

## О природе избыточной внутренней энергии и энтропии металлических стекол

А. С. Макаров<sup>+1)</sup>, М. А. Кротова<sup>+</sup>, Г. В. Афонин<sup>+</sup>, Ц. Ч. Цзiao<sup>\*2)</sup>, А. М. Глезер<sup>+×</sup>, Н. П. Кобелев<sup>°</sup>,  
В. А. Хоник<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Воронежский государственный педагогический университет, 394043 Воронеж, Россия

<sup>\*</sup> School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, 710072 Xi'an, China

<sup>×</sup> Национальный исследовательский университет МИСиС, 119049 Москва, Россия

<sup>°</sup> Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 11 ноября 2021 г.

После переработки 29 ноября 2021 г.

Принята к публикации 29 ноября 2021 г.

На основе калориметрических исследований десяти металлических стекол определена их избыточная внутренняя энергия  $\Delta U_Q$  и избыточная энтропия  $\Delta S_Q$  относительно материнского кристаллического состояния. В рамках межузельной теории с использованием результатов измерений высокочастотного модуля сдвига рассчитана упругая энергия  $\Delta U_{el}$  подсистемы дефектов межузельного типа, ответственных за релаксационные явления в металлических стеклах в рамках этой теории. Показано, что величины  $\Delta U_Q$  и  $\Delta U_{el}$  совпадают с точностью не хуже 10–15%. Сделан вывод о том, что избыточная внутренняя энергия и избыточная энтропия металлических стекол обусловлены в основном упругой энергией подсистемы дефектов межузельного типа. Диссипация этой энергии в тепло при нагреве вызывает уменьшение  $\Delta U_Q$  и  $\Delta S_Q$  до нуля в результате полной кристаллизации. Оценка энтропии в расчете на дефект на основе калориметрических данных дает значения  $S_d \approx 20–30k_B$ , что характерно для дефектов межузельного типа.

DOI: 10.31857/S1234567822020082

**Введение.** Металлические стекла (МС) являются предметом неослабевающего интереса уже в течение длительного времени. С одной стороны, они имеют целый ряд уникальных физических свойств (высокие пределы упругости и прочности, способность к сверхпластической формовке, стойкость к истиранию и коррозии, биосовместимость, отличные магнетомягкие свойства и др.), предполагающих возможность практических применений в ряде областей, от функциональных материалов до охраны окружающей среды и медицины. С другой стороны, до сих пор остаются нерешенными ряд фундаментальных вопросов, касающихся структуры и структурной динамики МС, стеклования, релаксационного и деформационного поведения и др. [1–6].

В частности, это касается физической природы избыточных (т.е. связанных собственно с некристаллическим состоянием) термодинамических потенциалов (внутренней энергии, энтропии, энтальпии, энергии Гиббса) металлических стекол. Вычис-

ления этих потенциалов были начаты еще в 1990-х гг. прошлого века [7, 8] и продолжают с тех пор вплоть до настоящего времени [9–12]. Общая схема этих работ состоит в использовании данных по теплоемкости в жидком состоянии и/или ниже температуры стеклования  $T_g$  совместно с данными по теплоте и энтропии плавления для вычисления избыточной энтальпии, энтропии и энергии Гиббса переохлажденного жидкого/стеклообразного состояний по отношению к исходному (материнскому<sup>3)</sup>) кристаллическому состоянию. Полученные результаты используются главным образом для оценки стеклообразующей способности переохлажденных жидкостей и кинетики их кристаллизации. При этом физическая природа формирования указанных избыточных термодинамических потенциалов оставалась в значительной степени вне поля зрения.

Отдельный интерес в этой проблематике состоит в понимании избыточных термодинамических потен-

<sup>1)</sup> e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

<sup>2)</sup> J. C. Qiao.

<sup>3)</sup> Под материнским кристаллом понимается структура, возникшая в результате полной кристаллизации стекла и не претерпевшая каких-либо последующих фазовых превращений.

циалов твердого стекла по отношению к материнскому кристаллу. Решение этой задачи позволило бы получить информацию о структурных элементах стекла, обладающих, например, повышенной внутренней энергией и значительно влияющих поэтому на макроскопические свойства МС (например, на формирование полос сдвига и макроскопическую пластичность [12]). Между тем, какие-либо направленные на ее решение исследования нам неизвестны, за исключением недавней работы [13]. Идеологической основой этой работы является межузельная теория (МТ), предполагающая, что наследуемые из расплава “дефекты” МС аналогичны межузельным гантелям в кристаллических металлах [14–18]. В рамках этого подхода были рассчитаны температурные зависимости избыточной энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по отношению к материнскому кристаллическому состоянию. При этом оказалось, что величины избыточной энтальпии для нескольких МС в пределах 10–20 % совпадают с ее расчетом на основе экспериментальных калориметрических данных, а скачок энтальпии при кристаллизации практически точно совпадает с теплотой кристаллизации [13]. В настоящей работе реализован аналогичный концептуальный подход, который показал, что избыточная внутренняя энергия десяти МС при комнатной температуре с точностью не хуже 10–15 % равна упругой энергии системы “дефектов” межузельного типа, замороженных при закалке расплава. При этом оказалось, что избыточная энтропия стекла пропорциональна его избыточной внутренней энергии, а энтропия в расчете на дефект составляет 20–30  $k_B$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана), что характерно для дефектов межузельного типа.

**Идеология эксперимента.** Во-первых, избыточную внутреннюю энергию МС по отношению к материнскому кристаллу можно рассчитать исходя из результатов калориметрических измерений. Нагрев сопровождается выделением и/или поглощением теплоты. При этом интегральная теплота  $Q$  при атмосферном давлении с хорошей точностью представляет собой изменение внутренней энергии стекла  $\Delta U_Q$ . Эта величина может быть определена по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием разницы молярных тепловых потоков, исходящих от стекла ( $W_{gl}$ ) и того же образца после полной кристаллизации ( $W_{cr}$ ), реализующейся в результате нагрева до некоторой температуры  $T_{cr}$ , т.е. с использованием дифференциального молярного теплового потока  $\Delta W = W_{gl} - W_{cr}$ . При этом избыточная внутренняя энергия может быть рассчитана интегрированием теплового потока

по температуре, а константу интегрирования можно определить из условия, что дефекты структуры стекла полностью исчезают при температуре полной кристаллизации  $T_{cr}$  и избыточная внутренняя энергия обращается в нуль. Изменение молярной внутренней энергии МС как функции температуры может быть тогда представлено как [13]

$$\Delta U_Q(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int_T^{T_{cr}} \Delta W(T) dT, \quad (1)$$

где  $\dot{T}$  – скорость нагрева. Аналогичным способом может быть определена избыточная молярная энтропия стекла по отношению к материнскому кристаллу [13],

$$\Delta S_Q(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int_T^{T_{cr}} \frac{\Delta W(T)}{T} dT. \quad (2)$$

С другой стороны, избыточная внутренняя энергия МС в рамках МТ определяется в основном упругой энергией системы дефектов межузельного типа, замороженных при закалке расплава [16, 19]. Эта энергия может быть выражена через нерелаксированные (высокочастотные) модули сдвига стекла  $G$  и материнского кристалла  $\mu$  посредством простого соотношения [16],

$$\Delta U_{el} = \frac{m_\mu}{\rho\beta} (\mu - G), \quad (3)$$

где  $m_\mu$  – молярная масса,  $\rho$  – плотность, и  $\beta$  – безразмерная сдвиговая восприимчивость, которая определяет диаэластический эффект (пониженный модуль сдвига стекла в сравнении с модулем сдвига материнского кристалла) и является универсальным интегральным параметром, связывающим диаэластический эффект, тепловые явления, ангармонизм потенциала межатомного взаимодействия и дефектную структуру стекла [16, 20]. Сдвиговую восприимчивость для данного МС можно считать константой, а для разных МС она обычно изменяется в довольно узком интервале  $15 \leq \beta \leq 23$  [16].

Таким образом, избыточная внутренняя энергия может быть определена как с помощью ДСК, так и в рамках МТ с использованием данных по измерениям модуля сдвига. При этом избыточная энтропия  $\Delta S_Q$  может быть вычислена с помощью калориметрических данных. Полученные результаты позволят сделать определенные выводы о природе  $\Delta U_Q$  и  $\Delta S_Q$ . Эта принципиальная схема реализована в настоящей работе.

**Методика эксперимента.** Исследования были выполнены на десяти МС на основе Zr, Cu и

Pd (включая высокоэнтропийное шестикомпонентное стекло), перечисленных ниже в табл. 1. Исходные МС приготавливались в виде пластин  $2 \times 10 \times (30-50)$  мм<sup>3</sup> методом вакуумного всасывания расплава в медную изложницу, а их некристалличность контролировалась рентгеновским методом. Измерения методом ДСК выполнялись на приборе Hitachi DSC 7020 в атмосфере высокочистого азота (99.999) с использованием образцов массой около 50 мг. Ошибка измерения теплового потока оценивалась примерно в 4%. Все измерения проводились при скорости нагрева 3 К/мин до температуры полной кристаллизации  $T_{cr}$ . После измерения теплового потока МС в исходном состоянии  $W_{gl}$  и охлаждения до комнатной температуры измерялся тепловой поток  $W_{cr}$ , исходящий от того же образца в кристаллическом состоянии, и далее вычислялся дифференциальный тепловой поток  $\Delta W$  для дальнейшего анализа.

Измерения модуля сдвига  $G$  были выполнены методом электромагнитного акустического преобразования (ЭМАП) [21, 22] на частотах 500–700 кГц на образцах размером  $5 \times 5 \times 2$  мм<sup>3</sup> в вакууме  $\approx 0.01$  Па. Абсолютная ошибка измерений  $G$  оценивалась в 1–2%, тогда как точность относительного изменения модуля сдвига составляла 10–100 ppm, в зависимости от температуры.

**Результаты и обсуждение.** Сначала проиллюстрируем полученные результаты на примере МС  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$ . На рисунке 1 показана термограмм-

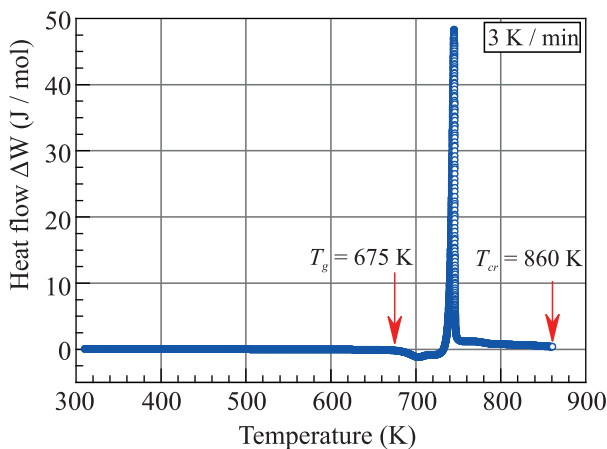


Рис. 1. (Цветной онлайн) Термограмма ДСК МС  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$ . Показаны температуры стеклования и полной кристаллизации

ма ДСК этого стекла, которая имеет стандартный вид. Начало эндотермической реакции при 675 К соответствует достижению температуры стеклования  $T_g$ . Дальнейший нагрев вызывает большой экзотер-

мический пик кристаллизации, которая заканчивается при температуре  $T_{cr} \approx 860$  К (показано стрелками). Эта термограмма была далее использована для расчета по формуле (1) температурной зависимости молярной избыточной внутренней энергии  $\Delta U_Q$ , показанной на рис. 2. Видно, что  $\Delta U_Q$  при на-

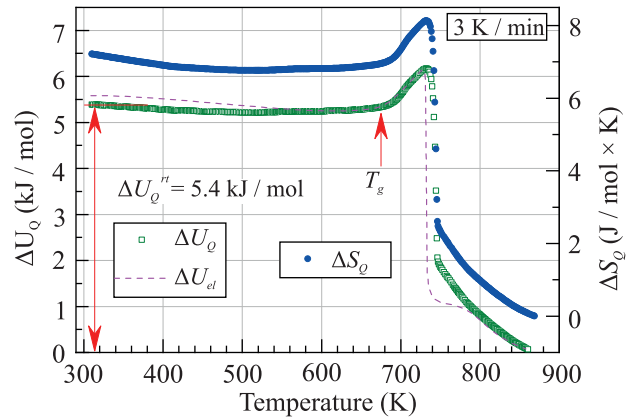


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости избыточной внутренней энергии  $\Delta U_Q$  и избыточной энтропии  $\Delta S_Q$  МС  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$ , рассчитанные по формулам (1) и (2), соответственно, а также упругая энергия системы дефектов  $\Delta U_{el}$ , определенная по формуле (3). Как видно, упругая энергия  $\Delta U_{el}$  хорошо воспроизводит экспериментальную избыточную внутреннюю энергию. Стрелками показаны значение  $\Delta U_Q$  при комнатной температуре и calorimetric temperature стеклования  $T_g$

греве остается примерно постоянной вплоть до температуры стеклования  $T_g$ , далее следует ее рост примерно на 17% вплоть до температуры начала кристаллизации, после чего  $\Delta U_Q$  падает до нуля при температуре полной кристаллизации  $T_{cr}$ . При комнатной температуре избыточная внутренняя энергия  $\Delta U_Q^{rt} = 5.4$  кДж/моль. На этом же рисунке показана также температурная зависимость избыточной энтропии  $\Delta S_Q$ , рассчитанной по формуле (2). Видно, что избыточная энтропия с довольно хорошей точностью повторяет температурный ход избыточной внутренней энергии и величины  $\Delta S_Q$  и  $\Delta U_Q$  примерно пропорциональны друг другу во всем рассматриваемом диапазоне температур.

Результаты измерений модуля сдвига для того же МС показаны на рис. 3. Модуль сдвига  $G$  исходного стекла плавно уменьшается с температурой вследствие ангармонизма вплоть до calorimetric  $T_g$ , после чего имеет место значительный рост скорости падения модуля  $|dG/dT|$  до температуры начала кристаллизации. Кристаллизация сопровождается скачкообразным ростом модуля сдвига на  $\approx 28\%$ .

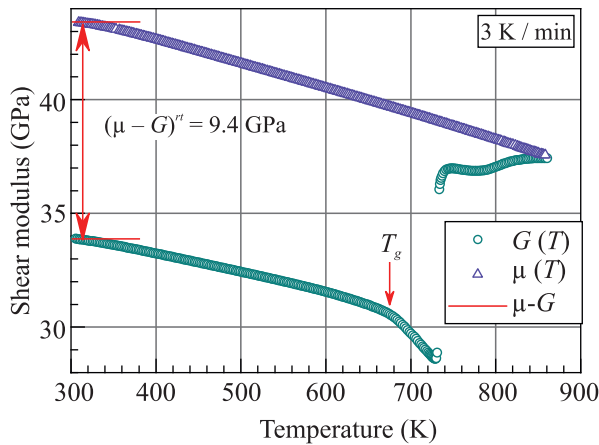


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости модуля сдвига МС  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$  в исходном состоянии ( $G(T)$ ) и после полной кристаллизации ( $\mu(T)$ ). Показаны калориметрическая температура стеклования  $T_g$  и значение  $(\mu - G)^{rt}$  при комнатной температуре

В кристаллическом состоянии модуль сдвига  $\mu$  плавно уменьшается с температурой без каких-либо особенностей.

Штриховой кривой на рис. 2 показана температурная зависимость упругой энергии  $\Delta U_{el}$  системы дефектов, рассчитанная по формуле (3) для плотности  $\rho = 7130 \text{ кг/м}^3$  [23] и сдвиговой восприимчивости  $\beta = 17.9$  [23] того же стекла. Видно, что  $\Delta U_{el}(T)$  очень хорошо повторяет температурный ход избыточной внутренней энергии  $\Delta U_Q$ , определенной калориметрически. Поскольку сдвиговая восприимчивость рассчитывается из эксперимента с точностью около 10–15 %, можно утверждать, что расчет  $\Delta U_{el}$  в рамках МТ воспроизводит экспериментальную (т.е. калориметрически определенную)  $\Delta U_Q$  стекла примерно с такой же точностью. Из этого следует важный вывод о том, что избыточная внутренняя энергия стекла определяется в основном упругой энергией системы дефектов межузельного типа, наследуемых из расплава. В результате нагрева до  $T_{cr}$  эти дефекты полностью исчезают, а их энергия диссипирует в тепло, как и предполагалось ранее [30].

Возникает вопрос о том, в какой степени этот вывод справедлив для МС вообще. С целью ответа на него были проведены исследования других МС. При этом были получены в целом вполне аналогичные результаты. Специально подчеркнем, что рассчитанная в рамках МТ упругая энергия дефектной подсистемы всегда хорошо соответствует калориметрически определенной избыточной внутренней энергии, так что их разница всегда менее 10 %. Результаты исследования удобно проанализировать с помощью

табл. 1, где для всех исследованных МС представлены значения плотности  $\rho$ , сдвиговой восприимчивости  $\beta$ , разницы модулей сдвига  $(\mu - G)^{rt}$ , а также результаты расчета избыточных внутренних энергий  $\Delta U_Q^{rt}$  и  $\Delta U_{el}^{rt}$  по данным ДСК с использованием формулы (1) и по результатам измерений модуля сдвига по формуле (3), соответственно. Кроме того, в табл. 1 также показаны величины избыточной энтропии, рассчитанной по формуле (2). Все указанные величины соответствуют комнатной температуре.

Светлыми кружками на рис. 4 показана зависимость упругой энергии дефектной системы  $\Delta U_{el}$  в

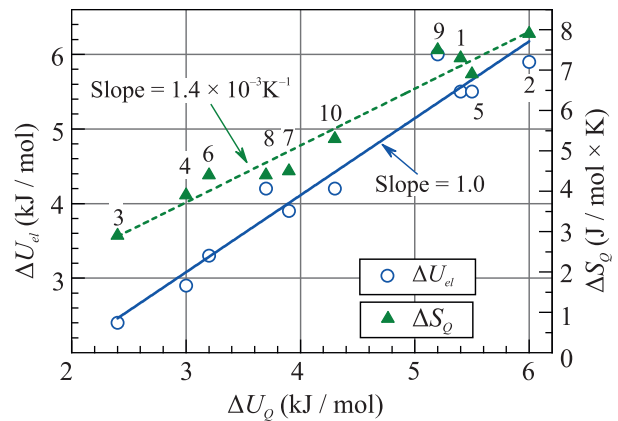


Рис. 4. (Цветной онлайн) Светлые кружки показывают зависимость рассчитанной по результатам измерений модуля сдвига (формула (3)) избыточной внутренней энергии  $\Delta U_{el}$  дефектной подсистемы от избыточной внутренней энергии  $\Delta U_Q$ , определенной по данным калориметрии (формула (1)). Цифры обозначают составы МС согласно нумерации табл. 1. Сплошная линия дает среднеквадратичную аппроксимацию с угловым коэффициентом  $K_{U_{el}} = d\Delta U_{el}/d\Delta U_Q = 1.0$ . Темные треугольники соответствуют зависимости калориметрически определенной избыточной энтропии  $\Delta S_Q$  (формула (2)) от калориметрически определенной избыточной внутренней энергии  $\Delta U_Q$  (формула (1)). Штриховая линия дает среднеквадратичную линейную аппроксимацию этой зависимости с угловым коэффициентом  $K_{S_Q} = d\Delta S_Q/d\Delta U_Q = 1.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Все данные приведены для комнатной температуры. Видно, что  $\Delta U_{el} \approx \Delta U_Q$ , а последняя величина пропорциональна  $\Delta S_Q$

зависимости от калориметрически определенной избыточной внутренней энергии  $\Delta U_Q$ , где цифры возле точек соответствуют исследованным МС согласно их номерам в табл. 1. Сплошная линия дает среднеквадратичную аппроксимацию с угловым коэффициентом  $d\Delta U_{el}/d\Delta U_Q = 1.03 \pm 0.08$  и коэффициентом Пирсона 0.978. Таким образом, учитывая вышеупомянутую точность определения сдвиговой восприим-

**Таблица 1.** Плотности  $\rho$ , сдвиговые восприимчивости  $\beta$ , разницы модулей сдвига кристалла и стекла  $(\mu - G)^{rt}$ , а также избыточные внутренние энергии  $\Delta U_Q^{rt}$  и  $\Delta U_{el}^{rt}$  исследуемых МС, рассчитанные по данным ДСК с использованием формулы (1) и по результатам измерений модуля сдвига согласно соотношению (3), соответственно. Показаны также избыточные энтропии  $\Delta S_Q^{rt}$ , рассчитанные из измерений ДСК по формуле (2). Все величины соответствуют комнатной температуре

#	Хим. состав (ат. %)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\beta$	$(\mu - G)^{rt}$ , ГПа	$\Delta U_Q^{rt}$ , кДж/моль	$\Delta U_{el}^{rt}$ , кДж/моль	$\Delta S_Q^{rt}$ , Дж/моль × К
1	Zr <sub>47.5</sub> Cu <sub>47.5</sub> Al <sub>5</sub>	7130 [23]	17.9 [23]	9.4	5.4	5.5	7.3
2	Zr <sub>48</sub> Cu <sub>48</sub> Al <sub>4</sub>	7220 [23]	19.2 [23]	10.9	6.0	5.9	7.9
3	Zr <sub>50</sub> Cu <sub>40</sub> Al <sub>10</sub>	6825 [24]	20.0 [25]	4.5	2.4	2.4	2.9
4	Zr <sub>47</sub> Cu <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Fe <sub>1</sub>	7000 [23]	19.2 [23]	5.2	3.0	2.9	3.9
5	Zr <sub>46</sub> (Cu <sub>4/5</sub> Ag <sub>1/5</sub> ) <sub>46</sub> Al <sub>8</sub>	7177 [23]	18.3 [23]	9.4	5.5	5.5	6.9
6	Zr <sub>52.5</sub> Ti <sub>5</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub>	6730 [23]	16.0 [23]	4.8	3.2	3.3	4.4
7	Zr <sub>55</sub> Co <sub>25</sub> Al <sub>20</sub>	6220 [23]	17.3 [23]	5.9	3.9	3.9	4.5
8	Cu <sub>49</sub> Hf <sub>42</sub> P <sub>9</sub>	10890 [26]	21.4 [27]	9.1	3.7	4.2	4.4
9	Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>	9405 [28]	21.0 [28]	16.3	5.2	6.0	7.5
10	Ti <sub>16.7</sub> Zr <sub>16.7</sub> Hf <sub>16.7</sub> Cu <sub>16.7</sub> Ni <sub>16.7</sub> Be <sub>16.7</sub>	8030 [29]	20.0 [29]	9.1	4.3	4.2	5.3

чивости  $\beta$  в формуле (3) можно заключить, что экспериментально определенная избыточная внутренняя энергия исследованных МС с точностью не хуже 10–15% равна упругой энергии их дефектных подсистем.

Темные треугольники на рис. 4 дают зависимость избыточной энтропии  $\Delta S_Q$  (формула (2)) от избыточной внутренней энергии  $\Delta U_Q$  (формула (1)). Штриховая линия дает среднеквадратичную линейную аппроксимацию с угловым коэффициентом  $d\Delta S_Q/d\Delta U_Q = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  и коэффициентом Пирсона 0.974. Таким образом, избыточная энтропия исследованных МС линейно растет с их избыточной внутренней энергией. Поскольку эти величины однозначно связаны друг с другом, можно заключить, что и избыточная энтропия МС также определяется упругой энергией их дефектных подсистем.

Интересно отметить, что избыточная энтропия может быть приблизительно оценена через изменение внутренней энергии по известной термодинамической формуле  $\Delta S \approx \Delta U/T$ . Делая эту оценку, например, для МС Zr<sub>47.5</sub>Cu<sub>47.5</sub>Al<sub>5</sub>, принимая его полную запасенную внутреннюю энергию  $\Delta U = \Delta U_Q^{rt} = 5.4 \text{ кДж/моль}$  (табл. 1) и полагая, что вся эта энергия высвобождается при температуре  $T \approx 760 \text{ K}$ , когда кристаллизация в основном завершена (см. рис. 1), получаем соответствующее изменение энтропии  $\Delta S \approx 7.1 \text{ Дж/моль} \times \text{K}$ , что хорошо согласуется со значением калориметрической избыточной энтропии  $\Delta S_Q^{rt} = 7.3 \text{ Дж/моль} \times \text{K}$  (табл. 1).

Представляется вполне очевидным, что избыточная внутренняя энергия и избыточная энтропия являются по-существу важнейшими интегральными макроскопическими параметрами МС. Как видно из

рис. 4, эти величины существенным образом зависят от химического состава стекла (и, вполне вероятно, от условий его получения). Соответственно, можно обоснованно ожидать, что релаксация физических свойств МС при термообработке (например, тепловые эффекты при структурной релаксации и кристаллизации, релаксация модуля сдвига, кинетика изменений сдвиговой вязкости и др.) будут также зависеть от этих величин. Информация о наличии таких зависимостей, насколько нам известно, в литературе отсутствует, а их поиск может составлять интригующую задачу дальнейших исследований.

Как видно из формулы (3), избыточная внутренняя энергия контролируется молярным объемом  $V_\mu = m_\mu/\rho$ , сдвиговой восприимчивостью  $\beta$  и разностью модулей сдвига  $\mu$  и  $G$ . Можно ожидать, тогда что для достижения максимальной релаксационной способности МС комбинация этих величин, определяемая этим уравнением, должна быть максимальной. Модуль сдвига стекла в рамках межузельной теории снижается с ростом концентрации  $c$  дефектов межузельного типа как  $G = \mu \exp(-\alpha\beta c)$ , где безразмерная константа  $\alpha$  порядка 1/2 [13, 22] связана с упругим полем дефекта [16]. Тогда входящая в формулу (3) разность  $\mu - G \approx \mu\alpha\beta c$ , т.е. пропорциональна концентрации дефектов. Таким образом, максимальная избыточная внутренняя энергия, которая, как ожидается, должна приводить к максимальной релаксационной способности стекла, растет с концентрацией дефектов (что вполне естественно) и  $V_\mu$ .

Энтропия в расчете на один дефект в единицах постоянной Больцмана может быть оценена как  $S_d = \Delta S_Q/cN_A k_B$ , где  $N_A$  – число Авогадро. При-

нимая типичное значение концентрации  $c$ , рассчитываемое с помощью межузельной теории по данным релаксации модуля сдвига, равным 0.03 [16], а также считая типичную молярную энтропию стекла равной ее среднему значению в табл. 1, т.е.  $\Delta S_Q \approx \approx 5.5$  Дж/моль  $\times$  К, получаем оценку полной энтропии (включающей колебательную и конфигурационную составляющие) в расчете на дефект  $S_d \approx 20$ . Высокое значение  $S_d = 10-20$  характерно для межузельных гантелей в кристаллах, причем это значение примерно на порядок превышает соответствующую величину для вакансий [31]. Оценки энтропии на дефект  $S_d$  для МС дают близкие значения 20–30 [16, 13]. Таким образом, представленные в таблице 1 значения избыточной энтропии определенно показывают, что механизм релаксационных изменений МС, определяющих структурную релаксацию и кристаллизацию с сопутствующими изменениями физических свойств, должен контролироваться дефектами типа межузельных гантелей. Более того, поскольку оценка концентрации дефектов порядка  $10^{-2}$  обычно принимается и в других модельных подходах (см., например, [32]), а расчет избыточной энтропии по формуле (2) выполнен на основе эксперимента, следует заключить, что показанные в табл. 1 значения избыточной энтропии  $\Delta S_Q$  могут служить подтверждением механизма релаксации МС как обусловленного дефектами межузельного типа, независимо от используемого для анализа модельного подхода.

Подчеркнем в заключение, что межузельная теория рассматривает материнский кристалл с энергетической точки зрения как основное состояние. При этом стекло интерпретируется как кристалл, содержащий несколько процентов межузельных гантелей. Соответственно, избыточная внутренняя энергия стекла (выражаемая формулой (3)) является некоторой добавкой к внутренней энергии кристалла. Это подразумевалось уже в первой работе Гранато, посвященной межузельной теории [14], а позднее формулировалось и в явном виде (см., например, работу [33]). Многократные проверки формулы (3) для различных экспериментальных ситуаций всегда подтверждали ее выполнимость с хорошей точностью (около 10–15 % или даже лучше) (см., например, обзор [16] и работу [13]). К этому же выводу привело и настоящее исследование. Поэтому указанную взаимосвязь внутренних энергий стекла и кристалла можно интерпретировать как экспериментальный факт, из которого следует исходить. При этом какой-либо структурной связи стекла и кристалла межузельная теория не предполагает.

**Выводы.** На основе выполненных калориметрических исследований десяти металлических стекол рассчитаны их избыточные внутренние энергии  $\Delta U_Q$  и избыточные энтропии  $\Delta S_Q$  относительно материнских кристаллических состояний. Показано, что  $\Delta S_Q$  линейно растет с  $\Delta U_Q$ . В рамках межузельной теории с использованием результатов проведенных измерений высокочастотного модуля сдвига определена упругая энергия  $\Delta U_{el}$  подсистемы дефектов межузельного типа, которые предполагаются ответственными за структурную релаксацию и кристаллизацию МС. Установлено, что величины  $\Delta U_Q$  и  $\Delta U_{el}$  совпадают с точностью не хуже 10–15 %. Сделан вывод о том, что избыточная внутренняя энергия и избыточная энтропия МС определяются упругой энергией дефектов межузельного типа, замороженных при закалке расплава. Диссипация этой энергии в тепло при нагреве приводит к уменьшению  $\Delta U_Q$  и  $\Delta S_Q$  до нуля при температуре полной кристаллизации. Сформулирована гипотеза о том, что склонность МС к релаксации структуры возрастает с ростом избыточной внутренней энергией  $\Delta U_Q$ , которая в свою очередь, растет с увеличением концентрации дефектов межузельного типа и молярного объема.

С использованием рассчитанных значений избыточной энтропии  $\Delta S_Q$  выполнена оценка энтропии  $S_d$  в расчете на один дефект. Эта оценка дала величину  $S_d \approx 20-30k_B$ , что характерно как для межузельных гантелей в кристаллах, так и для дефектов в МС. Эта оценка по существу основана на экспериментальных данных и поэтому не зависит от модельных представлений, используемых для анализа.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда # 20-62-46003.

1. W. H. Wang, Prog. Mater. Sci. **57**, 497 (2012).
2. Y. Q. Cheng and E. Ma, Prog. Mater. Sci. **56**, 379 (2011).
3. A. L. Greer, *Metallic Glasses*, in *Physical Metallurgy*, 5th ed., ed. by D. E. Laughlin, and K. Hono, Elsevier, Amsterdam (2014), v. 3, p. 305.
4. J. Krausser, A. E. Lagogianni, K. Samwer, and A. Zaccone, Phys. Rev. B **95**, 104203 (2017).
5. L. Berthier, M. Ozawa, and C. Scalliet, J. Chem. Phys. **150**, 160902 (2019).
6. J. Ding, L. Li, N. Wang, L. Tian, M. Asta, R. O. Ritchie, and T. Egami, Mater. Today Phys. **17**, 100359 (2021).
7. K. Ohsaka, E. H. Trinh, J. C. Holzer, and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **62**, 2319 (1993).
8. R. Busch, W. Liu, and W. L. Johnson, J. Appl. Phys. **93**, 4134 (1998).

9. H.-J. Fecht and W.L. Johnson, *Mater. Sci. Eng. A* **375–377**, 2 (2004).
10. R. Busch, J. Schroers, and W. H. Wang, *MRS Bull.* **32**, 620 (2007).
11. J.E.K. Schawe, E. Pogatscher, and J.F. Löffler, *Thermochim. Acta* **685**, 178518 (2020).
12. N. Neuber, O. Gross, M. Frey, B. Bochtler, A. Kuball, S. Hechler, I. Gallino, and R. Busch, *Acta Mater.* **220**, 117300 (2021).
13. A.S. Makarov, G.V. Afonin, J.C. Qiao, A.M. Glezer, N.P. Kobelev, and V.A. Khonik, *J. Phys. Cond. Matter.* **33**, 435701 (2021).
14. A.V. Granato, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
15. A.V. Granato, *Eur. Phys. J. B* **87**, 18 (2014).
16. V. Khonik and N. Kobelev, *Metals* **9**, 605 (2019).
17. Р. А. Кончаков, А. С. Макаров, Г. В. Афонин, М. А. Крегова, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **109**, 473 (2019).
18. Р. А. Кончаков, А. С. Макаров, А. С. Аронин, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 341 (2021).
19. А. С. Макаров, Е. В. Гончарова, Г. В. Афонин, Ц. Ч. Цзиао, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 691 (2020).
20. A.S. Makarov, Yu.P. Mitrofanov, G.V. Afonin, N.P. Kobelev, and V.A. Khonik, *Intermetallics* **87**, 1 (2017).
21. А. Н. Васильев, Ю. П. Гайдуков, *УФН* **141**, 431 (1983).
22. А. С. Макаров, Е. В. Гончарова, Ц. Ч. Цзиао, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *ЖЭТФ* **160**, 213 (2021).
23. G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, and V.A. Khonik, *J. Non-Cryst. Sol.* **475**, 48 (2017).
24. Y. Yokoyama, Y. Akeno, T. Yamasaki, P.K. Liaw, R.A. Buchanan, and A. Inou, *Mater. Trans.* **46**, 2755 (2005).
25. A.S. Makarov, Yu.P. Mitrofanov, E.V. Goncharova, J.C. Qiao, N.P. Kobelev, A.M. Glezer, and V.A. Khonik, *Intermetallics* **125**, 106910 (2020).
26. Z.-D. Zhu, E. Ma, and J. Xu, *Intermetallics* **46**, 164 (2014).
27. A.S. Makarov, G.V. Afonin, R.A. Konchakov, J.C. Qiao, A.S. Aronin, N.P. Kobelev, and V.A. Khonik, *J. Non-Cryst. Sol.* **558**, 120672 (2021).
28. Y.P. Mitrofanov, D.P. Wang, W.H. Wang, and V.A. Khonik, *J. Alloys Compd.* **677**, 80 (2016).
29. Y.J. Duan, J.C. Qiao, D. Crespo, E.V. Goncharova, A.S. Makarov, G.V. Afonin, and V.A. Khonik, *J. Alloys Compd.* **830**, 154564 (2020).
30. G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, W.H. Wang, and V.A. Khonik, *Acta Mater.* **115**, 204 (2016).
31. E.V. Safonova, Yu.P. Mitrofanov, R.A. Konchakov, A.Yu. Vinogradov, N.P. Kobelev, and V.A. Khonik, *J. Phys.: Cond. Matter* **28**, 215401 (2016).
32. R.J. Xue, D.P. Wang, Z.G. Zhu, D.W. Ding, B. Zhang, and W.H. Wang, *J. Appl. Phys.* **114**, 123514 (2013).
33. A.V. Granato, *J. Non-Cryst. Sol.* **352**, 4821 (2006).