УДК 538.9:536
doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-206-209

# Аморфные металлические сплавы в модели делокализованных атомов

**Дармаев М. В.[1], Сандитов Б. Д.[1*], Сыдыков Б. С.[1], Сандитов Д. С.[1,2]**
[1]Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
[2]Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
*e-mail: sanditov@bsu.ru

**Аннотация** По данным об эмпирических постоянных уравнения Фогеля-Фульчера-Таммана (для температурной зависимости вязкости) проведен расчет параметров модели делокализованных атомов применительно к металлическим стеклам. Показано, что для них справедлив тот же критерий стеклования, что и у аморфных органических полимеров и неорганических стекол. Этот факт подтверждает в качественном отношении универсальность основных закономерностей процесса перехода жидкость – стекло для всех аморфных веществ независимо от их природы.

**Ключевые слова**: металлические стекла, делокализация атома, модель, вязкость, флуктуационный объем, критерий стеклования.

# Amorphous Metal Alloys in the Model of Delocalized Atoms

**Darmaev M. V.[1], Sanditov B. D.[1*], Sydykov B. S.[1], Sanditov D. S.[1,2]**
[1]Department of Physics and Engineering, Buryat State University,
Smolin Str., 24a, Ulan-Ude 670000, Russia
[2]Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Sakhyanova Str., 6, Ulan-Ude 670047, Russia,
*e-mail: sanditov@bsu.ru

**Abstract** According to empirical constants of Vogel-Fulcher-Tamman's equation (for the temperature dependence of the viscosity) the parameters of the model of delocalized atoms in the context of the metallic glass have been calculated. It has been revealed that they correspond to the same criterion of glass transition as that of the amorphous organic polymers and inorganic glasses. This qualitatively confirms the universality of fundamental regularities of the liquid-glass transition for all amorphous substances, regardless of their nature.

**Keywords**: metal glasses, delocalization of an atom, model, viscosity, fluctuation volume, criterion of glass transition

## Введение. Модель делокализованных атомов

Настоящая работа посвящена расчету параметров модели делокализованных атомов [1] по данным о вязкости для металлических стекол (аморфных металлических сплавов).

Необходимым условием делокализации активного (возбужденного) атома – его смещения из равновесного положения – является образование вблизи него элементарного объема $\Delta v_e$ в результате локальных тепловых флуктуаций плотности [1, 2]. Если умножим $\Delta v_e$ на число делокализованных атомов $N_e$, получим флуктуационный объем аморфной среды $\Delta V_e$

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e .$$

Кинетические единицы аморфных веществ отличаются друг от друга главным образом величиной флуктуационного объема $\tilde{v}$, который образуется в их окрестности. Число частиц $dn$, обладающих флуктуационным объемом от $\tilde{v}$ до $\tilde{v} + d\tilde{v}$, описывается функцией [1, 3]

$$dn = A\exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)d\tilde{v} = A\exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right]d\tilde{v},$$

где $\Delta H = (p_i+p)\tilde{v}$ - энтальпия образования объема $\tilde{v}$. Сумма внутреннего $p_i$ и внешнего $p$ давлений $(p_i+p)$ выступает в качестве константы, не зависящей от $\tilde{v}$. После нормировки

$$\int_0^N dn = N,$$

позволяющей получить соответствующее выражение ($N$ – число атомов)

$$A = \frac{(p_i + p)N}{kT},$$

находим число делокализованных атомов $N_e$, у которых $\tilde{v} \geq \Delta v_e$,

$$N_e = \int_{\Delta v_e}^{\infty} \frac{(p_i + p)N}{kT} \exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right] d\tilde{v} = N \exp\left[-\frac{(p_i + p)\Delta v_e}{kT}\right]. \quad (1)$$

Определив флуктуационный объем аморфного вещества $\Delta V_e$ как сумму элементарных объемов

$$\Delta V_e = \int_0^N \tilde{v} dn = \frac{NkT}{p_i + p},$$

для среднего флуктуационного объема $v_f = \Delta V_e / N$, приходящегося на частицу, можно получить соотношение

$$v_f = \frac{kT}{(p_i + p)}.$$

Подстановка данного выражения в равенство (1), приводит к формуле вероятности делокализации атома $W_e = N_e / N$

$$W_e = \exp\left(-\frac{\Delta v_e}{v_f}\right). \quad (2)$$

**Вязкость и флуктуационный объем в области стеклования жидкостей**

Используя соотношение (2) и известную связь между вязкостью η и величиной $W_e$ в соответствии с теорией Стокса-Эйнштейна: $\eta \sim 1 / W_e$, приходим к следующему уравнению вязкости [1]

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta v_e}{v_f}\right) \cong \eta_0 \exp\left(\frac{1}{f}\right), \quad (3)$$

где $\eta_0$ – коэффициент пропорциональности (вязкость η при $T \to \infty$), $f = (\Delta V_e/V)$ – доля флуктуационного объема. Поскольку элементарный объем $\Delta v_e$ близок к атомному объему $v = V / N$, мы здесь приняли, что $f = v_f / \Delta v_e \approx v_f / v$.

Приняв в уравнении вязкости (3) линейную аппроксимацию температурной зависимости доли флуктуационного объема $f(T)$ вблизи температуры стеклования $T_g$,

$$f = f_g + \beta_f (T - T_g),$$

получаем следующее соотношение для логарифма относительной вязкости $a_T = \eta(T) / \eta(T_g)$

$$\ln a_T = -\left(\frac{1}{f_g}\right) \frac{T - T_g}{T - T_g + (f_g / \beta_f)}, \quad (4)$$

где $f_g$ – значение $f$ при $T = T_g$, $\beta_f$ – коэффициент теплового расширения флуктуационного объема ($\beta_f = (df/dT)_{T=T_g}$). Данное равенство представляет собой интерпретацию уравнения ВЛФ (Вильямса-Ландела-Ферри), получившего широкое распространение в физике аморфных полимеров [4] и стекол [5]. Эмпирические постоянные данного уравнения $C_1$ и $C_2$ выражаются через параметры модели делокализованных атомов следующим образом

$$C_1 = \frac{1}{f_g} \text{ и } C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}. \quad (5)$$

Температурная зависимость вязкости стеклообразующих жидкостей успешно описывается известным уравнением ФФТ (Фогеля-Фульчера-Таммана)

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (6)$$

которое практически эквивалентно соотношению ВЛФ (4) (см. ниже). Японские исследователи [6] показали применимость уравнения ФФТ к металлическим стеклам и определили для них значения эмпирических постоянных $A$, $B$ и $T_0$, а также $T_g$, которые приводятся в табл. 1. Представляет интерес установление их связи с параметрами модели делокализованных атомов.

С этой целью запишем данное уравнение при $T = T_g$ и с учетом (6) найдем логарифм отношения относительной вязкости $a_T = \eta(T) / \eta(T_g)$

$$\ln a_T = -\left(\frac{B}{T_g - T_0}\right)\frac{T - T_g}{T - T_0}.$$

Как видно, полученное выражение совпадает с уравнением ВЛФ (4), откуда имеем

$$\frac{1}{f_g} = \frac{B}{T_g - T_0} \quad \text{и} \quad \frac{f_g}{\beta_f} = T_g - T_0,$$

что в свою очередь приводит к следующей связи параметров модели делокализованных атомов с постоянными уравнения ФФТ

$$f_g = \frac{T_g - T_0}{B}, \tag{7}$$

$$\beta_f = \frac{1}{B}. \tag{8}$$

**Результаты расчета и их обсуждение**

В табл. 1 приводятся значения параметров модели делокализованных атомов $f_g$, $\beta_f$ и $\Delta\varepsilon_e$ – энергии делокализации атома [1]

$$\Delta\varepsilon_e = RT_g \ln\left(1/f_g\right) \tag{9}$$

для металлических стекол, рассчитанные с помощью соотношений (7) – (9) на основе экспериментальных данных о постоянных уравнения ФФТ. Там же приведены значения параметров уравнения ВЛФ $C_1$ и $C_2$, определенные по формулам

$$C_1 = B/\left(T_g - T_0\right), \quad C_2 = T_g - T_0.$$

Прежде всего обратим внимание на то обстоятельство, что доля флуктуационного объема аморфных металлических сплавов $f_g$, замороженная при температуре стеклования (7), является практически постоянной величиной (табл. 1)

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V}\right)_{T=T_g} \approx const \approx 0.025 - 0.027, \tag{10}$$

и, что примечательно, совпадает с данными о величине $f_g$ у аморфных полимеров и неорганических стекол [1].

Это означает справедливость для металлических стекол того же критерия стеклования (10), что и для аморфных полимеров и неорганических стекол [1], и подтверждает известный факт: основные закономерности процесса перехода жидкость – стекло в качественном отношении оказываются универсальными для всех аморфных веществ независимо от их природы [5].

Полагаем, что делокализованные возбужденные атомы выше температуры стеклования $T_g$ обеспечивают вязкое течение стеклообразующих расплавов. Их подвижность и относительное число определяются долей флуктуационного объема $f = \left(\Delta V_e / V\right)$. При охлаждении расплава, в области стеклования, величина $f$ уменьшается до минимального критического значения $f_g \approx$ 2-3% [соотношение (10)], при котором достигается предельно высокое значение вязкости $\eta(T_g) \approx 10^{12}$ Па·с: прекращается вязкое течение и аморфное вещество переходит из жидкого в твердое стеклообразное состояние. В самом деле, подавляющее большинство аморфных веществ переходит в стеклообразное состояние в первом приближении при одной и той же вязкости

$$\eta_g = \eta\left(T_g\right) \approx const \approx 10^{12}\ Па \cdot c.$$

По данным о предэкспоненциальном множителе $\eta_0 \approx const \approx 10^{-2.5}$ Па·с и вязкости $\eta_g \approx 10^{12}$ Па·с с помощью уравнения (3) можно оценить долю флуктуационного объема $f_g$, замороженную при температуре стеклования $T = T_g$,

$$f_g = \left(\ln\frac{\eta_g}{\eta_0}\right)^{-1} \approx 0.03,$$

что согласуется с оценкой (10).

Таким образом, с этой точки зрения стеклование жидкостей объясняется замораживанием подвижности делокализованных возбужденных кинетических единиц. При температуре стеклования замораживается процесс делокализации атома (переход частицы из основного в возбужденное состояние). В процессе размягчения стекла при нагревании постепенно размораживается процесс делокализации атома и количество делокализованных атомов возрастает от малых значений в замороженном состоянии до их концентрации, соответствующей жидкому состоянию.

Таблица. Постоянные уравнения ФФТ ($A$, $B$, $T_0$) и параметры модели делокализованных атомов для металлических стекол (использованы данные [6])

| № | Аморфный сплав | $T_g$, $K$ | $A\cdot10^3$, Па·с | $B$, $K$ | $T_0$, $K$ | $f_g$ | $\beta_f\cdot10^4$, $K^{-1}$ | $\Delta\varepsilon_e$ | $\Delta F_\infty$ | $C_1$ | $C_2$, $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | кДж/моль | | | |
| 1 | Ni | 430 | 2.0 | 4700 | 295 | 0.029 | 2.1 | 13 | 39 | 35 | 135 |
| 2 | $Ni_{62.4}Nb_{37.6}$ | 945 | 0.49 | 5380 | 810 | 0.025 | 1.9 | 29 | 43 | 40 | 135 |
| 3 | $Ni_{75}Si_8B_{17}$ | 782 | 2.53 | 4280 | 670 | 0.026 | 2.3 | 24 | 36 | 38 | 112 |
| 4 | $Fe_{91}B_9$ | 600 | 14.1 | 4635 | 513 | 0.019 | 2.2 | 20 | 38 | 53 | 87 |
| 5 | $Fe_{89}B_{11}$ | 640 | 8.53 | 4625 | 515 | 0.027 | 2.2 | 19 | 38 | 37 | 125 |
| 6 | $Fe_{83}B_{17}$ | 760 | 3.3 | 4630 | 638 | 0.026 | 2.2 | 23 | 38 | 38 | 122 |
| 7 | $Fe_{41.5}Ni_{41.5}B_{17}$ | 720 | 3.78 | 4500 | 601 | 0.026 | 2.2 | 22 | 37 | 38 | 119 |
| 8 | $Fe_{79}Si_{10}B_{11}$ | 818 | 1.9 | 4505 | 701 | 0.026 | 2.2 | 25 | 37 | 38 | 117 |
| 9 | $Fe_{80}P_{13}C_7$ | 736 | 2.25 | 4600 | 616 | 0.026 | 2.2 | 22 | 38 | 38 | 120 |
| 10 | $Pd_{82}Si_{18}$ | 657 | 6.32 | 3730 | 557 | 0.027 | 2.7 | 20 | 31 | 37 | 100 |
| 11 | $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ | 653 | 2.57 | 3820 | 553 | 0.026 | 2.6 | 20 | 32 | 38 | 100 |
| 12 | $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ | 602 | 1.5 | 3600 | 509 | 0.026 | 2.8 | 18 | 30 | 39 | 93 |
| 13 | $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ | 500 | 5.31 | 3560 | 405 | 0.027 | 2.8 | 15 | 30 | 37 | 95 |
| 14 | Te | 290 | 0.13 | 3790 | 198 | 0.024 | 2.6 | 9 | 31 | 41 | 92 |
| 15 | $Co_{75}Si_{15}B_{10}$ | 785 | 2.87 | 4190 | 675 | 0.26 | 2.4 | 24 | 35 | 38 | 110 |
| 16 | Ge | 750 | 18.3 | 1930 | 700 | 0.026 | 5.2 | 23 | 16 | 39 | 50 |

Примечание: $f_g = (T_g - T_0)/B$, $\beta_f = 1/B$, $\Delta F_\infty = RB$, $\Delta\varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g)$ – энергия делокализации атома, $\Delta F_\infty$ - свободная энергия активации вязкого течения при $T \to \infty$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Грант № 1932).

**Литература**

1.Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 1. С. 123-137.

2.Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Булыгина Е.А. О роли делокализации атомов в процессах плавления кристаллов и размягчения стекол // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 10. С. 40-45.

3.Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 113 с.

4.Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535 с.

5.Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 269 с.

6.Судзуки К., Фузимора Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.

**Сведения об авторах**

Дармаев Мигмар Владимирович, к.т.н., ст. преподаватель кафедры общей физики физико-технического факультета, Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Сандитов Баир Дамбаевич, к.т.н., ст. преподаватель кафедры общей физики физико-технического факультета, Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Сыдыков Булат Сергеевич, аспирант кафедры общей физики физико-технического факультета, Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Сандитов Дамба Сангадиевич, д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики физико-технического факультета, Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.; г.н.с. лаборатории физики молекулярных структур, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.