быть в принципе определены из двух независимых экспериментов, например, путем измерения деформаций, возникающих при чисто сдвиговом нагружении и одноосном растяжении.

Для интересующего нас случая чистого сдвига (крутильные колебания) $\sigma_{ik} = \sigma_{12} = \sigma$ макроскопическая сдвиговая деформация $\varepsilon_{12} = \varepsilon = 2\Lambda c_0^{(2)}\sigma$. При этом множитель $2c_0^{(2)}\sigma$ представляет собой среднюю сдвиговую деформацию в результате элементарного акта направленной структурной релаксации.

5. Кинетика внутреннего трения

Вводя обозначение $C = 2c_0^{(2)}$, скорость макроскопической сдвиговой деформации можно представить в виде

$$\dot{\varepsilon} = \sigma N_0(E_0)\Omega C \dot{E}_0. \quad (11)$$

В условиях линейного нагрева и при наличии гармонической нагрузки потери упругой энергии за период колебаний равны $\Delta W = \pi\sigma_0^2 N_0\Omega C E_0/\omega$, тогда ВТ принимает вид

$$Q^{-1} = N_0(E_0)\Omega GC \dot{E}_0/\omega. \quad (12)$$

Таким образом, температурная зависимость ВТ при линейном нагреве определяется в основном объемной плотностью состояний $N_0(E_0)$, которая через граничную энергию зависит от температуры.

Следует также отметить, что на начальном этапе нагрева \dot{E}_0 мала (примерно в 20 раз меньше, чем на стадии установившейся структурной релаксации), поэтому ВТ, обусловленное рассматриваемым механизмом релаксации, близко к нулю.

При изотермической выдержке скорость изменения граничной энергии уменьшается со временем $\dot{E}_0 = kT/(t + \tau)$. Тогда скорость деформации с учетом (11) равна

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma_0 kT}{(t + \tau)} N_0 \Omega C \cos \omega t.$$

Отметим, что при $\omega \rightarrow 0$ и $t \gg \tau$ это соотношение переходит в формулу для скорости изотермической ползучести, выведенную в [15].

Потери энергии за цикл с учетом малости изменения $\frac{N_0 \Omega C}{t + \tau}$ за период колебаний можно рассчитать как

$$\Delta W = \frac{\pi \sigma_0^2 N_0 \Omega C kT}{\omega(t + \tau)}.$$

Тогда изотермическая кинетика ВТ описывается уравнением

$$Q^{-1} = \frac{kTN_0\Omega GC}{\omega(t + \tau)}. \quad (13)$$

Граничная энергия зависит от времени по логарифмическому закону

$$E_0 = kT \ln \nu(t + \tau), \quad (14)$$

определяя временную зависимость $N_0 \Omega$ в (13).

Из (12) и (13) следует, что как в изотермических условиях, так и при линейном нагреве ВТ выражается через \dot{E}_0 . Последняя величина определяет скорость структурной релаксации, и таким образом можно заключить, что уровень ВТ определяется скоростью (а не степенью) структурной релаксации стекла при измерениях.

6. Анализ адекватности модели

Согласно (12), величина ВТ при данной температуре прямо пропорциональна скорости нагрева и обратно пропорциональна частоте, на которой производятся измерения. Известные нам данные качественно подтверждают этот вывод: в работах [25-27] для ряда палладиевых стекол был установлен факт увеличения низкочастотного (~ 0.1 Hz) ВТ с ростом скорости нагрева, а в [13, 28] отмечалось уменьшение Q^{-1} с ростом ω . Однако необходимая информация для количественной проверки (12) в указанных работах отсутствует.

Тем не менее кинетика изотермического ВТ, даваемая формулой (13), может быть количественно сопоставлена с экспериментом. В [2] имеется информация, необходимая для такого сравнения при двух температурах отжига: $T = 473$ и 573 К. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

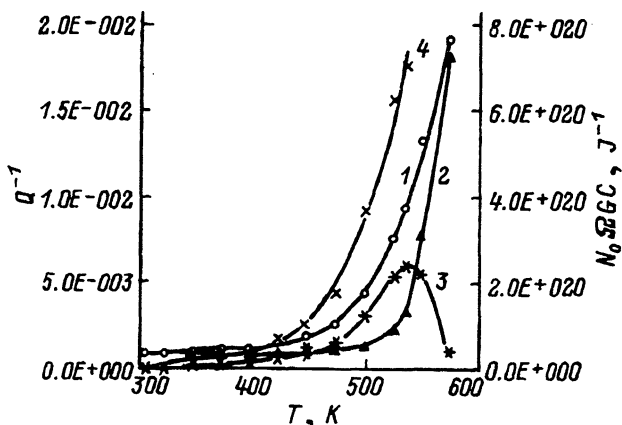


Рис. 3. Температурные зависимости ВТ МС $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{V}_6$ в исходном состоянии (скорость нагрева 2.5 K/min) (1) и после предварительного отжига (2). Кривая 3 соответствует вкладу необратимой структурной релаксации во ВТ при нагреве исходного образца. Данные работы [2]. Кривая 4 — температурная зависимость произведения $N_0\Omega GC$.

Кривые 1, 2 на рис. 3 представляют взятые из [2] температурные зависимости низкочастотного (0.4 Hz , крутильные колебания) ВТ МС $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{V}_6$ в исходном состоянии (1) и после отжига при $T = 473 \text{ K}$ в течение 10^4 min (2). Отметим прежде всего, что при температурах $293 \leq T \leq 330\text{--}340 \text{ K}$ величины ВТ в исходном и отожженном состояниях практически совпадают. Этот факт можно интерпретировать как подтверждение рассматриваемой модели. Действительно, приблизительно в том же температурном интервале E_0 слабо зависит от температуры (рис. 2), и вклад структурной релаксации в затухание фактически отсутствует. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что низкочастотное ВТ не связано со степенью структурной релаксации.

Кривая 3 на рис. 3 рассчитана как разность между кривыми 1 и 2 и отражает температурную зависимость ВТ, обусловленного структурной релаксацией. В рамках предлагаемой модели такое ВТ должно описываться формулой (12), и поэтому с ее помощью можно рассчитать температурную зависимость произведения $N_0\Omega GC$. Результаты расчета представлены кривой 4 на рис. 3. Далее, учитывая линейную зависимость граничной энергии от температуры в условиях изохронного нагрева и принимая $A = 3.19 \cdot 10^{-3} \text{ eV/K}$ (см. таблицу), можно определить зависимость произведения $N_0\Omega GC$ от граничной энергии. Соответствующие результаты показаны точками на рис. 4. С точностью до коэффициента ΩGC , слабо зависящего от температуры, эта зависимость представляет собой энергетический спектр необратимой структурной релаксации МС.

Полученный спектр позволяет оценить величину слагаемого $\frac{1}{N_0} \frac{\partial N_0}{\partial E_0}$, входящего в (6). Для этого в качестве аппроксимирующей функции выбиралась экспонента, показанная сплошной кривой на рис. 4. Расчет дал $\frac{1}{N_0} \frac{\partial N_0}{\partial E_0} = 4 \cdot 10^{19} \text{ J}^{-1}$, что примерно на порядок меньше минимального значения суммы трех других слагаемых в (6), поэтому сделан-

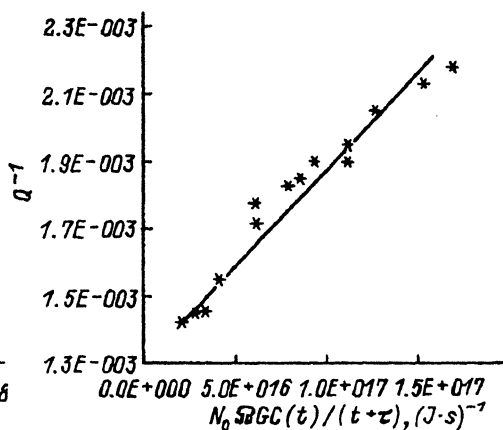
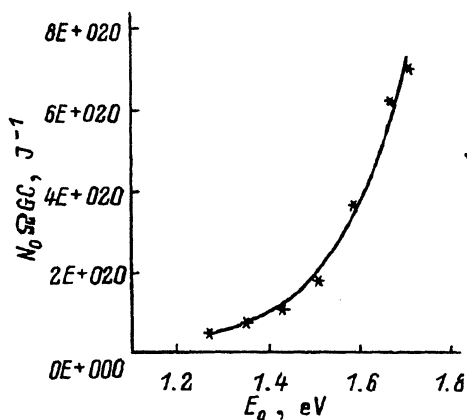


Рис. 4. Энергетический спектр необратимой структурной релаксации МС $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$.

Рис. 5. Кинетика ВТ МС $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$ при $T = 473$ К в спрямляющих координатах.

ное ранее предположение о малости этого слагаемого можно считать оправданным. Далее в интересующем нас интервале $473 \leq T \leq 573$ К величина $\frac{kT}{N_0} \frac{\partial N_0}{\partial E_0}$ изменяется от 0.26 до 0.32, поэтому возрастающий характер зависимости $N_0 \Omega(E_0)$ в соответствии с (4) приводит к появлению положительной, не зависящей от времени добавки ΔE_0 в граничную энергию, равной

$$-kT \ln \left(1 - \frac{kT}{N_0} \frac{\partial N_0}{\partial E_0} \right).$$

В упомянутом температурном интервале $0.012 \leq \Delta E_0 \leq 0.019$ eV, так что увеличение граничной энергии на такую величину приводит (в худшем случае) к росту $N_0 \Omega GC$ примерно на 5%. Соответственно на такую же величину возрастает и ВТ, рассчитываемое по формуле (13). В дальнейшем этой поправкой мы будем пренебрегать и рассчитывать E_0 по формуле (14).

Эффективное время предварительного отжига τ , входящее в (14), можно оценить исходя из следующих соображений. Если образец нагревается с некоторой скоростью до температуры последующего изотермического испытания, то в момент остановки нагрева величины ВТ, рассчитываемые по формулам (12), (13) при $t = 0$, должны совпадать. Тогда можно утверждать, что нагрев с конечной скоростью \dot{T} до температуры T эквивалентен мгновенному нагреву до этой температуры с последующей выдержкой в течение времени $\tau = \frac{kT}{\dot{T}A}$.

Определив τ , а также зная произведение $N_0 \Omega GC$ как функцию граничной энергии, можно рассчитать в соответствии с (14) кинетику изменения E_0 и таким образом определить зависимость $N_0 \Omega GC$ от времени, которая входит в выражение (13) для изотермического ВТ. Из этого выражения следует, что в координатах $Q^{-1} - \frac{N_0 \Omega GC(t)}{t + \tau}$ экспериментальные данные должны спрямляться.

Соответствующие результаты перестроения для случая $T = 473$ К и скорости нагрева 2.5 К/мин представлены на рис. 5. Эксперименталь-

ные точки на базе времени порядка 8 часов спрямляются достаточно хорошо (кинетика при больших временах не анализировалась из-за значительного разброса экспериментальных данных). Аналогичный результат был получен и для $T = 573$ К.

В заключение оценим максимальную частоту, при которой вклад рассмотренного механизма в общее ВТ может быть экспериментально выделен. Принимая минимально экспериментально разрешимый уровень ВТ равным 10^{-4} , полагая $\dot{E}_0 = 10^{-4}$ eV/s и $N_0 \Omega G C \sim 10^{20}$ J $^{-1}$, с помощью (12) получаем $\omega_{\max} \sim 10$ Hz.

Авторы выражают благодарность Dr.H.-R.Sinning (Braunschweig, FRG) за предоставленную экспериментальную информацию и проявленный интерес к работе.

Работа получила финансовую поддержку Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-03970) и администрации Воронежской области (грант администрации по физике).

Список литературы

- [1] Алехин В.П., Хоник В.А. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов. М. (1992). 248 с.
- [2] Morito N. Mater. Sci. Eng. **60**, 3, 261 (1983).
- [3] Morito N., Egami T. J. Non-Cryst. Sol. **61-62**, 973 (1984).
- [4] Morito N., Egami T. Acta Met. **32**, 4, 603 (1984).
- [5] Deng D., Argon A.S. Acta Met. **34**, 10, 2011 (1986).
- [6] Deng D., Argon A.S. Acta Met. **34**, 10, 2025 (1986).
- [7] Лаврентьев В.И., Хоник В.А. Металлофизика **10**, 6, 95 (1988).
- [8] Chen H.S., Morito N. J. Non-Cryst. Sol. **72**, 2-3, 287 (1985).
- [9] Van den Beukel A. Phys. Stat. Sol. (a) **129**, 49 (1992).
- [10] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. ФХС **7**, 1, 3 (1981).
- [11] Берри Б.С. В кн.: Металлические стекла / Под ред. Дж.Гилмана. Х.Лими. М. (1984). С. 128-150.
- [12] Кюнцци Г.-У. В кн.: Металлические стекла. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства / Под ред. Г.Бека, Г.Гюнтеродта. М. (1986). С. 199-250.
- [13] Tuagi S., Lord A.E. J. Non-Cryst. Sol. **30**, 3, 273 (1979).
- [14] Дзюба Г.А., Золотухин И.В., Косилов А.Т., Хоник В.А. ФТТ **33**, 1, 3393 (1991).
- [15] Косилов А.Т., Хоник В.А. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 11, 192 (1993).
- [16] De Ceuninck W., Knuyt G., Stulens H., De Schepper L., Stals L.M. Mater. Sci. Eng. **A133**, 337 (1991).
- [17] Primak W. Phys. Rev. **100**, 5, 1674 (1955).
- [18] Argon A.S. J. Appl. Phys. **23**, 12, 4383 (1968).
- [19] Argon A.S., Kuo H.Y. J. Non-Cryst. Sol. **37**, 2, 241 (1980).
- [20] Gibbs M.R.J., Evetts J.E., Leak J.A. J. Mater. Sci. **18**, 1, 278 (1983).
- [21] Gibbs M.R.J., Sinning H.-R. J. Mater. Sci. **20**, 7, 2517 (1985).
- [22] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М. (1984). С. 734.
- [23] Argon A.S. Acta Met. **27**, 1, 47 (1979).
- [24] Ли Дж. С.М. В кн.: Сверхбыстрая закалка жидких сплавов. М. (1986). С. 255-316.
- [25] Sinning H.-R., Haessner F. J. Non-Cryst. Sol. **93**, 53 (1987).
- [26] Sinning H.-R. Acta Met. Mater. **39**, 5, 851 (1991).
- [27] Sinning H.-R. Mater. Sci. Forum. **119-121**, 535 (1993).
- [28] Sinning H.-R., Haessner F. Z. Phys. Chem. **156**, 115 (1988).