

# Релаксация напряжений и вязкость массивного металлического стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ в условиях изохронного нагрева

© О.П. Бобров, С.Н. Лаптев, Х. Нейхойзер\*, В.А. Хоник, К. Чах\*\*

Воронежский государственный педагогический университет,  
394043 Воронеж, Россия

\* Технический университет Брауншвайг,  
D-38106 Брауншвайг, Германия

\*\* Институт экспериментальной физики,  
043 53 Кошице, Словакия

E-mail: khonik@vspsu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2004 г.)

Выполнены измерения изохронной релаксации растягивающих напряжений в массивном металлическом стекле  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  в исходном состоянии и после термообработок. По результатам измерений восстановлен энергетический спектр необратимой структурной релаксации и с его помощью рассчитана температурная зависимость сдвиговой вязкости. Та же зависимость определена из независимых измерений ползучести того же стекла. Показано хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений вязкости.

Работа выполнена при поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для государств бывшего Советского Союза (АФГИР) в рамках гранта RP1-2320-VO-02.

В последнее время все более пристальное внимание уделяется так называемым массивным металлическим стеклам (МС), имеющим низкую ( $10^2$ – $10^{-1}$  К/с и менее) критическую скорость закалки иготавливаемых в виде прутков (листов) диаметром (толщиной) до нескольких сантиметров [1,2]. Этот интерес обусловлен как чисто научными причинами, так и перспективами их практического использования. Поскольку массивные МС в отличие от ленточных относительно устойчивы к кристаллизации выше температуры стеклования  $T_g$ , многие исследования их механических и других свойств были посвящены именно этому температурному интервалу. Вместе с тем имеющаяся экспериментальная информация о гомогенной пластической деформации массивных МС ниже температуры стеклования весьма ограничена. В особенности это касается испытаний на ползучесть и релаксацию напряжений, которые помимо практического интереса весьма важны с научной точки зрения, ибо позволяют установить закономерности кинетики гомогенного пластического течения массивных МС и рассчитать сдвиговую вязкость, являющуюся важнейшей характеристикой атомной подвижности. Нам известны лишь несколько работ [3–8], посвященных этому вопросу.

Скорость закалки, реализуемая при изготовлении массивных МС, обычно на 3–4 порядка ниже таковой для стандартных ленточных стекол. Соответственно, согласно общепринятым представлениям (см., например, [9]), величина замороженного избыточного свободного объема в массивных МС должна быть заметно меньше, чем в случае ленточных. Можно предполагать, что это должно привести к существенно более низкой атомной подвижности в массивных МС, ибо, например, в рамках моделей свободного объема, часто используемых

для интерпретации экспериментальных данных, вязкость экспоненциально уменьшается с величиной избыточного свободного объема [10]. Однако, исследование ползучести [4] показало, что кинетика пластической деформации МС на основе Zr в массивном состоянии весьма сходна с таковой для ленточных образцов того же химического состава. Это обстоятельство, во-первых, ставит вопрос о том, является ли эта схожесть универсальной (т.е. независимой от химического состава) и, во-вторых, наводит на мысль о возможной переоценке роли избыточного свободного объема как фактора, определяющего кинетику атомной подвижности и соответственно концентрацию центров релаксации, ответственных за гомогенное пластическое формоизменение.

С учетом изложенного, в настоящей работе были поставлены следующие задачи: а) измерение релаксации напряжений массивного МС на основе Pd в условиях изохронного нагрева, б) интерпретация кинетики деформации в рамках модели направленной структурной релаксации (НСР), развиваемой в течение ряда последних лет и являющейся альтернативой моделям свободного объема (см. работы [3–8,11] и ссылки в них), и в) оценка адекватности этой интерпретации путем сопоставления полученных результатов с независимыми данными по ползучести того же МС в массивном и ленточном состояниях.

## 1. Методика эксперимента

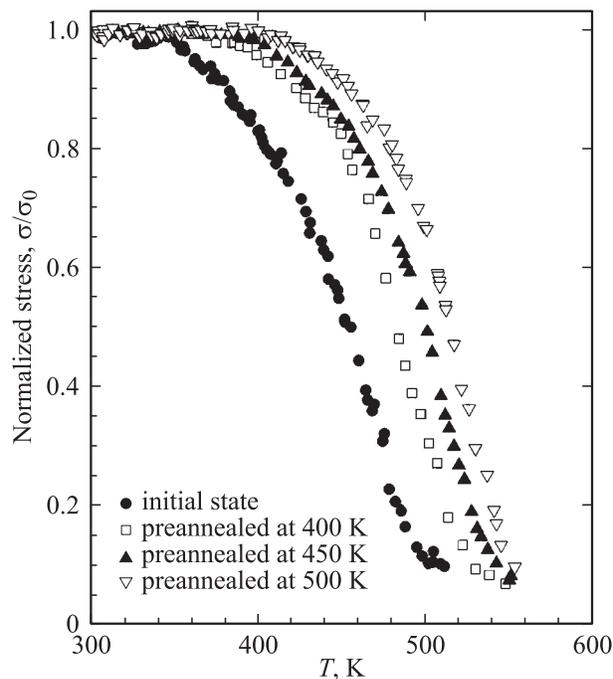
Исходный сплав состава  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  (at.%) приготавливался прямым сплавлением исходных элементов (чистотой не хуже 99.95%) двухзонным методом в толстостенной кварцевой ампуле с контролируемым давлением фосфора. Расплав указанного состава подвергался

закалке в медную изложницу в вакууме  $\approx 7 \times 10^{-3}$  Па. Скорость закалки  $R$  расплава была непосредственно измерена путем помещения термопары в центр закалочной полости и оцифровкой ее сигнала с частотой 32 kHz. Оценка для интервала стеклования дала  $70 < R < 350$  K/s. Детали методики закалки приведены в работе [4]. Закаленные отливки имели размер  $2 \times 5 \times 60$  mm и тщательно контролировались рентгеновским методом на отсутствие следов кристалличности. Тот же исходный сплав приготавливался стандартным методом одновалкового спиннингования в вакууме в виде аморфной ленты толщиной 27–34  $\mu\text{m}$  и шириной 0.6–0.8 mm. Скорость закалки расплава в этом методе приготовления МС обычно оценивается в  $10^6$  K/s.

Измерения релаксации растягивающих напряжений проводились в условиях изохронного нагрева с помощью разрывной машины струнного типа. При этом каждое измерение для заданных условий эксперимента проводилось дважды. Это позволяло путем применения специально разработанной методики обработки данных избежать искажения результатов паразитным тепловым расширением испытательной машины. Детали эксперимента и анализа его результатов подробно приведены в работе [17]. Измерения ползучести были выполнены с помощью кварцевого термомеханического анализатора Setaram TMA 92. Как и в предыдущем случае, для компенсации паразитного теплового расширения анализатора каждое измерение в заданных условиях проводилось дважды. Соответствующие подробности измерений и методики обработки данных приведены в работе [3]. Термограммы DSC были получены на дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC-7.

## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

Температурные зависимости нормированного напряжения  $\sigma(T)/\sigma_0$  ( $\sigma_0$  — начальное напряжение релаксации, выбиравшееся в большинстве случаев равным  $\approx 210$  МПа) для исследуемого массивного МС при скорости нагрева 5 K/min в исходном состоянии и после предварительных отжигов в течение 15 min при указанных температурах показаны на рис. 1. Релаксация исходных образцов начинается в области  $T \approx 350$  К и вблизи  $T = 500$  К напряжение падает до 10% от первоначально приложенного (ниже  $\sigma \approx 15$ –20 МПа расчетная формула для использовавшейся струнной методики [7] дает завышенные значения напряжения и поэтому соответствующие точки на рис. 1 не показаны). Предварительная термообработка при 400, 450 и 500 К приводит к сдвигу кривых релаксации в сторону высоких температур (рис. 1), однако в любом случае уровень напряжений  $\sigma \approx 0.1 \times \sigma_0$  достигается ниже температуры стеклования  $T_g$ , которая по данным DSC составила  $\approx 553$ –555 К при скорости нагрева 5 K/min (см. вставку на рис. 3).



**Рис. 1.** Кинетика релаксации нормированного растягивающего напряжения при линейном нагреве массивного МС Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> в исходном состоянии и после отжигов при указанных температурах в течение 15 min. Скорость нагрева 5 K/min.

Повышение начального напряжения до 450 МПа вызывает небольшое (на 3–6 К) смещение релаксационных кривых в сторону низких температур, указывая на малую величину активационного объема релаксации, а повышение (понижение) скорости нагрева до 10 K/min (1 K/min) вызывает примерно параллельный сдвиг этих кривых в высокотемпературную (низкотемпературную) сторону на 10–15 К. Отметим, что в целом экспериментальные данные близки к результатам, полученным ранее для массивного МС Zr<sub>52.5</sub>Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17.9</sub>Ni<sub>14.6</sub>Al<sub>10</sub> [7] с той лишь разницей, что релаксация напряжений в этом стекле начинается при несколько более высоких температурах. Какие-либо другие литературные данные по изохронной релаксации напряжений в массивных МС нам неизвестны. Отметим также что упомянутые выше результаты в целом аналогичны кривым релаксации крутящего момента для ленточных МС (см. [12,13] и ссылку в [7]).

Баланс упругой  $\sigma/2G$  ( $G$  — модуль сдвига) и пластической  $\varepsilon_{\text{pl}}$  деформаций при испытании на релаксацию напряжений можно записать в виде

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \frac{\sigma(t)}{2G} + \varepsilon_{\text{pl}}(t), \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{\text{tot}}$  — полная деформация. Гомогенная пластическая деформация МС ниже  $T_g$  обусловлена необратимой структурной релаксацией, ориентированной внешним напряжением, и может быть хорошо описана в рамках

упомянутой выше модели НСР (см. [2–8,12,13] и обзор в [11]). Общее выражение для  $\varepsilon_{pl}$  в рамках этой модели имеет вид [11,12]

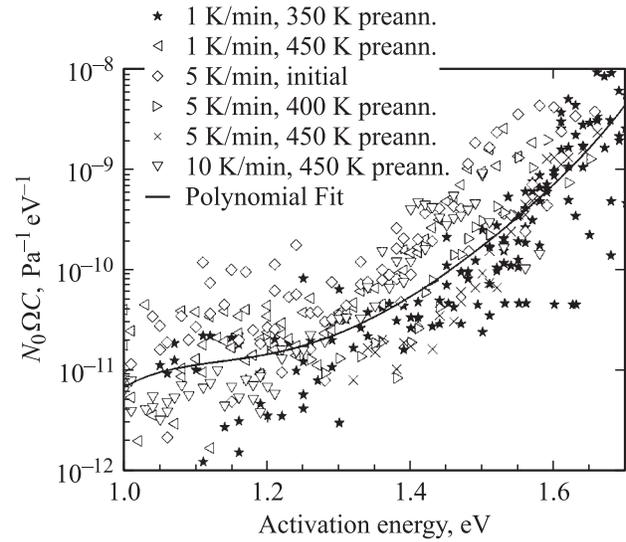
$$\varepsilon_{pl} = \sigma \Omega C \int_{E_{min}}^{E_{max}} N_0(E) \Theta(E, T) dE, \quad (2)$$

где  $\Omega$  — объем, охватываемый элементарным актом релаксации,  $C$  — параметр, учитывающий ориентирующее влияние внешнего напряжения на эти акты,  $N_0(E)$  — энергетический спектр необратимой структурной релаксации, определяемый как число центров релаксации в расчете на единичный объем и единичный интервал энергии активации  $E$ ,  $E_{min}$  и  $E_{max}$  — нижняя и верхняя границы спектра соответственно, и  $\Theta$  — характеристическая функция отжига, определяемая для случая изохронной релаксации напряжений как [12]

$$\begin{aligned} \Theta(E, T) = & \exp \left[ \nu \tau \exp \left( -\frac{E}{kT_a} \right) \right] \\ & \times \left[ 1 - \frac{1}{2} \exp \left( -\nu \int_{T_R}^T \exp \left( -\frac{E - \sigma(T)V}{kT} \right) \frac{dT}{\dot{T}} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \exp \left( -\nu \int_{T_R}^T \exp \left( -\frac{E + \sigma(T)V}{kT} \right) \frac{dT}{\dot{T}} \right) \right], \quad (3) \end{aligned}$$

где  $\nu$  — частота попыток,  $\tau$  — время предварительного отжига при температуре  $T_a$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $V$  — активационный объем релаксации,  $\dot{T}$  — скорость нагрева,  $T_R$  — начальная (комнатная) температура релаксации и  $\sigma(T)$  — текущее напряжение релаксации. Уравнение (1) после подстановки в него формул (2) и (3) принимает вид интегрального уравнения Фредгольма 2-го рода. Если функция  $\sigma(T)$  известна из эксперимента, это уравнение может быть приближенно решено численно. Результатом решения является функция  $N_0 \Omega C(E)$ , представляющая с точностью до константы  $\Omega C$  энергетический спектр необратимой структурной релаксации.

Указанный алгоритм был реализован для определения функции  $N_0 \Omega C(E)$  для исследуемого МС. Детали алгоритма подробно описаны в работе [12]. Численные расчеты выполнялись для  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  и  $T_R = 300 \text{ K}$ . Величины  $\tau$ ,  $T_a$  и  $\dot{T}$  были равны их значениям в реальном эксперименте. Активационный объем  $V$  интерпретировался как подгоночный параметр. Решение обратной задачи (восстановление кинетики релаксации напряжений по известной функции  $N_0 \Omega C(E)$ ) показало, что, так же как и в случае ленточных МС, оптимальным является значение  $V = 0.02 \text{ nm}^3$  [12]. Если считать, что для плотноупакованного стекла среднее значение объема, приходящегося на атом, равно  $V_{at} = a^3/4$  ( $a$  — среднее межатомное расстояние) и принять, как для чистого

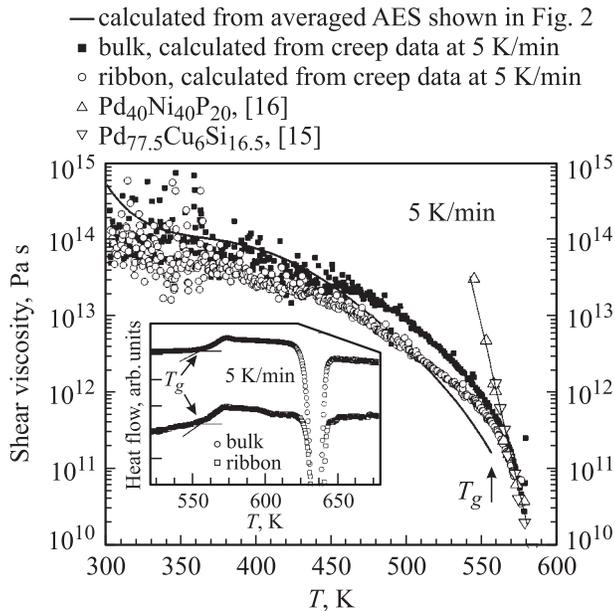


**Рис. 2.** Энергетический спектр необратимой структурной релаксации массивного МС Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>, восстановленный из кривых изохронной релаксации напряжений для указанных предварительных термообработок и скоростей нагрева. Сплошная кривая дает аппроксимацию спектра полиномом 5-й степени.

Pd,  $a = 0.275 \text{ nm}^3$  [14], то полученное значение  $V$  соответствует примерно четырем  $V_{at}$ . Для активационной работы имеем оценку  $\sigma V \approx 0.02 \text{ eV}$ . Эта величина много меньше энергии активации необратимой структурной релаксации  $E \approx 1.0\text{--}1.7 \text{ eV}$  (рис. 2), что отражает, как и в случае других МС (см., например, [7]), слабое влияние внешнего напряжения на кинетику релаксации.

Результаты восстановления функции  $N_0 \Omega C(E)$  из различных кривых релаксации напряжений показаны на рис. 2. Величина  $N_0 \Omega C$  быстро возрастает с энергией активации, а ее абсолютные значения близки к таковым для других ленточных и массивных МС [3,5,8,12]. Разброс точек довольно велик и обусловлен главным образом разбросом точек на исходных кривых релаксации напряжений (рис. 1). Сплошная кривая на рис. 2 дает усреднение результатов расчета полиномом 5-й степени.

Принципиально важен вопрос о верификации полученного энергетического спектра необратимой структурной релаксации (функции  $N_0 \Omega C(E)$ ), т.е. действительно ли он является универсальным материальным параметром, позволяющим рассчитать кинетику структурной релаксации и накопления макроскопической пластической деформации конкретного МС в различных экспериментальных условиях. Ранее отмечалось, что спектры энергий активации, независимо восстановленные в рамках модели НСР по данным изохронной и изотермической ползучести для одного и того же МС, хорошо согласуются друг с другом [3,5,8]. Ниже изложен другой способ верификации спектра, основанный на расчете с его помощью сдвиговой вязкости и сравнения результатов с данными по вязкости, прямо полученными из



**Рис. 3.** Температурные зависимости вязкости МС  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ : рассчитанные по формуле (4) для скорости нагрева  $5\text{ K/min}$  с помощью энергетического спектра необратимой структурной релаксации, показанного на рис. 2, и определенные из кинетики ползучести массивных и ленточных образцов для той же скорости нагрева. Представлены также литературные данные по квазиравновесной вязкости МС на основе Pd, аппроксимированные прямой линией. На вставке показаны термограммы DSC массивных и ленточных образцов  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  при скорости нагрева  $5\text{ K/min}$ . Стрелками показана температура стеклования  $T_g$ .

независимого эксперимента по измерению ползучести. В последнем случае сдвиговая вязкость рассчитывается как  $\eta = \sigma/3\dot{\epsilon}$ , где  $\dot{\epsilon}$  — скорость продольной деформации, определяемая дифференцированием кривых ползучести.

Температурная зависимость сдвиговой вязкости в рамках модели НСР дается выражением [3,11]

$$\eta(T) = [3AN_0(E(T))\Omega C\dot{T}]^{-1}, \quad (4)$$

в котором энергия активации линейно зависит от температуры,  $E = AT$  (та же зависимость использовалась для конвертации температуры в энергию активации в упомянутом выше способе [12] восстановления спектра по данным релаксации напряжений), а константа  $A \approx 3.1 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ . Формула (4) была использована для расчета вязкости для скорости нагрева  $\dot{T} = 5\text{ K/min}$  по усредненным значениям  $N_0\Omega C(E)$ , показанным сплошной кривой на рис. 2. Видно, что расчет вязкости по формуле (4) с использованием данных рис. 2 довольно хорошо соответствует значениям, полученным из измерений ползучести массивных образцов: в области  $T \leq 460\text{ K}$  расчет и эксперимент практически совпадают, при более высоких температурах рассчитанная вязкость несколько меньше, что, однако, с учетом разброса исходных значений  $N_0\Omega C$  (рис. 2) представляется

вполне приемлемым. Такое соответствие указывает на правильность восстановления спектра и тем самым на адекватность расчета кинетики структурной релаксации и накопления пластической деформации в рамках модели НСР.

На рис. 3 также показаны данные [15,16] по квазиравновесной вязкости стекол близкого химического состава, аппроксимированные прямой линией. Для температур  $T \geq 560\text{ K}$  эти данные практически точно совпадают со значениями вязкости, полученными из наших измерений ползучести массивных и ленточных образцов. При меньших температурах наши данные дают меньшие значения вязкости, и эта разность быстро растет с понижением температуры. Измерения ползучести на разных скоростях нагрева показали, что температурный интервал  $T \approx 550\text{--}560\text{ K}$  является особенным. Ниже его наблюдается довольно сильная зависимость вязкости от скорости нагрева, тогда как при более высоких температурах эта зависимость отсутствует (соответствующие результаты будут изложены в отдельной публикации). Зависимость вязкости от скорости нагрева (при  $T < 550\text{ K}$ ) свидетельствует о том, что скорость деформации в этом температурном интервале контролируется необратимой структурной релаксацией, а отсутствие этой зависимости (при  $T > 560\text{ K}$ ) говорит о достижении квазиравновесного структурного состояния [3,4]. Соответственно температура  $T = T_g \approx 555\text{ K}$  должна являться температурой стеклования. Об этом свидетельствует и явный излом зависимости  $\eta(T)$  вблизи  $555\text{ K}$ . Определение  $T_g$  методом DSC дает такой же результат (вставка на рис. 3). Отметим также, что это значение  $T_g$  соответствует вязкости примерно в  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ . Принято считать, что именно такое значение  $\eta$  соответствует интервалу стеклования [17].

Подчеркнем также, что температурные зависимости вязкости массивных и ленточных образцов, полученные из испытаний на ползучесть (рис. 3), весьма близки: при  $T \leq 450\text{ K}$  эти зависимости почти одинаковы, несмотря на различие соответствующих скоростей закалки примерно на четыре порядка. При более высоких температурах вязкость ленточных образцов несколько меньше. Другими словами, объемная плотность центров релаксации для ленточных образцов выше лишь в высокоэнергетической части спектра, его низкоэнергетические части одинаковы (аналогичный вывод был сделан ранее для массивного стекла на основе Zr [4]). Вместе с тем отметим, что некоторые измерения ползучести приводили к выводу о почти полной идентичности температурных зависимостей вязкости массивных и ленточных образцов во всем интервале измерений.

Термограммы DSC массивных и ленточных образцов также очень сходны: температуры стеклования одинаковы с точностью в  $1\text{--}2\text{ K}$  (вставка на рис. 3), весьма близки и соответствующие эндотермические и экзотермические эффекты. Между тем в литературе имеются некоторые данные о том, что плотность стекол на основе

Pd заметно снижается со скоростью закалки. Так, сообщалось о том, что плотность стекла Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub> в ленточном состоянии примерно на 0.2% ниже таковой для массивных образцов (цилиндры диаметром 2 mm) [18]. В [19] установлено, что рост скорости закалки МС Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> от 1.6 до 500 К/с также приводит к снижению плотности на 0.2%. Последняя величина всего лишь втрое меньше, чем рост плотности массивного Pd<sub>39</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>21</sub> при кристаллизации [20], но сопоставима с изменением плотности МС при структурной релаксации. Вместе с тем известно, что рост вязкости МС в результате структурной релаксации может достигать пяти порядков [21]. Таким образом, если причиной изменения вязкости является изменение избыточного свободного объема (изменение плотности), то изменение скорости закалки должно привести к заметному отличию в вязкости массивных и ленточных образцов, что на самом деле не наблюдается. Этот факт очевидным образом ставит под сомнение основную гипотезу модели свободного объема [10] о том, что центры релаксации, ответственные за гомогенное пластическое течение МС, определяются локальными областями с большим избыточным свободным объемом. Альтернативное понимание природы центров релаксации, ответственных за гомогенное пластическое течение МС, по нашему мнению, может быть достигнуто на основе межузельной модели конденсированного состояния вещества [22,23], в рамках которой центры релаксации можно отождествить с дефектами, аналогичными межузельным гантелям в кристаллах, обладающими высокой чувствительностью к внешнему сдвиговому напряжению, но не связанными с флуктуациями избыточного свободного объема.

### 3. Заключение

Релаксация напряжений в массивном стекле Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> в условиях изохронного нагрева начинается вблизи  $T = 350$  К, а предварительная термообработка сдвигает температуру начала релаксации в высокотемпературную область. В любом случае полная релаксация напряжений достигается ниже температуры стеклования. По данным релаксации напряжений в рамках модели направленной структурной релаксации восстановлен энергетический спектр необратимой структурной релаксации и с его помощью рассчитана температурная зависимость сдвиговой вязкости. Показано, что последняя близка к результатам определения вязкости из независимых испытаний на ползучесть того же МС в массивном и ленточном состояниях. Установленный факт близости вязкостей массивных и ленточных образцов, скорости закалки при изготовлении которых отличаются на четыре порядка, ставит под сомнение предположение о связи центров релаксации, ответственных за гомогенное течение, с избыточным свободным объемом.

### Список литературы

- [1] W.L. Johnson. Mater. Res. Soc. Bull. **24**, 10, 42 (1999).
- [2] A. Inoue. Bulk amorphous alloys. Preparation and Fundamental Characteristics. Transtech, Switzerland. Mater. Sci. Found. **4**, 116 (1999).
- [3] A.E. Berlev, O.P. Bobrov, K. Csach, V.L. Kaverin, V.A. Khonik, K. Kitagawa, J. Miškuf, A. Yurikova. J. Appl. Phys. **92**, 10, 5898 (2002).
- [4] A.E. Berlev, O.P. Bobrov, V.A. Khonik, K. Csach, A. Juríková, J. Miškuf, H. Neuhäuser, M.Yu. Yazvitsky. Phys. Rev. B **68**, 13, 132 303-1 (2003).
- [5] M. Ohta, A.E. Berlev, V.A. Khonik, K. Kitagawa. Phil. Mag. **83**, 30, 3463 (2003).
- [6] О.П. Бобров, С.Н. Лаптев, В.А. Хоник. Вест. Тамбовского ун-та **8**, 4, 525 (2003).
- [7] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, S.N. Laptev. Scr. Mater. **50**, 3, 337 (2004).
- [8] О.П. Бобров, С.Н. Лаптев, В.А. Хоник. ФТТ **46**, 3, 457 (2004).
- [9] S.R. Elliott. Physics of Amorphous Materials. 2nd ed. Longman Scientific & Technical, Harlow (1990). 480 p.
- [10] F. Spaepen. Acta Metall. **25**, 4, 407 (1977).
- [11] V.A. Khonik. J. Non-Cryst. Sol. **296**, 3, 147 (2001).
- [12] O.P. Bobrov, V.A. Khonik, V.S. Zhelezny. J. Non-Cryst. Sol. **223**, 3, 241 (1998).
- [13] О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. ФТТ **38**, 4, 1086 (1996).
- [14] К.Дж. Смитлз. Металлы. Металлургия, М. (1980). С. 33.
- [15] R. Bush, A. Masuhr, E. Bakke, W.L. Johnson. Mat. Res. Symp. Proc. **455**, 369 (1997).
- [16] G. Wilde, G.P. Görlner, R. Willnecker, H.J. Fecht. Appl. Phys. **87**, 3, 1141 (2000).
- [17] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger. Nature **410**, 8, 259 (2001).
- [18] H.S. Chen. J. Appl. Phys. **46**, 3289 (1978).
- [19] X. Hu, S.C. Ng, Y.P. Feng, Y. Li. Phys. Rev. B **64**, 172 201 (2001).
- [20] L.M. Wang, W.H. Wang, R.J. Wang, Z.J. Zhan, D.Y. Dai, L.L. Sun, W.K. Wang. Appl. Phys. Lett. **77**, 8, 1147 (2000).
- [21] A.I. Taub, F. Spaepen. Scripta Metall. **13**, 195 (1979).
- [22] A.V. Granato. Phys. Rev. Lett. **68**, 7, 974 (1992).
- [23] A.V. Granato. J. Non-Cryst. Sol. **307–310**, 376 (2002).