

# ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ МЕТАЛЕВИХ ШКЕЛ КЛАСІВ МЕТАЛ – МЕТАЛ ТА МЕТАЛ – МЕТАЛОЇД ДЛЯ ПОТРЕБ ТЕРМОМЕТРІЇ

Богдан Стадник, Пилип Скоропад, Юрій Наконечний, Віталій Михайлов

Національний університет “Львівська політехніка”, Україна

**1. Постановка проблеми та недоліки.** Відомо [1], що металеві аморфні стопи є структурно метастабільними, причому ця метастабільність є функцією багатьох технологічних чинників, притаманних їх виготовленню, так і низки експлуатаційних чинників використання цього самого металевих скла, як конструктивного або чутливого елемента. Тому важливим є встановлення критеріїв оптимізації підходів до: а) розробки нового скла; б) вибору вже наявного металевих скла. Особливо це стосується питання підбору металевих скла, з метою застосування його при температурах, що перевищують 300 К, зокрема, в первинних термодетерміювачах електричного опору та термо-е.р.с.

**2. Мета роботи** - дослідження термічної стабільності та чинників, що мають на неї вплив, метастабільних аморфних стопів з ціллю отримання оптимальних для експлуатації термометричних матеріалів на їх основі .

### **3. Дослідження основних характеристик металевих шкел.**

Чинники, що впливають на формування та стабільність структури аморфного стану в металевих шкел можна згрупувати так: термодинамічні, кінетичні та фізикохімічні. Останні є найменш вивченими, проте, найбільш інформативними з огляду застосування в електротермометрії.

**3.1. Дослідження термічної стабільності.** Аналізуючи наявні літературні джерела, зокрема [2] можна дійти висновку, що структурна стабільність та властивості металевих шкел залежать від властивостей компонентів, які входять до їх складу. Враховуючи загальновідому емпіричну залежність  $T_K/T_T=0.4 \dots 0.6$ , можна дійти висновку, що найбільш стабільними аморфними системами будуть ті, що базуються на використанні металів з високою температурою топлення. Проте, це не зовсім відповідає дійсності. Як свідчать результати проведених досліджень, саме значення відношення середнього значення температури переходу в кристалічний стан  $T_K$  та температури топлення  $T_T$  металевих шкел не є сталим, а як виявилось, має тенденцію до зростання в околі середньої частини діаграми стану. Згідно з [2] це викликано утворенням на цій ділянці інтерметалевих сполук зі складнопакетованими кристалічними структурами.

Оскільки температура початку переходу металевих шкел в кристалічний стан ( $T_K$ ) є досить важливою характеристикою, то, на наш погляд, для оцінки їх термічної стабільності більш доцільно скористатися загальновідомою емпіричною залежністю, яка пов'язує температуру  $T_K$  з концентраційною залежністю ентальпії утворення пор вакансійного типу  $\Delta H_C$  [кДж/моль]:  $T_K \approx (7\dots 8)\Delta H_C$ . Виходячи з аналізу цієї залежності, можна дійти висновку, що внаслідок структурної релаксації досліджуваних матеріалів їх температура початку переходу в кристалічний стан може суттєво змінюватися.

Аналогічно, як температура початку переходу в кристалічний стан, так і температура шклотворення  $T_{ш}$  може служити мірою термічної стабільності металевих шкел. Так, для переважної більшості металевих аморфних систем справджується, що  $T_{ш}/T \geq 0.45$ , а це дає змогу отримувати аморфну структуру матеріалів що гартуються при швидкостях, які не перевищують  $10^6$  К/с. Отже, чим вища температура шклотворення та нижча температура топлення – тим стабільніший аморфний стан.

**3.2. Аналіз моделі термічної стабільності аморфного стану.** Головним чином, моделі термічної стабільності аморфного стану базуються на припущенні, що швидкість переходу в кристалічний стан, яка визначається дифузійними процесами, пропорційна величині, оберненій в'язкості. Так, в теорії ентропійної в'язкості, залежність зміни в'язкості від температури визначається наступним чином:

$$\eta = C \exp(\Delta E/ST), \quad (1)$$

де  $C$  – стала;  $\Delta E$  – енергія активації в'язкого протікання;  $S$  – конфігураційна ентропія.

У твердому стані при  $T_K$  ентропія практично не змінюється, а кристалізація аморфного стопу, як відомо, настає в момент досягнення критичного значення в'язкості, що становить  $\approx 10^{12}$  Па·с. Отже, за умови підвищення в'язкості розтопу, зростає, відповідно, температура шклотворення, а як наслідок – зростає температура переходу в кристалічний стан металевих скла.

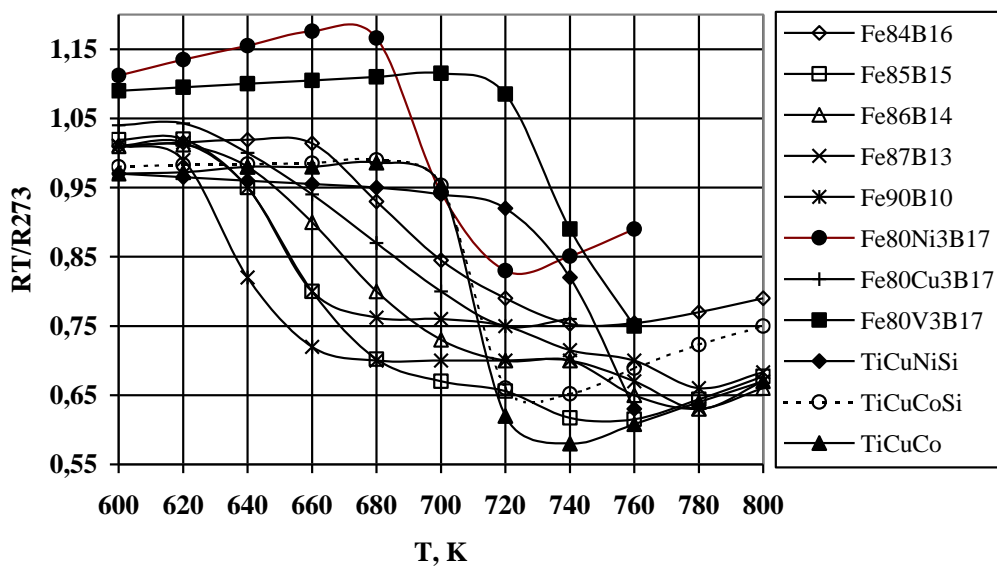


Рис. 1. Типові температурні залежності приведенного електроопору досліджуваних матеріалів

З метою визначення значення температури фазового переходу  $T_{\phi}$  досліджуваних металевих шкел, скористаємося температурними залежностями їх приведенного електроопору при швидкості нагріву 20 К/с, представленими на рис. 1. Враховуючи швидкість кристалізації  $V_K$  ( $V_K = \Delta(R_T/R_{273K})/\Delta T$ ), температурою фазового переходу вважатимемо точку, в якій швидкість кристалізації – максимальна. Результати проведених досліджень для типових матеріалів приведено в табл. 1.

Таблиця 1

Температури топлення, шклотворення, фазових переходів і швидкість кристалізації в них для деяких типових металевих шкел класів метал – метал та метал – металоїд

Склад стопу	$T_T$ , К	$T_{ш}$ , К	$T_{\phi}$ , К	$V_K$ , К <sup>-1</sup>
Fe <sub>84</sub> B <sub>16</sub>	1888	882	660	-0.00223
Fe <sub>85</sub> B <sub>15</sub>	1883	879	635 750	-8.279 -6.064
Fe <sub>86</sub> B <sub>14</sub>	1878	877	630 775	-0.0016 -0.0010
Fe <sub>87</sub> B <sub>13</sub>	1873	875	620 775	-0.0015 -0.0021
Fe <sub>90</sub> B <sub>10</sub>	1859	868	610 780	-0.001 -1.63·10 <sup>-6</sup>
Fe <sub>80</sub> Ni <sub>3</sub> B <sub>17</sub>	1891	883	680	-0.0058
Fe <sub>80</sub> Cu <sub>3</sub> B <sub>17</sub>	1880	878	623 717	-0.0022 -0.0035
Fe <sub>80</sub> V <sub>3</sub> B <sub>17</sub>	1904	889	720	-0.0056
Ti-Cu-Ni-Si	1677	883	720	-0.00297
Ti-Cu-Co-Si	1687	788	710	-0.015
Ti-Cu-Co	1674	782	700	-0.0093

**3.3. Методика дослідження кінетики кристалізації металевих шкел методом вивчення змін їх електричного опору.** Отримані в роботі результати досліджень свідчать про те, що немає однозначної залежності між схильністю стопів до переходу в аморфний стан та їх відпирністю проти кристалізації. Більш вірогідно, що відпирність кристалізації досліджуваних матеріалів зростає з швидкістю їх гартування.

Для вивчення кінетики кристалізації металевих аморфних стопів застосовували метод електроопору. З цією метою проводилися серії ізотермічних відпалів зразків при різних значеннях температури з фіксацією динаміки зміни їх опору. Аналіз процесу проводили, виходячи з модифікованого рівняння Аврамі:

$$\log \left[ \ln \left( 1 - \frac{R_A - R(t)}{R_A - R_K} \right)^{-1} \right] = n \left[ \log \left( \tau_0 \exp \left( \frac{-E_K}{kT} \right) \right)^{-1} + \log t \right], \quad (2)$$

де  $R_A$  – початковий електроопір зразка в аморфному стані, Ом;  $R(t)$  – електроопір зразка в момент часу  $t$ , Ом;  $R_K$  – кінцевий електроопір зразка в кристалічному стані, Ом;  $n$  – чинник, що визначається характером зародження та росту кристалів;  $\tau_0$  – частотний чинник, с;  $E_K$  – енергія активації процесу кристалізації, еВ;  $k$  – стала Больцмана, еВ/К.

З метою визначення термічної стабільності металевих шкел в функції впливу температури і часу експлуатації, їх піддавали перманентному ізотермічному відпалові при температурі  $T_e$ , що складає  $0.75T_{ш}$  протягом часу  $t_e$ , котрий набагато перевищує час кристалізації  $t_k$ , який визначають в процесі дослідження динаміки кристалізації.

**3.4. Оцінювання тривалості перебування металевих шкел в аморфному стані.** Аналізуючи результати цих досліджень та результати кінетики кристалізації для металевих аморфних стопів класів метал – метал та метал – металоїд встановлено наступне. Запропоновані нами у праці [3] такі характеристичні параметри, як температурна експозиція  $B=(0.75T_{ш}t_e)$ , котра визначає початок кристалізаційних процесів в досліджуваних зразках, і час кристалізації  $t_k$  - доцільно застосовувати для оцінювання імовірного часу їх напрацювання  $t_{ik}$  (без небезпеки розвитку кристалізації), причому залежно від температури експлуатації  $T_e$ . Як наслідок, отримано емпіричну залежність шуканих величин, яка добре узгоджується з експериментальними даними:

$$t_{ik} = A \sqrt{\frac{B t_k}{T_e}}, \quad (3)$$

де  $A$  – чинник, значення якого коливається в межах 600 ... 800 і залежить від індивідуальних особливостей досліджуваного зразка.

На рис. 2 приведено залежність  $t_{ik}$  для металевих шкел сімейства **Ti-Cu-Ni-Si** від температури експлуатації.

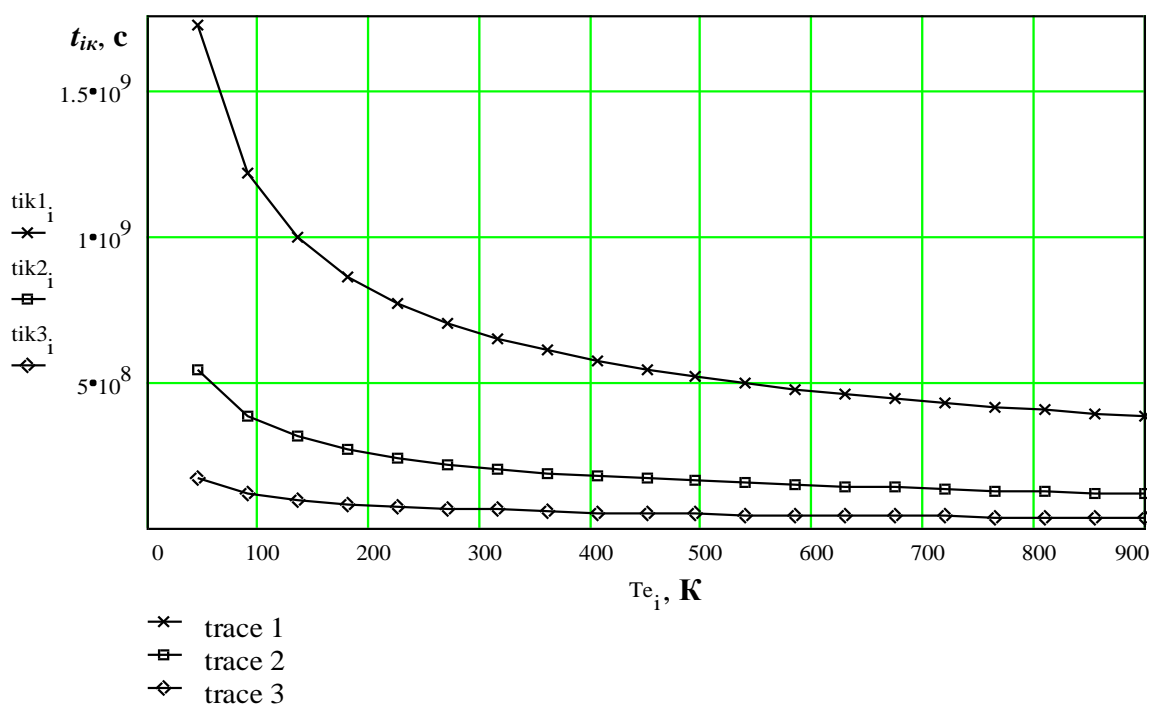


Рис. 2. Залежність  $t_{ik}$  металевих шкел сімейства **Ti-Cu-Ni-Si** від температури експлуатації та динаміки процесу кристалізації (крива –1 для  $t_k=1000$ с; крива –2 для  $t_k=100$ с; крива –3 для  $t_k=10$ с)

#### 4. Висновки.

Результати проведених досліджень свідчать, що металеві шкла можуть тривалий час знаходитись в аморфному метастабільному стані. Зокрема, наприклад, для стопів системи **Ti-Cu-Ni-Si** (рис. 2) при  $T_e=100$ К цей час перевищує 50 років, а при  $T_e=600$ К – 20 років), підлягаючи дії зазначеної температури. Враховуючи виняткову стабільність у часі їх електричних характеристик (зміна значення електричного опору становить  $10^{-9}$  за рік), це свідчить про ефективність їх застосування в електротермометрії, як матеріалів для виготовлення сенсорів термоперетворювачів.

#### Список літератури

1. M. A. B. Mendesa, C. Sh. Kiminami, W. J. B. Filho, C. Bolfarini, M. F. de Oliveira, M. J. Kaufman. Crystallization Behavior of Amorphous  $Ti_{51.1}Cu_{38.9}Ni_{10.0}$  Alloy. Materials Research. 2015; 18(Suppl 2): pp. 104-108. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.343014>.
2. Theory of Alloy Phase Formation / R. Wang / Ed. L.H. Bennet. - Met. Soc. AIME, 1980. – P. 472 – 475.
3. Стадник Б.І., Скоропад П.І., Яцишин С.П. Критерії оцінки температурної стабільності термоелектродів з металевих шкел // Термоелектрика. – 2002. - №3. – С. 77 – 81.

4. W. L. Johnson Fundamental Aspects of Bulk Metallic Glass Formation in Multicomponent Alloys, pp. 35- 50, Materials Science Forum (Volumes 225-227). Editor R. Schulz, July 1996, Trans. Tech. Publ., Switzerland  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.225-227.35>