

# ЗАСОБИ ВИМІРЮВАННЯ ТЕПЛОВИХ ВЕЛИЧИН

УДК 532.536

## ТЕРМОСТРУКТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРОДІВ З МЕТАЛЕВИХ АМОРФНИХ СТОПІВ

© Пилип Скоропад, Святослав Яцишин, Роман Гамула, 2002

Національний університет "Львівська політехніка", кафедра "Інформаційно-вимірювальна техніка",  
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

*Досліджено термоструктурну стабільність термоелектродів з металевих аморфних стопів.*

*Исследовано термоструктурную стабильность термоэлектродов из металлических аморфных сплавов.*

*Thermostructural stability of metallic amorphous alloys thermoelectrodes is investigated.*

Металеві аморфні стопи (МАС) або, як їх ще називають, металеві стекла, в структурному відношенні – заморожені нерівноважні системи. Тому застосування теоретичних засад термодинаміки нерівноважних процесів для аналізу їх стабільності у часі під дією таких термодинамічних параметрів, як температура, тиск тощо можна вважати доцільним.

Головним чинником, що гальмує широке застосування МАС, зокрема як термометричних матеріалів, є недостатня вивченість їх структурної стабільності, зв'язаної з температурою початку кристалізації, та змін, які відбуваються при нагріванні до температур, що не перевищують температуру початку кристалізації.

МАС – термодинамічно нестабільні, оскільки висока швидкість охолодження, яка необхідна для їх одержання, спричиняє різке зменшення рухливості структурних компонентів. Отже, зміна параметрів термодинамічного стану досліджуваних матеріалів може призвести до зміни їх енергетичного і структурного стану, а ті, своєю чергою, – до зміни структурозалежних параметрів, як от: електричного опору і термо-ЕРС; внутрішнього тертя та модуля пружності. Нагрівання МАС до температур, що не перевищують температури початку їх кристалізації ( $T_k$ ), спричиняє зростання рухливості структурних компонентів, котрі намагаються реалізувати нову конфігурацію з нижчим енергетичним рівнем. Саме цей процес і є структурною релаксацією. Важливо з цього приводу відзначити, що структурна релаксація не є початковою фазою кристалізації, а лише процесом структурної стабілізації аморфного стану.

Сьогодні ще немає універсального та однозначного критерію, спираючись на який, можна було б заздалегідь, знаючи склад МАС, визначити його термічну стабільність. Сьогодні можна лише оцінити термічну стабільність МАС, виходячи з термодинамічних характеристик та уявлень про електронну будову і структуру аморфного стану.

Явища структурної релаксації в склоподібних розтопах вище від температури розм'якшення на ділянці, де час релаксації  $\tau < 10^{-6}$  с, можна вивчати ультразвуковими методами. При температурах, нижчих від температури склотворення, де  $\tau > 10^2$  с, можна вивчати внутрішнє тертя. Механізм виникнення останнього пов'язаний з розсіюванням енергії. Крива частотної залежності чинника  $Q^{-1}(\omega)$  має ряд екстремумів залежно від структурних особливостей. З іншого боку, вони пов'язані з такими характеристиками, як електричні шуми. Зокрема, спектральна залежність останніх має різний вигляд в області низьких та високих частот, що визначається особливостями мікроструктурної будови речовини.

Отримані нами результати досліджень термошумового термометра безпосереднього відліку з чутливими елементами із різних матеріалів, зокрема й МАС системи *Ti-Cu-Co*, свідчать, що МАС, порівняно із матеріалами з впорядкованою структурою, характеризуються вищим рівнем стабільності теплових шумів [1]. На нашу думку, це пов'язано саме з особливістю структурного стану МАС, набутою під час їх одержання.

Цю особливість можна додатково прогнозувати при використанні дилатонного механізму, що застосовується для вивчення флуктуаційних відхилень у твердофазних матеріалах [2]. Саме там дилатони служать концентраторами фононів – донорів енергетичних квантів. Критичний дилатон розпадається з утворенням мікротріщин, а квазірельєф останніх визначає потужність електричних, зокрема теплових та механічних шумів, причому останні можна вивчати методом внутрішнього тертя. Виходячи з викладеного та враховуючи особливості структурного стану аморфних матеріалів, приходимо до висновку: утворення

тріщин в МАС та зміни електричних шумів, що корелюють з цим процесом, свідчать про виняткову стійкість або стабільність матеріалів під дією слабких пружнов'язких деформацій. На нашу думку, саме зміщення руйнування МАС відносно кристалічних матеріалів, в напрямку від крихкого до в'язкого й механізми, пов'язані з цим, є відповідальними за унікальність їх електрофізичних властивостей, що, проте, є матеріалом окремого дослідження. У цьому плані МАС становитимуть ще більший інтерес при подальшому та поглибленому вивченні їх частотного спектра внутрішнього тертя і електричних шумів.

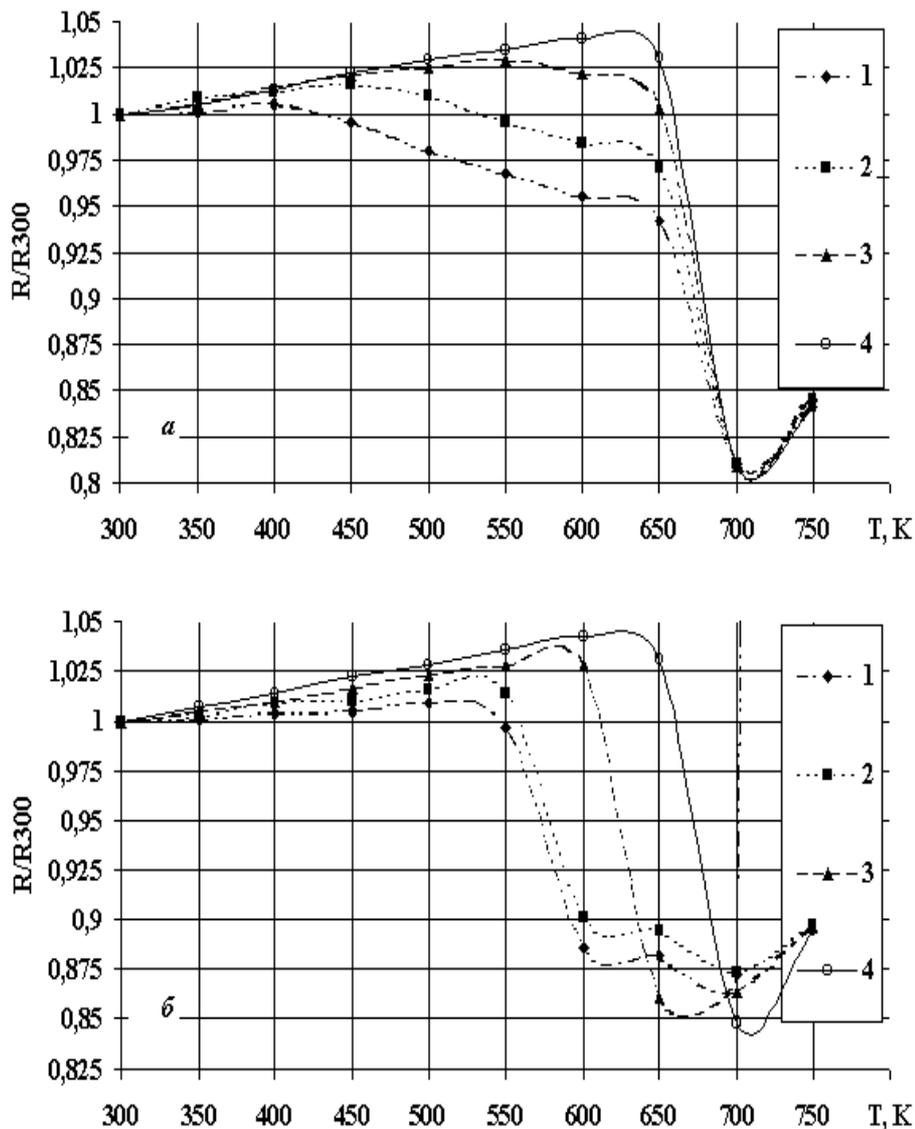


Рис. 1. Залежність зміни опору металевих стекел при нагріванні від температури їх термічної обробки: а –  $Fe_{80}B_{20}$ ; б –  $Fe_{80}Cu_3B_{11}$  (1 – свіжозагартований зразок; температури відпау: 2 – 475 К; 3 – 525 К; 4 – 575 К; швидкість нагріву 10 К/хв)

Про важливість термічної обробки для підвищення термічної стійкості свіжозагартованих МАС можемо судити з результатів виконаного нами циклу релаксаційних відпалів (протягом 10 хвилин) при температурах, нижчих за їх  $T_k$ . Як видно з рис. 1, в температурній залежності  $R/R_{300}$  виникають локальні піки значення електроопору: для  $Fe_{80}B_{20}$  при 430 К; 460 К та 510 К (рис. 1, а); для  $Fe_{80}Cu_3B_{17}$  при 520 К; 540 К; 570 К та для другої фази кристалізації – при 630 К; 650 К; 680 К (рис. 1, б). Це явище можна тлумачити як прояв екзотермічного ефекту під час релаксування структурного стану досліджуваних матеріалів. Тут величина екзотермічного ефекту прямо залежить від складу МАС та його попередньої термообробки. Так, зростання температури початку релаксаційного екзотермічного ефекту пов'язане з підвищенням температури попереднього відпалу та частковим перебігом структурної релаксації. Для повністю релаксованої структури (криві – 4 на рис. 1 а, б) – екзотермічний ефект відсутній. Отже, можна зробити висновок, що в МАС при нагріванні та витриманні їх

при температурах, які нижчі за температуру початку їх кристалізації, відбуваються процеси структурної релаксації, результатом яких, зокрема, є підвищення термічної стабільності досліджуваних матеріалів.

Температури релаксаційного відпалу та втрати пластичності МАС визначили так:

– із стрічок досліджуваних МАС товщиною  $h$  та початковою довжиною  $L_0$  виготовляли кільця, що їх відпалювали при певній температурі у вакуумі протягом двох годин з наступним повільним охолодженням разом з піччю;

– відпалені зразки розрізали та вимірювали віддаль  $L_i$  між кінцями стрічки, що розійшлися;

– стискаючи відпалені зразки, фіксували віддаль  $D_i$ , на якій стрічка руйнується.

Відношення  $L_i/L_0$  служить якісною оцінкою ступеня релаксування напружень, а  $h/D_i$  – мірою пластичності  $\epsilon$ . Вважаємо, що напруження пропорційні деформуванню, а релаксація напружень – незалежна від їх значення.

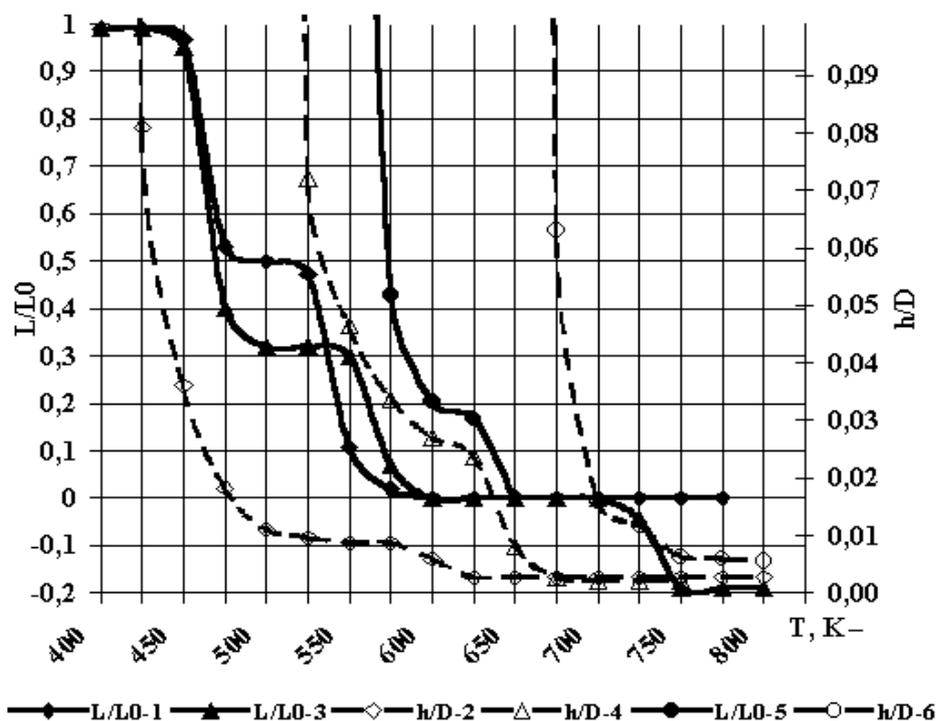


Рис. 2. Визначення температур релаксаційного відпалу та втрати пластичності досліджуваних матеріалів: криві – 1, 2 для  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ ; криві – 3, 4 для  $Fe_{80}B_{20}$ ; криві – 5, 6 для  $Ti-Cu-Co$

Таблиця 1

Температури релаксаційного відпалу –  $T_r$ , втрати пластичності –  $T_B$   
та кристалізації –  $T_k$  досліджуваних матеріалів

Склад металевго скла	$T_r$ , К	$T_B$ , К	$T_k$ , К
$Fe_{90}B_{10}$	467	575	610/780
$Fe_{87}B_{13}$	475	592	620/775
$Fe_{86}B_{14}$	473	605	630/775
$Fe_{85}B_{15}$	485	615	645/750
$Fe_{84}B_{16}$	487	615	660
$Fe_{83}B_{17}$	491	625	681
$Fe_{82}B_{18}$	493	631	697
$Fe_{80}B_{20}$	499	650	717
$Fe_{78}B_{22}$	502	653	726
$Fe_{75}B_{25}$	497	657	730
$Zr_{36}Ni_{64}$	487	580	850
$Zr_{64}Ni_{36}$	495	528	710/750/850
$Zr_{75}Ni_{25}$	520	532	670
$Fe_{80}Ti_3B_{17}$	538	650	700
$Fe_{80}V_3B_{17}$	508	607	671
$Fe_{80}Cr_3B_{17}$	532	632	676
$Fe_{80}Mn_3B_{17}$	520	625	685
$Fe_{80}Co_3B_{17}$	495	612	673
$Fe_{74}Co_{10}B_{16}$	520	600	640/735
$Fe_{80}Ni_3B_{17}$	575	650	680
$Fe_{80}Cu_3B_{17}$	488	601	670/717
$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$	475	670	628
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	475	420	660
$Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$	457	632	660/765
Ti-Cu-Co	575	700	700
Ti-Cu-Co-Si	430	570	710
Ti-Cu-Ni-Si	432	572	720

На рис. 2 показано вплив термообробки на зняття напружень та характеристику пластичності МАС, а в табл. 1 наведено визначені нами для ряду досліджуваних матеріалів температури релаксаційного відпалу –  $T_r$  та втрати пластичності –  $T_B$ . Так, для МАС  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  втрата пластичності настає при 420 К, що дещо менше за температуру релаксаційного відпалу ( $T_r = 475$  К). Із зростанням температури відпалу пластичність зменшується, асимптотично наближаючись до величини деформації на межі текучості.

Проблему підвищення стабільності МАС при температурах, нижчих за температуру початку кри-

сталізації, можна вирішити, зокрема, відповідно вибравши їх склад. Так, для металевго скла  $Fe_{80}B_{20}$  пластичність втрачається при 550 К, що вище за температуру релаксаційного відпалу приблизно на 70 К, в той час як для металевго аморфного стопу Ti-Cu-Co втрата пластичності настає при 700 К, що вже на 125 К вище за температуру його релаксаційного відпалу. Аналогічне зростання пластичності спостерігали в [3] і для МАС  $Fe_{80}P_{20}$ .

Проте бінарні МАС не відзначаються високою термічною стабільністю, особливо коли їх температура початку кристалізації менша за температуру склотно-

рення. Легування цих матеріалів компонентами з відмінним атомним радіусом спричиняє різке підвищення як термічної стійкості, так і схильності їх до аморфізації.

На рис. 3 наведено результати експериментальних досліджень температури початку кристалізації, втрати пластичності та релаксаційного відпалу для МАС системи  $Fe_{80}PM_3B_{17}$ .

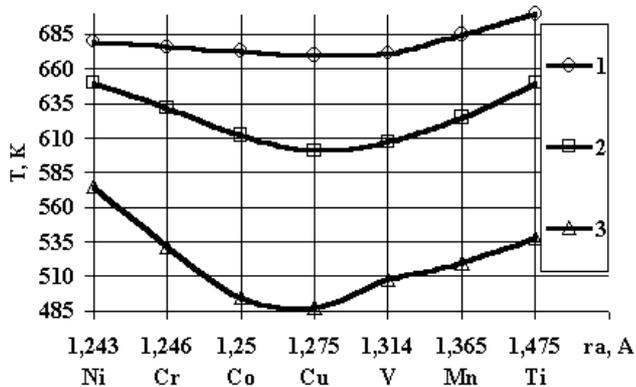


Рис. 3. Залежність температур кристалізації –  $T_k$  (крива 1), втрати пластичності –  $T_B$  (крива 2) та релаксаційного відпалу –  $T_r$  (крива 3) для металічних стекел сімейства  $Fe_{80}PM_{40}P_3B_{17}$  від металічного радіуса –  $r_a$  легуючого елемента

Для пошуку оптимальних (з погляду структурної та термічної стабільності) зразків з ряду МАС на основі заліза й бору досліджено їх  $T_k$ ,  $T_B$  та  $T_r$ . Як показують експериментальні дослідження (рис. 4), максимальної стабільності можна сподіватись для МАС, що містять  $\approx 25$  ат. % бору.

Дослідження стопів системи  $Zr-Ni$  дають підстави стверджувати, що серед бінарних МАС вони займають одну з чільних позицій, зокрема, за температурною стабільністю. Так, аналізуючи хід залежностей досліджуваних  $T_k$ ,  $T_B$  та  $T_r$  в функції вмісту в стопах нікелю (рис. 5), можна сказати, що найвищі значення температури початку кристалізації (850 К) та втрати пластичності (580 К) за наявності в стопах  $\approx 64$  ат. %  $Ni$ , а зниження температури релаксаційного відпалу (до 487 К) при такому вмісті  $Ni$  дає підстави вважати, що склад стопу оптимальний і з погляду стабільності структури.

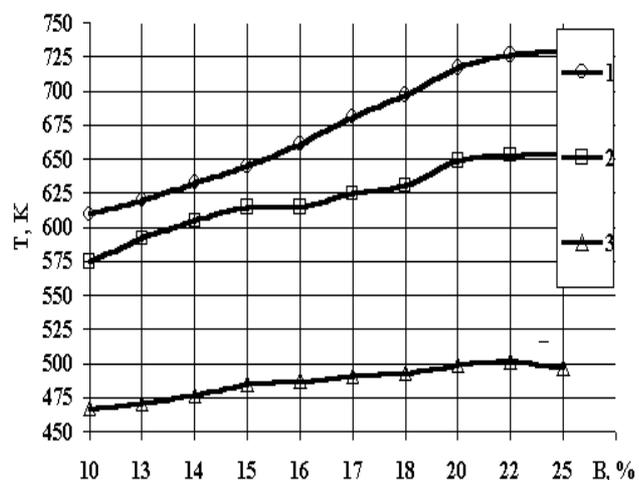


Рис. 4. Залежність температур кристалізації –  $T_k$  (крива 1), втрати пластичності –  $T_B$  (крива 2) та релаксаційного відпалу –  $T_r$  (крива 3) для металічних стекел сімейства  $Fe_{80-x}B_x$  від вмісту легуючого компонента

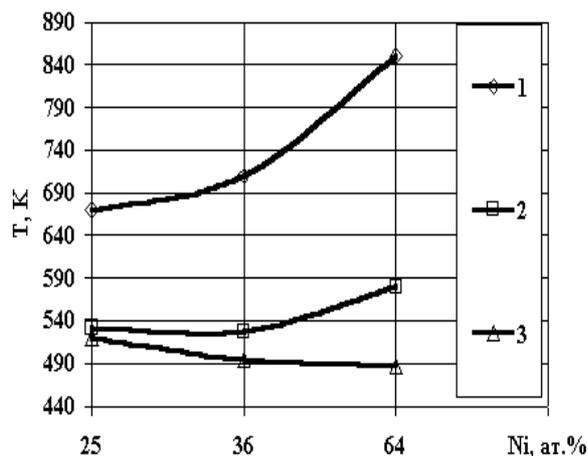


Рис. 5. Залежність температур кристалізації –  $T_k$  (крива 1), втрати пластичності –  $T_B$  (крива 2) та релаксаційного відпалу –  $T_r$  (крива 3) для металічних стекел сімейства  $Zr_{1-x}Ni_x$  від вмісту легуючого компонента

Хід експериментально отриманих  $T_k$ ,  $T_B$  та  $T_r$  апроксимовано емпіричними залежностями типу  $T = \sum_{i=0}^n A_i C^i$ , де  $A_i$  – чинники поліномів;  $C$  – чинники, що впливають на відповідні температури досліджуваних матеріалів (табл. 2).

Таблиця 2

Чинники поліномів, що визначають хід  $T_k$ ,  $T_b$  та  $T_r$  досліджуваних матеріалів

Склад стопу	$C$	$T, K$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$
$Fe_{80}PM_3B_{17}$	$r_a$ – радіус легуючого елемента, $\text{Å}$	$T_k$	42470.509	-92302.011	67727.61	-16508.029	-
		$T_b$	120677.25	-264461.84	193682.65	-47156.402	-
		$T_r$	744.93962	-72.004189	6.4149319	-0.2280135	0.00283077
$Fe_{80-x}B_x$	вміст $B$ , ат. %	$T_k$	1844.4866	-305.62629	26.270738	-0.9194395	0.01145070
		$T_b$	605.31732	-14.938763	1.531177	-0.0341646	-
		$T_r$	744.93962	-72.004189	6.4149319	-0.22801351	0.0028307661
$Zr_{1-x}Ni_x$	вміст $Ni$ , ат. %	$T_k$	1.4966e-013	52.42585	-1.2900338	0.01059999	-
		$T_b$	7.79377e-014	45.56561	-1.2285163	0.010283675	-
		$T_r$	8.54872e-014	46.551982	-1.3003364	0.01081028	-

Для досліджуваних МАС температури релаксаційного відпалу та втрати пластичності істотно нижчі за температуру початку їх кристалізації. Проте в МАС на основі заліза, що містять бор чи фосфор, втрачається пластичність як наслідок активізації процесів структурного впорядкування. В процесі термічного впливу атоми  $P$ , металевий радіус яких незначний ( $r_a=1.18\text{Å}$ ), швидко дифундують, утворюючи скупчення, що спричиняє виникнення напружень на межі розділу скупчення – аморфна матриця. Так можна тлумачити втрату пластичності зразків, що містять фосфор, а МАС, що не містять фосфору, можуть втрачати пластичність внаслідок утворення проміжних метастабільних структур, які структурно впорядкованіші, ніж сама аморфна матриця. Проте результати виконаних досліджень дають підстави вважати, що композиції перехідних елементів з шляхетними елементами та напівметалами мають підвищену пластичність внаслідок заповнення електронами  $d$ -оболонки перехідних металів. Отже, застосування перехідних металів з сильними характеристиками  $d$ -оболонки призводить до зменшення пластичності МАС. Так, перехідні кристалічні метали з ОЦК-граткою крихкіші порівняно з металами із ГЦК-граткою. В МАС, де вміст заліза  $>60$  ат.%, переважно відбувається кристалізація з утворенням ОЦК-гратки і вони мають підвищену схильність до втрати пластичності. Це явище може бути витлумачене так: якщо внаслідок термічного впливу (чи старіння) структурний

стан МАС зазнає впорядкування, що проявляється в зміні значення координаційного числа  $Z$  від 12 (відповідає щільно пакованим структурам) до значення  $Z$ , що характеризує кристалічні системи, то у разі досягнення впорядкування (ОЦК-гратка,  $Z=8$ ) в МАС виникають внутрішні напруження, які й спричиняють зростання крихкості.

Виконані нами експериментальні дослідження дають всі підстави стверджувати, що значні переваги у досягненні бажаних структурних та електрофізичних властивостей МАС надає можливість оптимального вибору не стільки складу, скільки умов гартування та наступної термічної обробки. Активізуються релаксаційні процеси, внаслідок яких відбуваються зміни структурозалежних параметрів шляхом ліквідації неоднорідностей та часткового впорядкування структури аморфного матеріалу загалом.

Зокрема, при дослідженні структурної релаксації методом аналізу функції радіального розподілу атомів (ФРРА) в [4] отримано різні за характером зміни другого максимуму для структурної релаксації і кристалізації, а саме:

- для релаксації висота другого основного піка зростає, в той час як побічного – зменшується;
- для кристалізації – навпаки: висота побічного піка зростає, поступово переходячи в бреггівський дифракційний максимум.

Така поведінка другого піка ФРРА свідчить про те, що структурна релаксація металевих аморфних сис-

тем не є початковою стадією їх кристалізації, а зростання ступеня ближнього порядку – результат висококолективізованого руху атомів.

Проте вплив термічної обробки на підвищення термічної та структурної стабільності досліджуваних матеріалів, на жаль, не в стані вирішити цю проблему в принципі. Враховуючи загальновідому, для переважної більшості МАС, емпіричну залежність  $T_k/T_p=0.4\dots0.6$ , можемо дійти висновку, що найстабільніші металеві аморфні системи можуть бути отримані на базі елементів з високою температурою топлення. Актуальні успіхи технології гартування з розтопу дають змогу

(головним чином, знов-таки за рахунок елементів з високою температурою топлення) значно розширити номенклатуру МАС, які мають практичне застосування. Що стосується відношення  $T_k/T_p$  то, як відзначається в [5], воно стає максимальним в околі середньої частини діаграми стану і може бути зумовлене утворенням інтерметалевих сполук зі складнопакованими кристалічними структурами. З огляду на це, найперспективнішими є подвійні системи перехідних металів з 4 – 6 періодів IV – VIII груп Періодичної системи елементів з температурою топлення  $T_p$ , що перевищує 2700 К (табл. 3).

Таблиця 3

#### Перспективні елементи для синтезу МАС з високою термічною стійкістю

Група	Елемент	$T_p$ , К	Група	Елемент	$T_p$ , К		
IV	Zr	2133	VII	Re	3453		
	Hf	2273					
V	V	2173	VIII	Ru	2373		
	Nb	2688					
	Ta	3273					
VI	Cr	2193				Rh	2239
	Mo	2883					
	W	3683					
				Os	2973		
				Ir	2727		

Виконані дослідження дають всі підстави вважати, що стабільність, структура та умови одержання МАС корелюють між собою, а отже, стабільні високо-температурні їх зразки можна отримати із групи складів, які відповідають фазам зі складнопакованою структурою при швидкостях гартування, що перевищують  $10^6$  К/с. Підвищені вимоги до швидкості гартування спричинилися до того, що сьогодні основну кількість високотемпературних МАС одержано з газової фази, а серед зразків, отриманих методом гартування з розтопу, найвищу температурну стійкість має  $Ta_{55}Ir_{45}$  ( $T_k = 1333$  К). Підґрунтям для пошуків МАС цього типу служить наявність глибоких евтектик на їх діаграмах стану. Як підтверджується також і результатами [6], в системах подвійних стопів з елементів V – IX груп висока міцність та термічна стабільність – функції відповідних

властивостей їх компонентів (зокрема, високих значень модулів пружності та температур топлення).

1. Стаднык Б.И., Яцышин С.П., Колодий З.А. О точности металлических термошумовых термометров при измерении низких температур // Контрольно – измерительная техника. Львов: 1989, Вып. 45, С.8-10. 2. Журков С.Н. Дилатонный механизм прочности твердых тел // Физика прочности и пластичности. Ленинград: 1986. 3. Durand J. Concentration Dependence of the Magnetic Properties in Amorphous Fe-P-B alloys. MMM-INTERMAG Conf. (June 15-18, 1976), Paper 6D-9. 4. Finney J.L. – In book: Diffraction Studies on Non-Crystalline substance. – Budapest, 1981, p. 439 – 490. 5. Wang R. // Theory of Alloy Phase Formation. Ed. L.H. Bennett. Met. Soc. AIME. – 1980. – P. 472 – 475. 6. Davis S., Fisher M., Giessen B.C., Polk D.E. // Rapidly Quenched Metals III. / Ed. B. Cantor. – L.: Chameleon Press. – 1978. – V.2. – P. 425 – 430.