

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛОЛ

*Учебно-методическое пособие
для обучающихся бакалавриата по направлению
подготовки 44.03.05 Педагогическое образование
(с двумя профилями подготовки),
профили «Естествознание», «Физика»*

ВОРОНЕЖ
Воронежский государственный педагогический университет
2022

УДК 538.91
ББК 22.3
Л12

Издано по решению
учебно-методического совета ВГПУ.
Протокол № 6 от 10 февраля 2022 г.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры общей
и неорганической физики ВГУ, профессор *А.Ф. Клинских*;
кандидат педагогических наук, декан физико-математического
факультета ВГПУ, доцент *В.В. Малев*

Ответственный редактор:

доктор физико-математических наук, профессор *В.В. Свиридов*

**Л12 Лабораторные работы по изучению теплофизических харак-
теристик металлических стекол:** учебно-методическое пособие для
обучающихся бакалавриата по направлению подготовки 44.03.05 Пе-
дагогическое образование (с двумя профилями подготовки), профили
«Естествознание», «Физика» / Г.В. Афонин [и др.]. – Воронеж: Воро-
нежский государственный педагогический университет, 2022. – 104 с.

Учебно-методическое пособие содержит расчетные лабораторные работы, которые помогут студентам познакомиться с активно развивающимся направлением физики некристаллических тел – исследованием структурной релаксации металлических стекол. В пособии представлены теоретические сведения, термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии металлических стекол, задания, контрольные вопросы, список литературы.

УДК 538.91
ББК 22.3

Учебное издание

АФОНИН Геннадий Витальевич,
ЩЕРБАК Ирина Владимировна,
МАКАРОВ Андрей Сергеевич,
КОНЧАКОВ Роман Анатольевич,
ХОНИК Виталий Александрович

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

*Учебно-методическое пособие для обучающихся бакалавриата по направлению
подготовки 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки),
профили «Естествознание», «Физика»*

В авторской редакции

Изготовление оригинала-макета: *Д.Н. Астахова*

Подписано в печать 12.04.2022. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать трафаретная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 6,04. Заказ 54. Тираж 30 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский
государственный педагогический университет».

Отпечатано в издательско-полиграфическом центре ВГПУ.

394043, г. Воронеж, ул. Ленина, 86. Тел. (473) 2-55-58-32, 2-55-61-83

© Афонин Г.В., Щербак И.В., Макаров А.С.,
Кончаков Р.А., Хоник В.А., 2022

© Воронежский государственный педагогический университет,
редакционно-издательская обработка, 2022

ВВЕДЕНИЕ

Данное учебно-методическое пособие содержит расчетные задания, которые помогут студентам познакомиться с активно развивающимся направлением физики некристаллических материалов – исследованием процесса структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол.

Основной целью выполнения заданий является формирование у студентов компетенций, связанных с учебно-исследовательской деятельностью обучающихся и со способностью выполнять научные исследования и разработки в области физического и естественнонаучного образования с использованием современных научных методов.

В результате выполнения заданий, предлагаемых в лабораторных работах, обучающиеся смогут познакомиться с первичной обработкой экспериментальных данных, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, оценить температуры стеклования и кристаллизации, теплоту структурной релаксации и кристаллизации, концентрацию структурных дефектов в объемных металлических стеклах.

Все задания составлены с учетом того, чтобы студенты ясно представили сущность изучаемых явлений и методов их исследования. Это позволит студентам приступить к выполнению заданий даже не имея специальной предварительной подготовки по данной теме, т.е. независимо от того изучен ли данный материал полностью или только приступили к его изучению.

После выполнения заданий рекомендуется проводить их защиту, в процессе которой студент должен:

- продемонстрировать знание методики выполнения заданий;
- уметь интерпретировать полученные в процессе выполнения заданий результаты;
- пояснять способ обработки результатов и обосновывать сделанные выводы;
- отвечать на контрольные вопросы.

Расчетные задания построены на основе исходных научных результатов, полученных в работе научно-исследовательской лаборатории физики некристаллических материалов ВГПУ, также взяты из современных научных статей ведущих периодических

изданий. Содержание предлагаемых в пособии расчетных заданий при необходимости достаточно легко может быть преобразовано в полноценную учебно-исследовательскую работу.

Пособие может оказаться полезным источником информации как для более глубокого освоения физики некристаллических тел, так и для развития общей физической эрудиции обучающихся.

ГЛАВА 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ИХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ

В настоящее время известны десятки тысяч разновидностей материалов, используемых обществом в различных целях, в зависимости от их свойств. В общем случае материалы делят на три основные группы: металлические, неметаллические и композиционные материалы. Такая классификация основана на различии химического строения материалов. Однако не все материалы можно однозначно отнести к той или иной группе. Ярким примером этого являются аморфные металлические сплавы, имеющие черты, как кристалла, так и стекла.

1.1 Аморфные материалы

Вещества при переходе из жидкого в твердое состояние могут образовать кристаллическое (рис. 1.1.1(а)) или аморфное строение (рис. 1.1.1(б)) в зависимости от свойства вещества и от условий перехода из одного состояния в другое.

Известно, что металлические материалы имеют кристаллическое строение, для которого характерно строго упорядоченное пространственное расположение атомов. При этом вещество распределено в пространстве не равномерно по всем направлениям. Вследствие этого такие свойства вещества как сцепление, теплопроводность, электропроводность, лучепреломление и др. в различных направлениях различны (анизотропные).

В 1960 году благодаря таким ученым как Клемент, Уилленс и Дувез стало известно о новых металлических сплавах, которые характеризовались не кристаллической, а неупорядоченной структурой. Получение данного вещества основывалось на быстрой закалке жидкого сплава Au-Si до температуры жидкого азота. В результате закалки при остывании частицы вещества остаются на том же месте, что и в жидком состоянии, образуя беспорядочное расположение атомов металлического сплава (рис. 1.1.1(б)) аналогично неорганическим стеклам. Таким образом, относительный порядок в закаленном твердом теле сохраняется только

на величину 3-5 межатомных расстояний. Позже веществу дали название «аморфные металлические сплавы». Частицы данного вещества заполняют все пространство равномерно, и свойства для такого материала одинаковы во всех направлениях (изотропные).

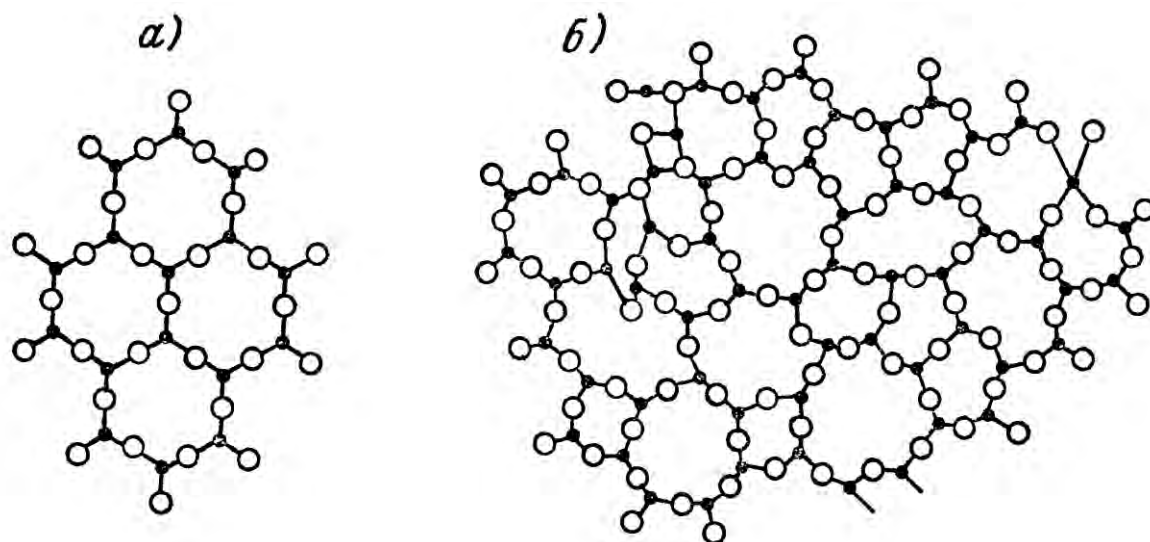


Рис. 1.1.1 – Схематическое изображение:
а) кристаллической; б) аморфной структуры

Принцип получения аморфных металлических сплавов заключается в переохлаждении жидкого сплава со скоростью (выше 10^5 К/с), приводящей к подавлению процессов кристаллизации. В процессе стеклообразования вязкость переохлажденной жидкости возрастает с большой скоростью, при этом изменение атомных конфигураций затрудняется. В какой-то момент структура расплава уже не успевает перестраиваться при уменьшении температуры. То есть атомы просто не успевают занять энергетически более выгодное состояние, и остаются в положении, которое занимали в жидкости. Материал стеклует («замораживается»). Значение температуры, при котором материал образовал стекло, называется температурой стеклования T_g . Такая последовательность развития процесса стеклования являются следствием очень высокой скорости охлаждения. Изменение условий закалки оказывает большее влияние на структуру, а, следовательно, и свойства аморфного материала, чем, например, изменение состава. Данный принцип получения реализуется независимо от состава и температурного интервала стеклования.

В результате закалки расплава образуются материалы по внешнему виду, плотности и проводимости схожие с металлами, но из-за хаотичного расположения атомов, свойственного жидкому состоянию, физические свойства (например, электропроводность и теплоемкость) становятся близкими к жидким расплавам.

На основании рассмотренной кинетики формирования металлических стекол, способность материала к образованию стеклообразного состояния (аморфизации или стеклованию) может быть определена по соответствию следующим факторам:

- большая склонность к переохлаждению;
- высокая вязкость;
- небольшой самопроизвольной способностью кристаллизации;
- небольшой скоростью кристаллизации.

Также склонность к аморфизации может быть определена по отношению T_g/T_l (где T_l – температура ликвидуса), так называемой приведенной температуры стеклообразования. В бинарных системах, образующих эвтектику способность к образованию аморфного состояния определяется по значению $T_g/T_l \geq 0,6$. Чем больше это отношение, тем легче образуется аморфная структура.

Образующаяся при сверхскоростном охлаждении структура аморфного материала является неравновесной и термодинамически нестабильной. Поэтому в аморфных металлических сплавах при любой температуре в пределах некристаллического состояния может происходить самопроизвольная перестройка атомов. Нагрев же ускоряет этот процесс, приводя к более низкой свободной энергии аморфного металлического стекла.

Склонность к релаксации и кристаллизации при нагревании является специфической особенностью аморфных металлических стекол. Такое поведение свойственно неметаллическим стеклам, и отличается от поведения металлов, показывающих плавление при увеличении температуры. Изменения структуры при нагревании связано с тем, что любая система стремится уменьшить свою внутреннюю энергию. Это является причиной и движущей силой атомных перестроек в аморфных металлических стеклах.

Совокупность термически активируемых перестроек атомов, не изменяющих аморфное состояние материала, называют струк-

турной релаксацией. Во время релаксации протекают три основных процесса:

- 1) уменьшение свободного объема в структуре;
- 2) формирование геометрического ближнего порядка;
- 3) установление химического ближнего порядка.

Первые два процесса осуществляются при более низких температурах и являются необратимыми, тогда как третий процесс может быть обратимым. Скорость протекания процесса структурной релаксации зависит от температуры. При комнатной температуре скорость мала настолько, что какие-либо изменения могут стать заметны лишь через сотни лет. Примером этого являются более толстые у основания оконные стекла старых зданий, в которых сила притяжения Земли способствует медленному течению материала. Такое поведение не характерно для металлических материалов, поскольку решетка кристалла сохраняет ее форму.

Необратимая структурная релаксация может привести к кардинальному изменению физических свойств. Так, например, к стократному увеличению вязкости в результате структурной релаксации. В то же время другие ее свойства (например, плотность) при той же температуре увеличиваются лишь на один процент.

Кристаллизация (или расстеклование) является процессом, при котором атомная перестройка приводит к образованию кристаллической структуры. При этом зародыши новых фаз различного от состава расплава не образуются, т.е. кристаллы имеют химический состав идентичный составу расплава, из которого образуются и материал остается гомогенным. К факторам, влияющим на процесс расстеклования, относятся температура и время, однако температура оказывает большее влияние. Осуществляется расстеклование при нагреве до температур выше, чем температура кристаллизации $T_{кр}$. Кристаллизация аморфных материалов, в отличие от кристаллизации жидкости, происходит в условиях низкой подвижности атомов вещества (при низких температурах). Как правило, температура кристаллизации определяется следующим соотношением: $T_{кр} = (0,4 \div 0,6)T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления.

Эволюция металлического стекла при термообработке может быть изображена в виде схемы. На рис. 1.1.2 показано схематическое представление изменений удельной свободной энергии E стекла при изменении его удельного объема V . Повышенные значения свободной энергии и удельного объема в начальной точке 1 снижаются до точки 2, соответствующей метастабильному равновесию, в результате структурной релаксации. Это состояние характеризуется минимальными значениями свободной энергии E_{min}^G и удельного объема V_{min}^G .

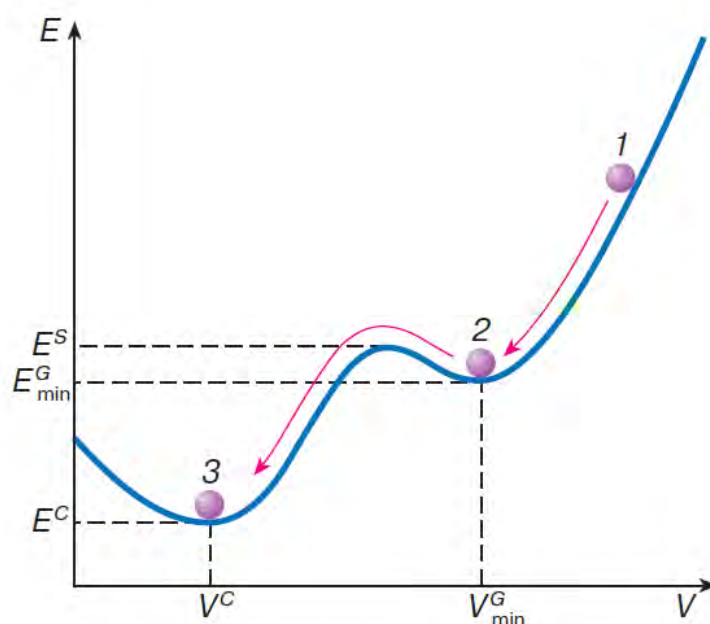


Рис. 1.1.2 – Зависимость удельной свободной энергии от удельного объема: 1 – исходное состояние; 2 – состояние метастабильного равновесия; 3 – кристаллическое состояние

С помощью специальной термической обработки можно вывести систему из состояния 2. Однако данное состояние восстановится со временем, так как имеет наименьшую энергию. Чтобы вывести систему из состояния 2 необходимо преодолеть некий энергетический барьер $\Delta E = E^S - E_{min}^G$. Таким образом, дополнительная энергия ΔE способна перевести металлическое стекло в состояние с наименьшей свободной энергией E^C и наименьшим удельным объемом V^C (точка 3).

В общем, металлические стекла характеризуются несколькими главными свойствами:

1. Высокое значение внутренней энергии по сравнению с кристаллом. Метастабильное состояние стекла после формирования из переохлажденного расплава.

2. Независимость свойств от направления, т.е. изотропность свойств.

3. Способность к плавлению и кристаллизации при определенных температурах.

4. Способность к стеклованию. Важным значением для аморфных материалов являются температура стеклования, характерная для перехода из жидкого состояния в твердое состояние.

1.2 Теплофизические свойства металлических стекол

Многие свойства аморфных металлических материалов изменяются в результате термической обработки. Таким образом, термическая стабильность аморфных материалов определяет дальнейшее их применение и, соответственно, является очень важным свойством данных материалов. Свойства, определяемые по реакции на тепловую энергию, называются теплофизическими. К ним относятся: способность материалов проводить (теплопроводность, температуропроводность), поглощать тепло (теплоемкость), сохранять или изменять свойства при изменении температур (тепло-, термо-, и морозостойкость, огнестойкость). Теплофизические свойства характеризуют аморфные материалы, а по их значениям определяют их назначение и применение.

Основной физической величиной является коэффициент теплопроводности, который характеризует процесс передачи тепла. Согласно закону теплопроводности Фурье, в установившемся режиме плотность потока энергии, передающейся посредством теплопроводности, пропорциональна градиенту температуры:

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T, \quad (1.2.1)$$

где q – вектор плотности теплового потока (количество энергии, проходящей в единицу времени через единицу площади, перпендикулярной оси координат), λ – коэффициент теплопроводности, T – температура. Значение коэффициента теплопроводности рав-

но количеству теплоты, проходящему через однородный образец материала единичной длины и единичной площади за единицу времени при единичной разнице температур.

Коэффициент температуропроводности характеризует скорость выравнивания температуры вещества в неравновесных тепловых системах. Равен коэффициент температуропроводности отношению теплопроводности λ к произведению теплоёмкости при постоянном давлении c_p на плотность ρ :

$$\chi = \frac{\lambda}{c_p \rho}. \quad (1.2.2)$$

Среди всех теплофизических характеристик металлических стекол, теплоемкость, коэффициент термического расширения и термостойкость являются важнейшими эксплуатационными характеристиками как конструкционного, строительного, защитного материала.

Теплоемкость определяет способность материала поглощать тепло. Количество теплоты необходимое для нагрева единицы массы металлического стекла на одну температурную единицу называется удельной теплоемкостью. Данная характеристика определяет скорость нагрева и охлаждения металлического стекла. Теплоемкость вещества зависит от химического состава: значения ее растут при увеличении концентрации легких элементов.

Расширение материалов (в том числе и металлических стекол) определяется отношением удлинения исследуемого образца при нагреве на 1°C к исходной длине исследуемого образца. Данная величина получила название температурный коэффициент линейного расширения α (ТКЛР), которая определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l(t_1 - t_2)} = \frac{\Delta l}{l \Delta t}, \quad (1.2.3)$$

где Δl – изменение длины исследуемого образца при нагреве; l – исходная длина исследуемого образца; t_1 и t_2 – температура образца до и после нагрева, определяемая в $^\circ\text{C}$.

Величина ТКЛР определяет способность металлических стекол противостоять резкому изменению температуры (т.е. термическую стойкость). Кроме того, по значению ТКЛР можно опре-

делить возможность получения сплавов двух стекол с различным составом, стекло с керамикой или металлом. Если спаянные стекла имеют, сильно отличающуюся по значению величину ТКЛР, то в них будут возникать напряжения, вызывающие разрушение. Значения ТКЛР изменяются в зависимости от состава и структуры стекла металлических стекол. Увеличение содержания оксидов (MeO_2) приводит к увеличению значения α , а увеличение концентрации SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO приводит к ее уменьшению.

Термостойкость показывает способность стекла выдерживать без разрушения резкие изменения температур. Грубую оценку данного значения определяют по величине обратной ТКЛР. Резкое изменение температуры приводит к термоупругим напряжениям, из-за возникшего температурного градиента, связанного с низкой теплопроводностью. Величина таких напряжений пропорциональна увеличению разницы в расширении внутренних и поверхностных слоев, которая в свою очередь обратно пропорциональна величине ТКЛР; уменьшению упругости стекла; увеличению прочности стекла; увеличению теплопроводности стекла.

1.3 Исследование металлических стекол

В основе всех методов термического анализа лежит измерение теплофизических характеристик в условиях изменения температуры. Среди множества возможных способов исследования аморфной структуры, наиболее эффективным для определения температурных параметров, характеризующих процессы структурной релаксации и кристаллизации, и широко используемым методом является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Суть данного метода заключается в измерении тепловых потоков, переносимых путем конвекции, между эталоном и исследуемым материалом в один момент времени (дифференциальный метод). Величина теплового потока равна производной теплоты по времени и всегда пропорциональна разности температур эталона и исследуемого материала. В ДСК методе измерения проводятся в условиях фиксированной температуры или в условиях

изменения температуры нагревателя, заданного с помощью специальной программы.

Все калориметры состоят из двух ячеек, в которых одна из них предназначена для исследуемого образца, а другая (ячейка сравнения) остается пустой либо же в неё помещают эталон (вещество по теплофизическим свойствам близкое к исследуемому образцу, а также являющееся инертным в заданном диапазоне условий). Для увеличения точности измерения систему ячеек устанавливают максимально симметричной. Для этого используют одинаковые тигли и сенсоры, равные расстояния от тиглей до сенсоров и т.д. Температуры ячеек поддерживаются постоянными, обеспечивая одинаковую скорость изменения температуры, что так же является важным условием точного измерения.

К образцам для калориметрических исследований предъявляются следующие требования:

- исследуемым материалом может являться любое вещество, не взаимодействующее с материалом тигля и среды, в которых проводятся измерения;

- сублимация или испарение исследуемого образца не допустима. Для этого ячейки герметично закрываются. Если же температура нагрева превышает значения 100–150°C в условиях повышенного внутреннего давления, то во избежание деформации тигля в крышке делают небольшое отверстие;

- необходимость хорошего теплового контакта между образцом и сенсором. Достижение данного условия реализуется в случае плоского недеформированного дна тигля и плотного контакта между исследуемым образцом и дном тигля;

- при подборе массы образца необходимо учитывать, что в большом по толщине образце влияние нежелательного температурного градиента выше. Точность взвешивания исследуемого образца должна быть не меньше $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ мг;

- необходимость обеспечения показательности результатов. Для этого жидкие образцы тщательно перемешивают перед помещением в ячейку калориметра, а твердое вещество берут из различных частей.

Кривая зависимости теплового потока от температуры является результатом экспериментального измерения и представляет собой термоаналитическую кривую. Идентификации экспери-

ментальной кривой подразумевает описание тепловых эффектов, происходящих в исследуемом образце, по различным аномалиям на ней.

Сначала незначительный нагрев приводит к структурной релаксации аморфного материала, которая сопровождается выделением тепла ниже температуры стеклования и последующим поглощением тепла вблизи температуры стеклования. Аномалия при переходе через температуру стеклования связана переходом аморфного материала в метастабильное состояние, который приводит к изменению теплофизических свойств металлического стекла, например, теплоемкости. Поэтому температура стеклования является важной характеристикой аморфного материала, используемой в ее термической обработке.

Нагрев исследуемого образца приводит к увеличению ее внутренней энергии. В определенный момент сообщаемой энергии становится достаточно для формирования упорядоченной структуры (кристаллов). Упорядочение сопровождается выделением тепла. Дополнительное тепло увеличивает общую температуру системы ячейка-образец, и нагревателю уже нет необходимости сообщать много тепла для поддержания постоянной скорости нагрева. При этом на экспериментальной кривой зависимости теплового потока от температуры появляется экзотермический пик в виде большого провала. Начало данного пика соответствует началу процесса кристаллизации. Максимальную величину скорости кристаллизации показывает самая нижняя точка пика. Для того чтобы определить скрытую теплоту кристаллизации необходимо оценить площадь пика. Все указанные выше параметры характеризуют процесс кристаллизации.

ГЛАВА 2

РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАСЧЁТНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ИЗУЧЕНИЮ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Выполнение студентами лабораторных работ проводится с целью:

- формирования у студента практических умений;
- обобщения, систематизации, углубления и закрепления полученных теоретических знаний;
- совершенствования умений применять полученные знания на практике;
- выработки ответственности, точности, самостоятельности, творческой инициативы при решении поставленных задач.

При выполнении лабораторной работы студент должен руководствоваться следующей последовательностью действий:

- 1) изучить общие сведения, относящиеся к данной лабораторной работе, представленные в теоретической части;
- 2) изучить порядок выполнения лабораторной работы;
- 3) провести расчетную часть лабораторной работы;
- 4) написать отчёт о проделанной работе;
- 5) проверить свои знания, ответив на контрольные вопросы.

Отчёт о выполненной лабораторной работе должен включать следующие пункты:

- тему лабораторной работы;
- цель лабораторной работы;
- краткое изложение теоретической части лабораторной работы;
- вариант заданий (при делении на варианты);
- ход выполнения лабораторной работы, подробные расчеты;
- выводы.

Лабораторная работа № 1

Определение калориметрических температур стеклования и кристаллизации

Цель: научиться определять калориметрические температуры стеклования и кристаллизации металлических стекол по тер-

мограммам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Теоретическая часть

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Калориметрия (или термический анализ) – это группа экспериментальных методов анализа физико-химических процессов, позволяющих установить тепловые эффекты, связанные с превращениями веществ. Данные методы основаны на регистрации изменения характеристик веществ в условиях программированного изменения температуры.

Простой термический анализ является методом с невысокой чувствительностью. Если удельный тепловой эффект на единицу массы или количество превращающейся фазы невелики, то перегибы на термограмме, соответствующие превращению, становятся мало заметными, и такие превращения могут быть не обнаружены. Дифференциальные методы, основанные на сравнении температур между исследуемым образцом и эталоном, обладают значительно большей чувствительностью. В данных методах эталоном является термически стабильный материал, без фазовых переходов, с температурой плавления значительно выше исследуемого интервала температур.

Основой дифференциальных термических методов является принципиальная электрическая схема пирометра Н.С. Курнакова, которая была названа по имени своего изобретателя. Внешний вид пирометра Н.С. Курнакова представлен на рис. 2.1.1. В данном устройстве разность температур между исследуемым образцом и эталоном измеряют с использованием дифференциальной термопары, которая состоит из двух простых термопар, включенных последовательно путем соединения одноименных проволок. Один из горячих спаев дифференциальной термопары помещают в центр исследуемого образца, а другой в центр эталона. При нагреве спаев термопар возникает термоЭДС, в цепи появляется электрический ток, вызывающий поворот рамок гальванометров и соединенных с ними зеркалец. Лучи света, направляемые на зеркальца от специальных осветителей, отражаются от них и отклоняются при повороте зеркалец. Отраженные лучи проходят

через цилиндрическую линзу, собираются в точке и попадают на фотобумагу, закрепленную на вращающемся барабане. В результате на фотобумаге записывается кривая зависимости температуры исследуемого образца и разности температур исследуемого образца и эталона от времени.



Рис. 2.1.1 – Внешний вид пирометра Н.С. Курнакова

К современным методам термического анализа относятся:

- 1) синхронный термический анализ;
- 2) дифференциальный термический анализ;
- 3) дифференциальная сканирующая калориметрия.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – это метод позволяющий провести количественное измерение тепловых потоков (производная теплоты по времени), возникающих при нагреве эталона и исследуемого образца одновременно.

В качестве примера на рис. 2.1.2 показан внешний вид калориметра Seiko DSC 7020 Exstar с представлением в увеличенном виде измерительной камеры ДСК. Два тигля, пример которых также показан на рис. 2.1.2, устанавливаются на термопары (сенсо-

ры), которые находятся в камере калориметра. Один из тиглей оставляют пустым или помещают в него эталон (1), а в другой помещают исследуемый образец (2). Эталон является инертным при заданных условиях материал, по теплофизическим свойствам близкий к образцу. Ячейки с эталоном (1) и исследуемым образцом (2) нагреваются или охлаждаются отдельно с одинаковой скоростью. Для получения точных результатов камеру оборудуют максимально симметрично, используя при этом одинаковые тигли, сенсоры, равное расстояние от нагревателя до сенсора и др. Между тиглем и термопарой находится теплопроводящая колонка, усредняющая температуру по всей площади тигля. В свою очередь тигель находится в контакте с сенсором, который позволяет проводить измерения соответствующего свойства. Вся система находится внутри печи в заданной атмосфере. Управление печью позволяет изменять температуру или поддерживать ее постоянной. Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с эталоном и ячейкой с исследуемым образцом. Разница температур эталона и исследуемого образца в один момент времени дает значение тепловых потоков $\Phi \sim \Delta T = T(x_2) - T(x_1) = f(x)$. Количество теплоты в единицу времени (тепловой поток), фиксируется как зависимость от температуры.

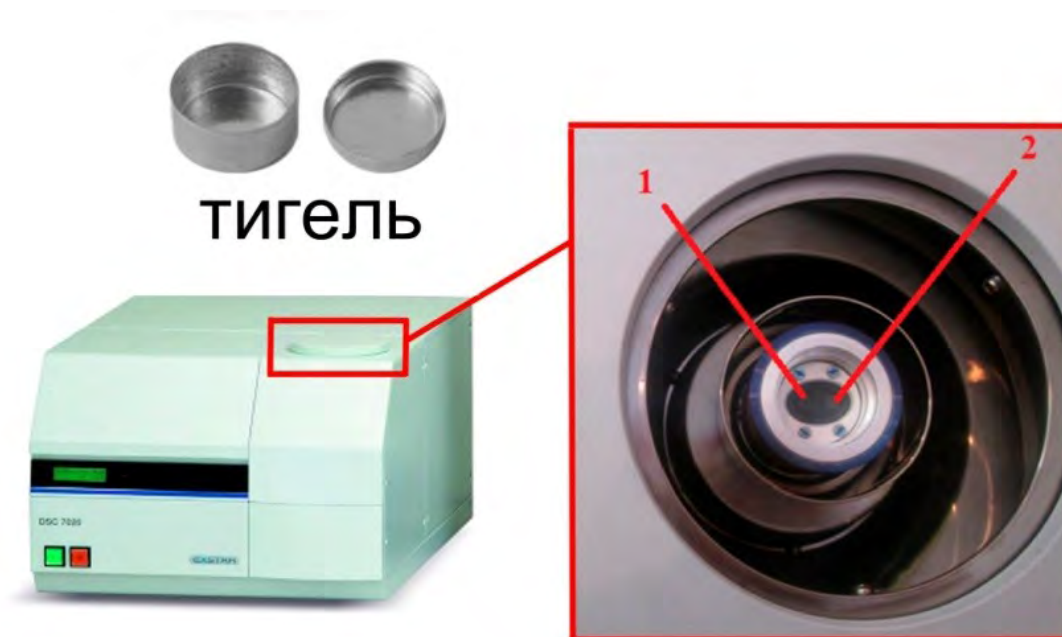


Рис. 2.1.2 – Фото калориметра Seiko DSC 7020 Exstar

Анализ термограммы ДСК

Метод ДСК позволяет регистрировать изменение температуры исследуемого образца во времени, так называемые кривые нагревания (или охлаждения). Выделение или поглощение теплоты в результате каких-либо процессов или переходов первого рода в веществе проявляются в виде характерных пиков (перегибов, аномалий) на термограмме. Пики на термограмме могут быть эндо- или экзотермическими (рис. 2.1.3). Эндотермическим называют пик, отражающий уменьшение теплового потока исследуемого образца по сравнению с тепловым потоком эталона, т.е. соответствующий превращению с поглощением теплоты. Экзотермическим называют пик, отражающий увеличение теплового потока исследуемого образца по сравнению с тепловым потоком эталона, т.е. соответствующий превращению с выделением теплоты.

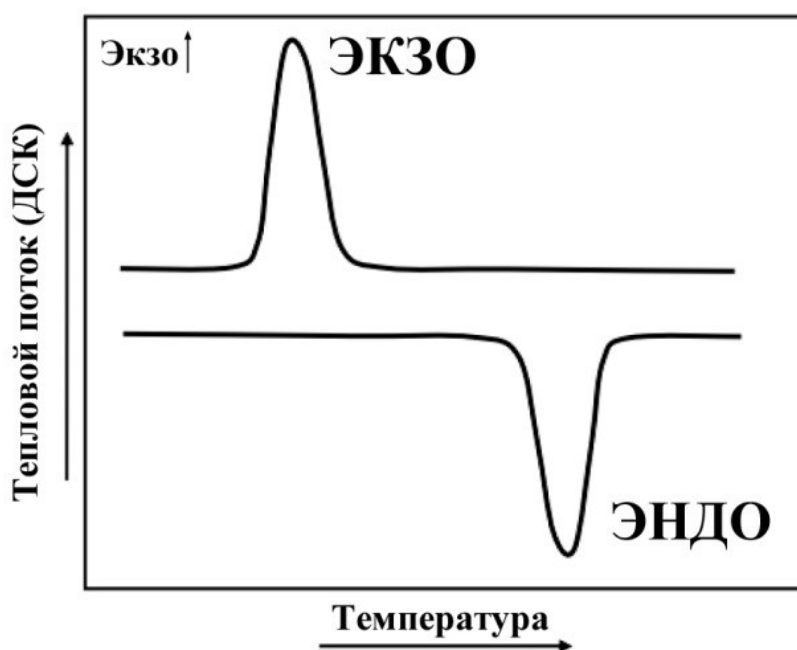


Рис. 2.1.3 – Эндотермический и экзотермический пики на термограмме ДСК

Для описания пика на термограмме ДСК можно использовать три температуры: T_1 – температура начала пика; T_2 – температура окончания пика и T_3 – температура максимума (или минимума) пика (рис. 2.1.4). T_1 и T_2 определяются как точки пересечения экстраполированной в область пика основной (базовой) линии и плеч пика. Температура T_1 характеризует начало процесса, а T_3

соответствует её окончанию. Удельная теплота (энтальпия) реакции – это ещё одна важная характеристика, которая может быть определена по термограмме. Она пропорциональна площади пика – площади, ограниченной экспериментальной кривой и базовой линией (рис. 2.1.4).

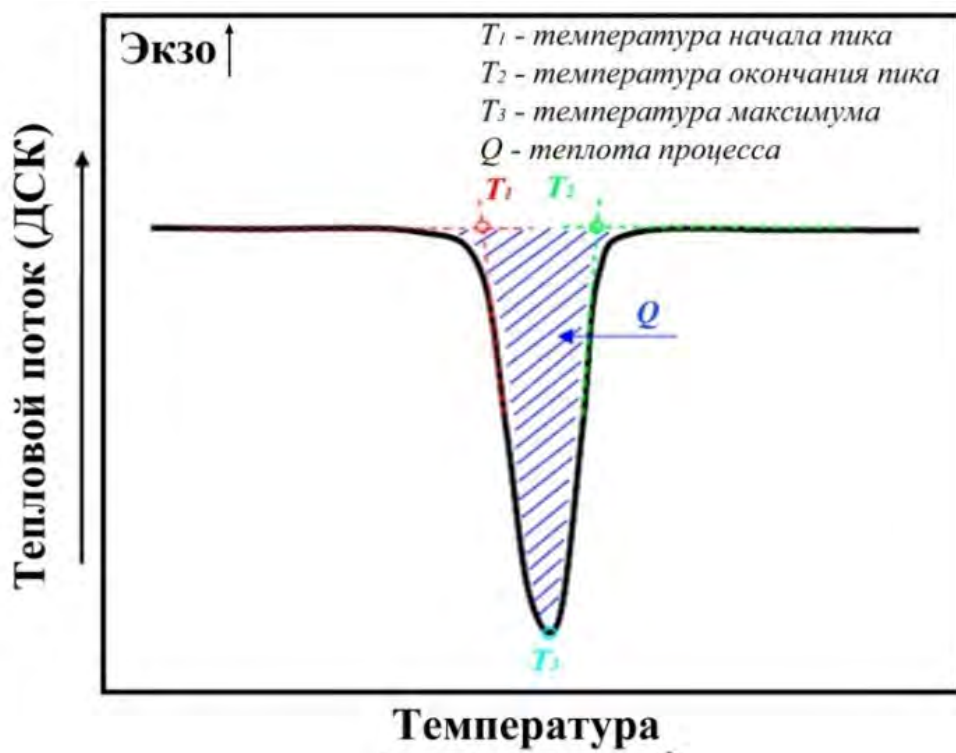


Рис. 2.1.4 – Характеристика пика на термограмме ДСК

Применение метода ДСК для определения калориметрических температур

Для понимания природы процесса стеклования и кристаллизации, которые значительно меняют все физические свойства металлических стекол, необходимо исследование энергетических изменений, происходящих в металлических стеклах. Одним из самых распространенных методов термического анализа при исследовании процесса стеклования и кристаллизации металлических стекол является метод ДСК. На рис. 2.1.5 для примера показан типичный вид кривой ДСК для исходного металлического стекла $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$, где начало соответствующих эндо- и экзотермических пиков определяются как характерные температуры стеклования T_g , начала кристаллизации T_x , солидуса T_s и ликвидуса T_L .

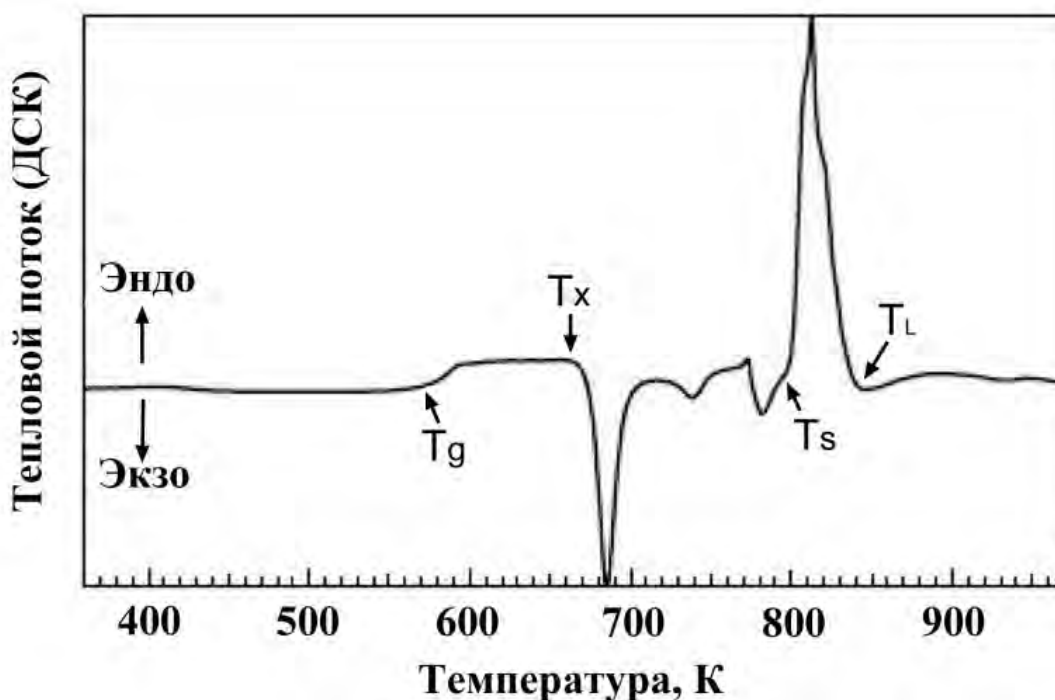


Рис. 2.1.5 – Термограмма $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$, полученная методом ДСК

При описании физических свойств металлических стекол и процесса их кристаллизации важную роль играют характеристические температуры (температура стеклования и температуры кристаллизации). Значения данных температур зависят от скорости нагрева образца, его термической предыстории, а именно условий приготовления, скоростей закалки, состава и концентрации элементов, термической обработки. Установлено, что при повышении скорости нагрева температура стеклования и температура кристаллизации увеличиваются. Термограммы аморфного сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, полученные при различных скоростях нагрева, показали сдвиг положения пиков в сторону больших температур при увеличении скорости нагрева (рис. 2.1.6).

Также установлено, что увеличение скорости охлаждения приводит к снижению температур фазовых переходов. Схематическое представление, представленное на рис. 2.1.7, показывает влияние скорости охлаждения на температуру стеклования: стекло 2 формируется при более медленной скорости охлаждения, чем стекло 1. Температура стеклования T_g на данной схеме соответствует точке пересечения экстраполированной кривой зависимости свободного объема V_{sp} от температуры со стеклообразного состояния на линию переохлажденной жидкости.

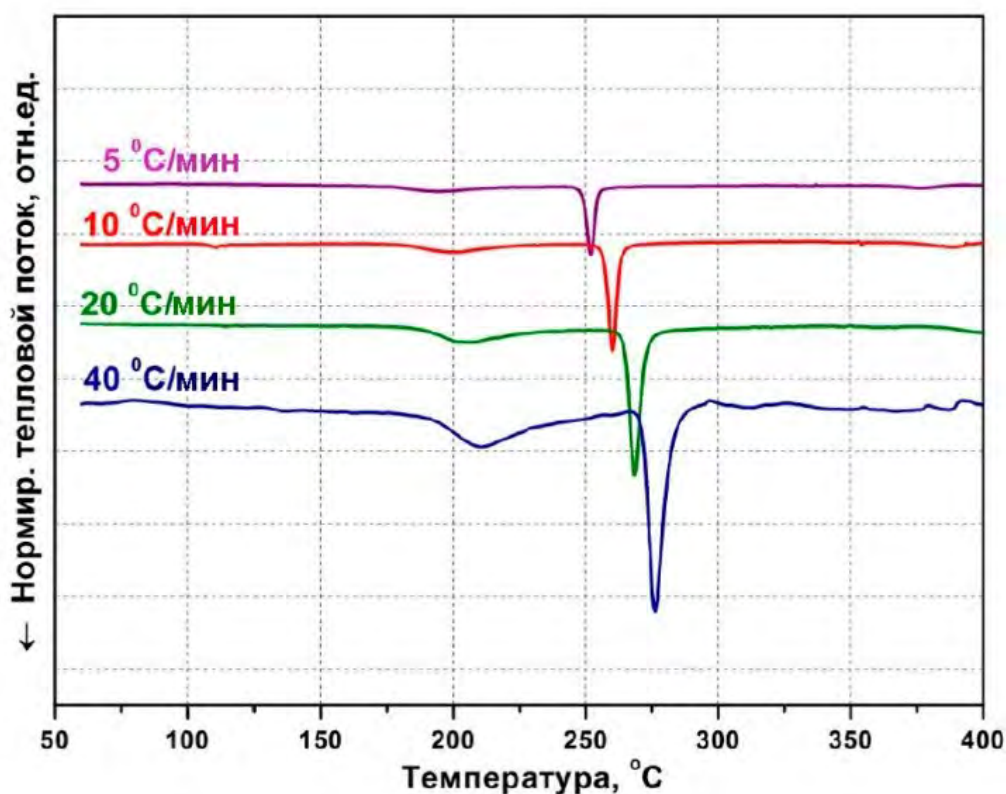


Рис. 2.1.6 – Термограммы ДСК аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$, снятые при различных скоростях нагрева

Температура стеклования металлического стекла – одна из основных термодинамических характеристик сплава. Отжиг до температуры стеклования переводит металлическое стекло в релаксированное состояние (происходит структурная релаксация), приводя к определенным изменениям их физических свойств. Определяется T_g из термограммы ДСК по температуре эндотермического эффекта, который предшествует кристаллизации материала.

Более детальная схема, показывающая пример определения температуры стеклования, показана на рис. 2.1.8. Согласно данной схеме, экстраполированные температуры начала T_{eig} и конца T_{efg} стеклования соответствуют значениям пересечения базовой линии при низких и высоких температурах, соответственно, с касательной к кривой ДСК в точке перегиба (рис. 2.1.8). Температура в средней точке T_{mg} определяется как точка пересечения линии, равноудаленной от двух экстраполированных линий с кривой ДСК (рис. 2.1.8).

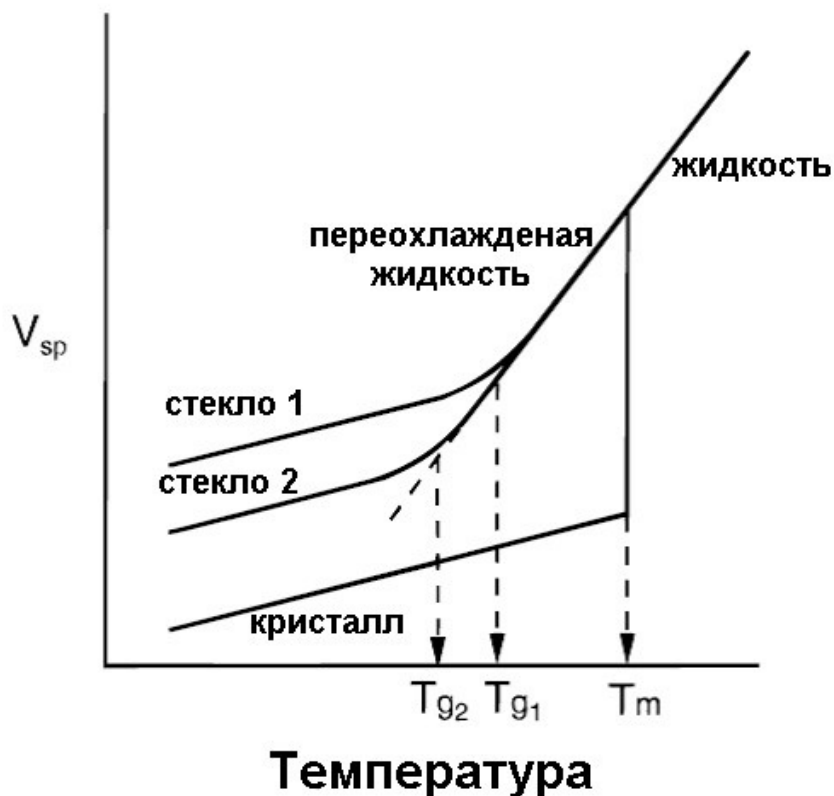


Рис. 2.1.7 – Схематическое представление зависимости свободного объема от температуры для жидкости, которая может кристаллизоваться или образовать стекло

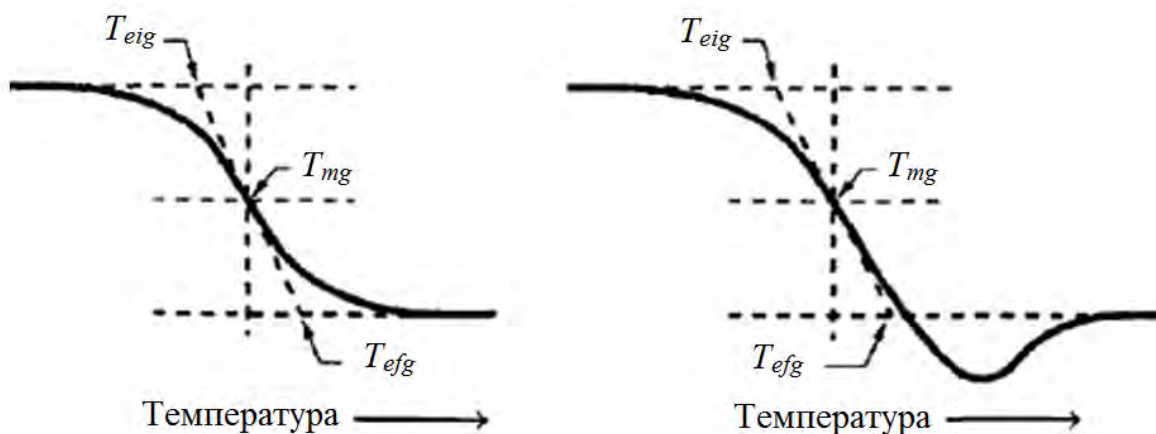


Рис. 2.1.8 – Схема определения температуры стеклования

Температура кристаллизации – температура перехода металлического стекла из аморфного в кристаллическое состояние. Определяется T_x по термограмме ДСК как точка пересечения пе-

реднего фронта пика с базисной линией. Часто при проведении термического анализа температура кристаллизации указывается как температура самих пиков или определяется по пересечению касательных основной (базовой) линии кривой ДСК и плеч пика. Однако, значения температуры кристаллизации, соответствующие начальной точке подъема кривой ДСК, дают наиболее достоверную оценку. На рис. 2.1.9 показана термограмма ДСК стекла $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ с указанием температур, описывающих экзотермический пик кристаллизации.

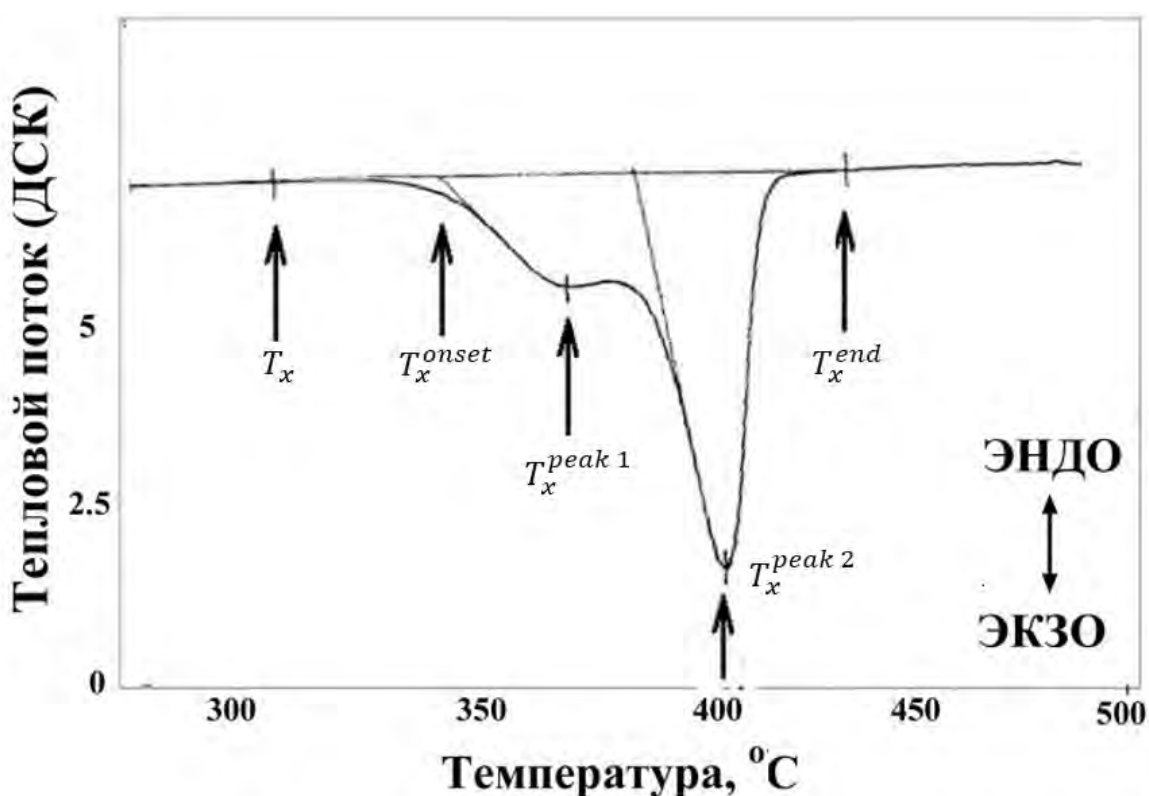


Рис. 2.1.9 – Термограмма ДСК стекла $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$

Нагрев металлического стекла выше температуры кристаллизации T_x приводит к полной кристаллизации материала и при повторном нагреве материала температурная зависимость теплового потока уже не показывает каких-либо ярко выраженных эффектов (почти ровная линия). На вставке рис. 2.1.10 показано сканирование ДСК, сделанное на образце стеклообразного $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ в сильно релаксированном состоянии до 770 К (температуры полной кристаллизации) (нагрев 2) и в кристаллическом состоянии (нагрев 3). Базовая линия калориметра может быть скорректирована путем вычитания теплового потока полно-

стью кристаллизованного образца, как показано на рис. 2.1.10. В сравнении со структурной релаксацией кристаллизация приводит к более значительным изменениям физических свойств.

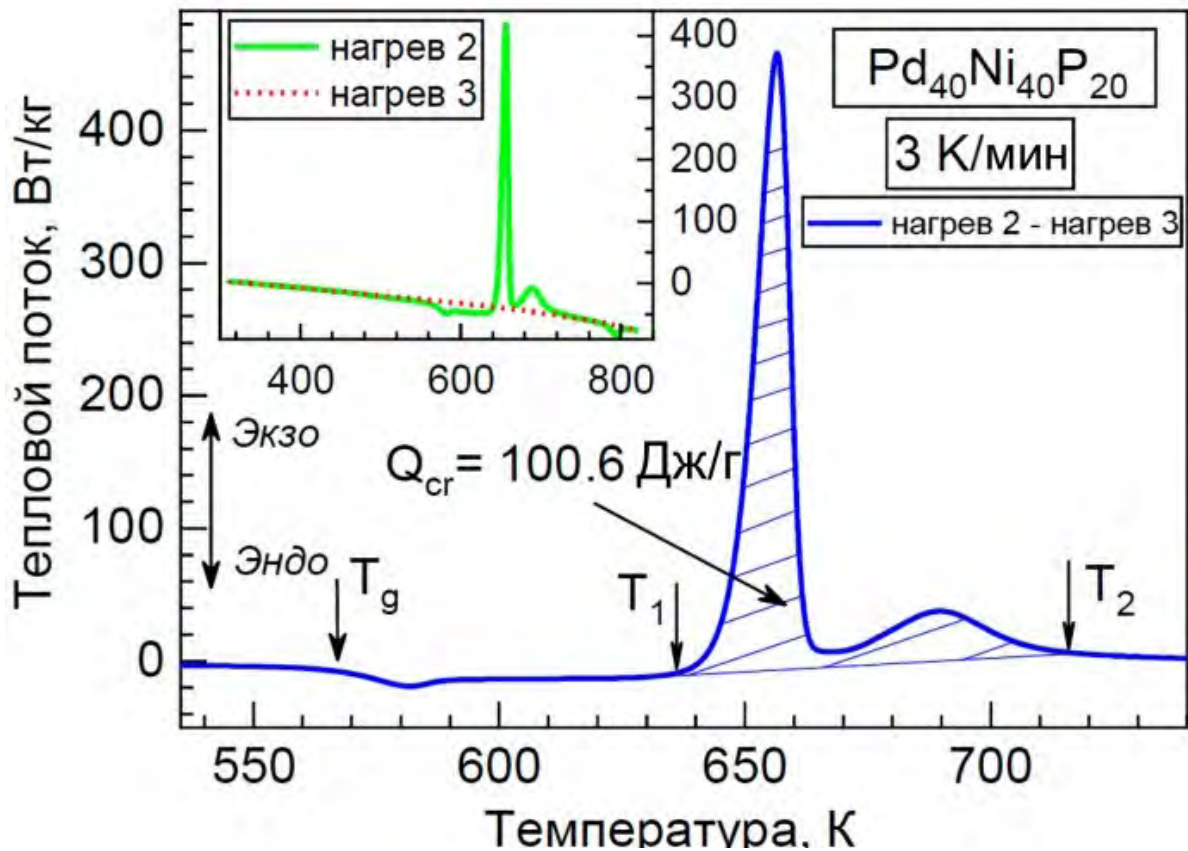


Рис. 2.1.10 – ДСК стекла в релаксированном состоянии и после полной кристаллизации (нагревы 2 и 3 на вставке, соответственно) и разница между ними

Порядок выполнения работы

1. По экспериментальным кривым ДСК (приложение 1) для металлических стекол с различным химическим составом (в зависимости от варианта) определите температуры начала T_{eig} и окончания T_{efg} процесса стеклования, а также температуру стеклования в средней точке T_{mg} . Полученные значения запишите в таблицу 2.1.1.

2. По термограммам ДСК (приложение 1) для металлических стекол с различным химическим составом (в зависимости от варианта) определите температуру начала T_x^{onset} и окончания T_x^{end} процесса кристаллизации (по пересечению касательных основной

линии кривой ДСК и плеч пика), температуру, соответствующую пиковому значению теплового потока при кристаллизации $T_x^{peak 1}$ (пиковое значение), а также температуру $T_x^{peak 2}$ в случае двойного пика. Полученные значения запишите в таблицу 2.1.1.

Табл. 2.1.1

№ п/п	Стекло	T_{eig} , К	T_{efg} , К	T_{mg} , К	T_x^{onset} , К	T_x^{end} , К	$T_x^{peak 1}$, К	$T_x^{peak 2}$, К
1								
2								
3								

3. Как изменится кривая теплового потока, если скорость нагрева увеличить в 10 раз? Как изменится кривая теплового потока, если скорость охлаждения увеличить в 10 раз? Изобразите схематично изменения кривой теплового потока.

4. Представьте схематичное изображение кривой ДСК: а) образца, кристаллизованного на 50 процентов; б) полностью кристаллизованного образца.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается метод дифференциальной сканирующей калориметрии?

2. Назовите отличие дифференциального метода термического анализа от простого термического анализа.

3. Какой недостаток имеет простой термический анализ?

4. Какая схема стала основой дифференциальных термических методов? Опишите принцип ее работы.

5. Что такое тепловой поток в металлическом стекле? Каковы причины его возникновения? От каких параметров зависит его величина?

6. Дайте определение эндо- и экзотермическим пикам.

7. Как определяются и чем вызваны аномалии на термограммах? Как они обозначаются?

8. Какие основные три температуры обычно используют для описания термограммы ДСК?

9. Какие основные температуры фигурируют при исследовании процесса стеклования и кристаллизации металлических стекол методом ДСК?

10. Как температура стеклования и температура кристаллизации зависят от скорости охлаждения и нагрева?

11. Изобразите схематично кривую ДСК металлического стекла в области высоких температур (выше T_x).

12. Как изменится кривая ДСК, если массу исследуемого образца увеличить в два раза? Изобразите схематично соответствующие кривые.

Список литературы

1. Харитоновна, Е.П. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии / Е.П. Харитоновна. – Москва : МГУ им. Ломоносова, 2010. – 17 с.

2. Емелина, А. Дифференциальная сканирующая калориметрия / А. Емелина. – Москва : лаборатория химического факультета, МГУ. – 2009. – 42 с.

3. Ивлев, В.И. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа / В.И. Ивлев, Н.Е. Фомин, В.А. Юдин. – Саранск : изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 44 с.

4. Afonin, G.V. On the origin of heat effects and shear modulus changes upon structural relaxation and crystallization of metallic glasses / G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, N.P. Koblev, V.A. Khonik // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – V. 475. – P. 48–52.

5. Макаров, А.С. Тепловые эффекты, возникающие при нагреве объемного металлического стекла $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ / А.С. Макаров [и др.] // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – С. 1249–1253.

6. Afonin, G.V. Thermal rejuvenation of tellurite glasses by cooling from the supercooled liquid state at low rates / G.V. Afonin, O.A. Zamyatin, E.V. Zamyatina, V.A. Khonik // Scripta Materialia. – 2020. – V. 186. – P. 39–42.

Лабораторная работа № 2 Определение теплоты структурной релаксации металлических стекол

Цель: познакомиться с понятием структурной релаксации, научиться определять теплоту структурной релаксации металли-

ческих стекол по термограммам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Теоретическая часть

Металлические стекла и основной принцип их получения

Металлические стекла, или как их еще называют аморфные сплавы, стеклообразные металлы – это металлические сплавы в аморфном (стеклообразном) состоянии. Несмотря на близкие значения плотности металлических стекол с металлами, которые имеют кристаллическое строение, а также их схожесть по внешнему виду, проявление ближнего порядка в расположении атомов на расстоянии двух-трех соседних атомов и отсутствие дальнего порядка указывает на аморфное состояние металлических стекол (т.е. их некристаллическое строение). К элементам, образующим металлические стекла, относятся переходные металлы (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Al, Zr и др.) и полуметаллы (металлоидами) (C, B, N, Si, P, Ge). При этом выделяют две группы систем, образующих металлические стекла: металл-металл и металл-металлоид.

Известно несколько способов получения металлических стекол: методы закалки из жидкого расплава и из газовой фазы, ионного распыления, лазерного глазурирования, электролитическое и химическое осаждение и др. Наиболее распространенными являются методы закалки из жидкого расплава. Основной принцип получения металлических стекол состоит в том, чтобы избежать образования центров кристаллизации за счет большой степени переохлаждения, образуя из переохлажденной жидкости твердую фазу (стекло). При этом скорость охлаждения должна быть выше некоторого критического значения 10^5 К/с, чтобы обеспечить необходимую степень переохлаждения.

Процесс перехода в аморфное состояние может быть рассмотрен более подробно на примере схематического изображения зависимости удельного объема и энтальпии от температуры жидкого расплава, который может либо кристаллизоваться, либо образовать аморфное состояние (рис. 2.2.1).

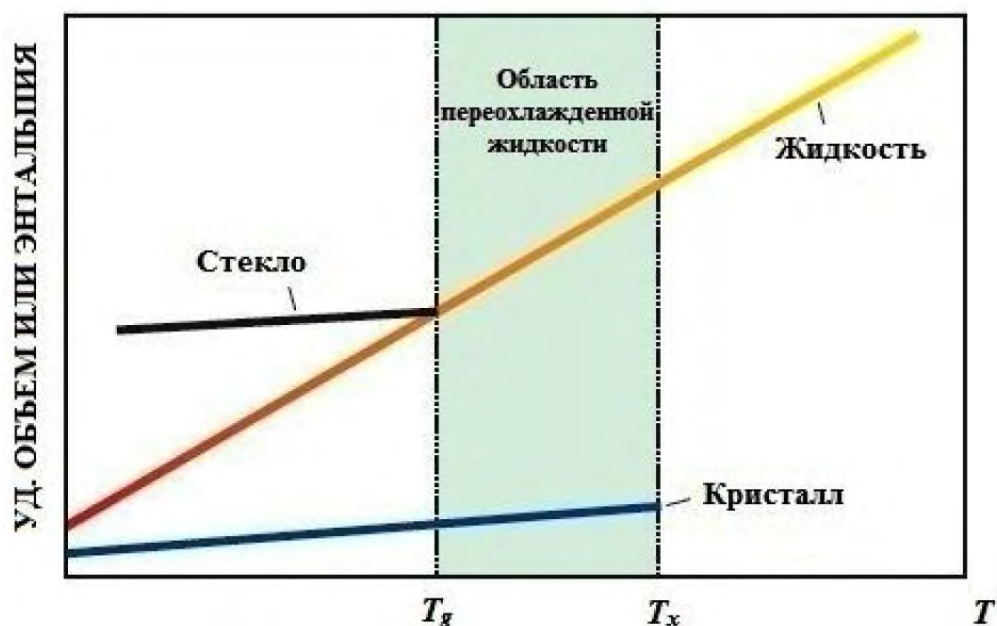


Рис. 2.2.1 – Схематическое изображение изменения удельного объема и энтальпии от температуры жидкого расплава

При охлаждении жидкого расплава от высоких температур, как правило, наблюдается уменьшение его удельного объема и энтальпии вплоть до температуры кристаллизации T_x , при которой жидкий расплав может кристаллизоваться. В случае образования кристаллической твердой фазы при температуре T_x наблюдается резкое падение значения удельного объема и энтальпии. При дальнейшем охлаждении ниже температуры T_x наблюдается понижение удельного объема и энтальпии материала, зависящее от коэффициента температурного расширения. Если же жидкий расплав будет охлаждаться с критической скоростью, то при температуре T_x материал перейдет в состояние переохлажденной жидкости (жидкость при температуре ниже ее точки кристаллизации), при этом образование центров кристаллизации подавляется. Далее, вплоть до температуры стеклования T_g охлаждение будет способствовать равномерному уменьшению удельного объема и энтальпии. Вблизи T_g движение атомов происходит очень медленно. При достижении температуры T_g расплав «замораживается», образуя металлическое стекло. Значение T_g зависит от скорости охлаждения, чем больше скорость охлаждения жидкого расплава, тем больше температура стеклования.

Неравновесная природа металлических стекол

В результате охлаждения жидкого расплава с критической скоростью при получении металлических стекол подвижность атомов резко снижается, что приводит к термодинамической нестабильности структуры металлических стекол. Метастабильность аморфного состояния проявляется как самопроизвольный переход атомов в энергетически более выгодное положение, который может реализовываться при нагреве до любой температуры (до T_x). При этом температура нагрева определяет скорость процесса, чем она выше, тем быстрее процесс перехода атомов в равновесное состояние, что связано с ускорением протекания диффузии. Такая атомная перестройка, приводящая расплав в равновесное состояние, называется структурной релаксацией (СР).

Релаксационные процессы приводят к изменениям ряда физико-химических свойств. Некоторые свойства, такие как плотность, внутренняя энергия, модуль упругости, удельное электро-сопротивление и др. изменяются постепенно, тогда как резкое изменение характерно для других свойств, например, вязкости и коэффициента диффузии.

Во время структурной релаксации в аморфной фазе возникает значительное уменьшение свободного объема в структуре, изменение геометрического и химического ближнего порядка, причем уменьшение свободного объема являются одним из процессов структурной релаксации, тогда как изменения, связанные с ближним порядком, предшествуют кристаллизации.

Одним из известных проявлений СР в металлических стеклах является увеличение энтальпии ΔH и соответствующее изменение удельной теплоемкости с температурой.

Определение теплоты СР металлических стекол методом ДСК

Тепловые эффекты, возникающие в результате химических или фазовых переходов, могут быть зарегистрированы в процессе термического анализа (калориметрии). Одним из таких методов является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), которая позволяет провести количественное измерение тепловых потоков, возникающих при нагреве эталона и образца одновременно. Сигнал ДСК пропорционален изобарной теплоемкости – производной энтальпии по температуре. Результатом ДСК измерений является термограмма, характеризующаяся эндо и экзо-

термическими пиками, которые указывают на структурные изменения в металлическом стекле при нагреве. Эндотермическим называют пик, отражающий уменьшение теплового потока образца, по сравнению с тепловым потоком эталона. Такой пик соответствует превращению с поглощением теплоты. Экзотермическим называют пик, отражающий увеличение теплового потока образца, по сравнению с тепловым потоком эталона. Такой пик соответствует превращению с выделением теплоты.

Однако тепловые эффекты, возникающие из-за СР, не могут быть точно определены с использованием простого нагрева, поскольку базовая линия прибора обычно неизвестна. Для более точного определения теплоты, которая выделяется при СР, используется двухэтапная схема тестирования. Сначала образец нагревают до области переохлажденной жидкости, т.е. выше T_g (исходное W_{init} на рис. 2.2.2), затем охлаждают до комнатной температуры со скоростью аналогичной скорости нагрева, и снова нагревают с той же скоростью (релаксированное W_{rel} на рис. 2.2.2).

Разница между тепловым потоком при первом нагреве W_{init} и во время второго нагрева W_{rel} дает тепловой поток во время СР (рис. 2.2.3):

$$\Delta W_{rel} = W_{init} - W_{rel}. \quad (2.2.1)$$

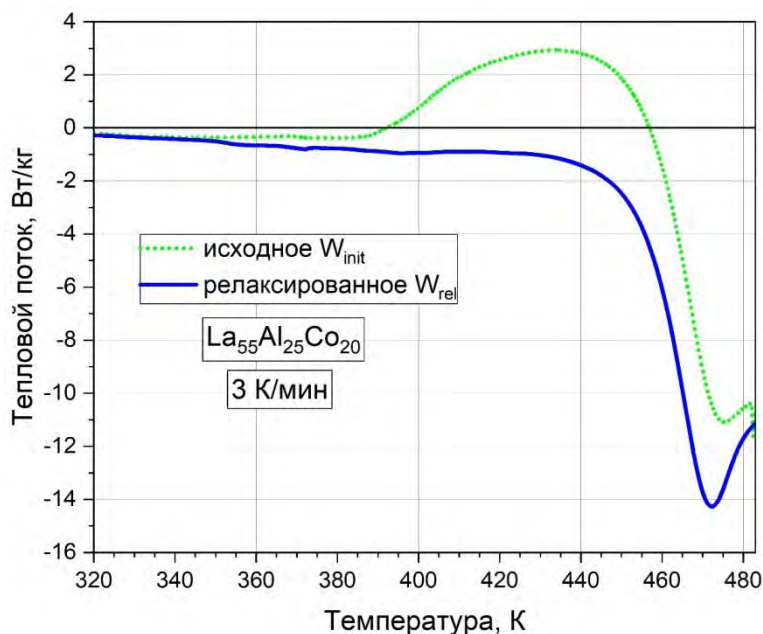


Рис. 2.2.2 – ДСК-кривые исходного образца при нагреве выше T_g (исходное W_{init}) и при повторном нагреве после охлаждения до комнатной температуры (релаксированное W_{rel}).

Теплоту структурной релаксации можно вычислить, определив площадь области под пиком, по формуле:

$$\Delta H_{rel} = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T_1}^{T_2} \Delta W_{rel}(T) dT, \quad (2.2.2)$$

где пределы интегрирования T_1 и T_2 определяются как граничные температуры ненулевого диапазона значений ΔW_{rel} непосредственно до и после пика, а \dot{T} – скорость нагрева.

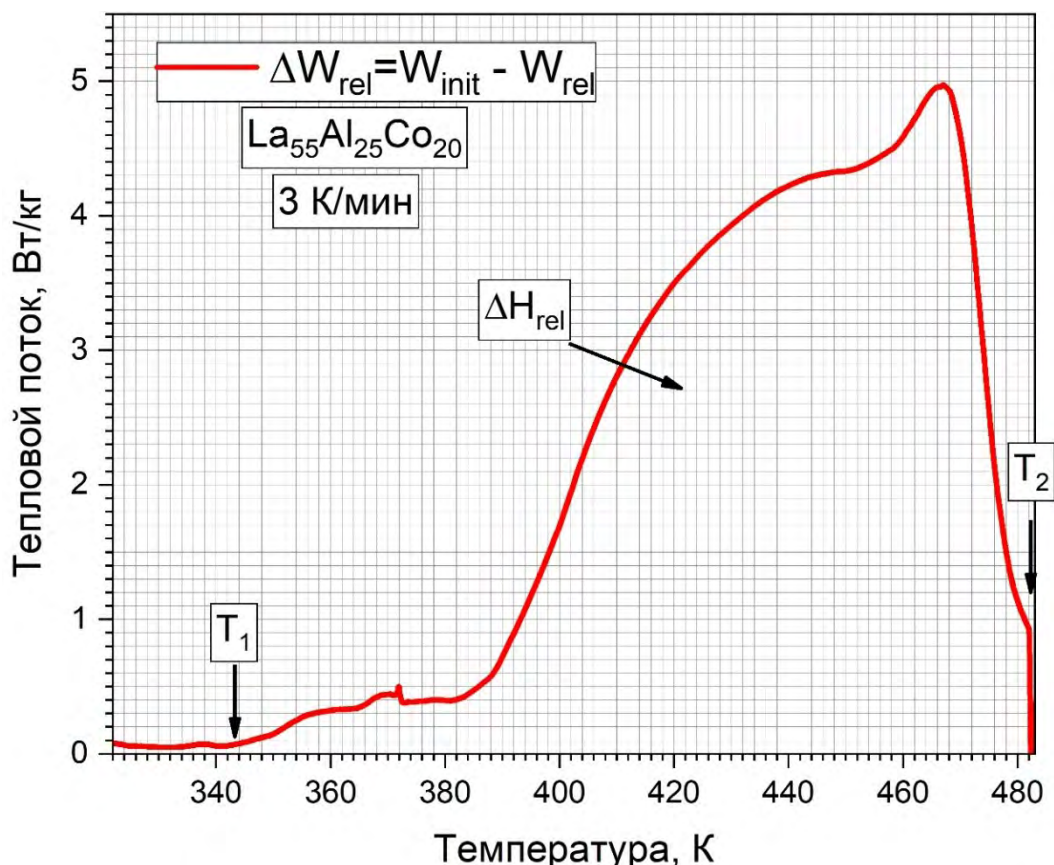


Рис. 2.2.3 – Разность $\Delta W_{rel} = W_{init} - W_{rel}$, характеризующая тепловыделение при структурной релаксации

Порядок выполнения работы

1. Выполните расчет теплоты структурной релаксации ΔH_{rel} металлического стекла:

а) по кривой зависимости $\Delta W_{rel}(T)$ (приложение 2) определите значения T_1 и T_2 и запишите их в таблицу 2.2.1 (температуры соответствуют минимальным значениям ΔW_{rel} непосредственно до и после пика);

б) в таблицу 2.2.1 запишите значение скорости нагрева \dot{T} , приведенное на экспериментальной кривой ДСК;

в) с помощью формулы (2.2.2) рассчитайте теплоту структурной релаксации ΔH_{rel} (вычисления требуют перевода используемых значений в необходимые единицы измерения). Результаты вычислений занесите в таблицу 2.2.1.

Табл. 2.2.1

Стекло	T_1 , К	T_2 , К	\dot{T} , К/мин	ΔH_{rel} , Дж/г	S , %	m_μ , г/моль	H_μ , Дж/моль

1. Сравните полученные результаты с литературными значениями, представленными в таблице 2.2.2.

2. Рассчитайте отклонение значений от литературных данных S и занесите значения в таблицу 2.2.1.

3. Определите молярную теплоту структурной релаксации:

а) найдите молярную массу металлического стекла и запишите ее в таблицу 2.2.1;

б) рассчитайте H_μ по формуле $H_\mu = m_\mu \Delta H_{rel}$ и занесите результат вычислений в таблицу 2.2.1.

Табл. 2.2.2

№	Стекло (ат. %)	ΔH_{rel} [20], Дж/кг
1	$Zr_{48}Cu_{48}Al_4$	7800
2	$Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$	13000
3	$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	8700
4	$La_{55}Al_{25}Co_{20}$	7200
5	$Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$	12200
6	$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	13000
7	$Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$	13600
8	$Zr_{47}Cu_{45}Al_7Fe_1$	11200
9	$Zr_{55}Co_{25}Al_{20}$	15760
10	$Pd_{43.2}Cu_{28}Ni_{8.8}P_{20}$	11800
11	$Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$	5700
12	$Zr_{46}Cu_{46}Al_8$	10700
13	$Pt_{20}Pd_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$	25580
14	$La_{55}Ni_{10}Al_{35}$	7500
15	$Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$	12300

Контрольные вопросы

1. Что такое металлическое стекло. Каковы современные представления о структуре металлических стекол?
2. Перечислите основные методы получения металлических стекол, кратко опишите каждый из методов.
3. Назовите термодинамические величины и запишите основные термодинамические соотношения, используемые для описания метастабильного состояния металлических стекол.
4. Что такое структурная релаксация? Каковы ее проявления в металлических стеклах?
5. Что представляет собой состояние переохлажденной жидкости? Каким образом можно привести систему в состояние переохлажденной жидкости?
6. Как температура стеклования зависит от скорости охлаждения?
7. Какая схема испытания позволяет точно определить теплоту, выделяемую при структурной релаксации? Почему тепловые эффекты при структурной релаксации не могут быть точно определены простым нагревом?
8. От каких параметров зависят удельный объем и энтальпия металлических стекол?

Список литературы

1. Гилман, Дж.Дж. Металлические стёкла / под ред. Дж.Дж. Гилмана, Х.Дж. Лими; пер. с англ. – М.: «Металлургия», 1984. – 264 с.
2. Золотухин, И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И.В. Золотухин. – М.: «Металлургия», 1986. – 176 с.
3. Абросимова, Г.Е. Эволюция структуры металлических стекол при внешних воздействиях. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Г.Е. Абросимова. – Черноголовка, 2012. – 296 с.
4. Герман, Г. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / под ред. Г. Германа. – М. : Metallurgiya, 1986. – 375 с.
5. Mitrofanov, Yu.P. Relationship between the boson heat capacity peak and the excess enthalpy of a metallic glass / Yu.P. Mitrofanov,

A.S. Makarov, G.V. Afonin, K.V. Zakharov, A.N. Vasiliev, N.P. Kobelev, G. Wilde, V. A. Khonik // Phys. Status Solidi RRL. – 2019. – V. 13. – P.1900046.

6. Afonin, G.V. Relationship between the enthalpies of structural relaxation, crystallization and melting in metallic glass-forming systems / G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, N.P. Kobelev, M.W. da Silva Pinto, G. Wilde, V.A. Khonik // Scripta Materialia. – 2019. – V. 166. – P. 6–9.

7. Afonin, G.V. On the origin of heat effects and shear modulus changes upon structural relaxation and crystallization of metallic glasses / G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – V.475. – P. 48–52.

Лабораторная работа № 3 **Определение удельной теплоты кристаллизации** **металлических стекол**

Цель: познакомиться с понятием кристаллизации аморфных материалов, научиться определять удельную теплоту кристаллизации металлических стекол по термограммам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Теоретическая часть

Кристаллизация металлических стекол

Металлические стекла имеют термодинамически нестабильную структуру, которая образуется в результате сверхбыстрого охлаждения, резко снизивших подвижность атомов. Такое метастабильное состояние металлических стекол в силу своей природы стремится перейти в более стабильное кристаллическое состояние с меньшей энергией. Конфигурационная перестройка атомов компонентов металлических стекол в более устойчивое состояние возможно только когда атомы становятся достаточно подвижными, что возможно при нагревании.

Изменения, происходящие при нагреве металлических стекол, можно разделить на два типа: структурная релаксация и кри-

сталлизация. Изменения при структурной релаксации не влияют на аморфное состояние материала, тогда как при кристаллизации аморфная фаза распадается с зарождением кристаллических фаз. Нагрев аморфного металлического материала приводит сначала к структурной релаксации и дальнейшей или одновременной с ней кристаллизацией.

При кристаллизации аморфных металлических сплавов, как и при обычной кристаллизации расплавов, происходит зарождение и рост кристаллов. Однако, в отличие от обычной кристаллизации расплава, которая происходит при высоких температурах и высокой подвижности атомов, кристаллизация металлических стекол происходит при низких температурах (при больших переохлаждениях) и малой подвижности атомов (в условиях заторможенной диффузии). При нагреве аморфного металлического сплава со скоростью, значения которой находятся в интервале от 5 до 30 К/с, его кристаллизация происходит при температуре $T = 0,4 \div 0,6T_m$ (где T_m – температура плавления). Изменение скорости нагрева приводит к изменению температуры кристаллизации (чем меньше скорость нагрева, тем ниже температура кристаллизации).

Процесс кристаллизации аморфного металлического сплава протекает в несколько этапов. При этом наблюдается выделение нескольких метастабильных фаз. Сначала нагрев аморфного металлического сплава приводит к изменению химического ближнего порядка, сохраняя аморфную структуру (структурной релаксации). Затем в аморфной фазе идет гомогенное зарождение и рост первичной метастабильной фазы (мелких кристаллов). При этом некоторое количество аморфной фазы сохраняется. Этот процесс сопровождается выделением тепла. В остаточной аморфной фазе зарождается вторичная (кристаллическая метастабильная) фаза. Очень быстрый рост вторичной фазы приводит к полному исчезновению аморфной фазы. Далее происходит превращение в стабильную равновесную фазу. Такое однородное состояние характеризуется сложной структурой.

Кроме механизма кристаллизации, основанного на нагреве при определенной скорости, образование кристаллической фазы возможно также при длительном отжиге при низких температурах. Процесс кристаллизации зависит от температуры отжига

аморфного металлического материала и от содержания металлоидов. Различия, связанные с концентрацией металлоида, четко прослеживаются на кривых дифференциальной калориметрии, показанные на рис. 2.3.1. Расщепление экзотермического пика происходит при концентрации металлоида до 25% (рис. 2.3.1(а)). При этом первый максимум характеризуется выделением первичной кристаллической метастабильной фазы в аморфной фазе, а второй максимум соответствует вторичной фазе, зародившейся из остаточной аморфной фазы. При концентрации около 25% первый максимум исчезает и остается только пик, соответствующий температуре выделения вторичной фазы (рис. 2.3.1(б)). В сплавах с концентрацией металлоида более 25% выделение первичной и вторичной фазы происходит почти одновременно (наблюдается наложение пиков на рис. 2.3.1(в)).

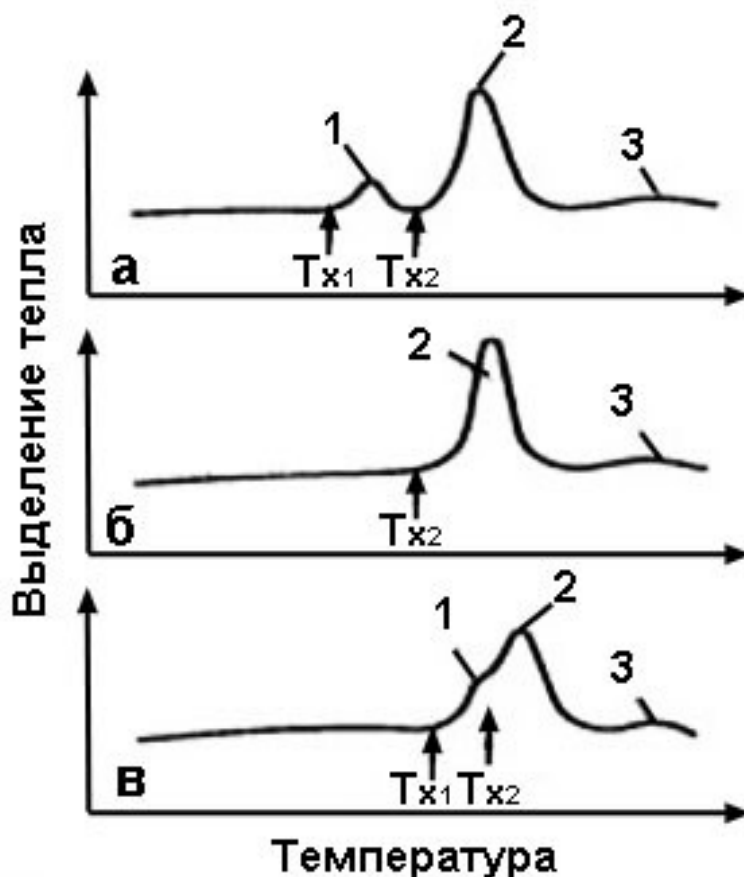


Рис. 2.3.1 – Схематическое изображение кривых дифференциальной калориметрии для аморфных металлических сплавов при суммарном содержании металлоидов (ат %):
 а) до 25; б) около 25; в) более 25; 1 – выделение первичной фазы;
 2 – выделение вторичной фазы; 3 – стабильная фаза

В зависимости от химического состава аморфного сплава различаются основные типы кристаллизации:

– полиморфная кристаллизация – это превращение, при котором аморфная фаза превращается в единственную кристаллическую фазу того же состава (т.е. концентрация не изменяется). Полиморфная кристаллизация происходит только при концентрациях, соответствующих чистым элементам или соединениям. В этом случае возникает один пик T_x на кривой ДТА (рис. 2.3.1(б));

– преимущественная (последовательная) кристаллизация одной из фаз, при которой аморфная фаза обогащается элементом до тех пор, пока дальнейшая кристаллизация не прекратится, достигнув метастабильного равновесия системы. На кривых ДТА и ДСК будут присутствовать два пика кристаллизации (рис. 2.3.1(а)). В других случаях преимущественная кристаллизация протекает с разделением аморфного металлического сплава на фазы и их отдельную кристаллизацию. В этом случае на кривой ДТА будут присутствовать несколько пиков;

– эвтектическая кристаллизация – это одновременная кристаллизация нескольких кристаллических фаз растущих взаимодействуя друг с другом. На кривой ДТА имеются два пика при температурах T_{x_1} и T_{x_2} , как показано на рис. 2.3.1(в).

Термодинамика кристаллизации аморфных металлических сплавов может быть рассмотрена с помощью схемы зависимости свободной энергии аморфного металлического сплава от их химического состава. Для примера рассмотрим диаграмму изменения свободной энергии металлических сплавов системы Fe-B от концентрации элемента B, представленную на рис. 2.3.2, поскольку данная система показывает поведение, которое является общим для многих аморфных металлических сплавов. Наименьшую свободную энергию имеют равновесные смеси α -раствора и стабильной фазы. Промежуточные метастабильные состояния имеют избыточную энергию по сравнению с равновесным состоянием.

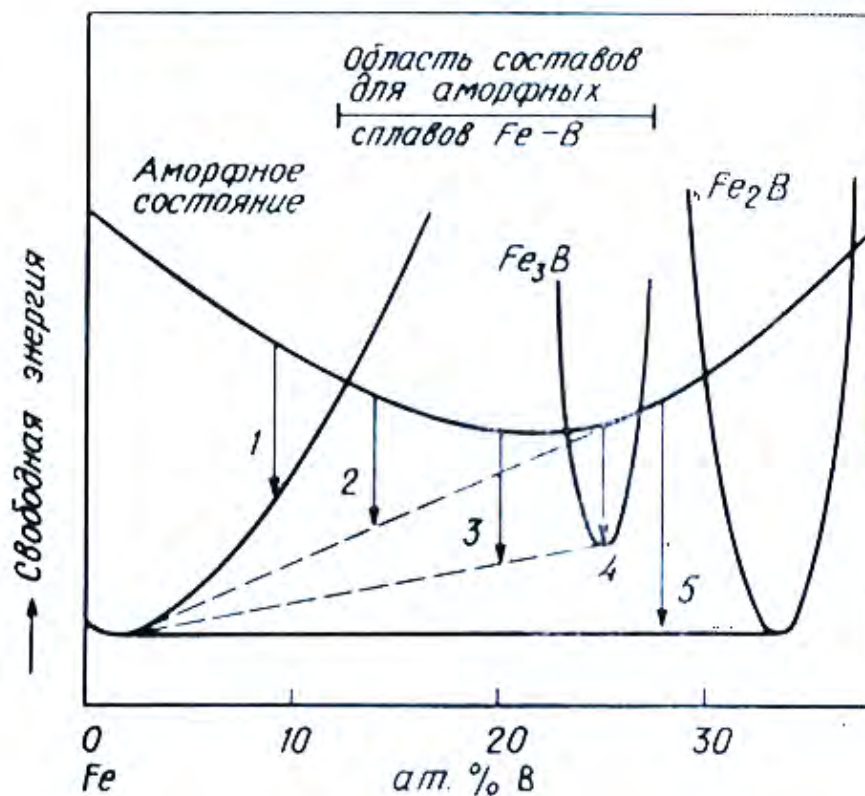


Рис. 2.3.2 – Схема зависимости свободной энергии от концентрации для различных фаз в сплаве Fe-V

На данной диаграмме можно видеть следующие из выше перечисленных типов кристаллизаций: полиморфная кристаллизация α -раствора (1) и метастабильной фазы Fe_3V (4); первичная кристаллизация α -раствора (2) из исходной аморфной фазы; эвтектическая кристаллизация с участием метастабильной фазы Fe_3V (аморфное состояние $\rightarrow \alpha + Fe_3V$) (3) и стабильной фазы Fe_2V (аморфное состояние $\rightarrow \alpha + Fe_2V$) (5).

Определение теплоты кристаллизации металлических стекол методом ДСК

Кинетику кристаллизации обычно исследуют калориметрическим методом – по выделению или поглощению тепла. Как правило термограмма ДСК аморфного металлического сплава показывает эндотермический пик, соответствующий температуре, за которым следует резкий пик, обусловленный выделением скрытой теплоты кристаллизации при температуре T_x . Как было отмечено выше, пики при температурах T_g и T_x могут перекрываться, или могут присутствовать два отдельных кристаллизационных пика.

Теплоту кристаллизации можно вычислить, определив площадь области под пиком, по формуле:

$$\Delta H_{cr} = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T_1}^{T_2} \Delta W(T) dT, \quad (2.3.1)$$

где пределы интегрирования T_1 и T_2 определяются как граничные температуры ненулевого диапазона значений ΔW непосредственно до и после пика, а \dot{T} – скорость нагрева. Для примера, на рис. 2.3.3 показаны калориметрические данные стекла. Теплота кристаллизации 100.6 Дж/г была рассчитана как площадь под показанной кривой в диапазоне температур от T_1 до T_2 , как показано на рис. 2.3.3.

Чтобы вычислить теплоту кристаллизации по формуле 2.3.1, необходимо разделить площадь под пиком на n температурных интервалов, затем рассчитать площадь каждой области под пиком по формуле:

$$S_i = \Delta T_i * \Delta W_i. \quad (2.3.2)$$

Тогда теплота кристаллизации будет равна (2.3.3):

$$\Delta H_{cr} = \frac{1}{\dot{T}} (\sum_{i=1}^n S_i). \quad (2.3.3)$$

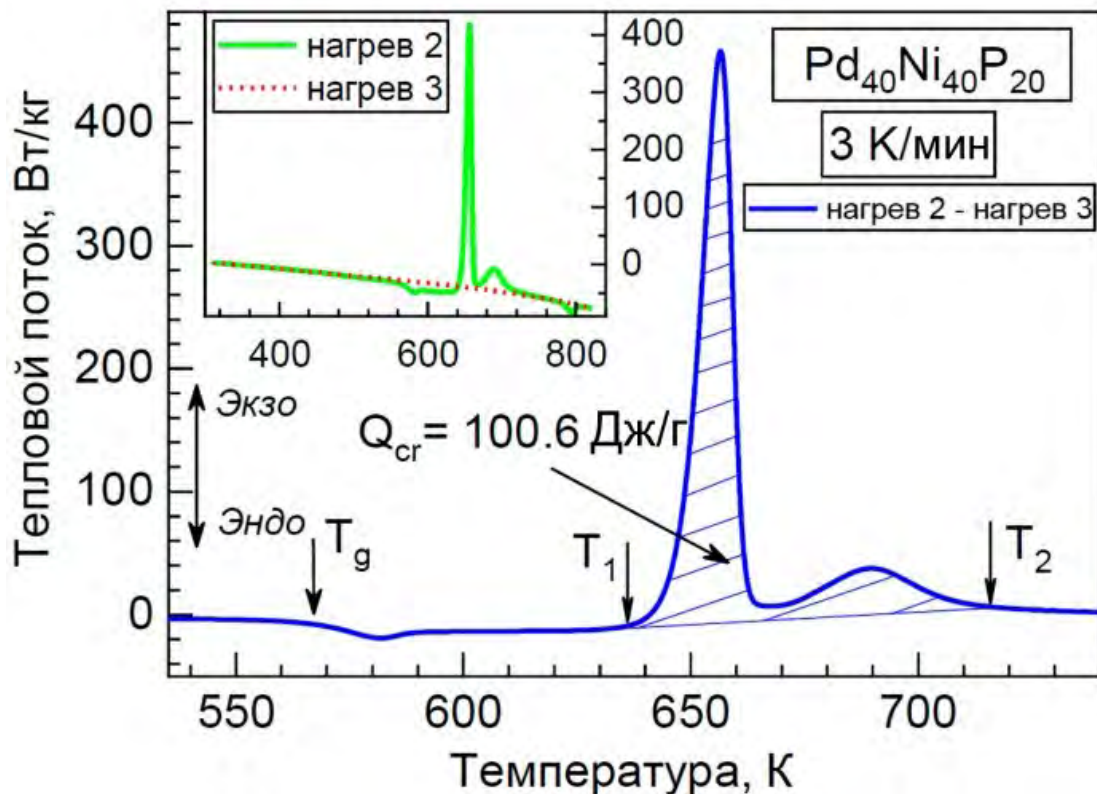


Рис. 2.3.3 – ДСК стекла в релаксированном состоянии и после полной кристаллизации (нагревы 2 и 3 на вставке, соответственно) и разница между ними

Порядок выполнения работы

1. Выполните расчет теплоты кристаллизации ΔH_{cr} металлического стекла:

а) по термограммам (приложение 3) определите значения T_1 и T_2 , запишите их в таблицу 2.3.1;

б) в таблицу 2.3.1 запишите значение скорости нагрева \dot{T} , приведенное на экспериментальной кривой ДСК;

в) с помощью формулы (2.3.3) рассчитайте теплоту кристаллизации ΔH_{cr} (вычисления требуют перевода используемых значений в необходимые единицы измерения). Результаты вычислений занесите в таблицу 2.3.1.

Табл. 2.3.1

Стекло	T_1, K	T_2, K	$\dot{T}, \text{K/мин}$	$\Delta H_{cr}, \text{Дж/г}$	$S, \%$	$\Delta H_{rel}, \text{Дж/г}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$

2. Сравните полученные значения ΔH_{cr} с литературными данными, представленными в таблице 2.3.2. Рассчитайте отклонение значений от литературных данных S и занесите значения в таблицу 2.3.1.

3. В таблицу 2.3.1 запишите значение теплоты структурной релаксации ΔH_{rel} того же металлического стекла, вычисленное в предыдущей лабораторной работе. Оцените теплоту плавления по формуле $\Delta H_m = -(\Delta H_{cr} + \Delta H_{rel})$ и запишите результат в таблицу 2.3.1.

Табл. 2.3.2

№	Стекло (ат. %)	$\Delta H_{cr} [11], \text{Дж/кг}$
1	$La_{55}Ni_{10}Al_{35}$	75400
2	$Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$	86200
3	$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	83700
4	$Zr_{48}Cu_{48}Al_4$	56800
5	$Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$	62800
6	$Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$	59600
7	$Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$	67000

№	Стекло (ат. %)	ΔH_{cr} [11], Дж/кг
8	$Zr_{47}Cu_{45}Al_7Fe_1$	75200
9	$Zr_{55}Co_{25}Al_{20}$	89000
10	$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	100600
11	$Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$	62000
12	$Zr_{46}Cu_{46}Al_8$	70000
13	$La_{55}Al_{25}Co_{20}$	45600
14	$Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$	89200
15	$Pd_{43.2}Cu_{28}Ni_{8.8}P_{20}$	58700

Контрольные вопросы

1. При каких условиях становится возможна существенная перестройка атомов металлического стекла, приводящая к кристаллизации?

2. Какие изменения на макро- и микро- уровнях происходят при нагреве металлических стекол? Коротко охарактеризуйте их.

3. Поясните отличие процесса кристаллизации металлического расплава от кристаллизации металлического стекла.

4. Каким образом концентрация металлоида в металлическом сплаве может влиять на результаты дифференциальной калориметрии?

5. Дайте определение явлениям полиморфной, преимущественной (последовательной) и эвтектической кристаллизации.

6. Как проявляется на кривой дифференциальной калориметрии полиморфная, преимущественная (последовательная) и эвтектическая кристаллизация?

7. Как изменится кривая дифференциальной калориметрии, если содержание металлоидов сделать меньше 25 %? Изобразите схематично соответствующие кривые.

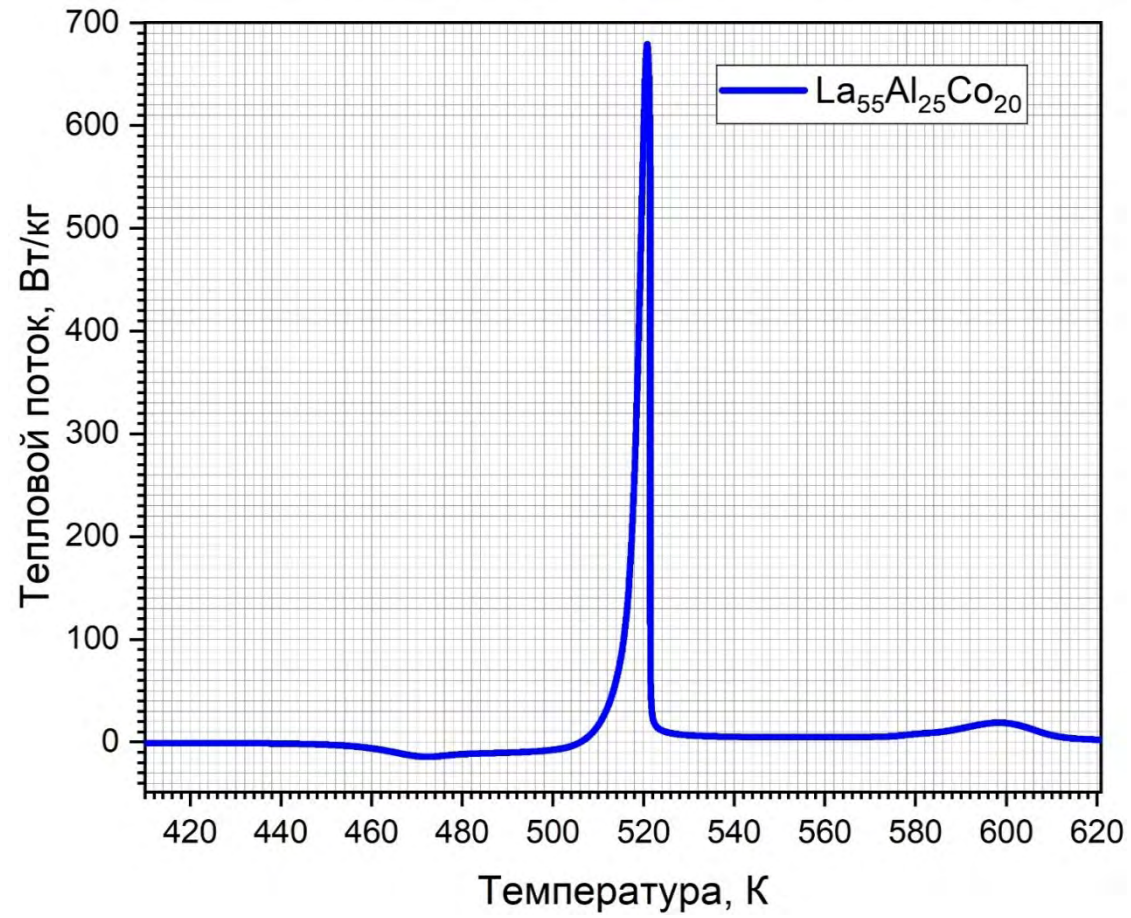
8. Как изменится кривая дифференциальной калориметрии, если содержание металлоидов сделать больше 25 %? Изобразите схематично соответствующие кривые.

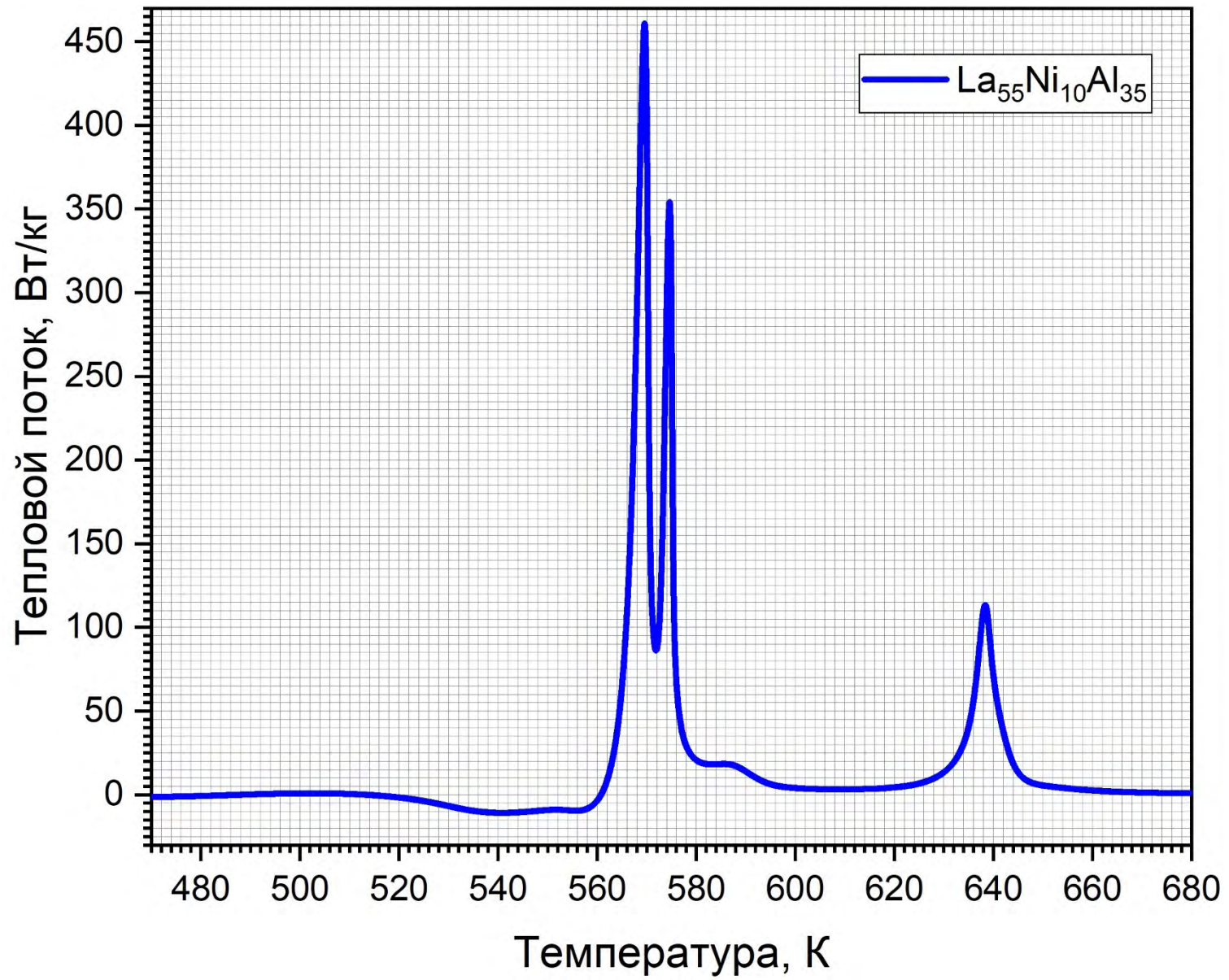
9. Как изменится температура кристаллизации, если скорость кристаллизации увеличится? Изобразите схематично соответствующие кривые ДСК.

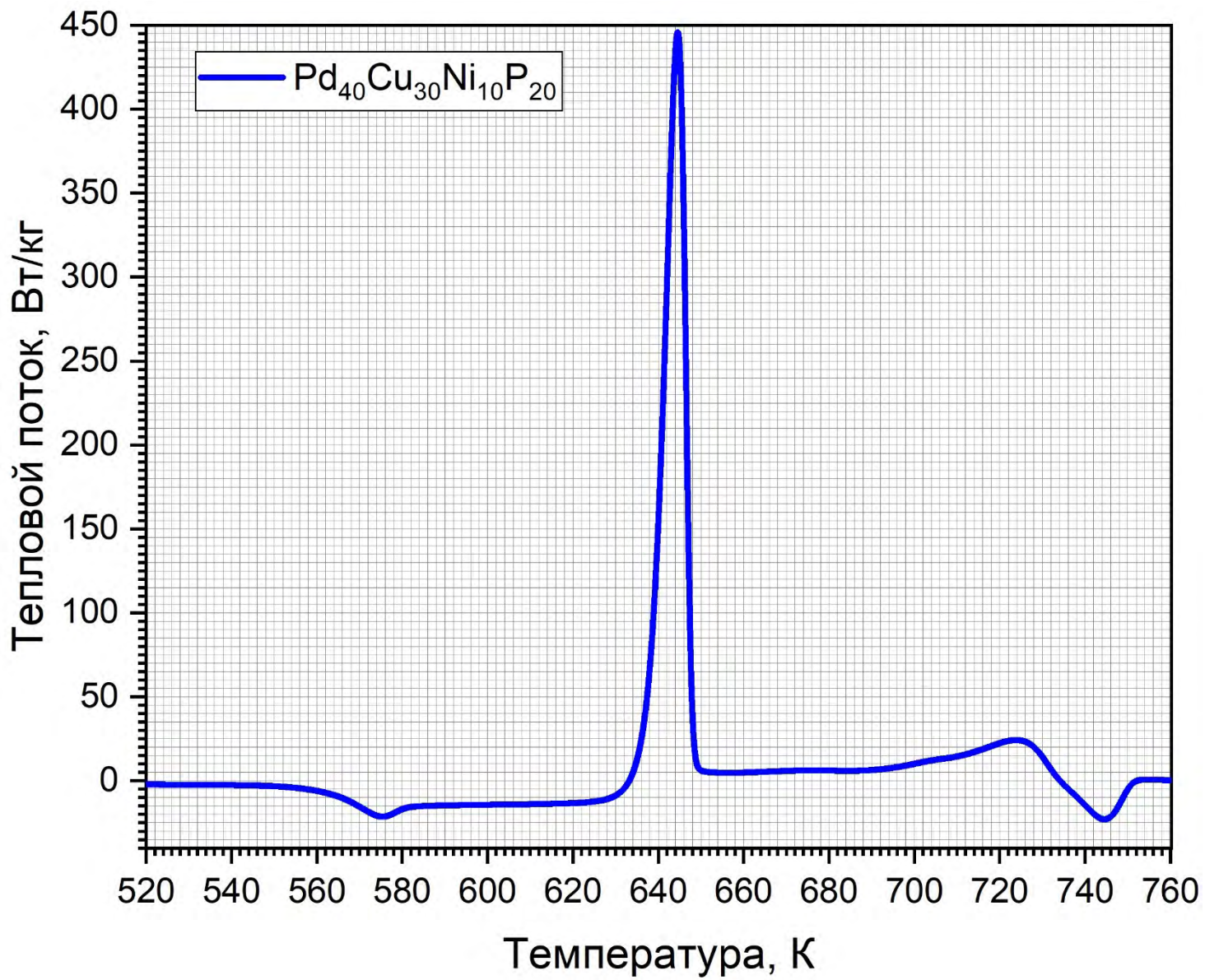
Список литературы

1. Вьюгов, П.Н. Металлические стёкла / П.Н. Вьюгов, А.Е. Дмитренко // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – № 6. – С. 185–191.
2. Хоник, В.А. Стекла: структура и структурные превращения / В.А. Хоник // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 3. – С. 95–102.
3. Кёстер, У. Кристаллизация металлических стекол / У. Кёстер, У. Герольд // Металлические стекла: в 2-х т. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация / под ред. Г.Й. Гюнте-родта, Г. Бека. – М. : Мир, 1983. – С. 325–371.
4. Люборский, Ф.Е. Аморфные металлические сплавы / Ф.Е. Люборский, Х.А. Дэвис, Х.Х. Либерман. – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.
5. Afonin, G.V. On the origin of heat effects and shear modulus changes upon structural relaxation and crystallization of metallic glasses / G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, N.P. Kobelelev, V.A. Khonik // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – V. 475. – P. 48–52.

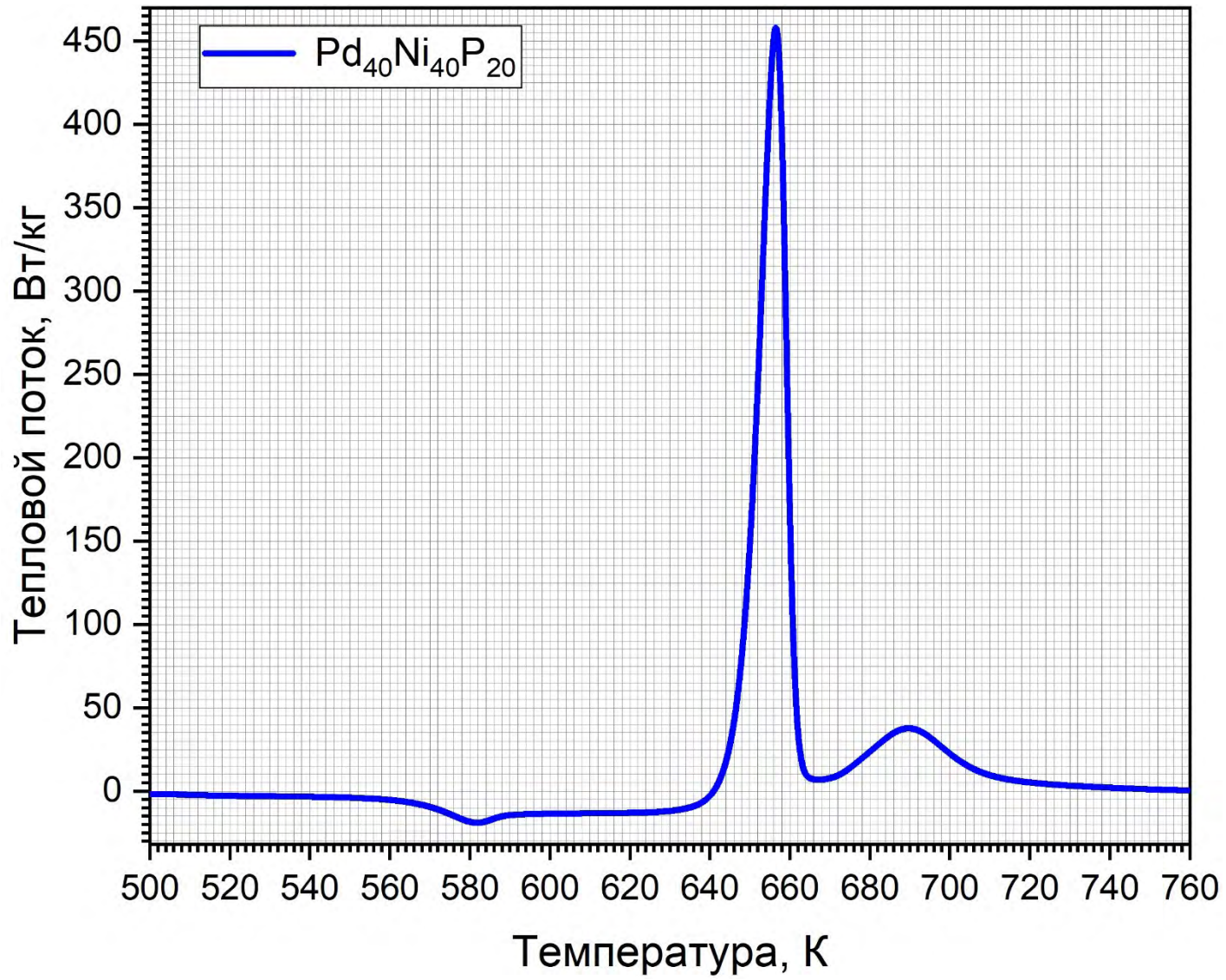
Термограммы ДСК металлических стекол
Вариант 1

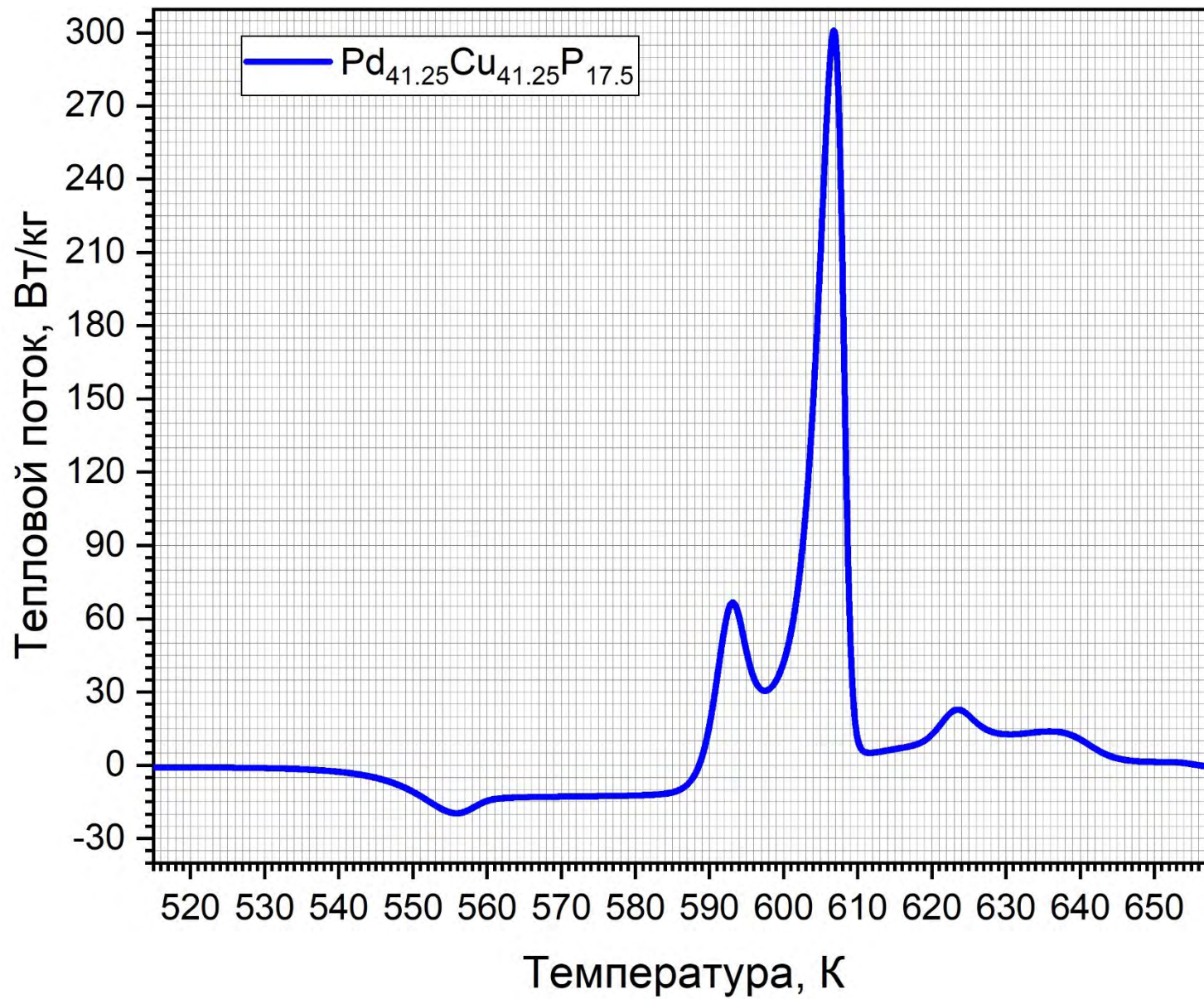


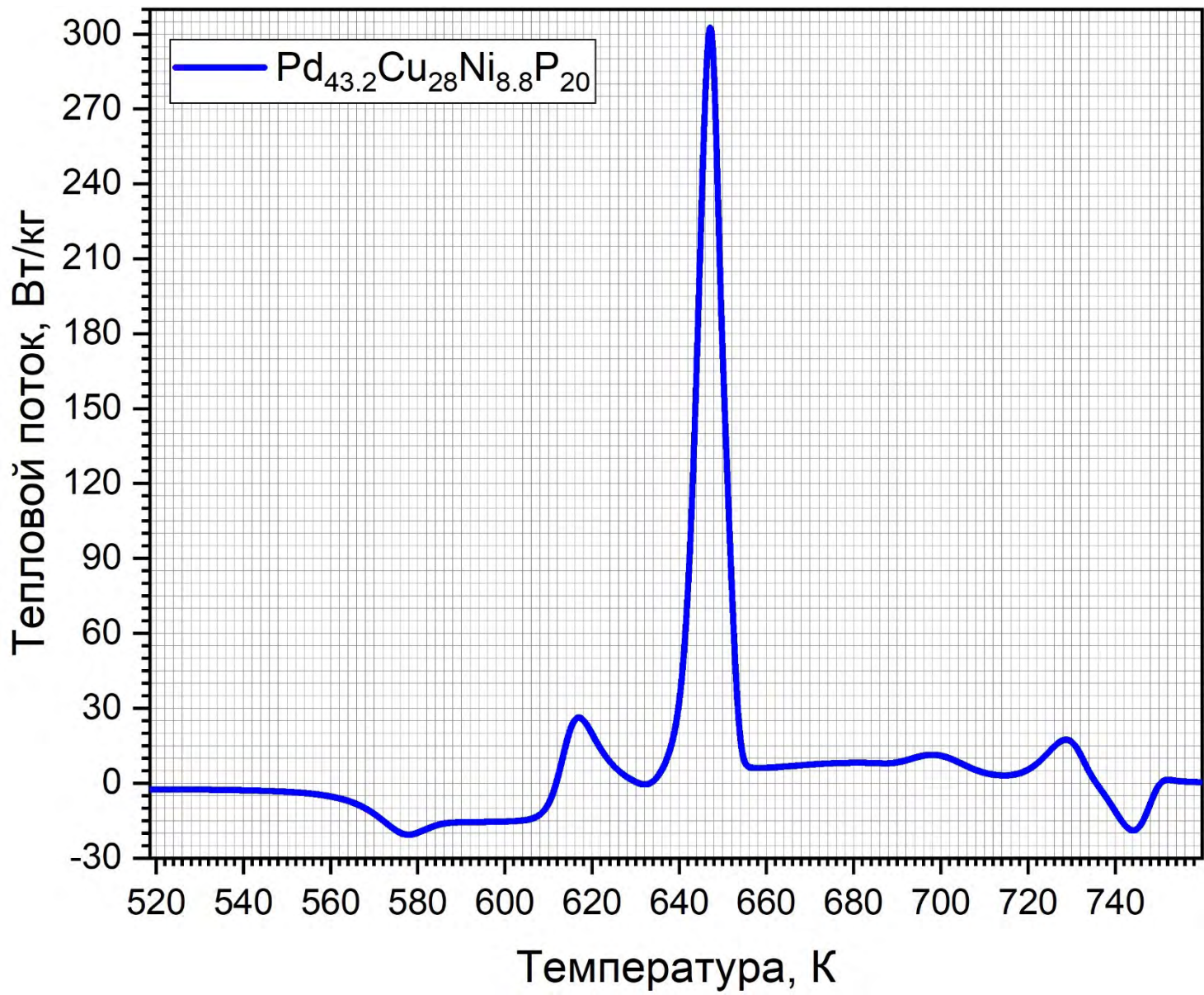




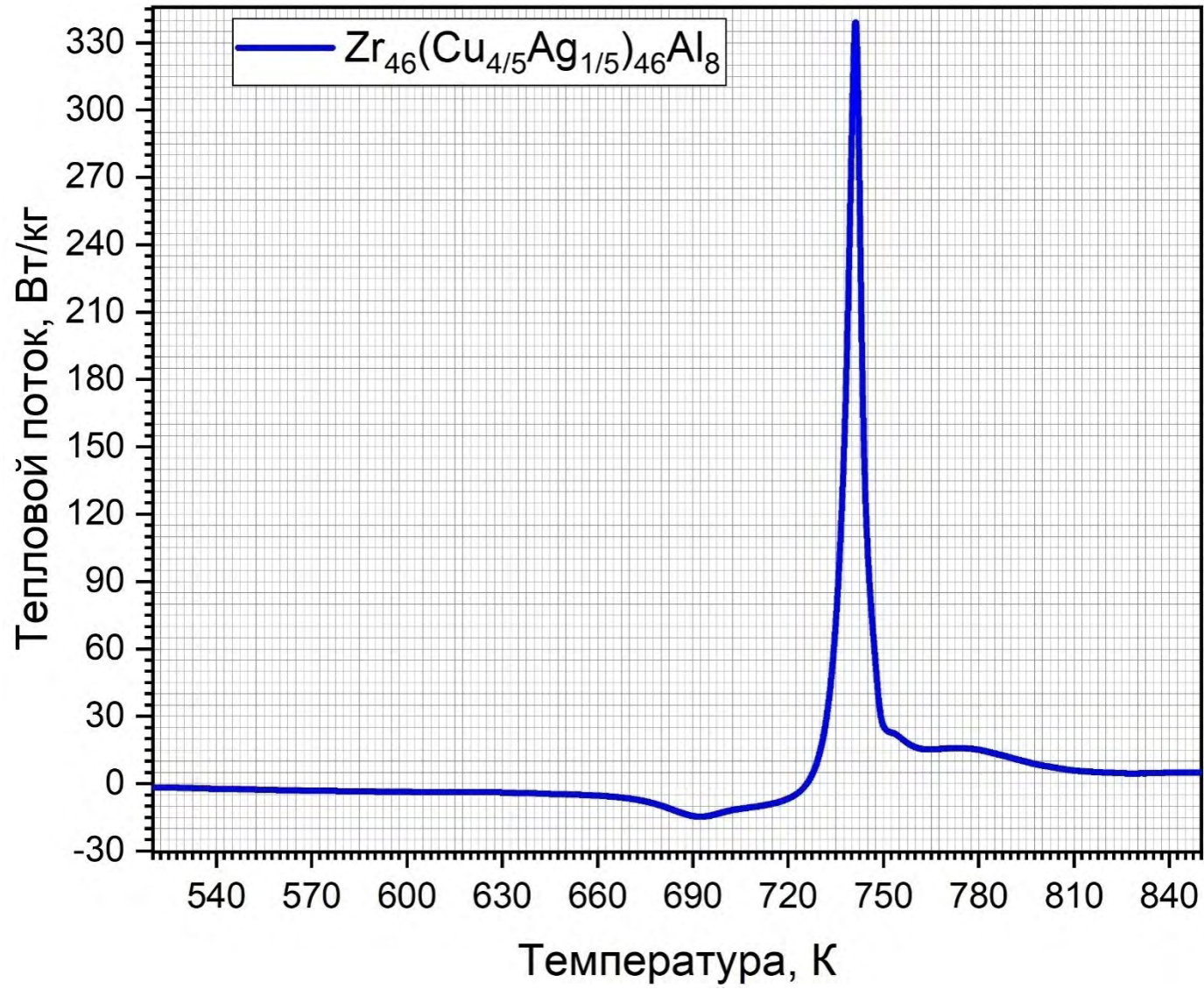
Вариант 2

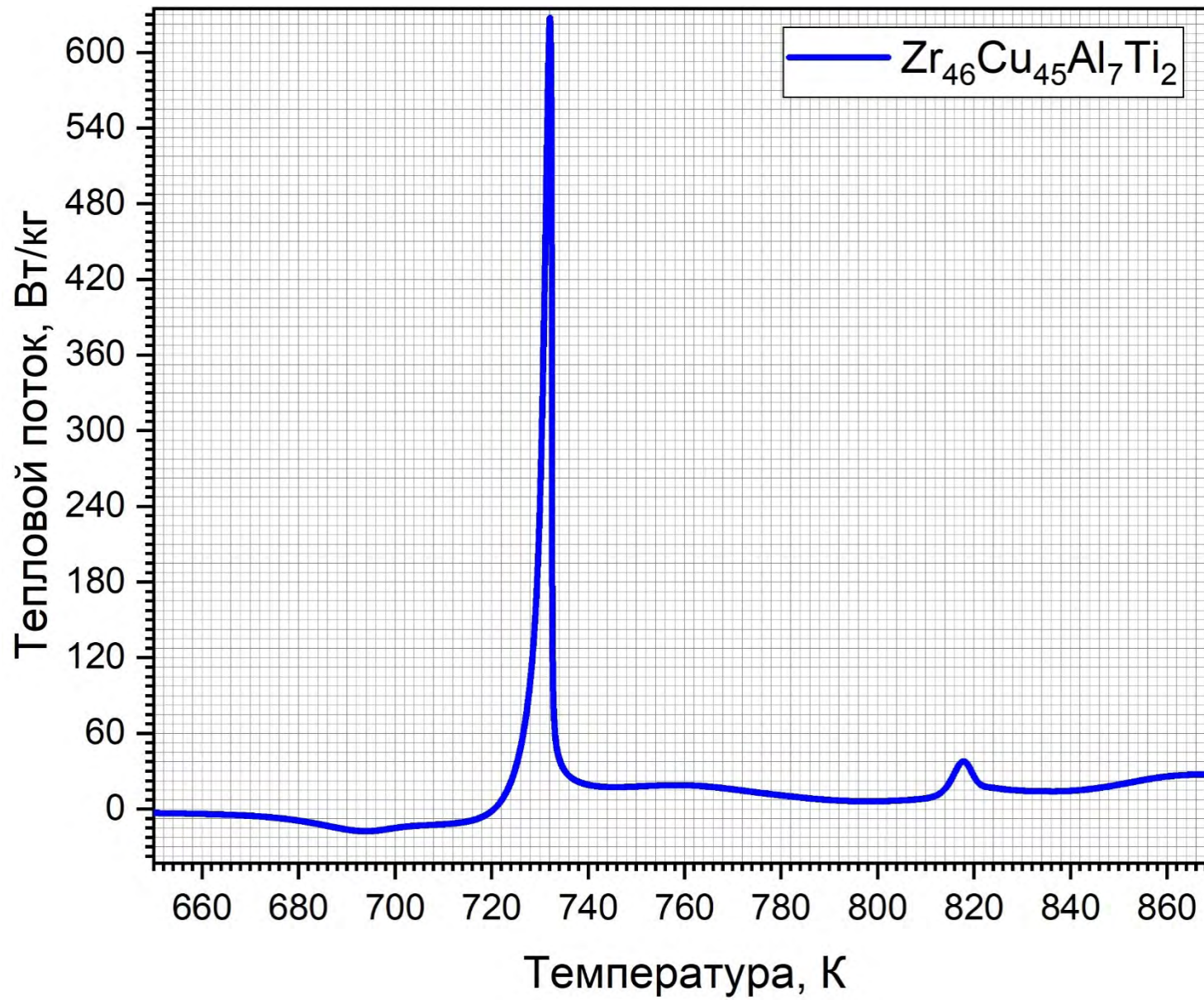


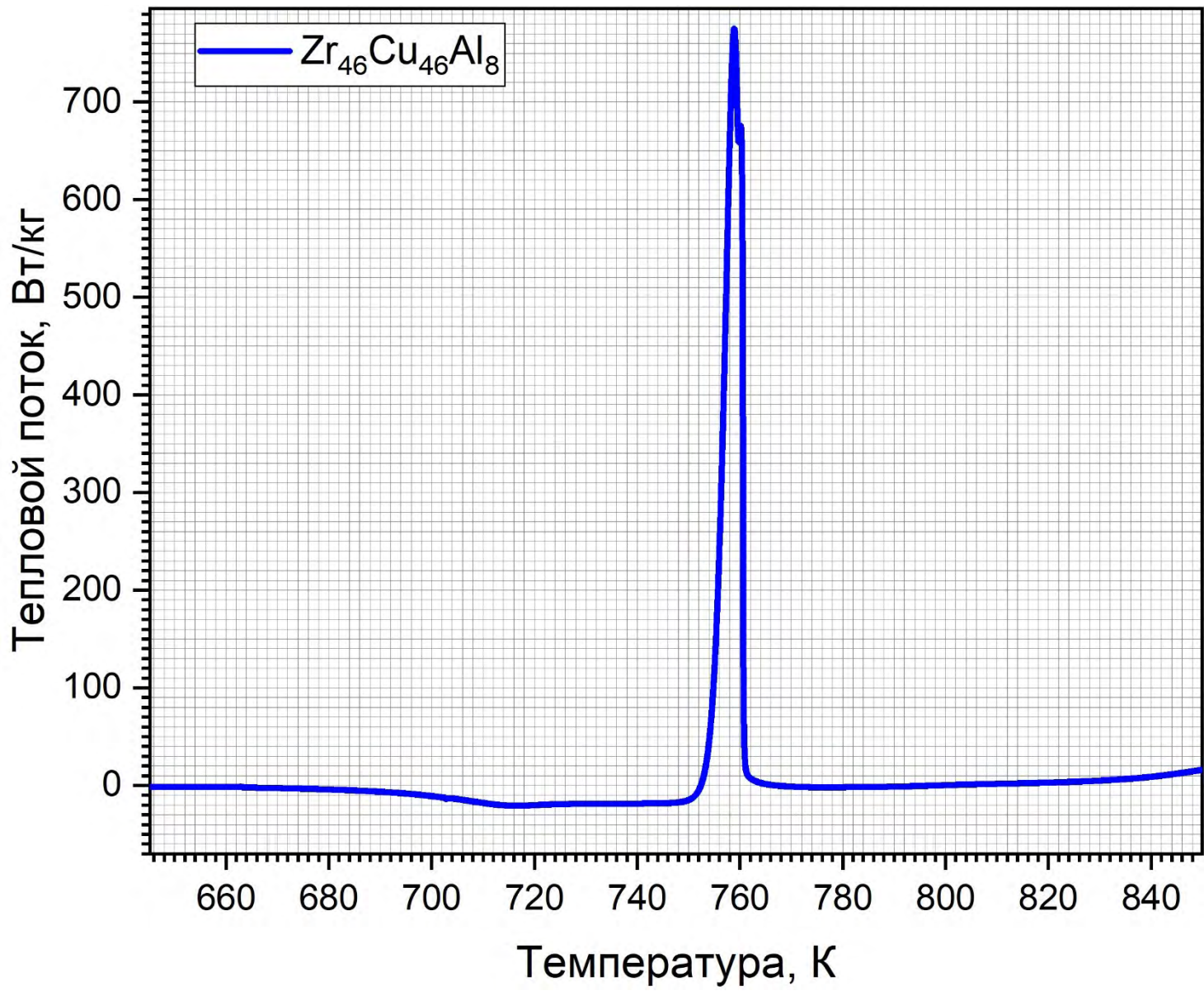




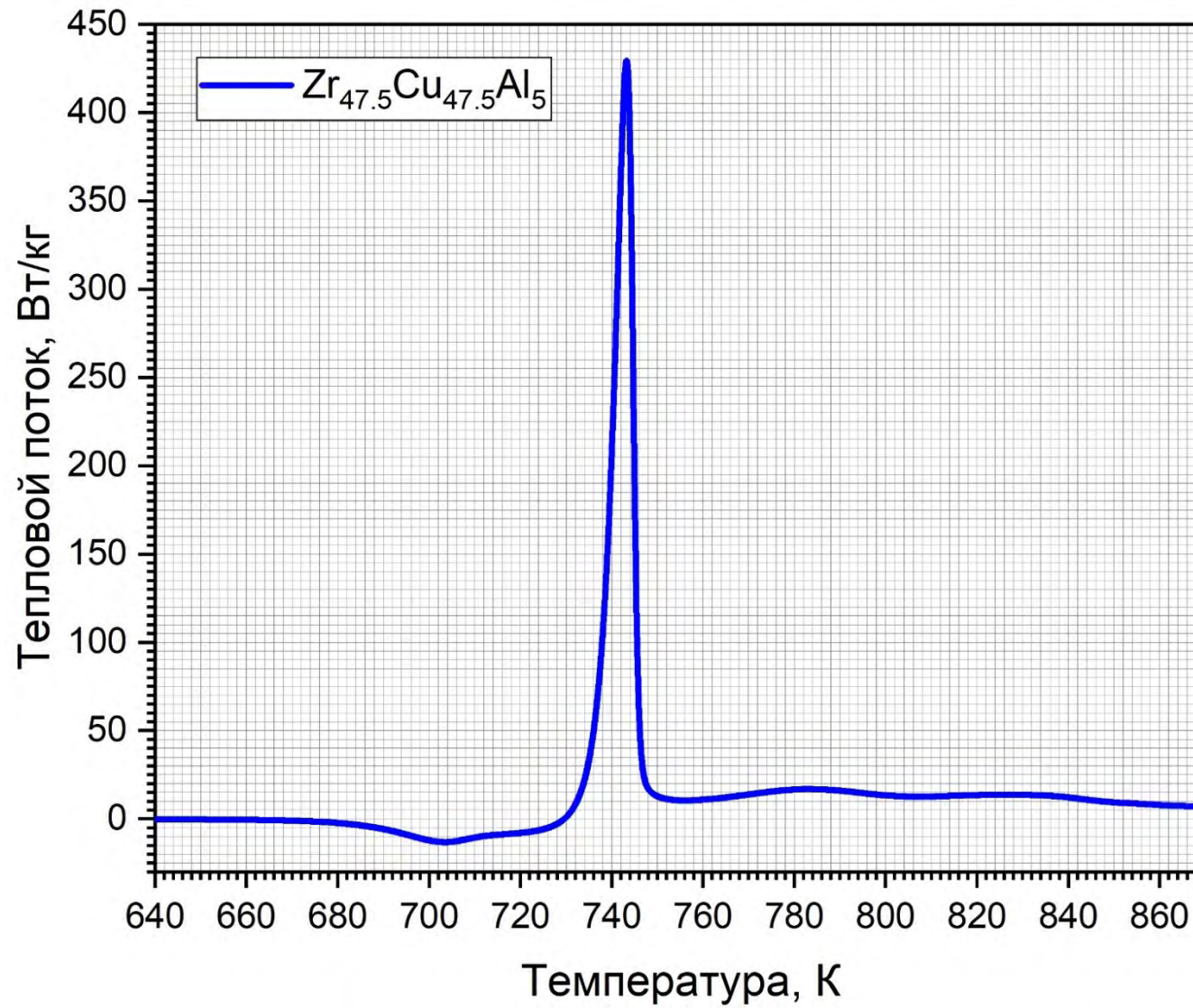
Вариант 3

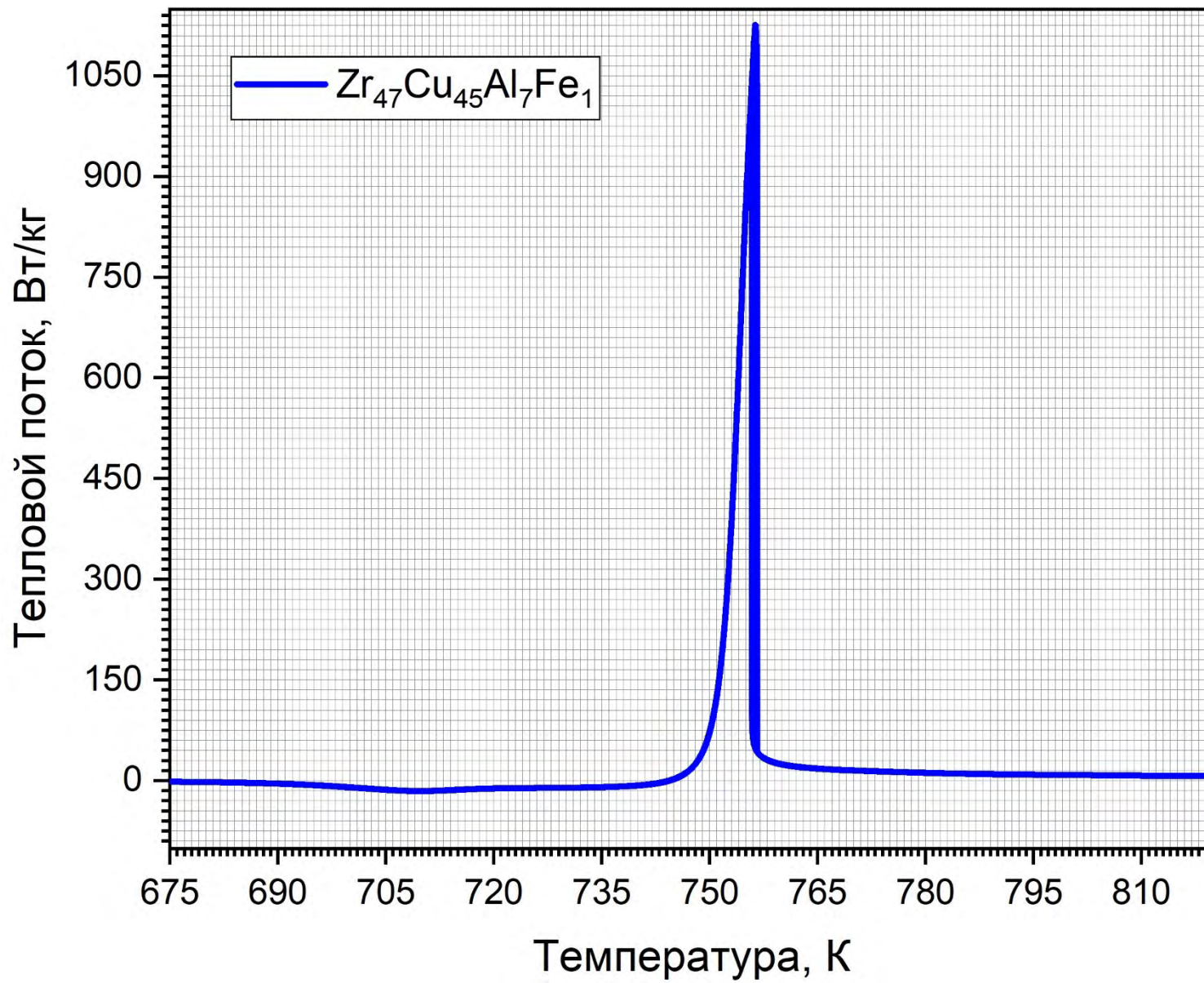


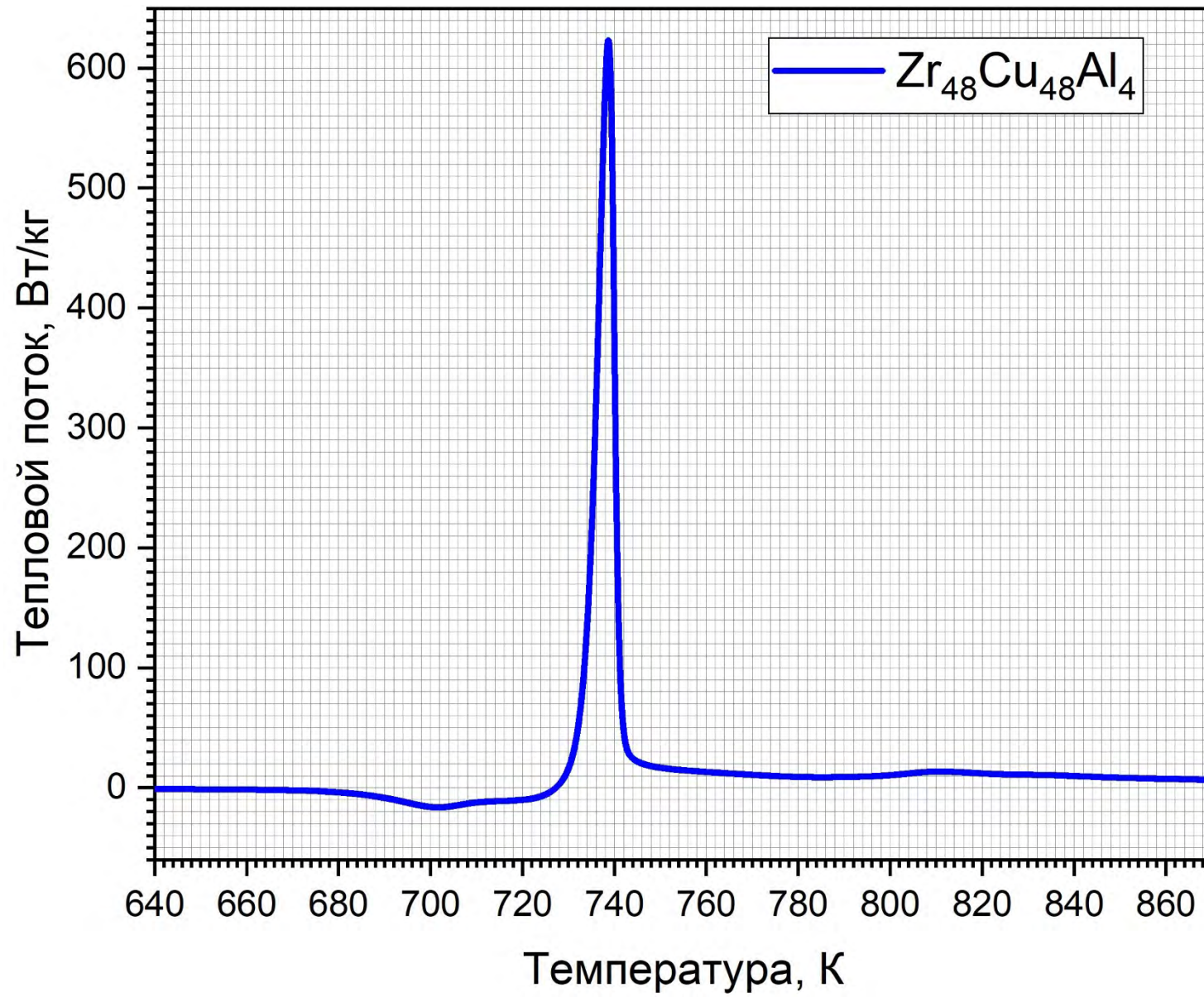




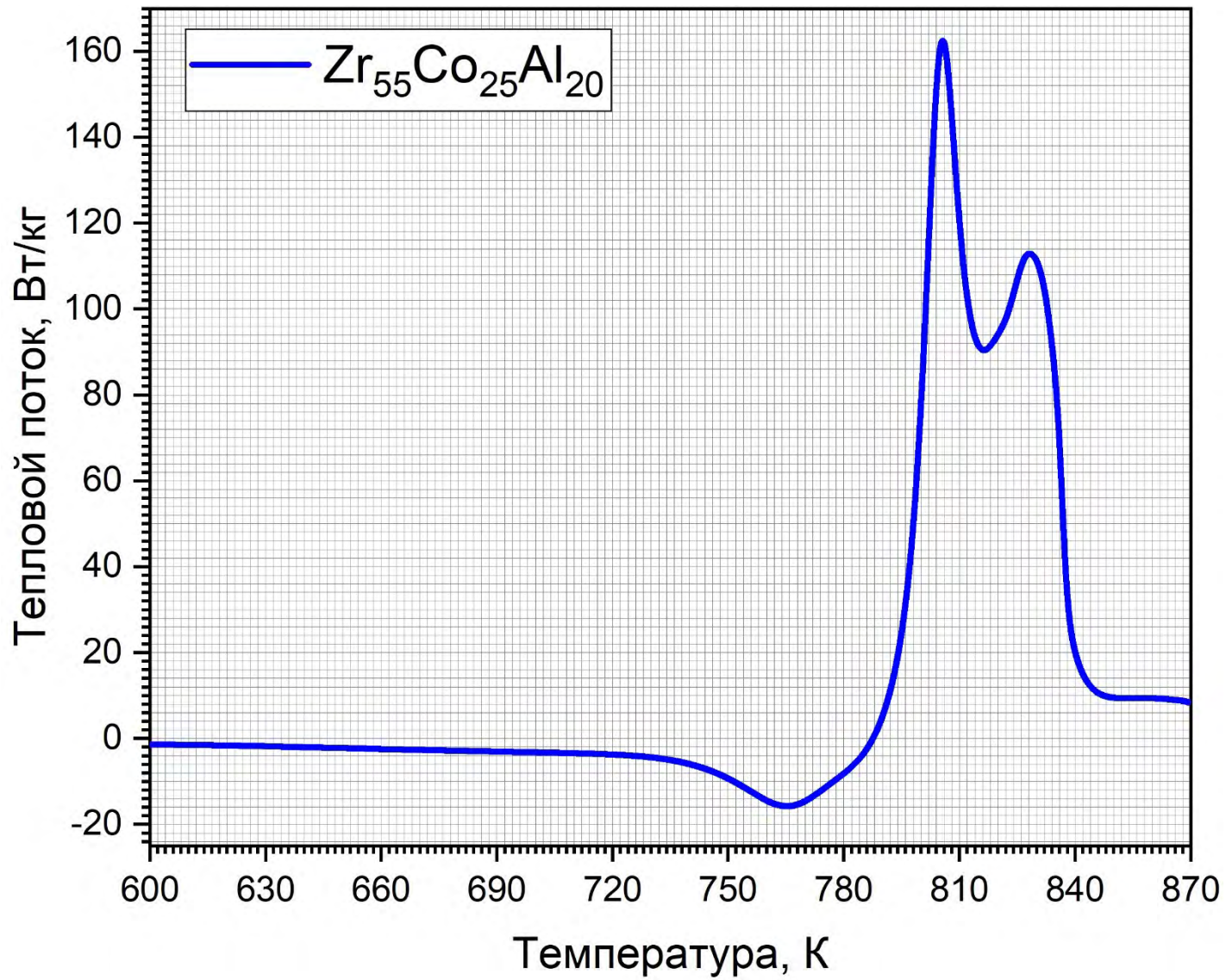
Вариант 4

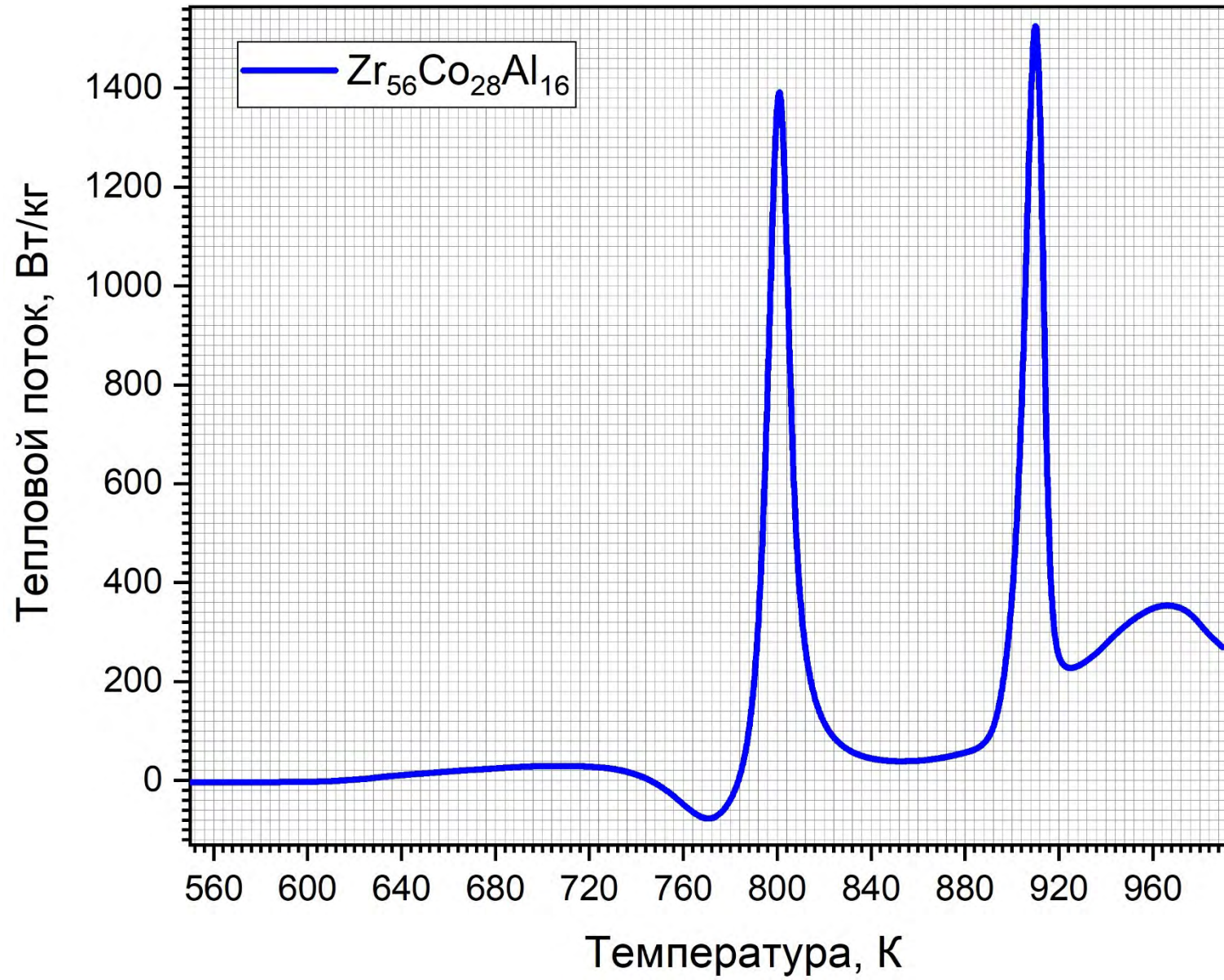


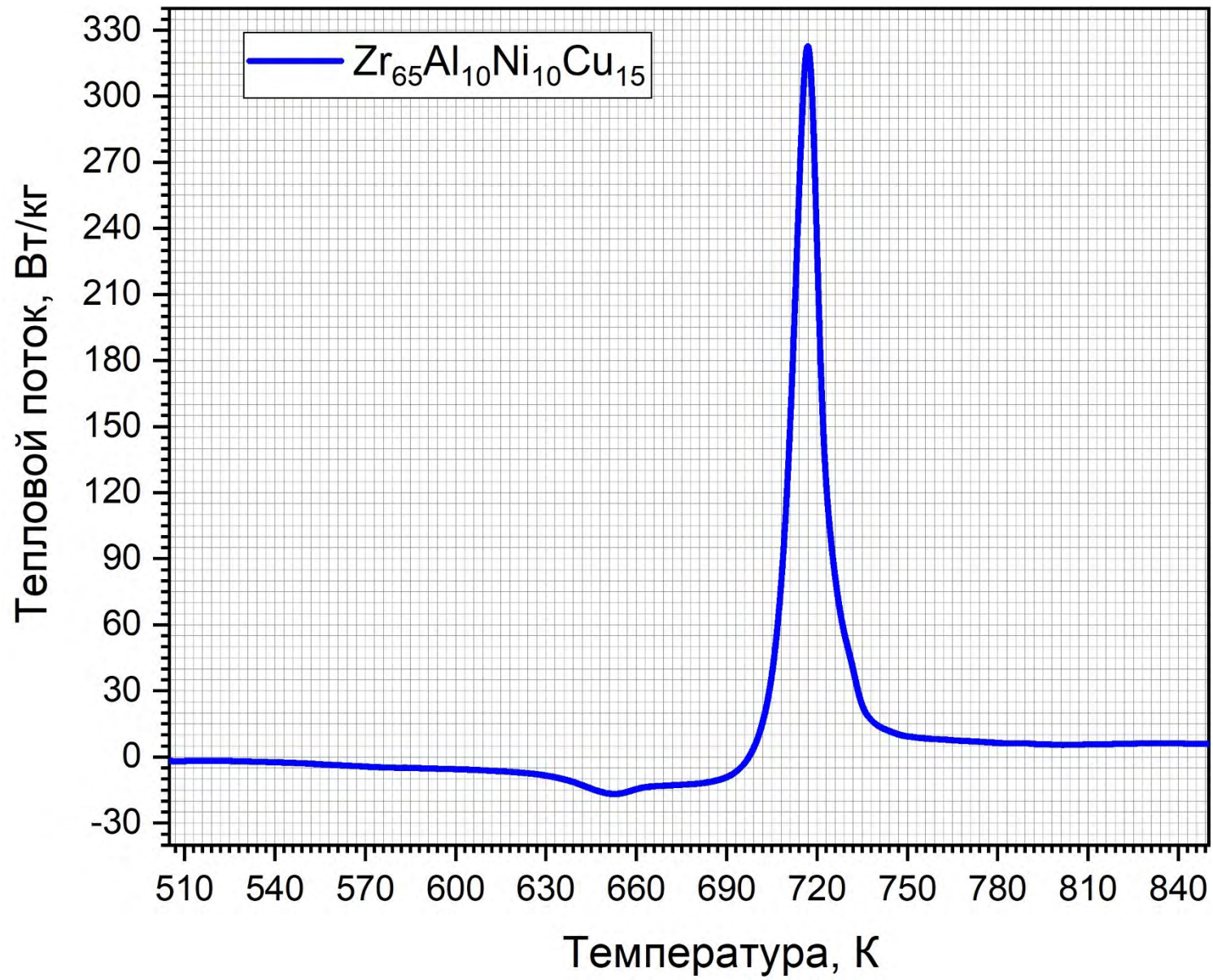




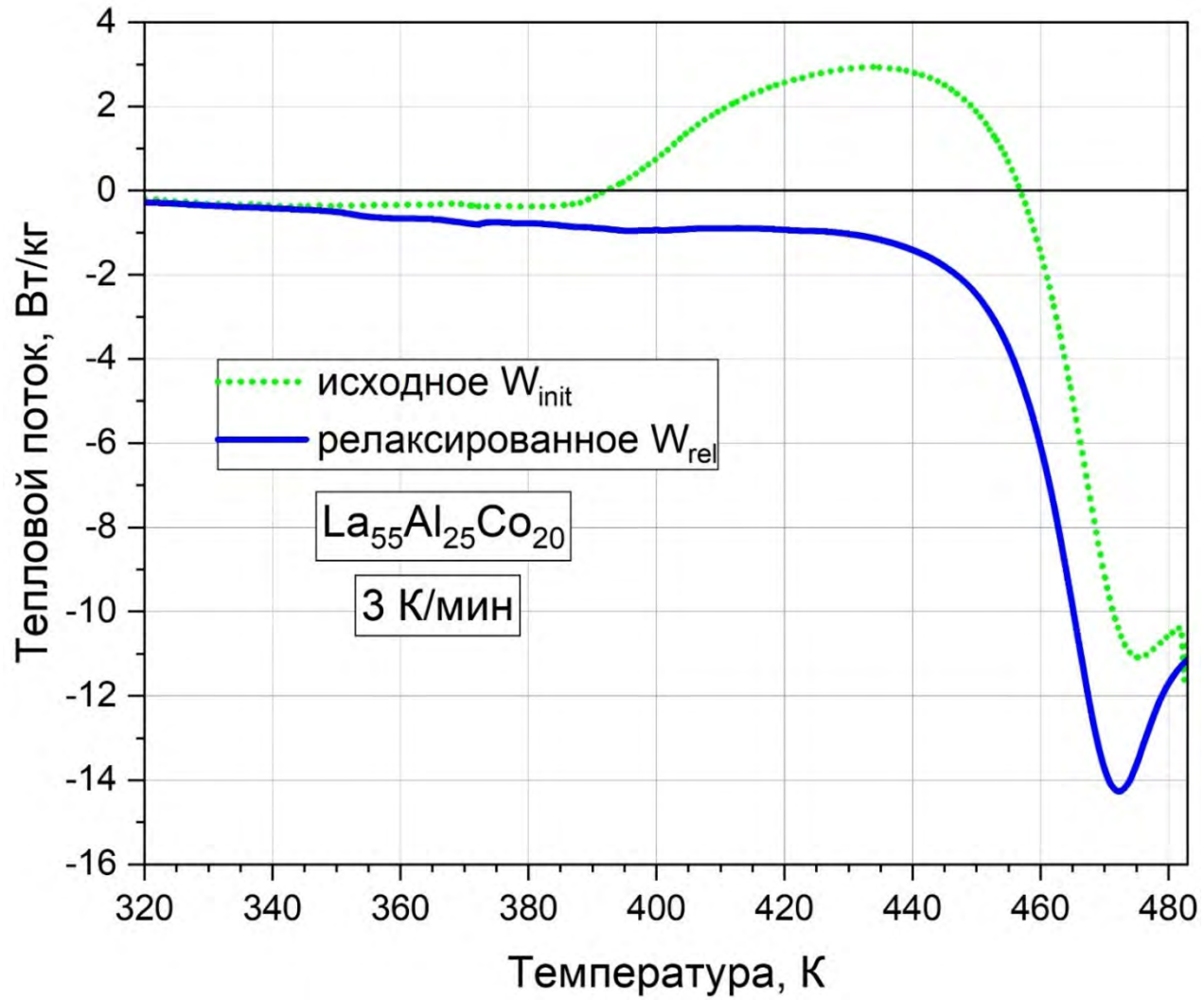
Вариант 5

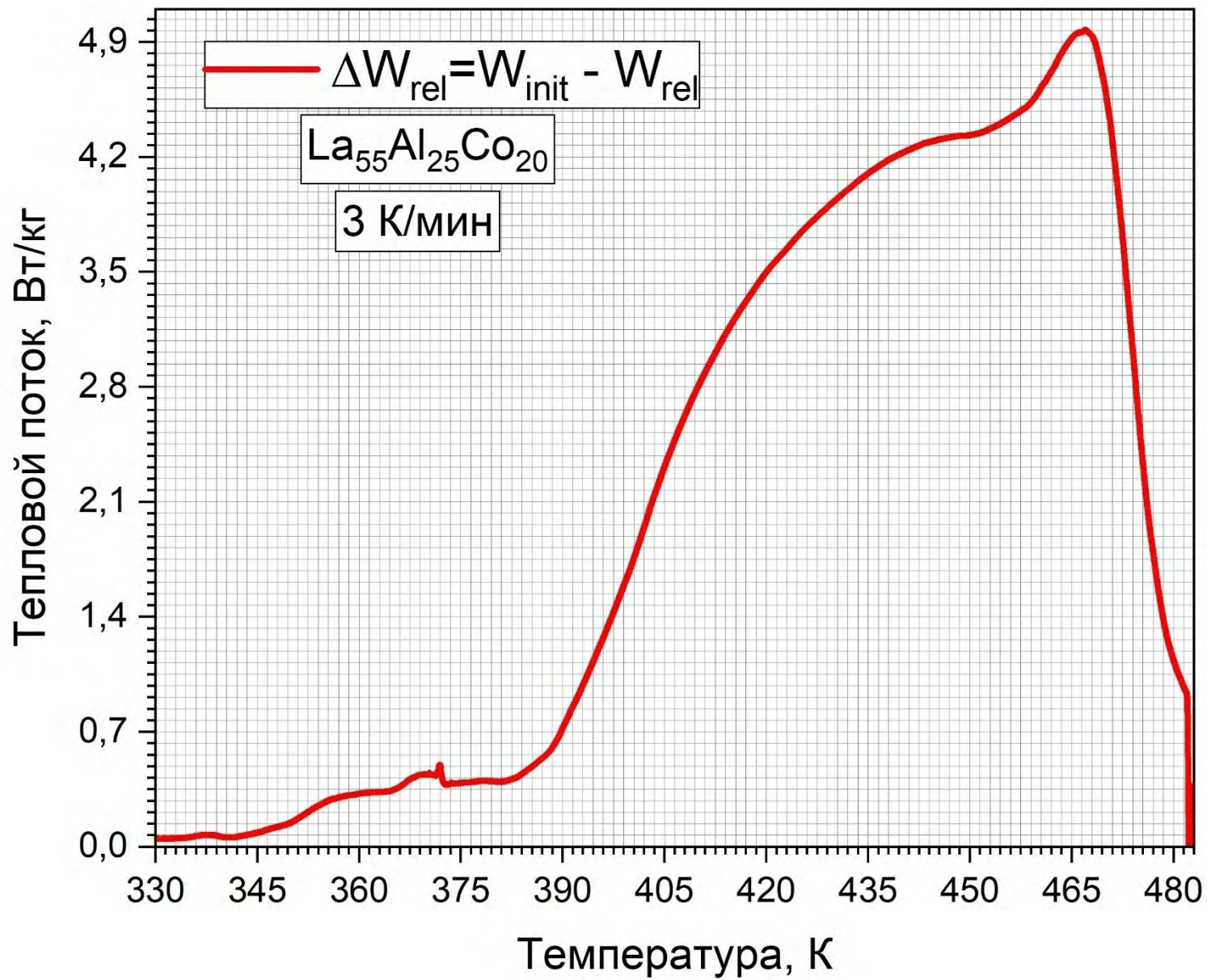


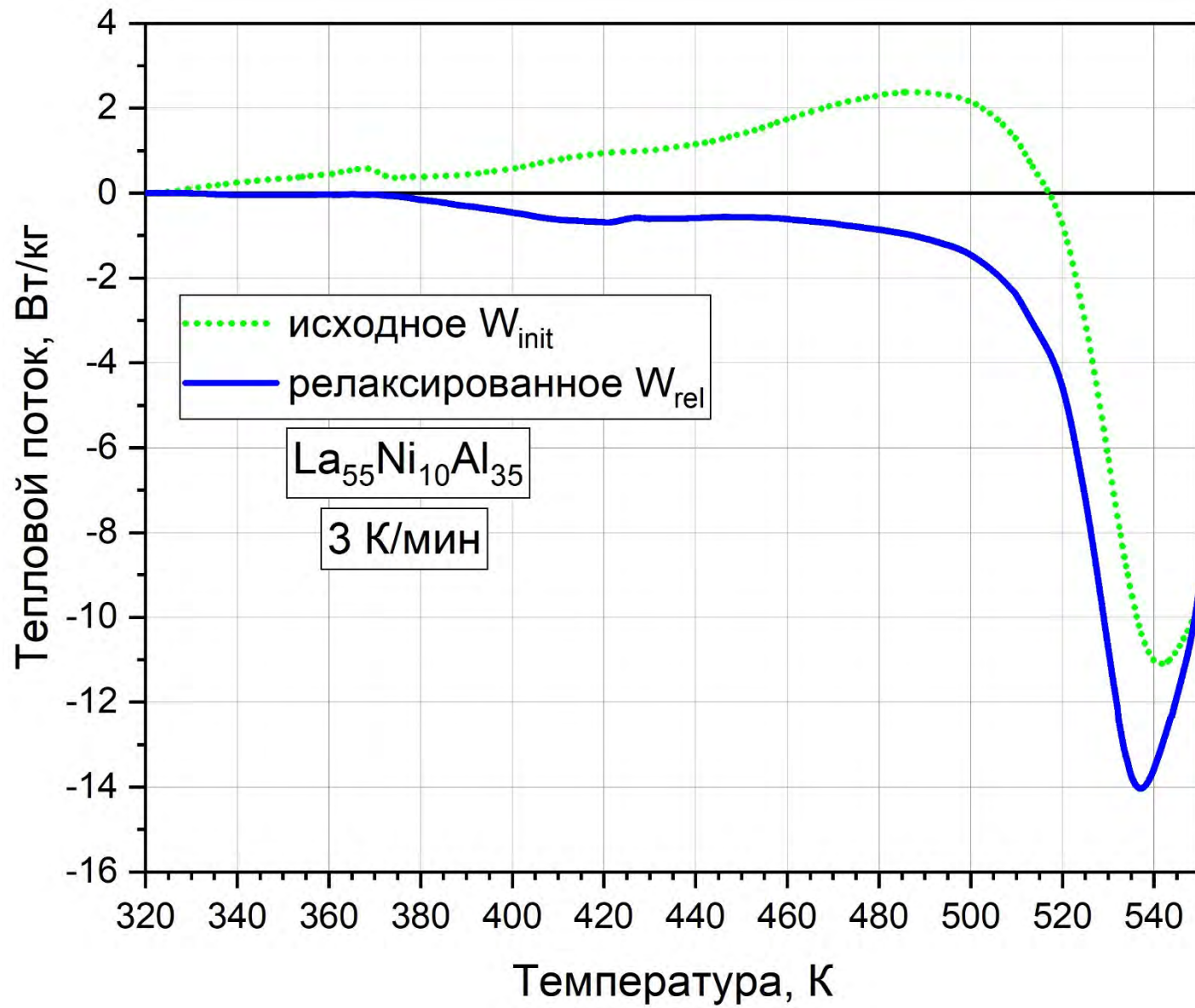


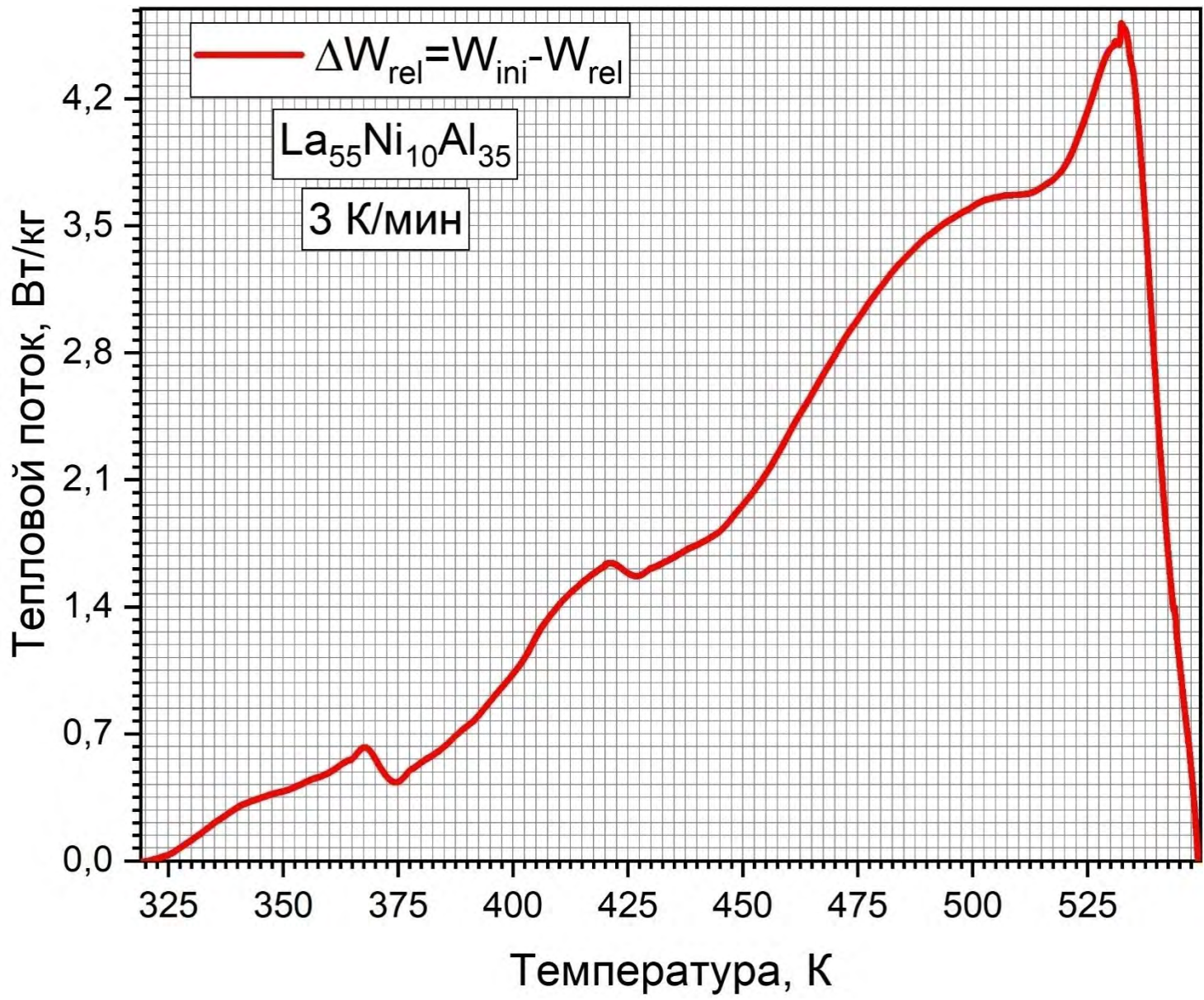


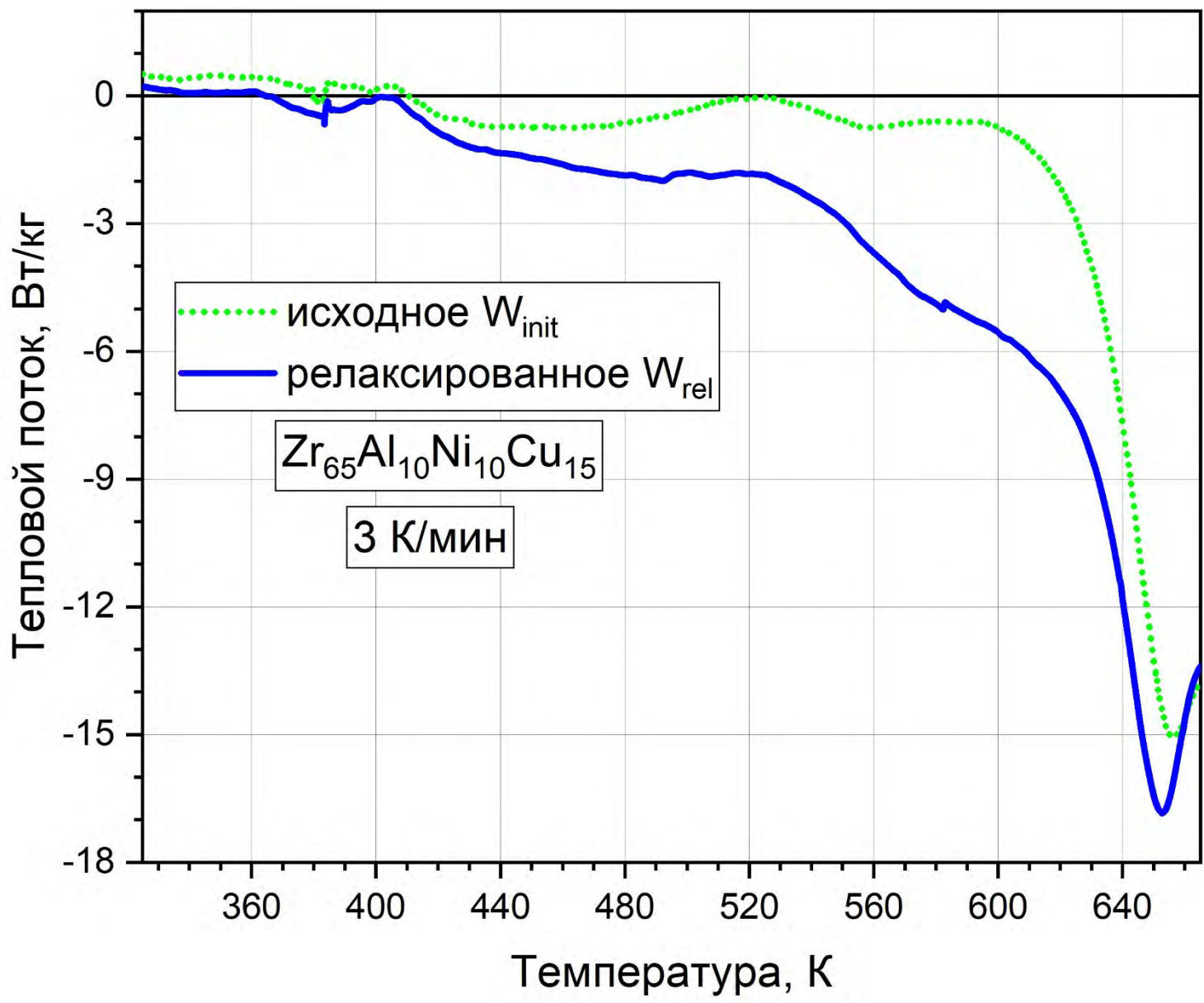
Термограммы ДСК для определения теплоты структурной релаксации стекол

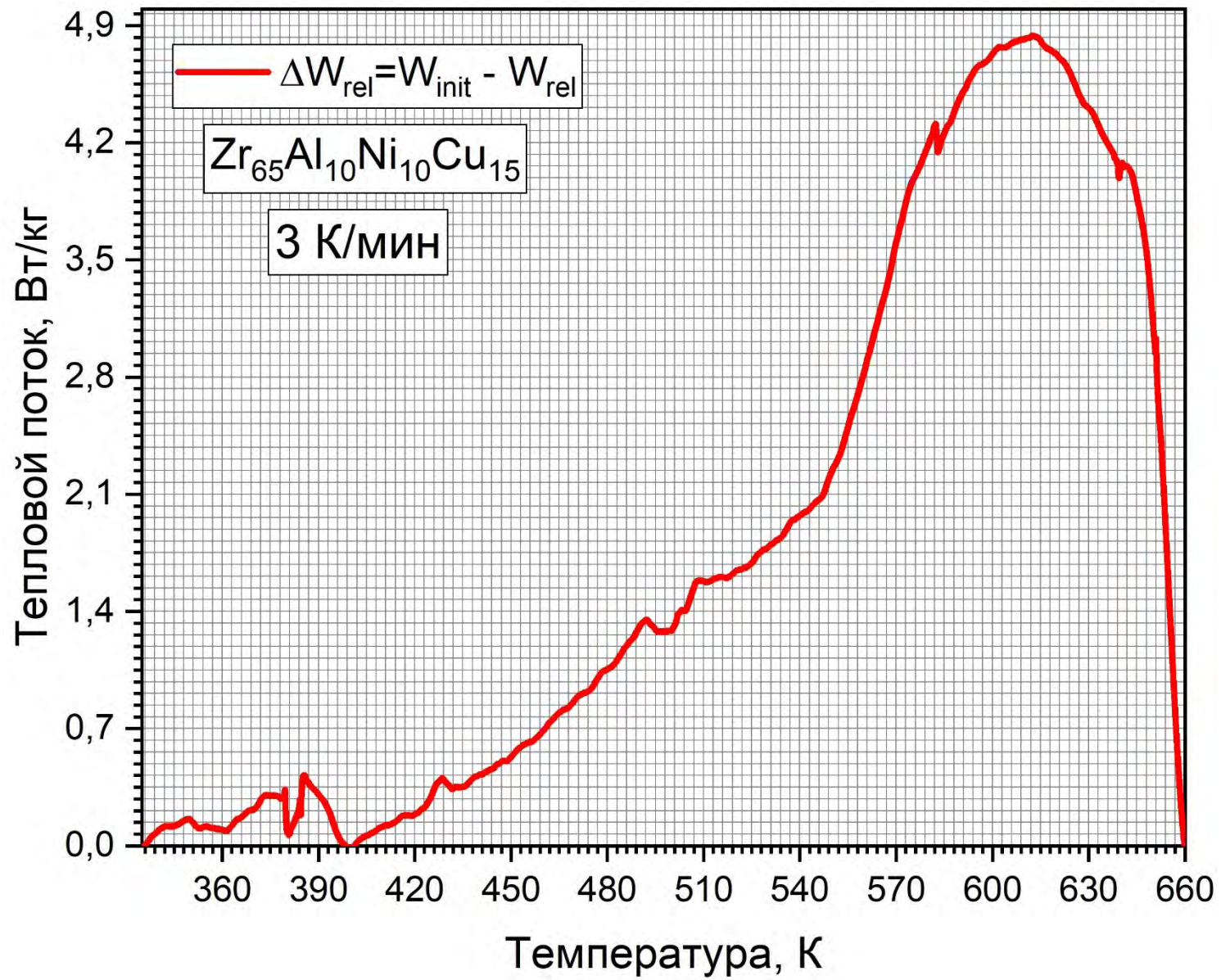


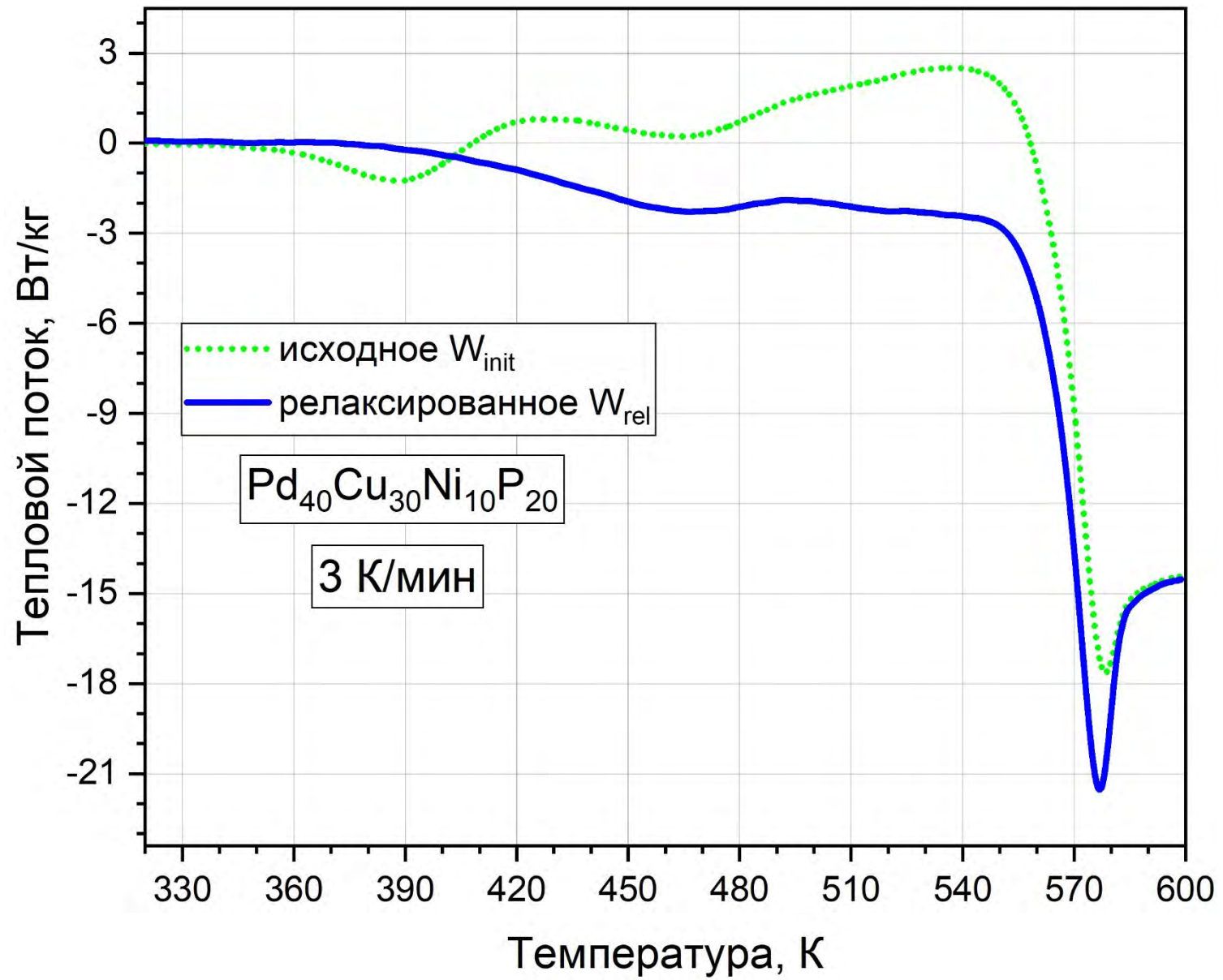


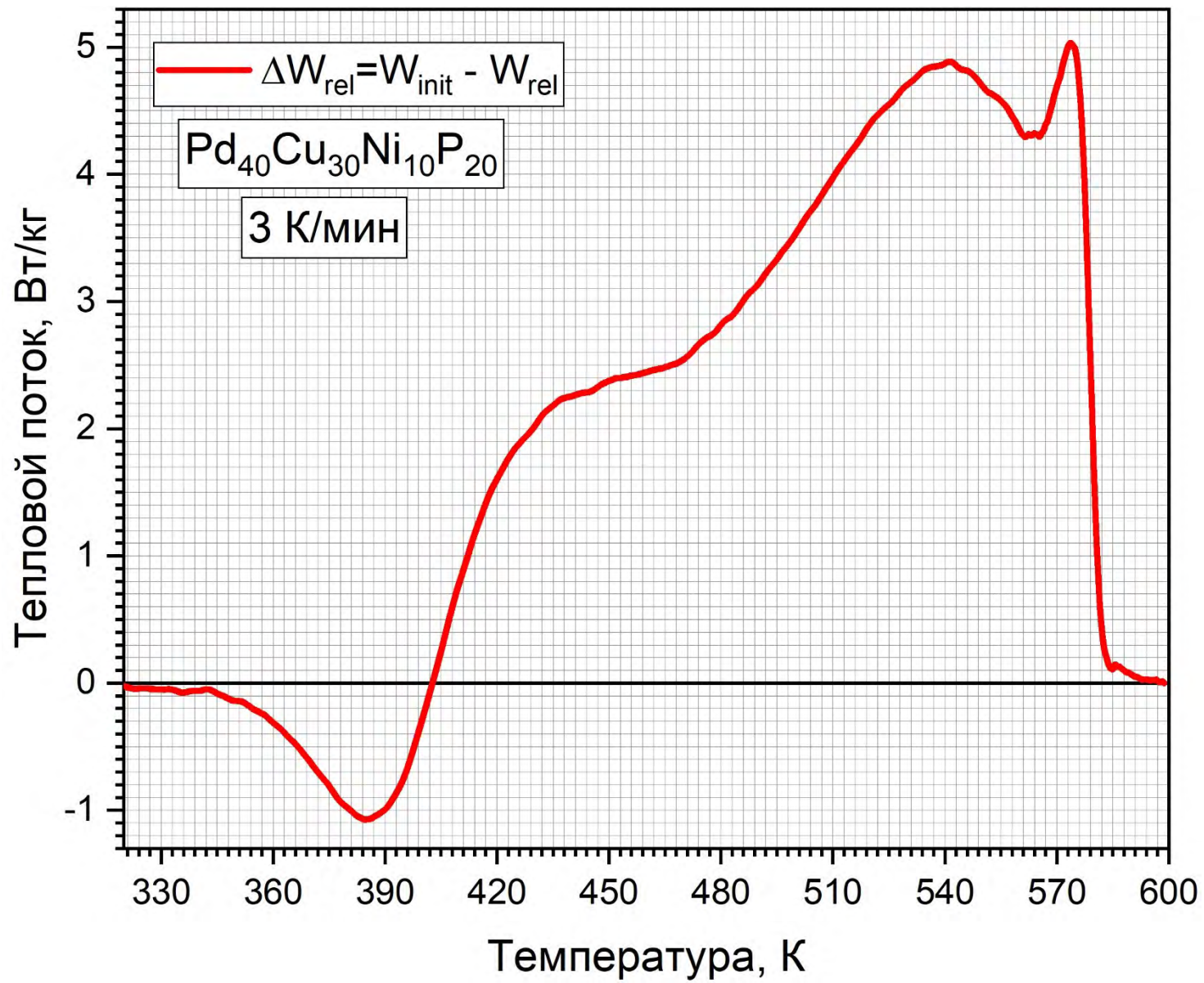


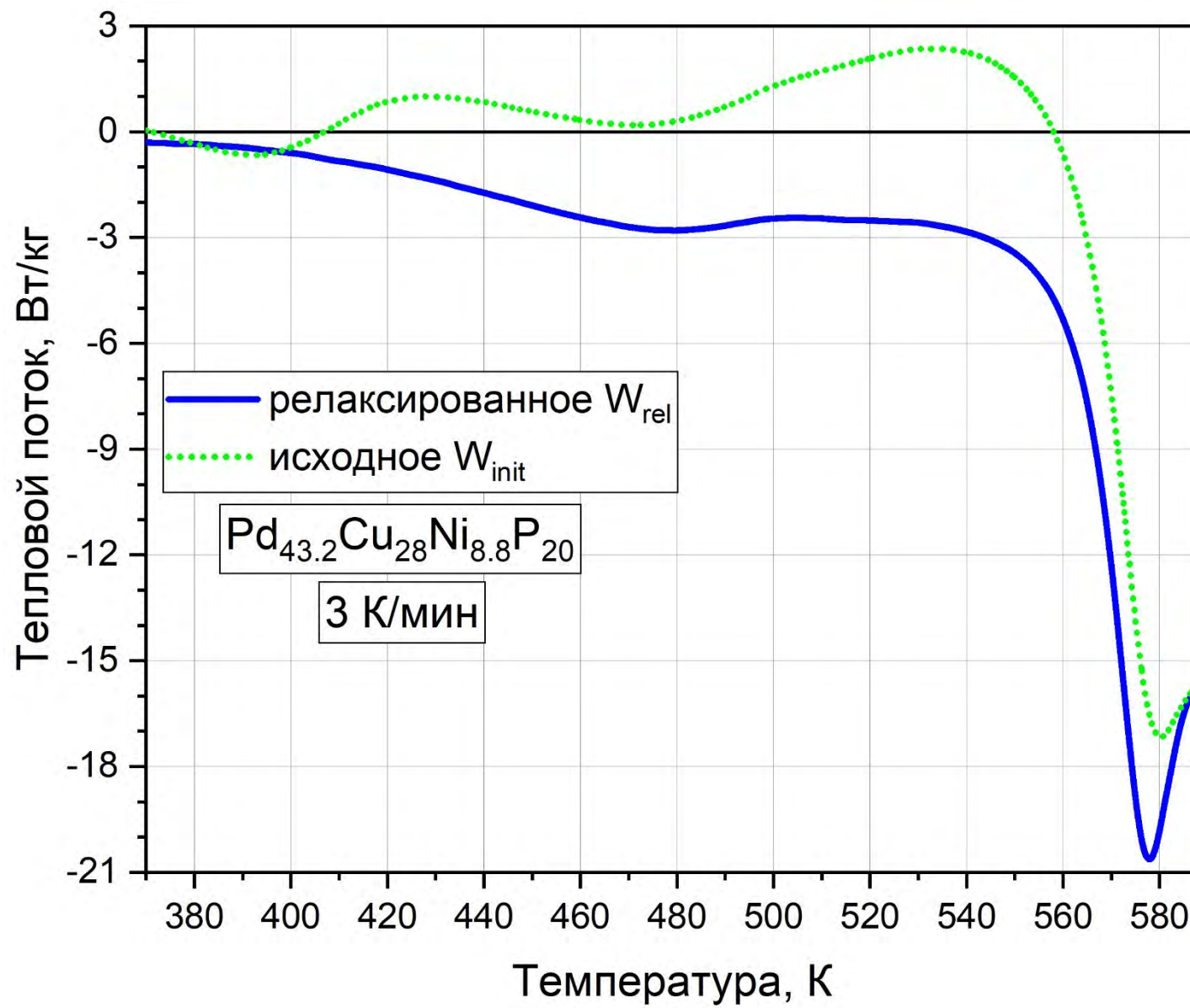


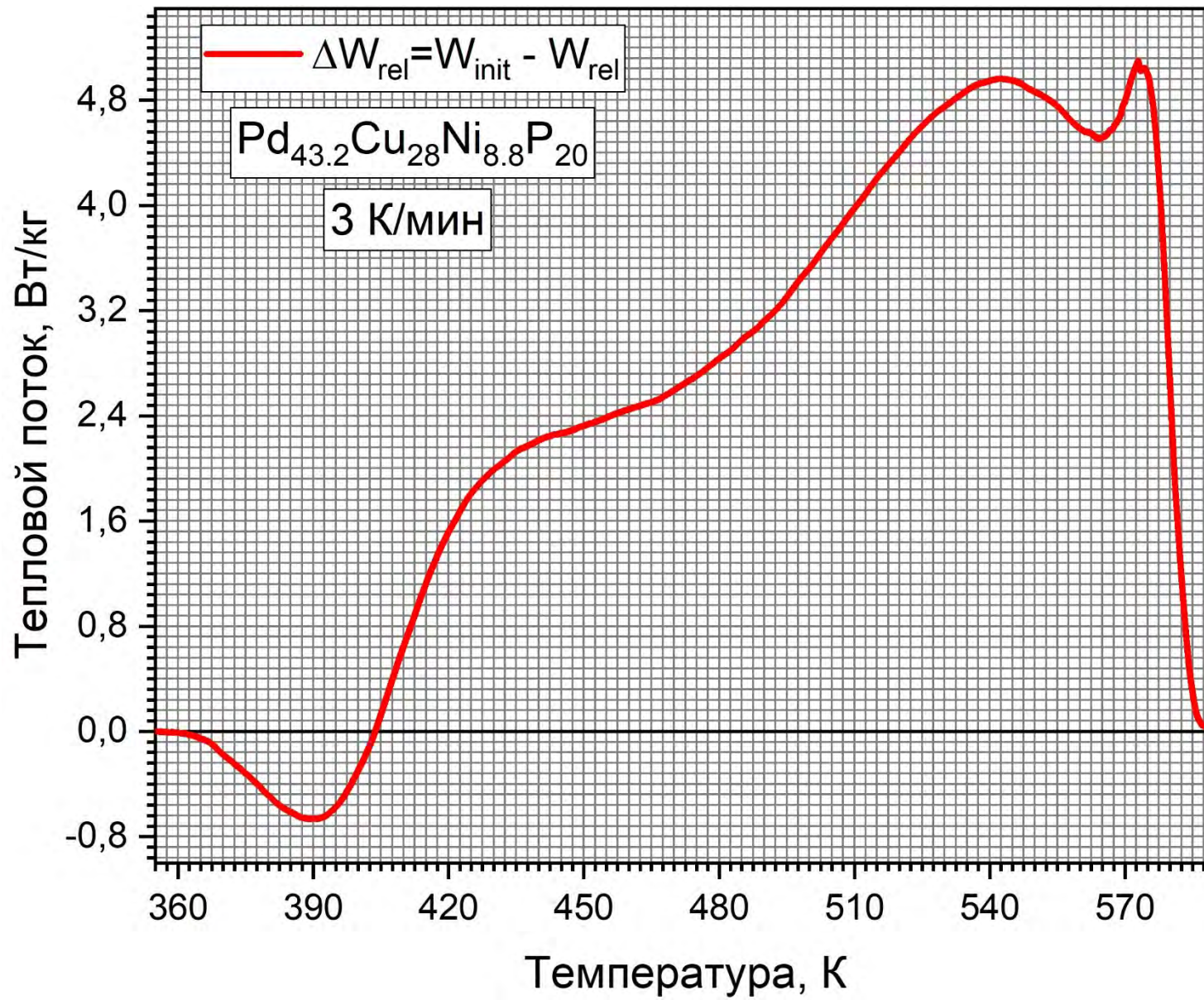


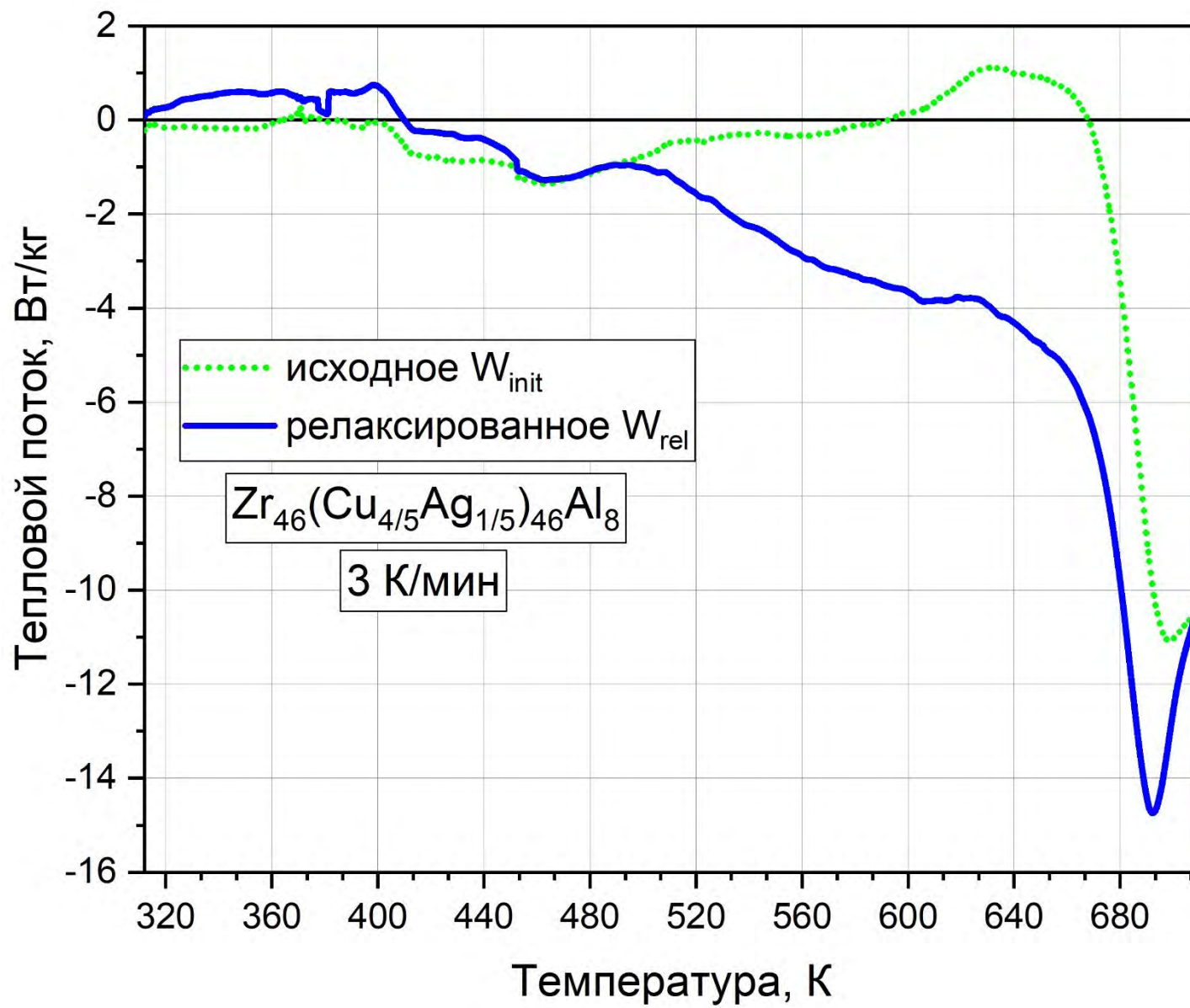


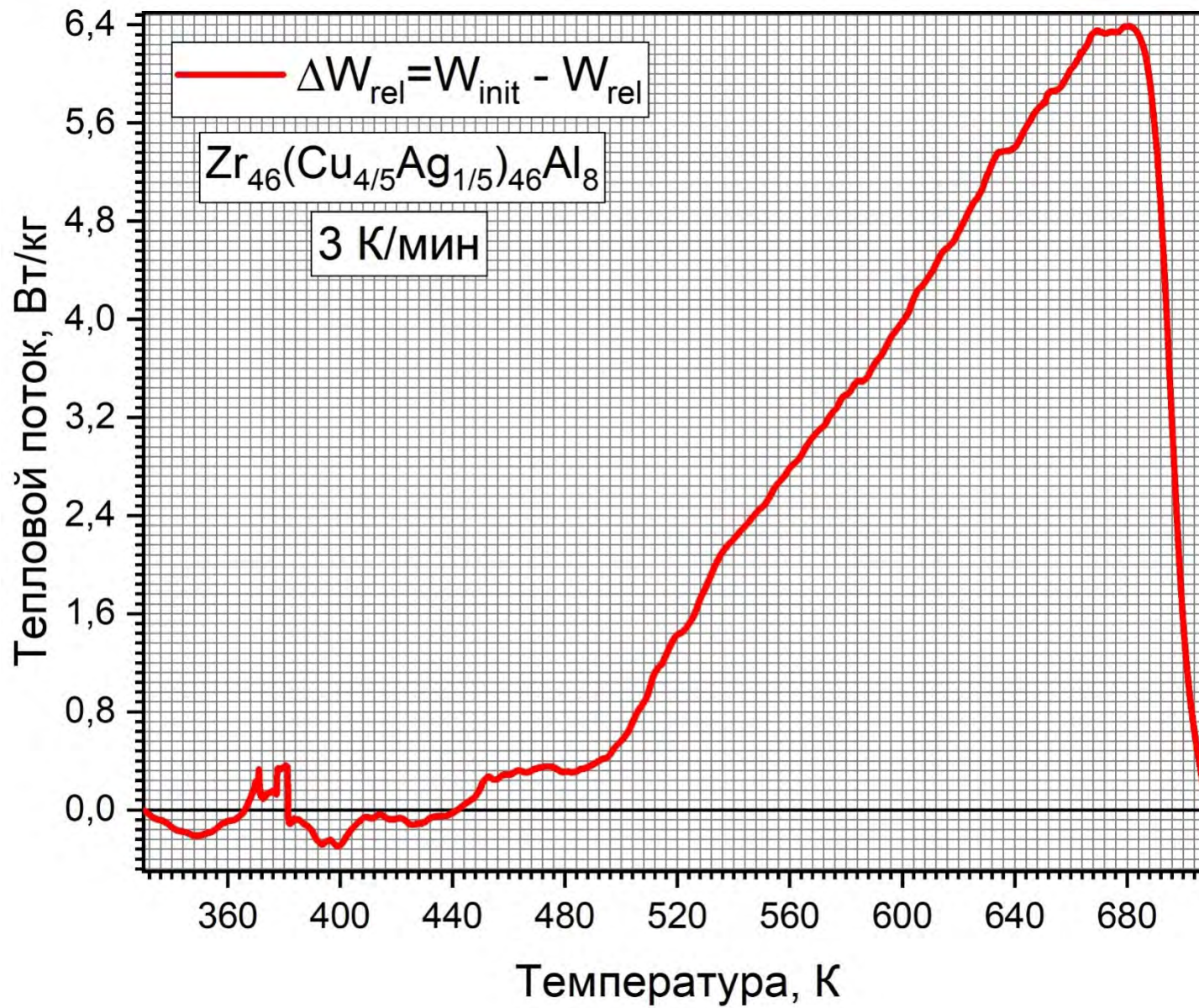


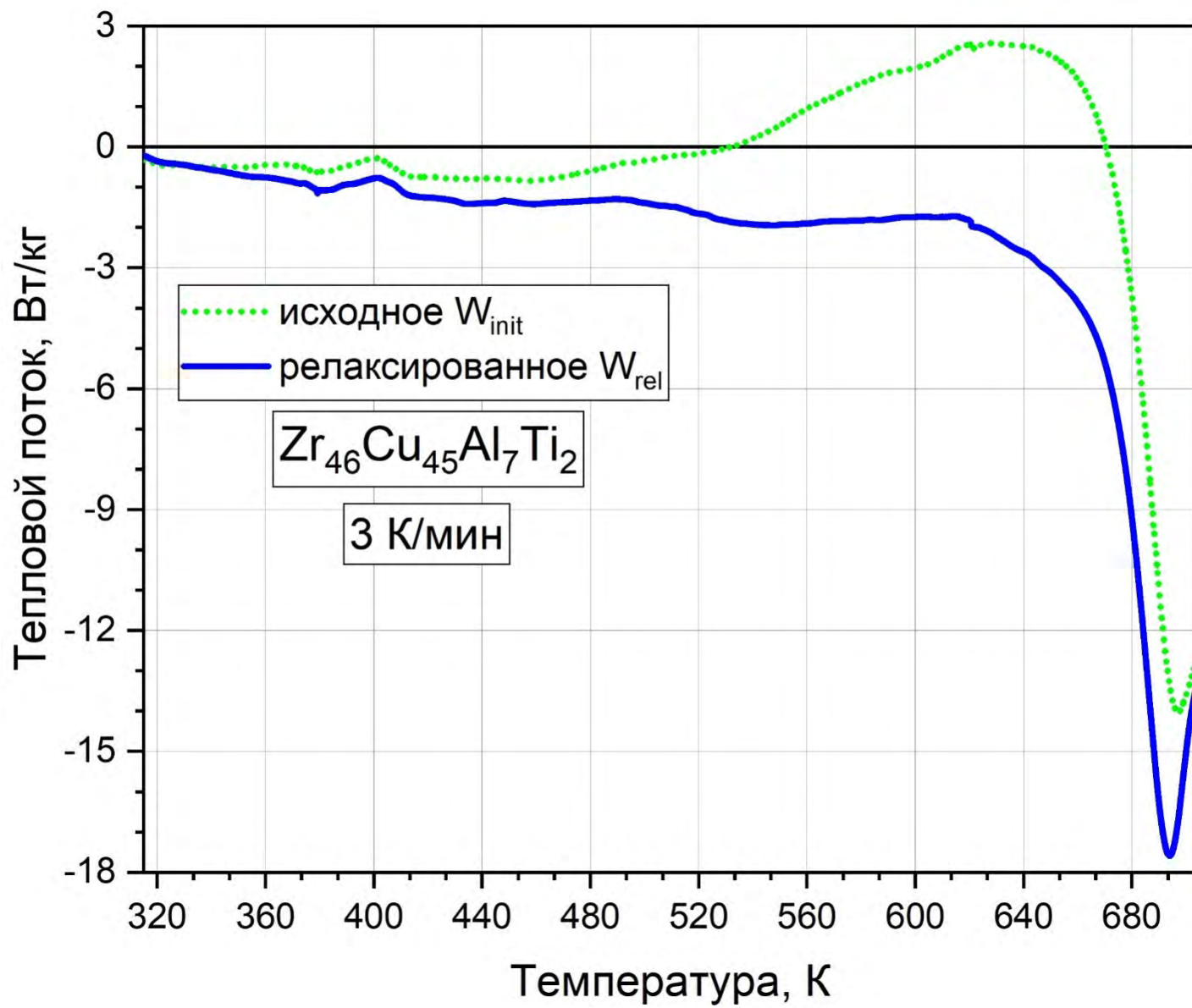


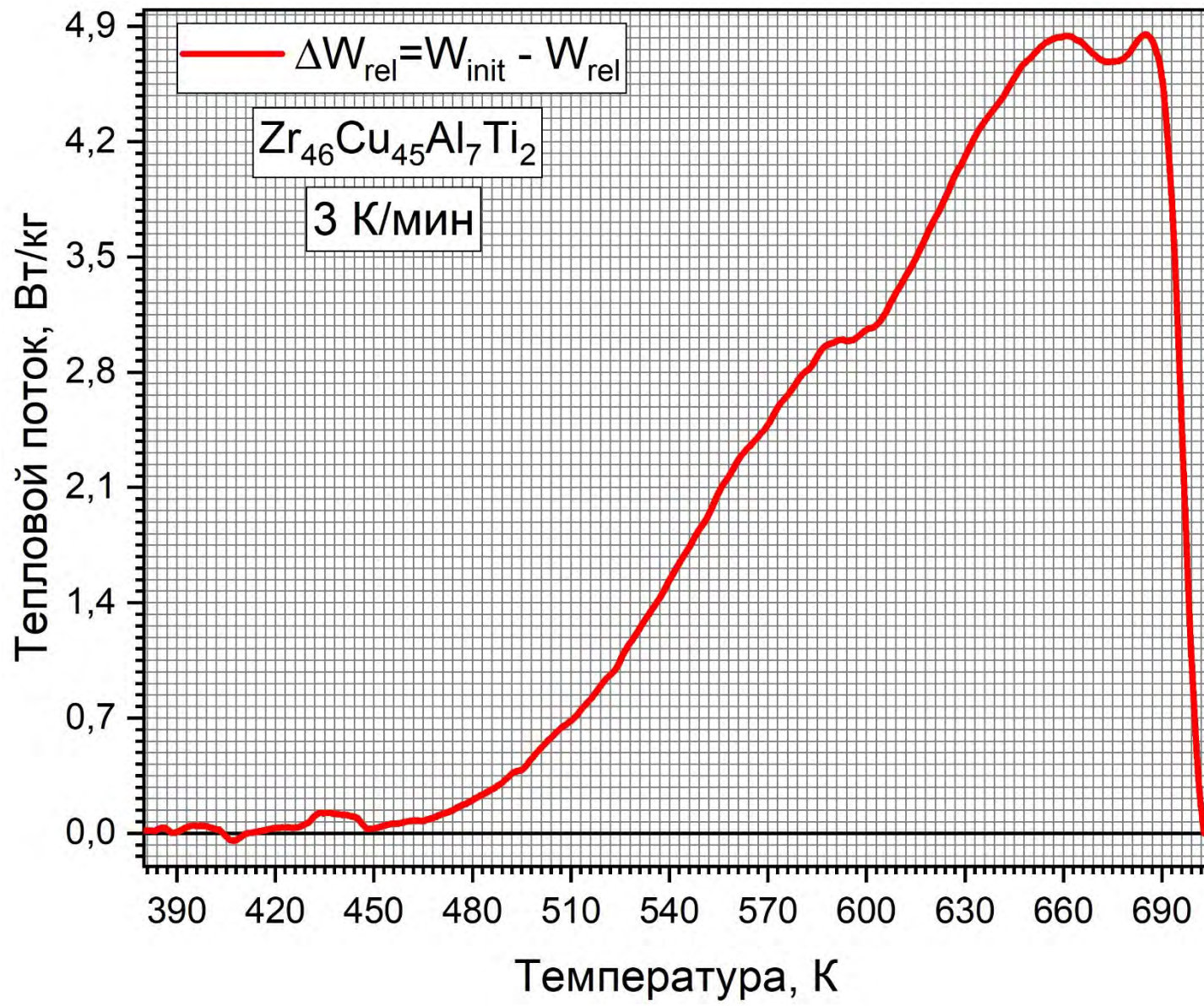


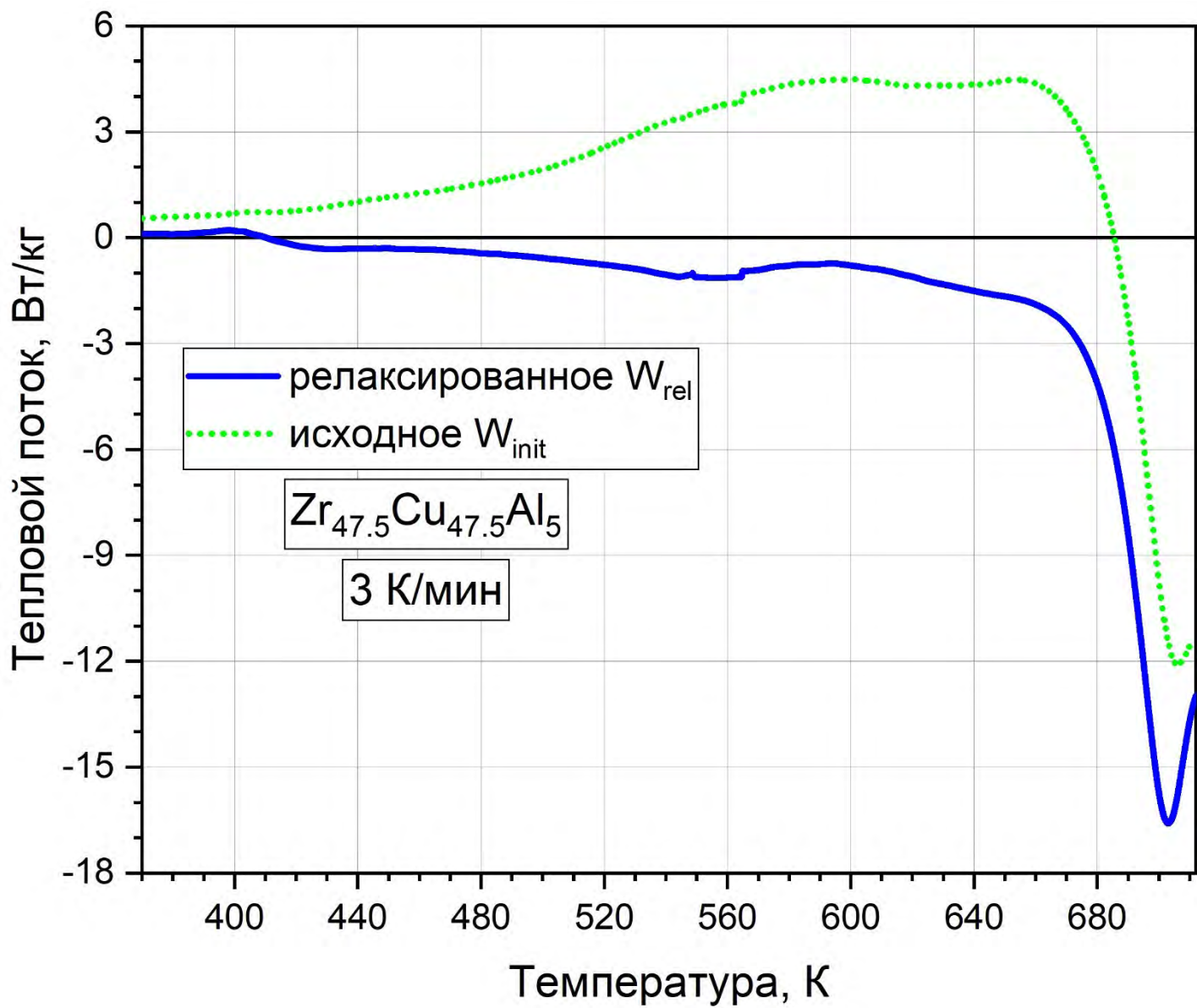


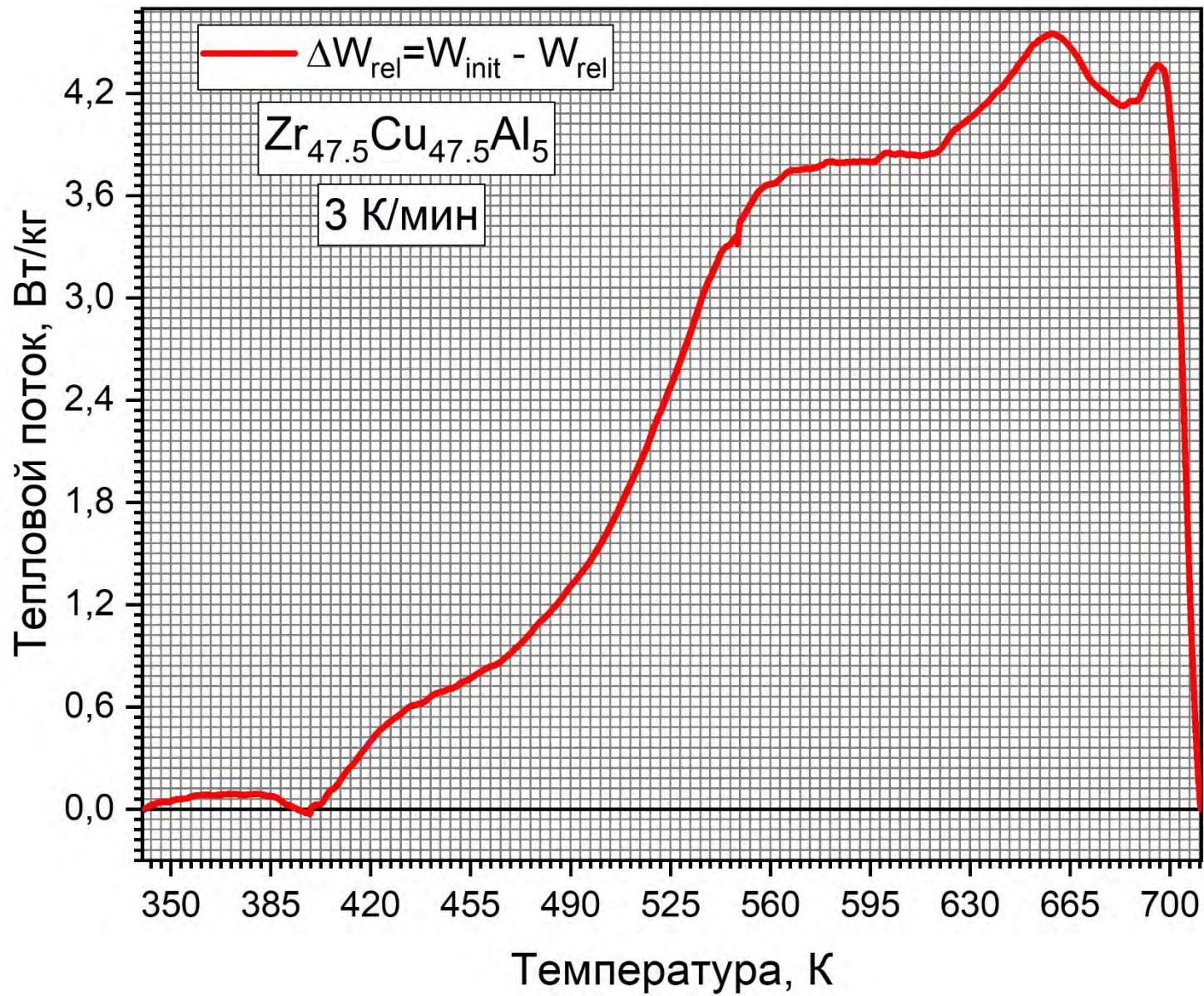


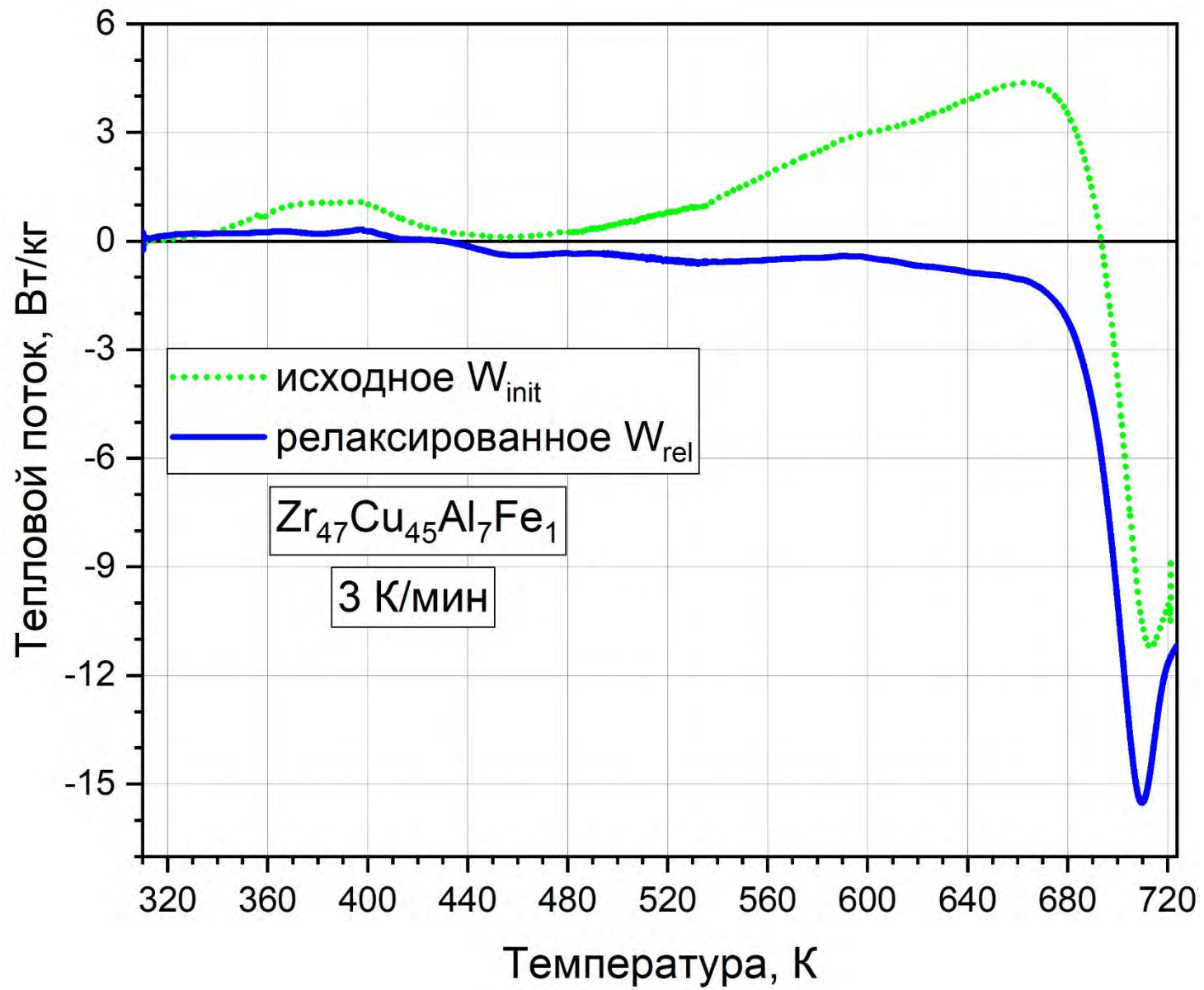


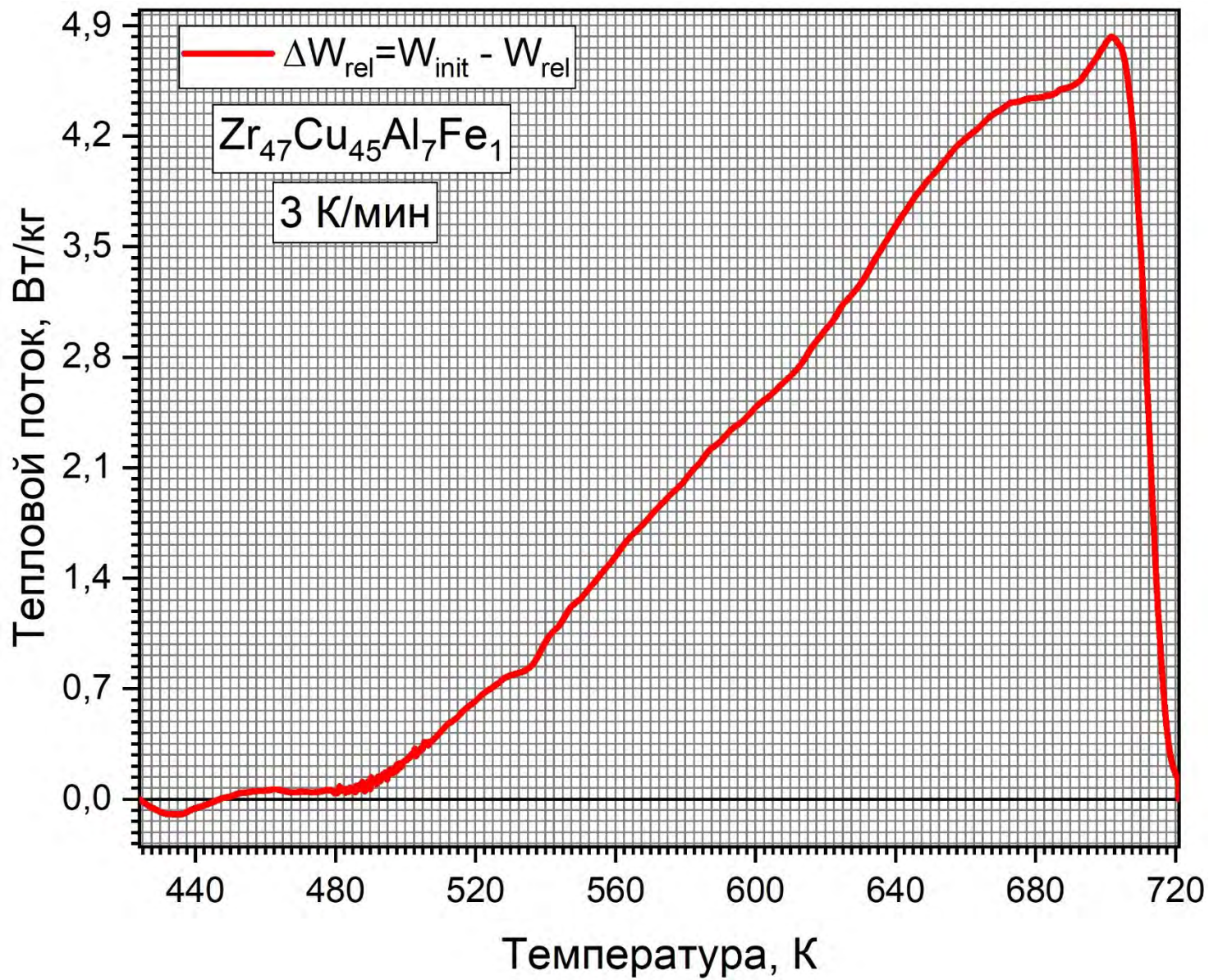


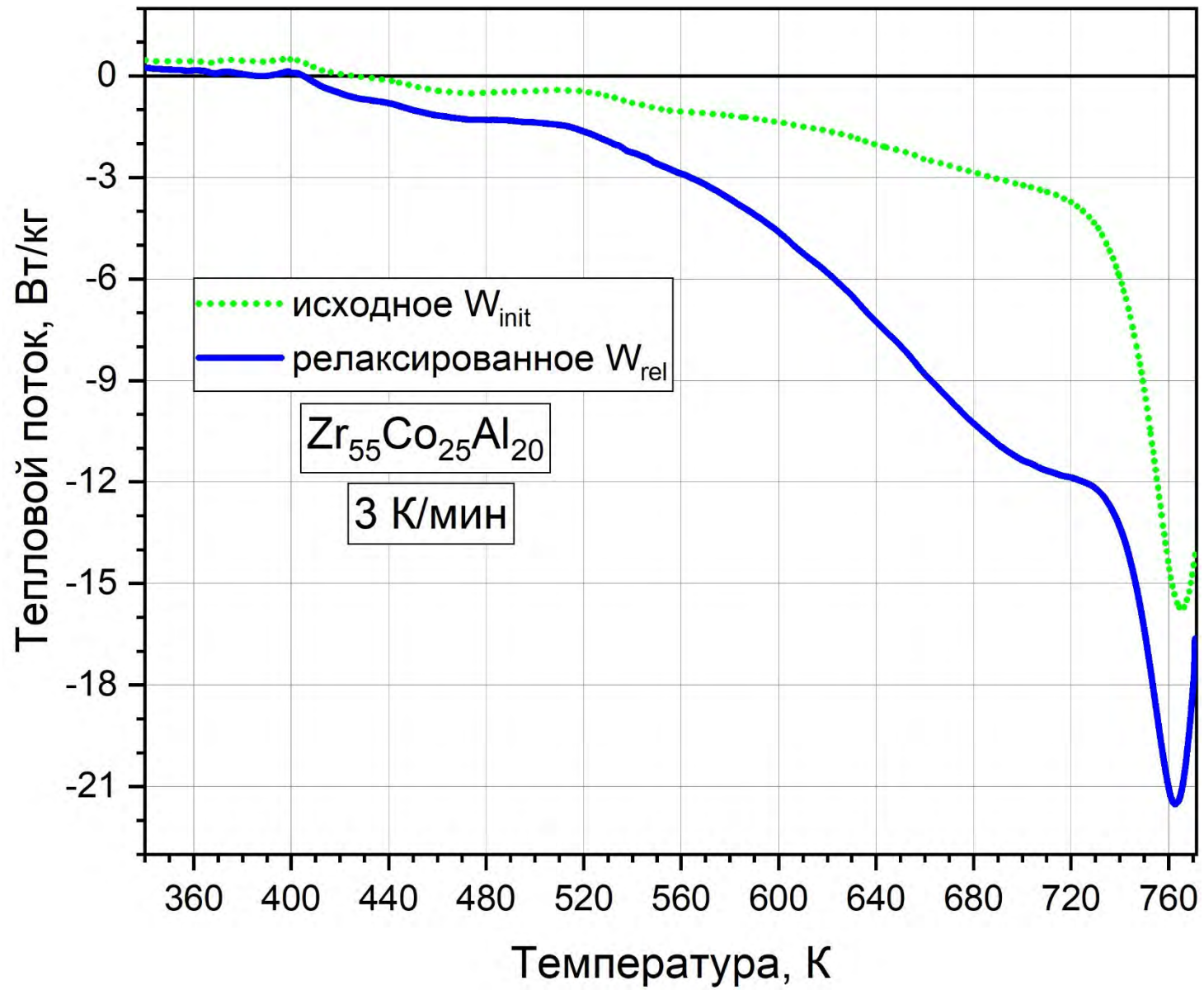


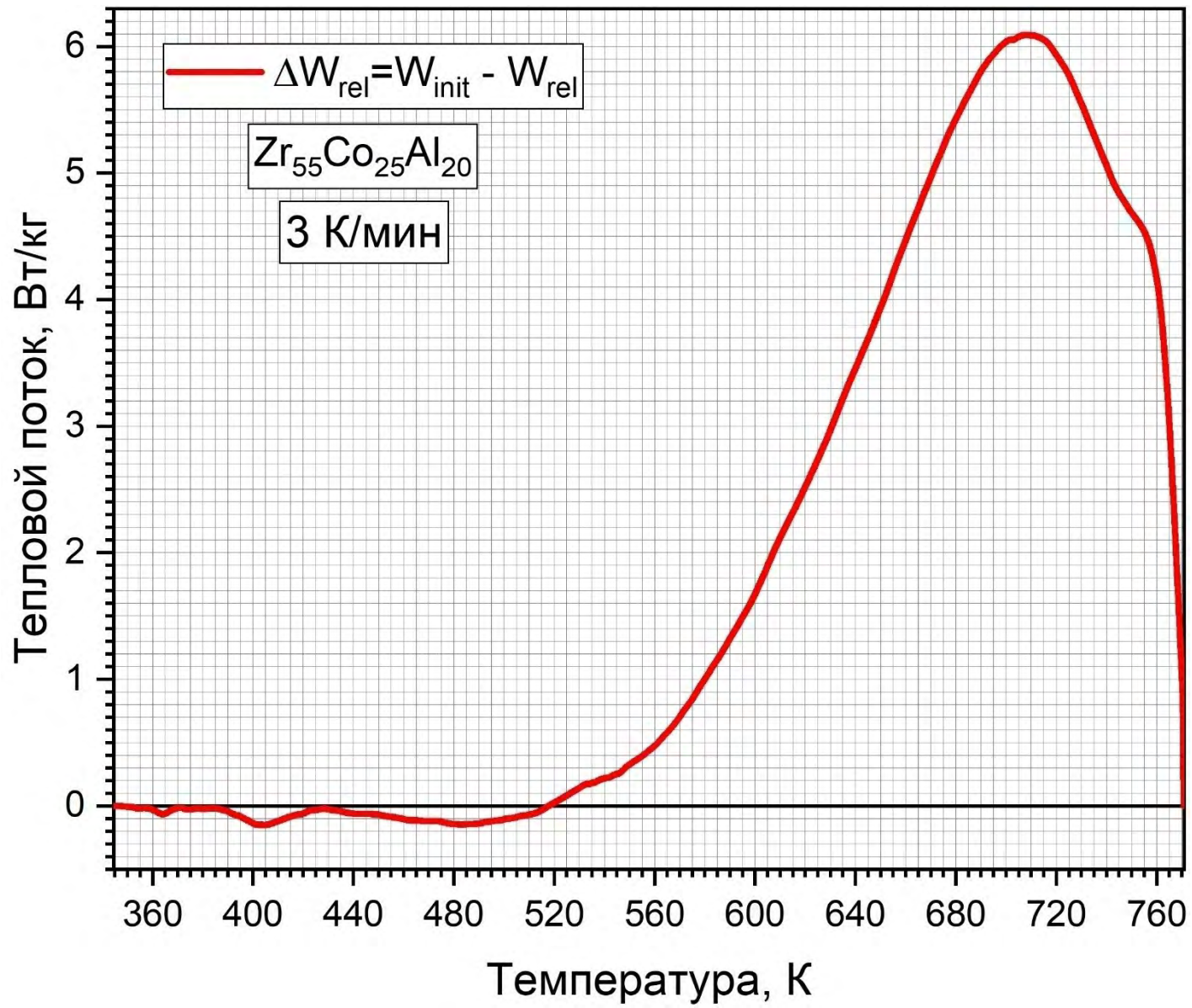


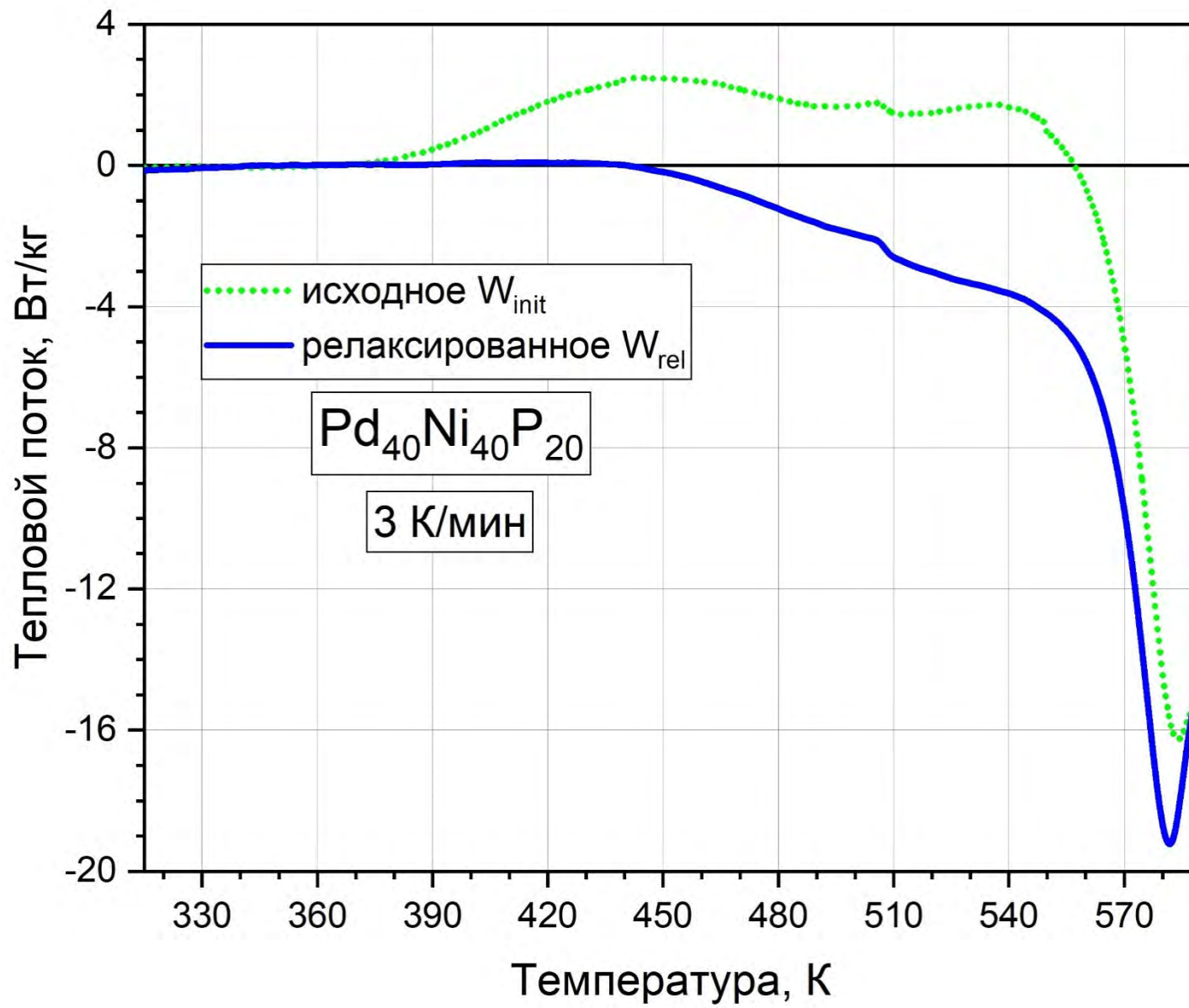


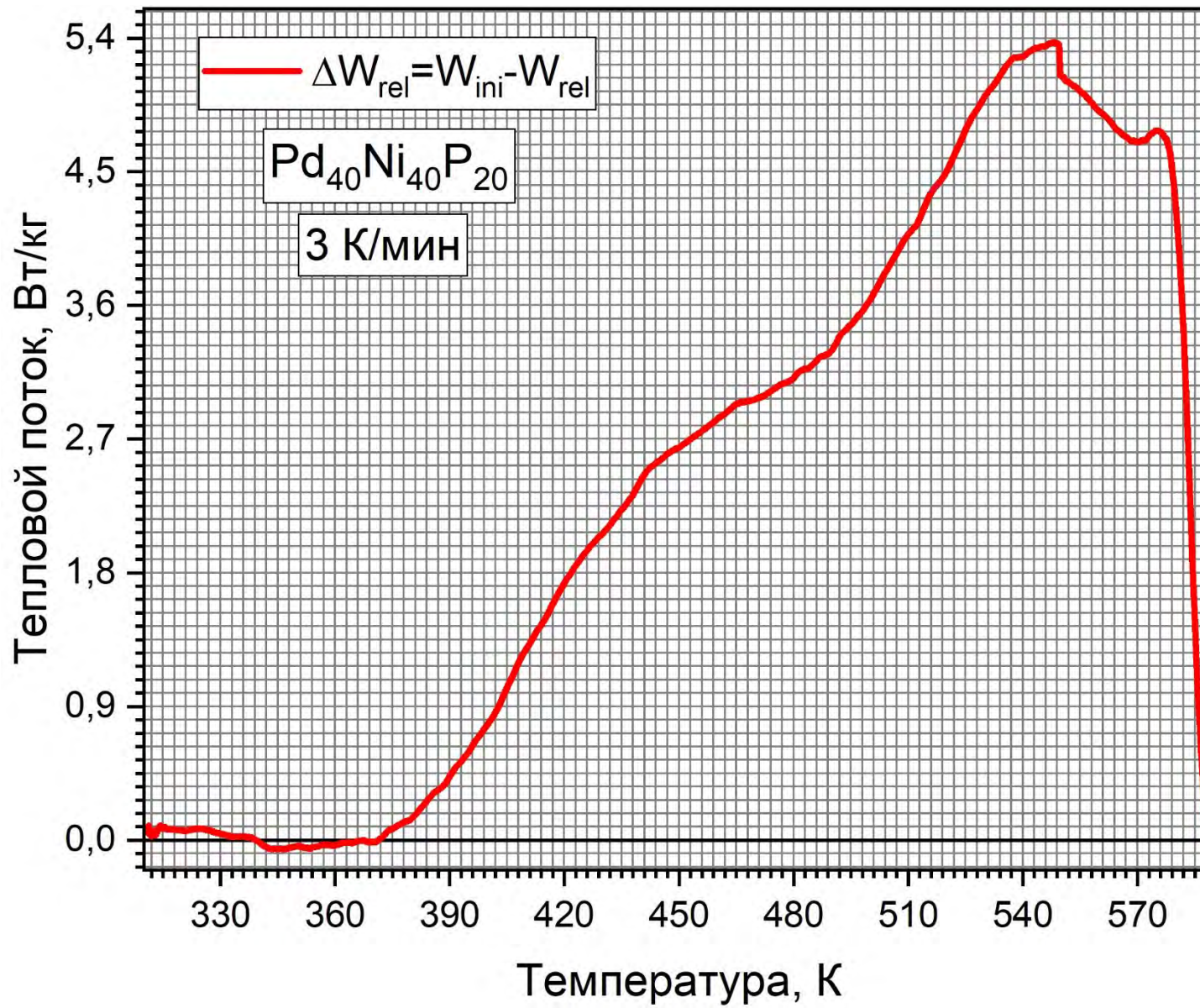


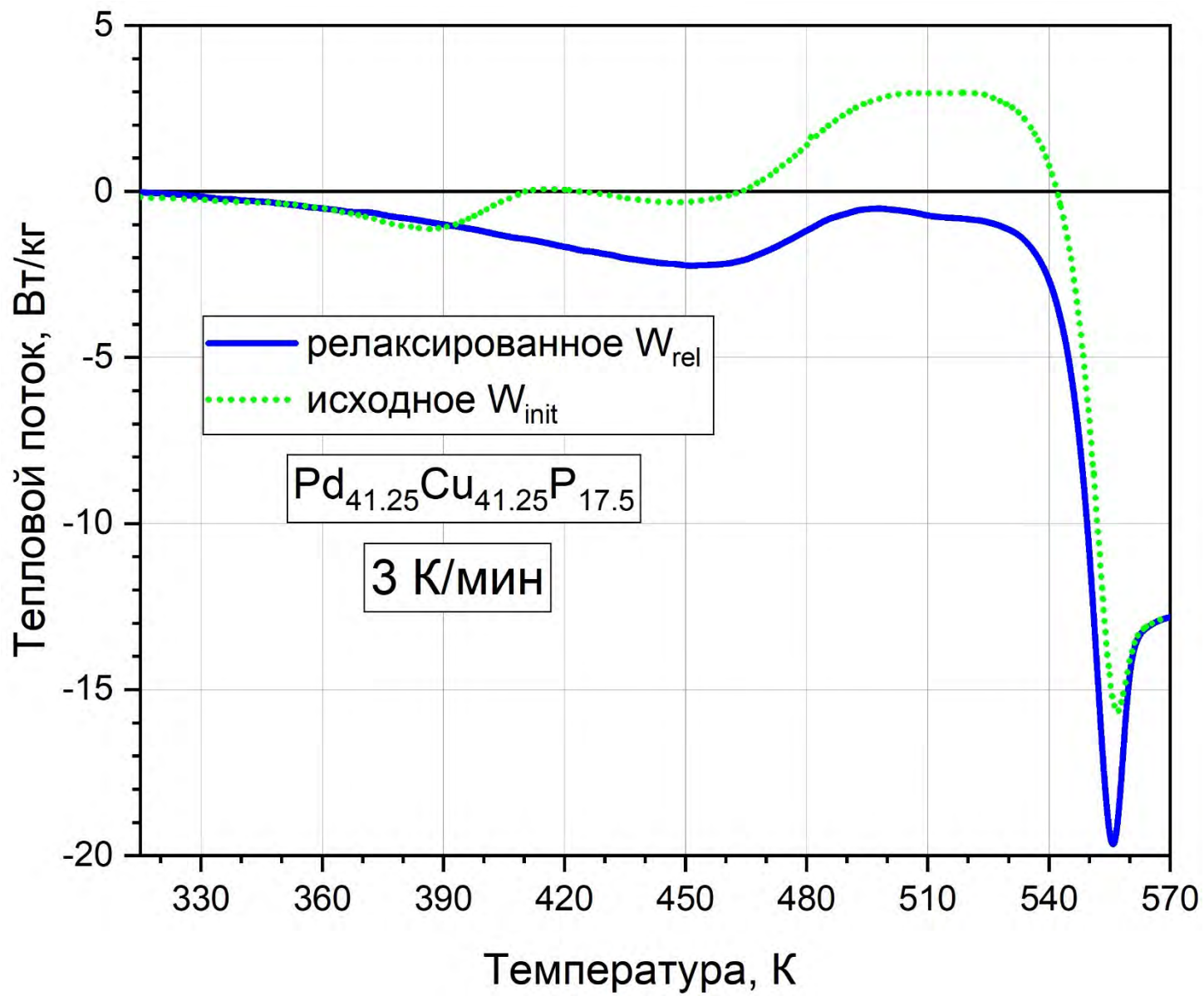


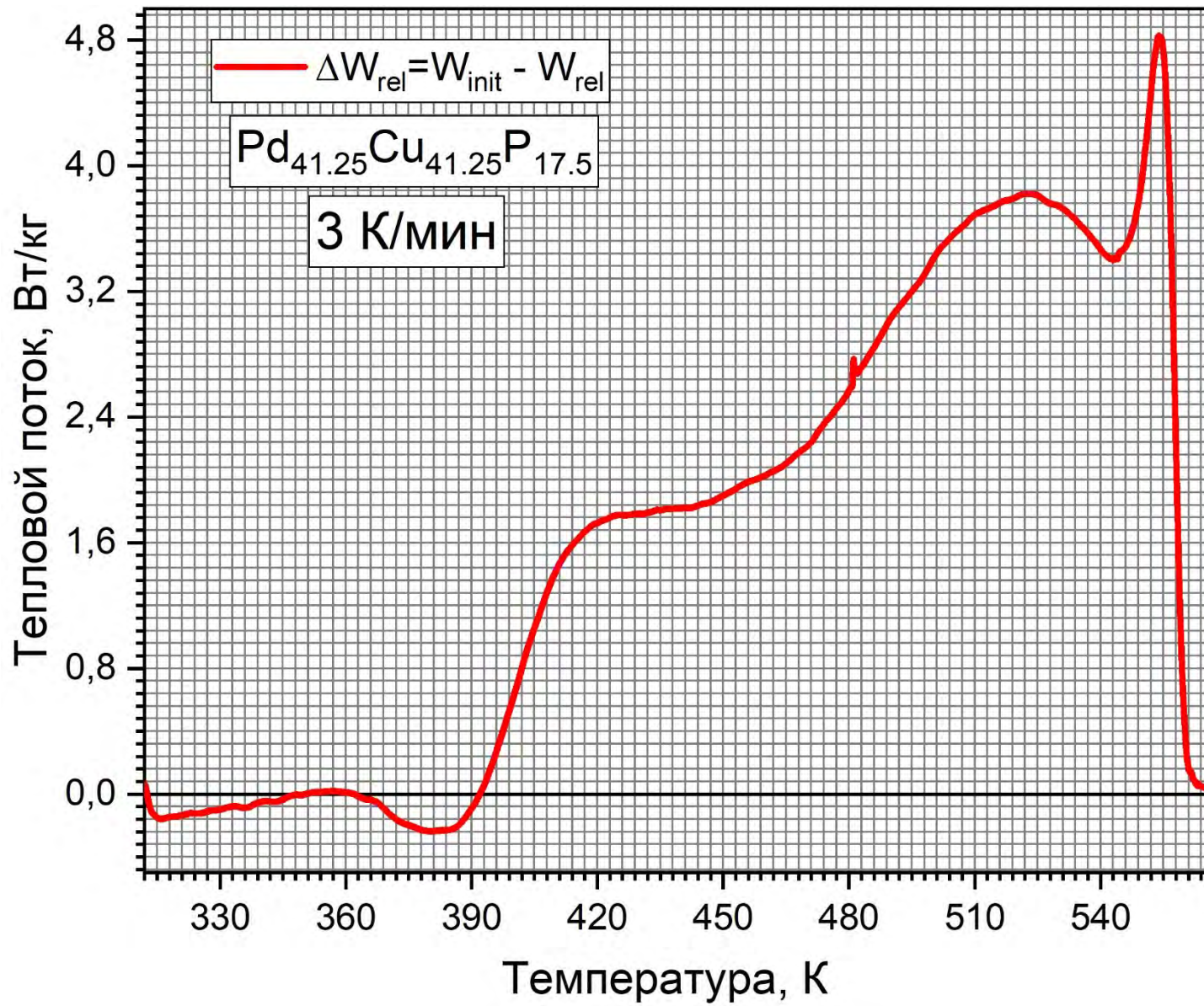


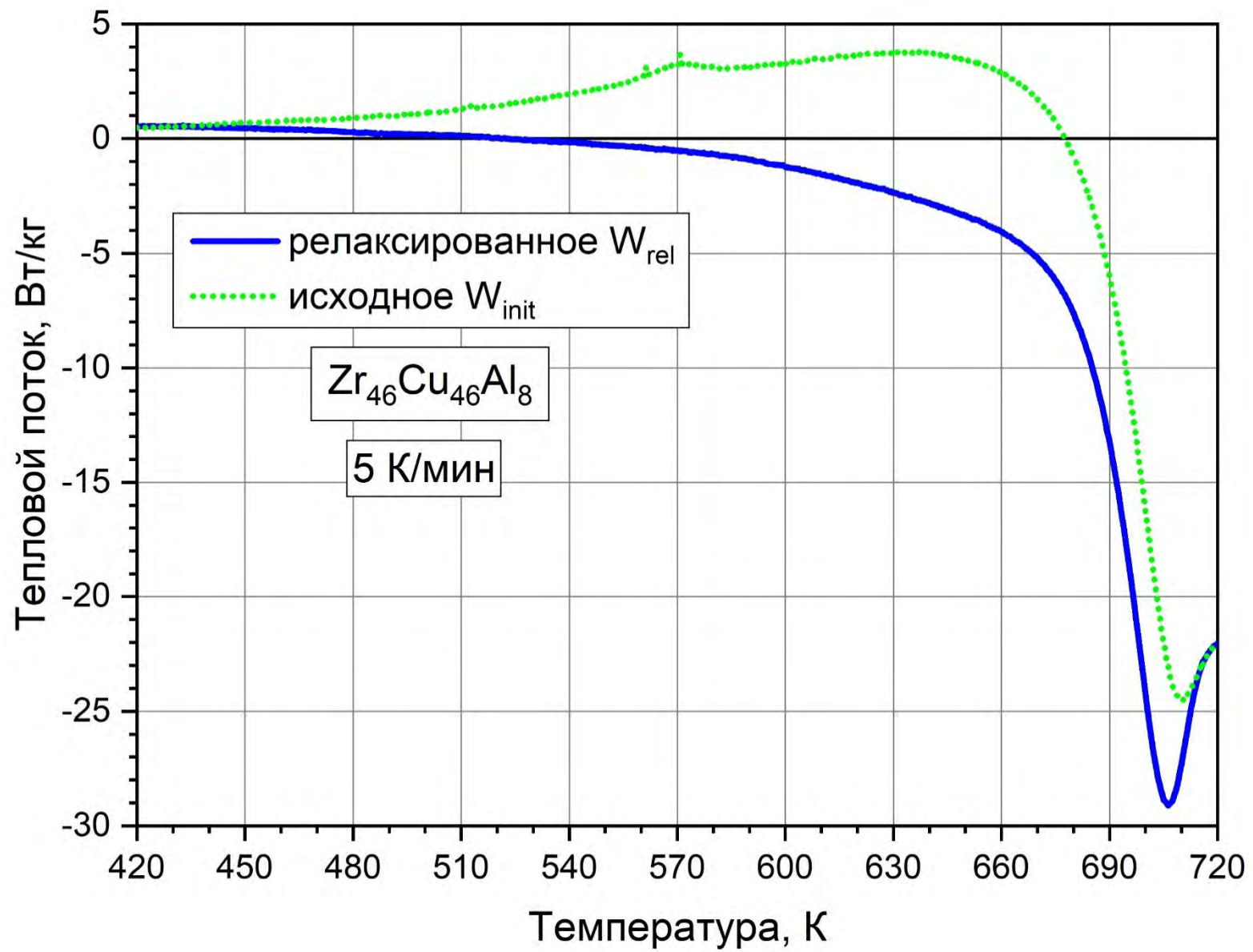


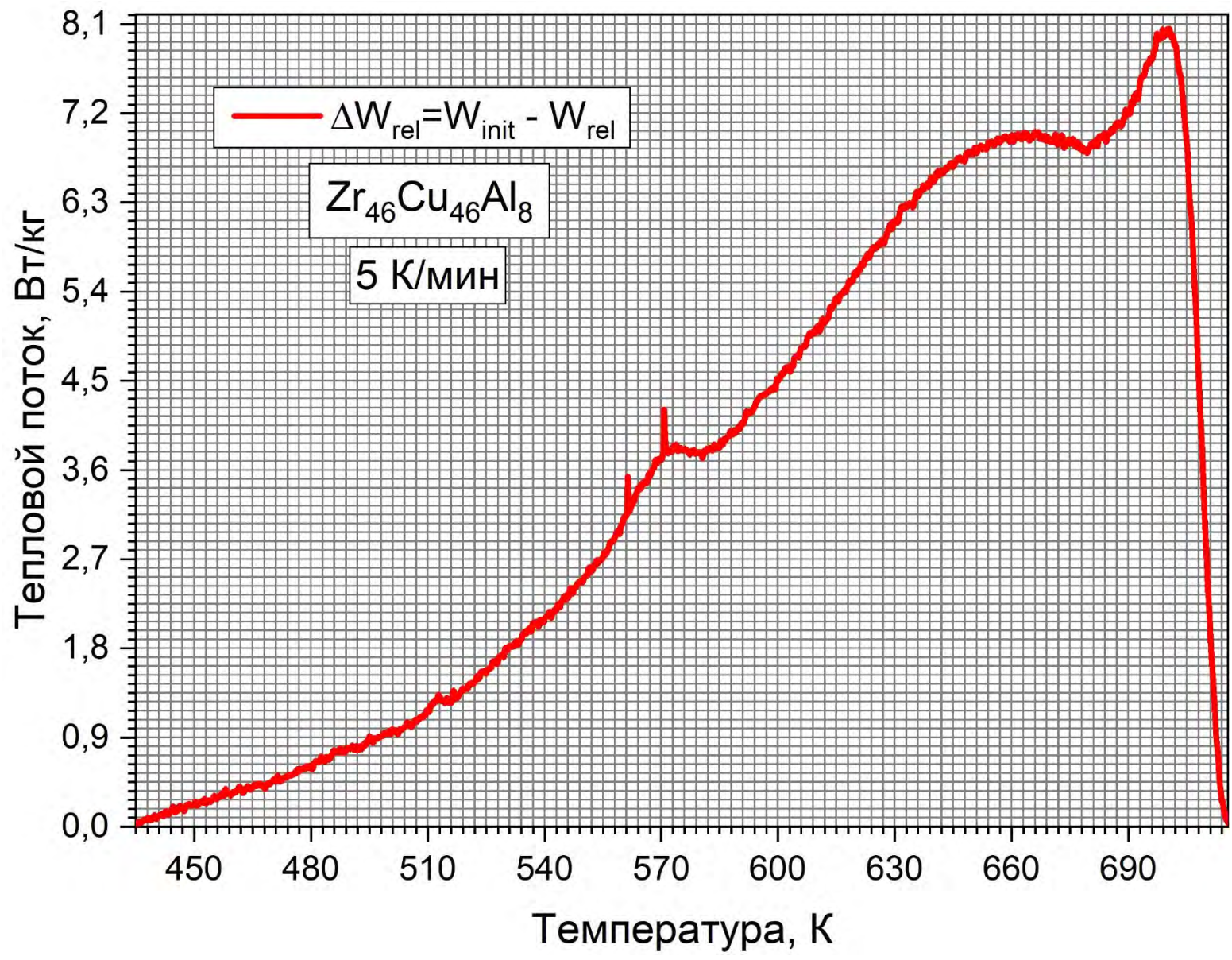


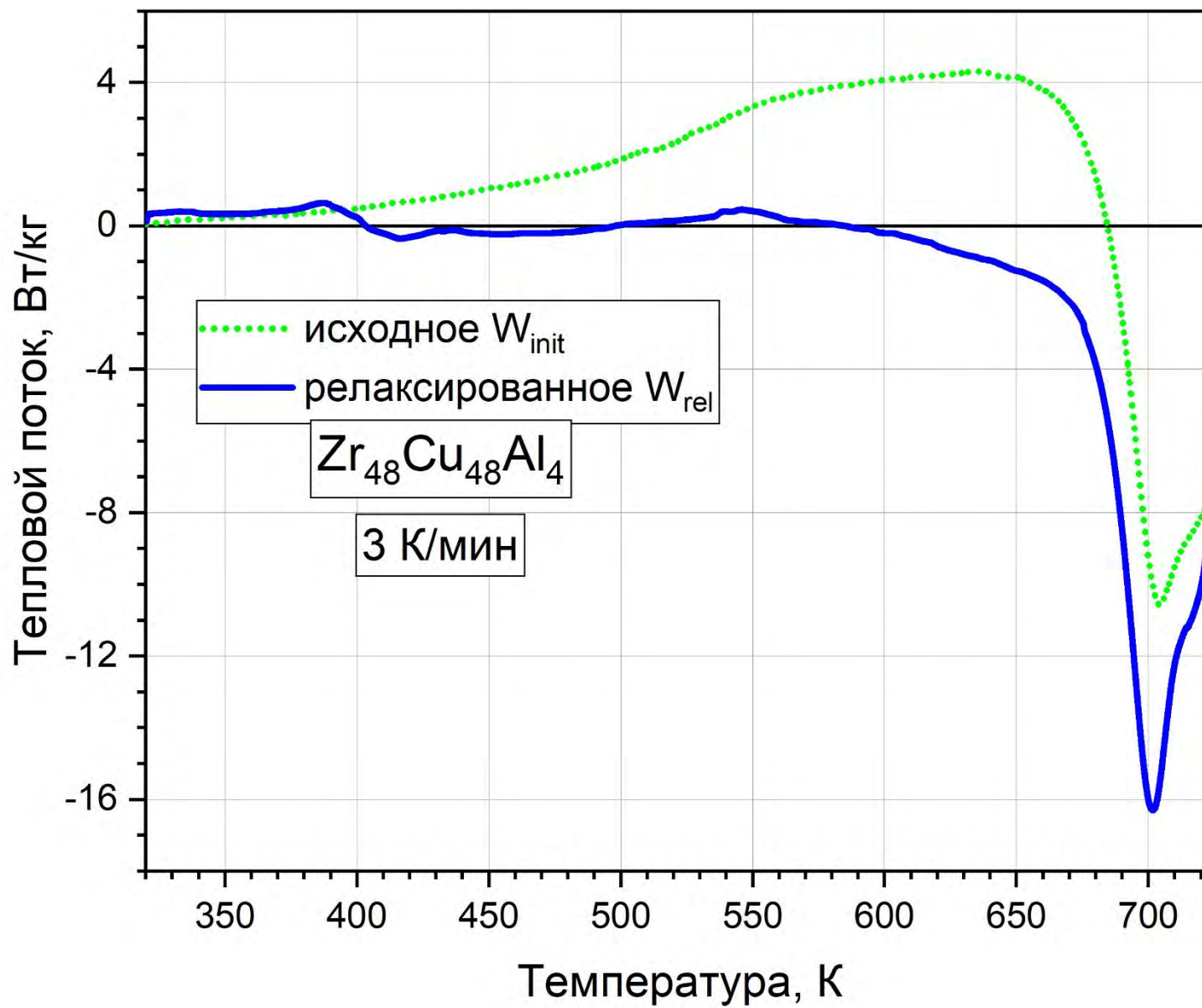


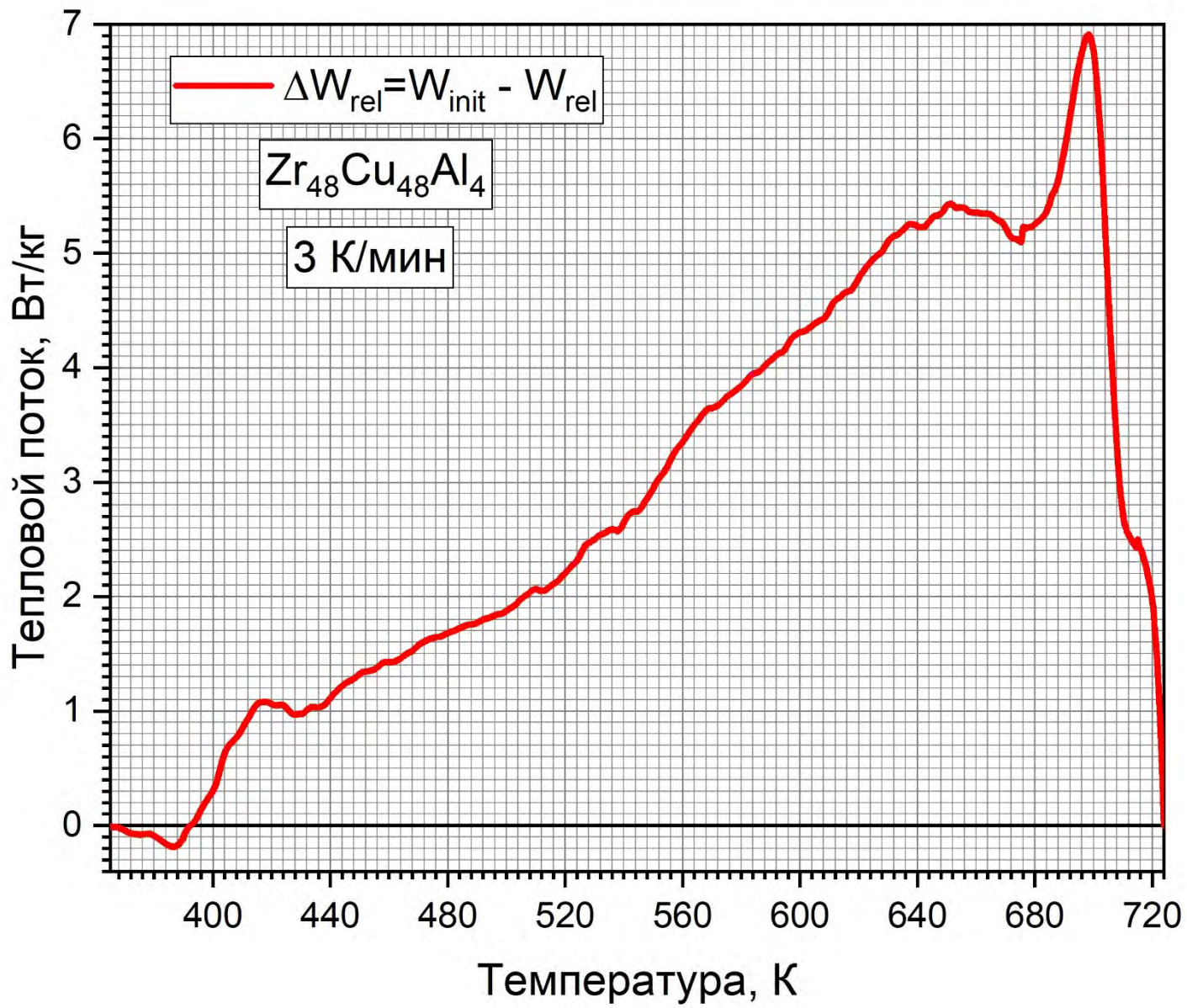


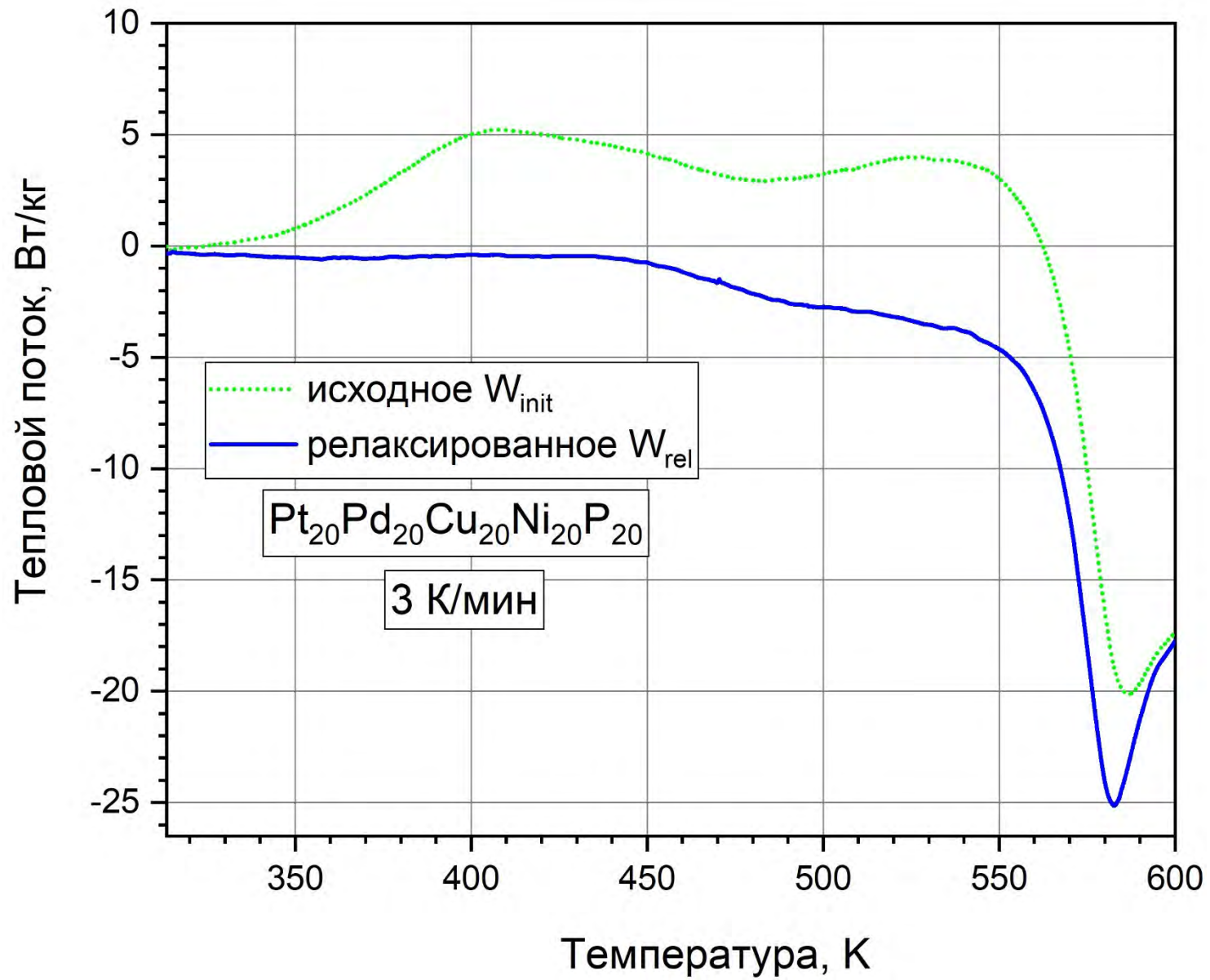


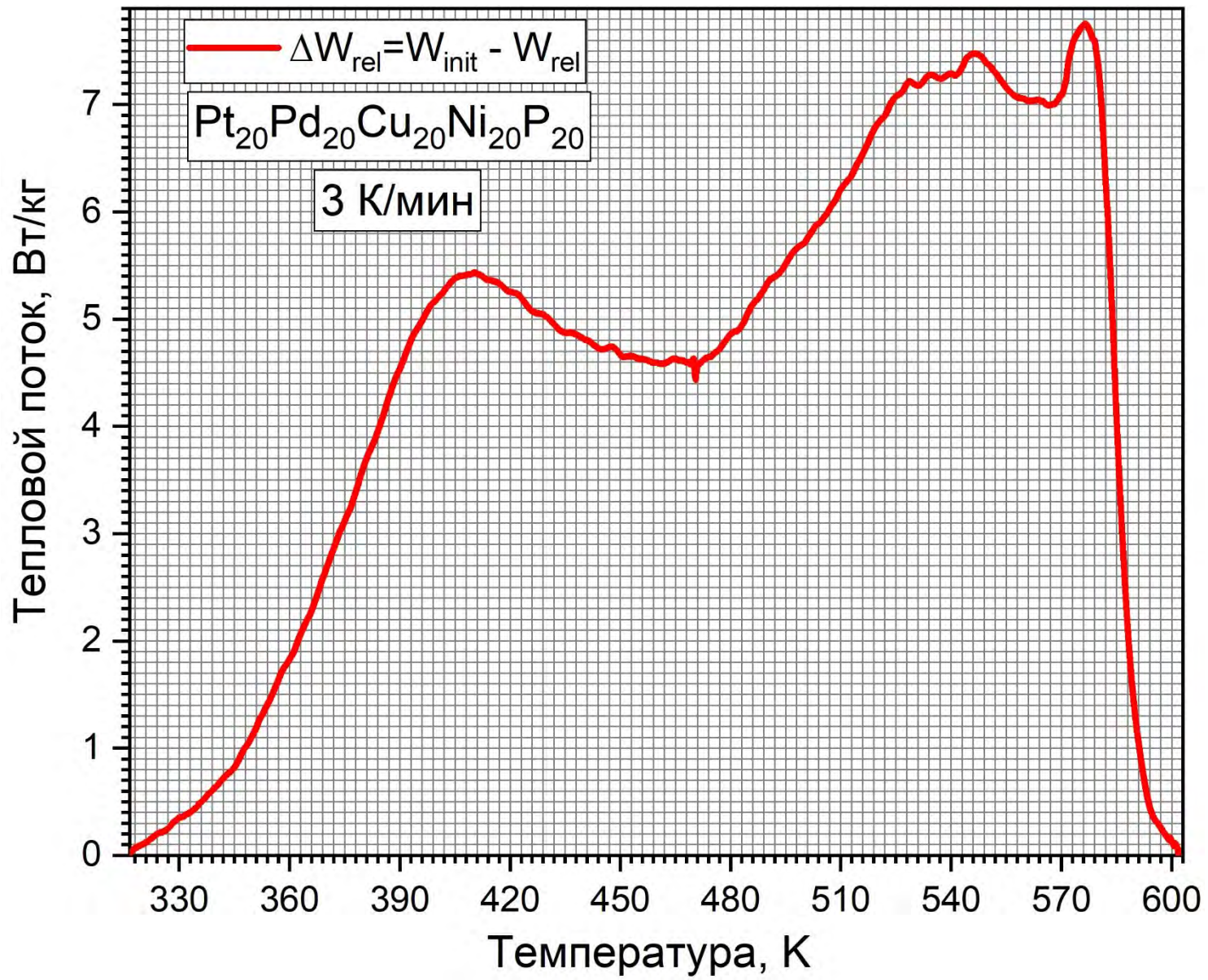




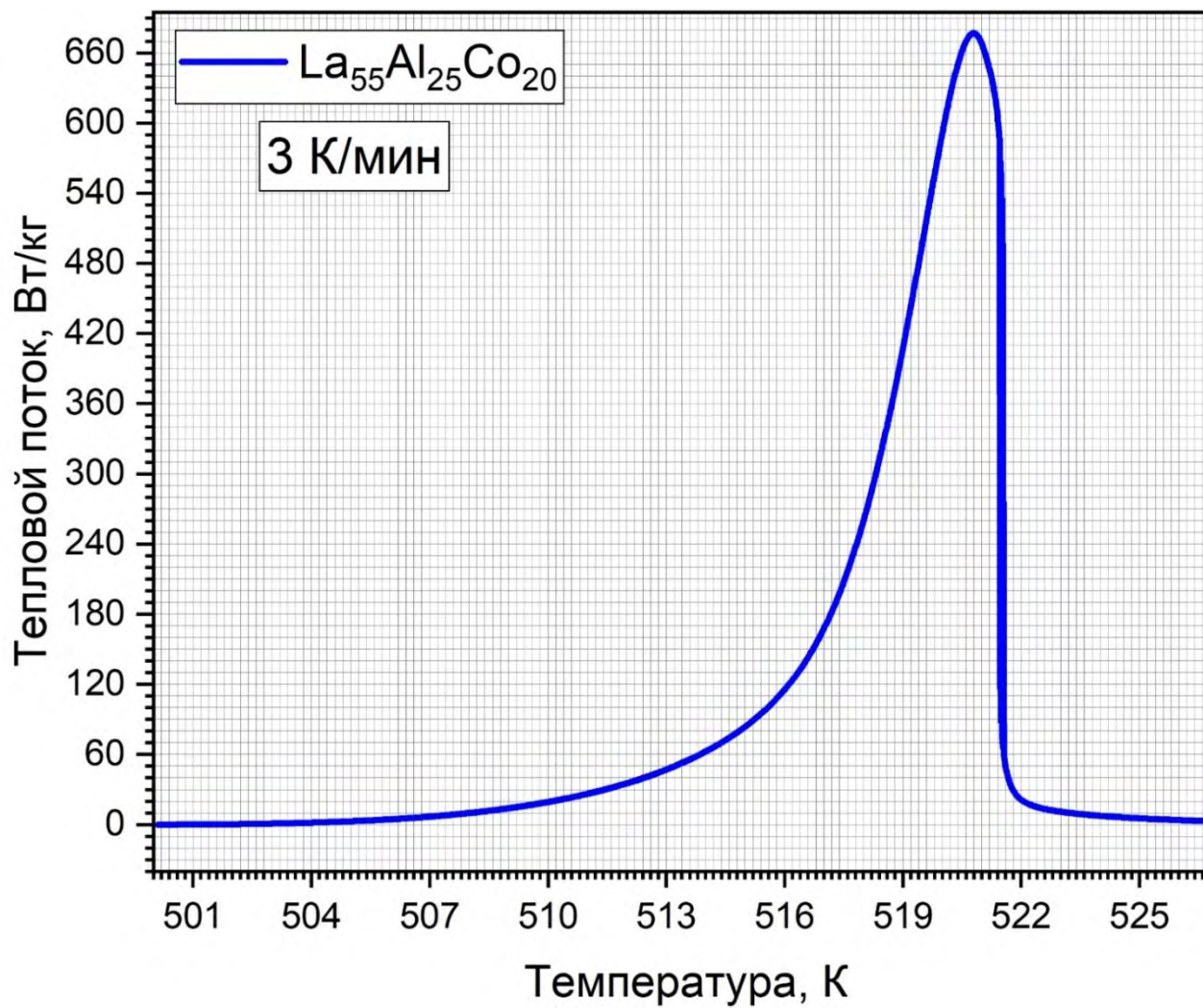


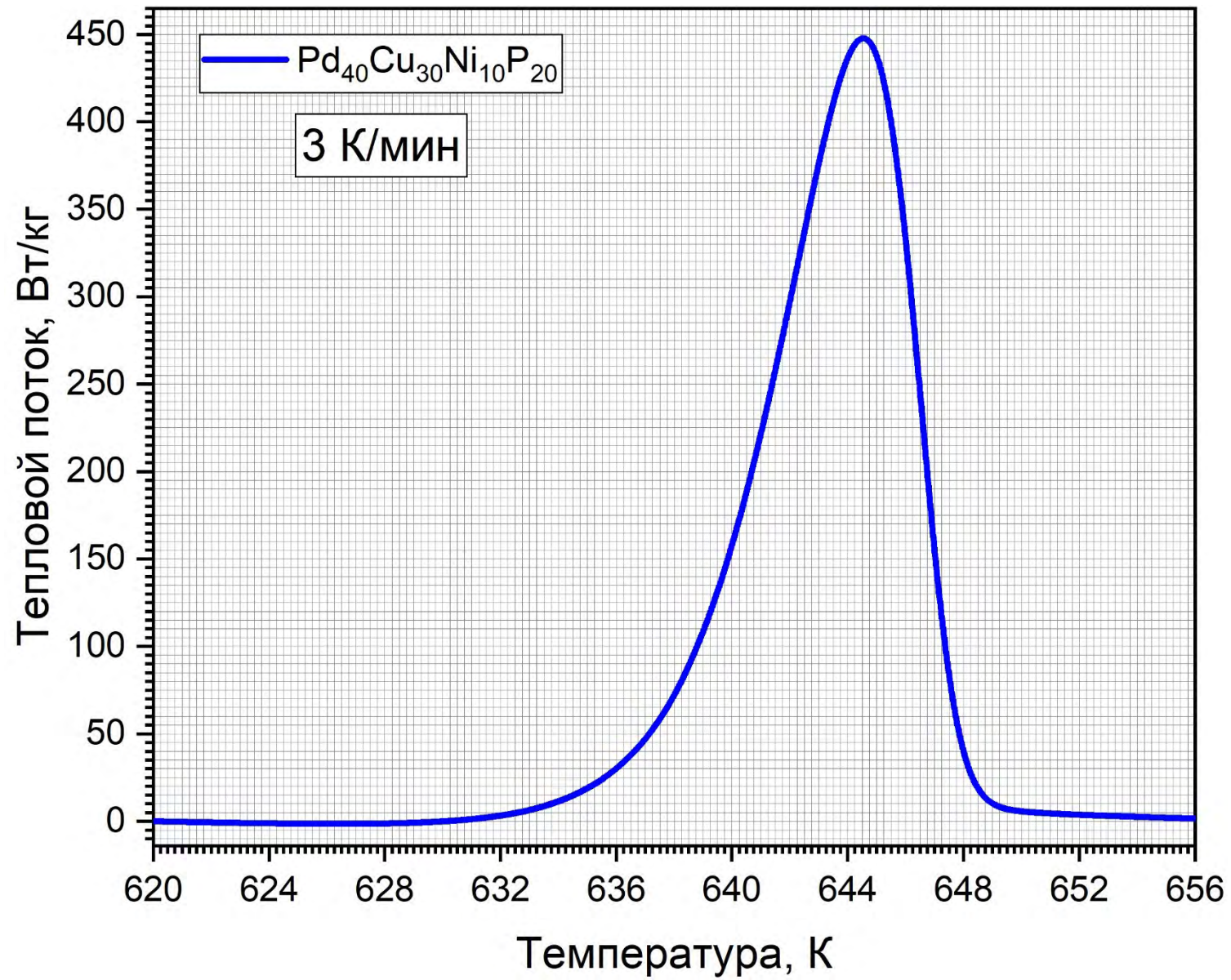


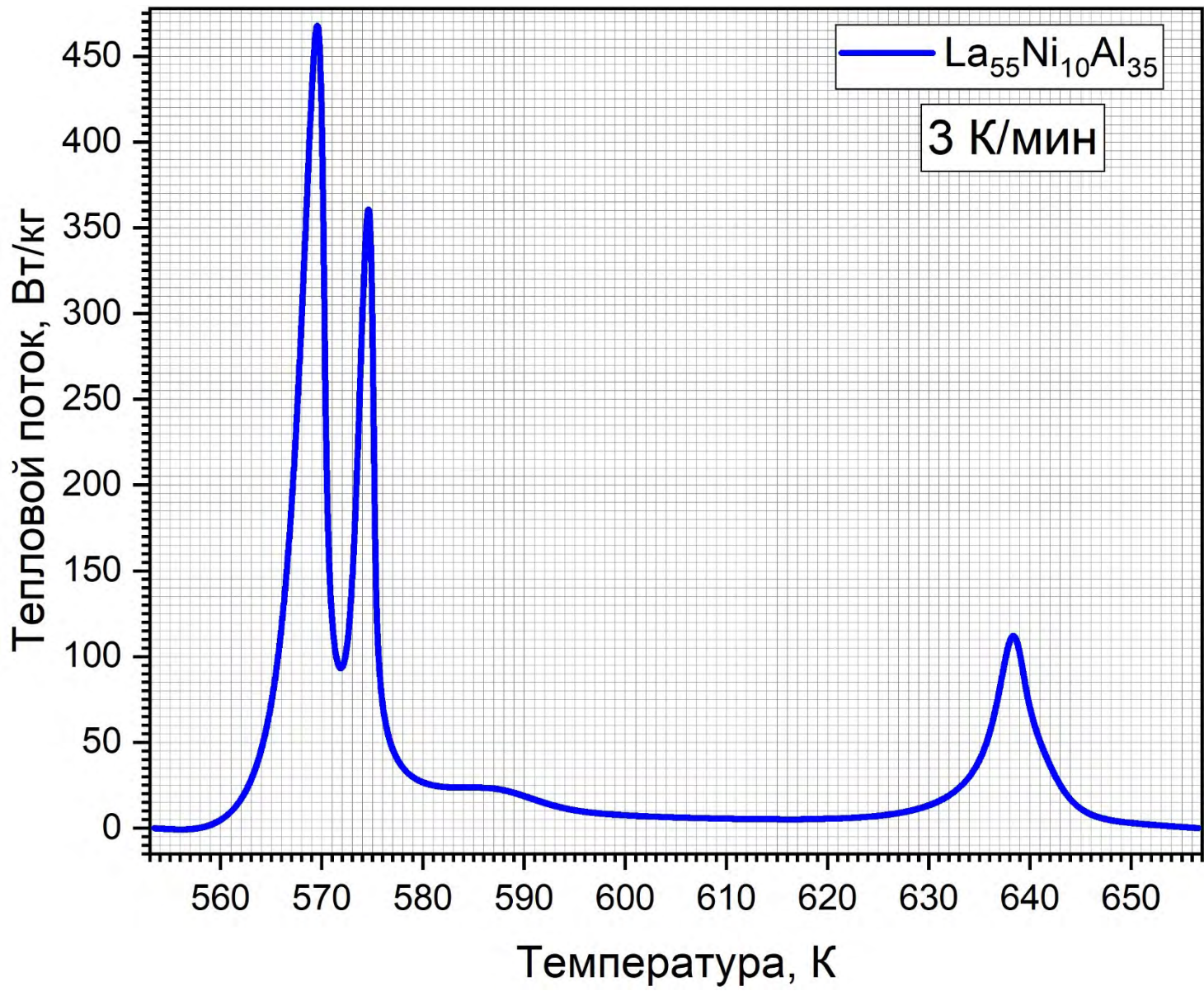


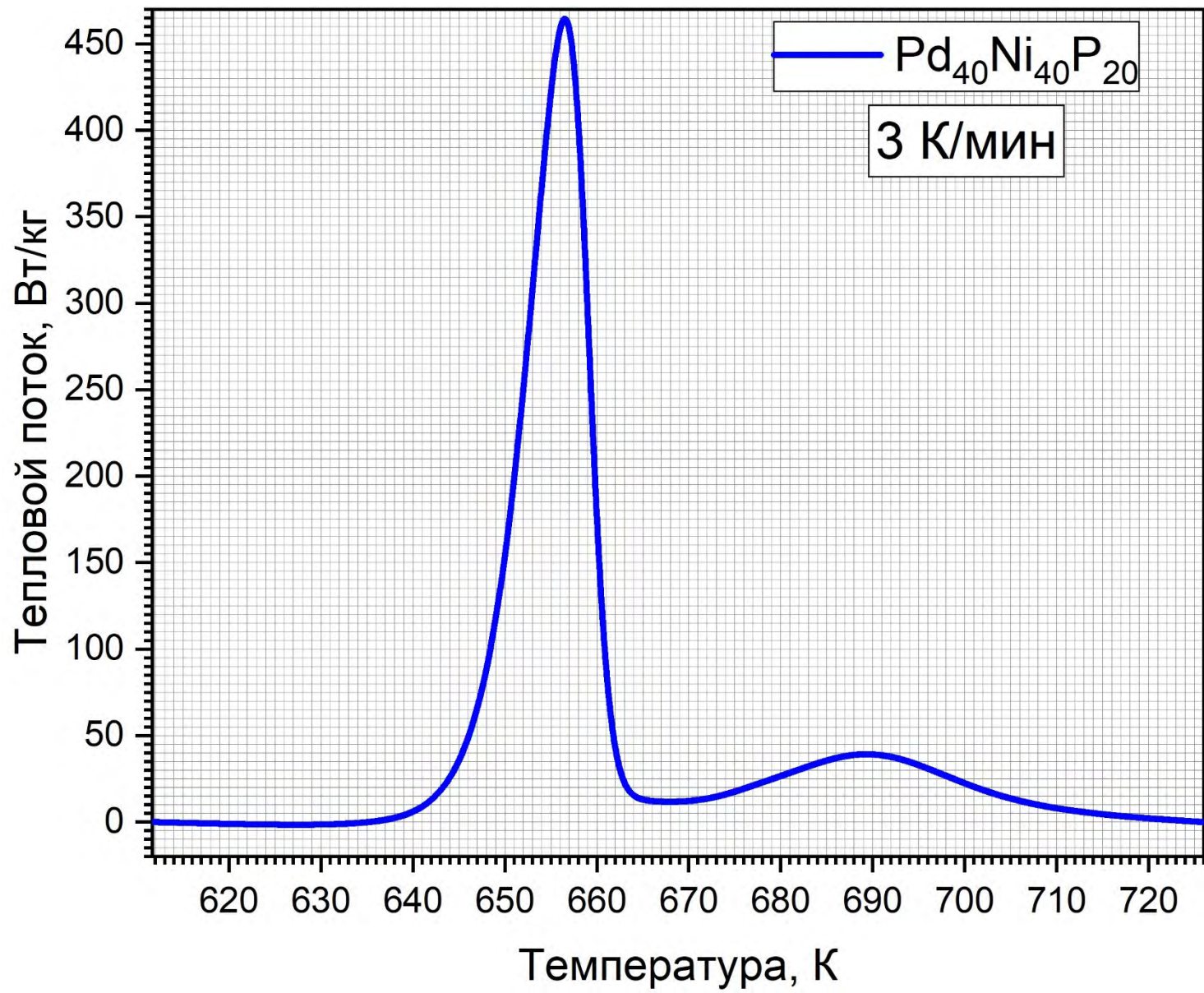


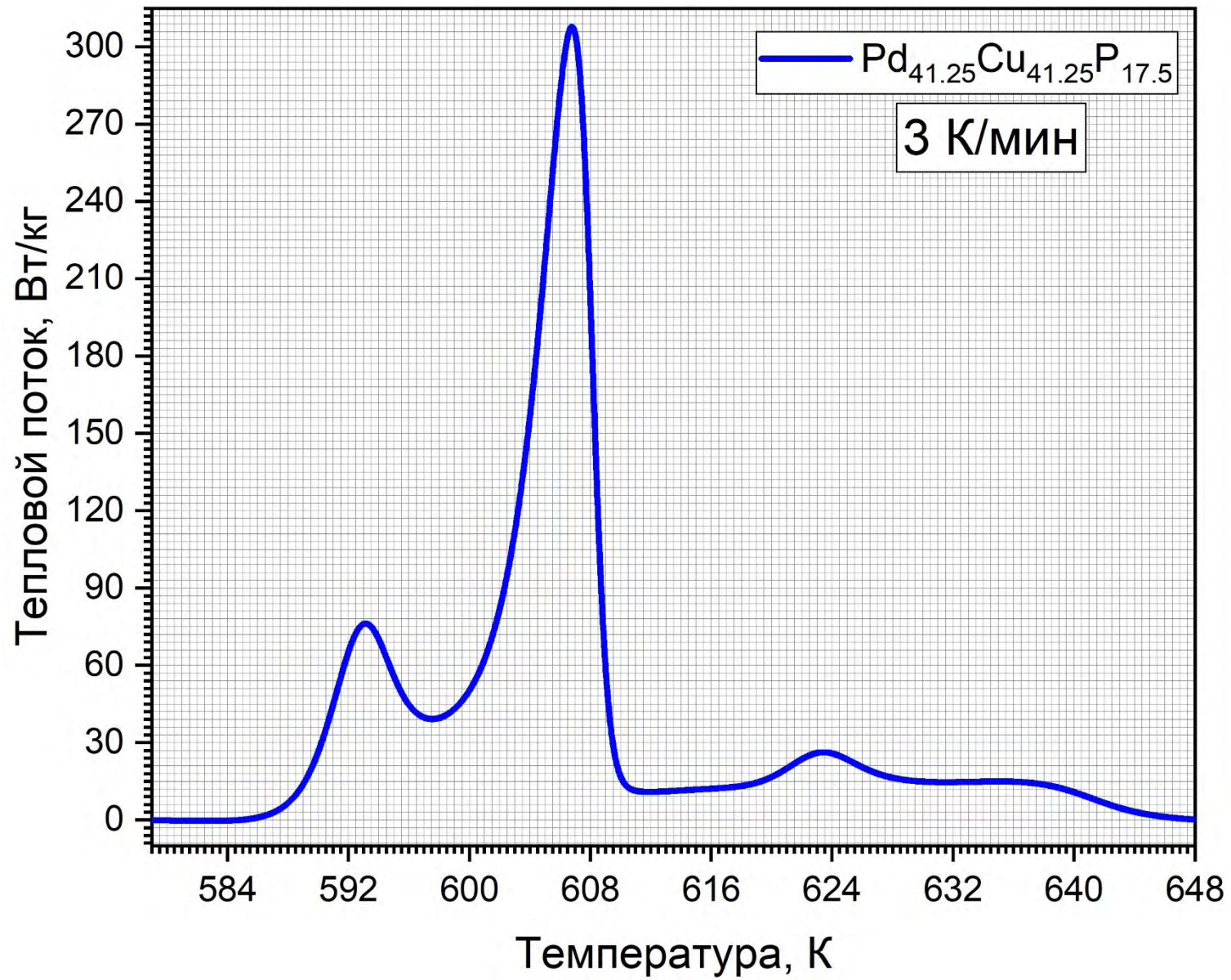
Термограммы ДСК для определения теплоты кристаллизации

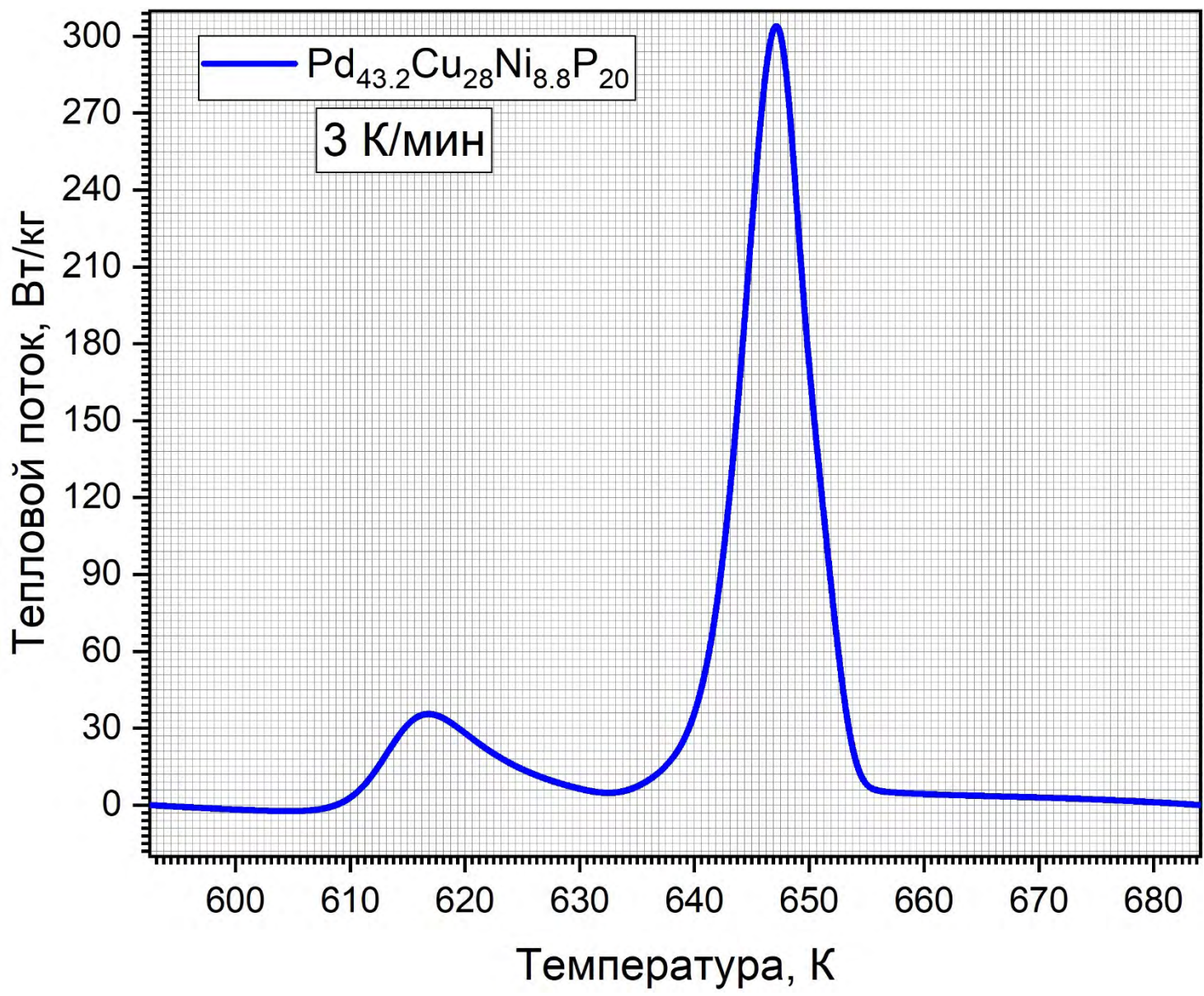


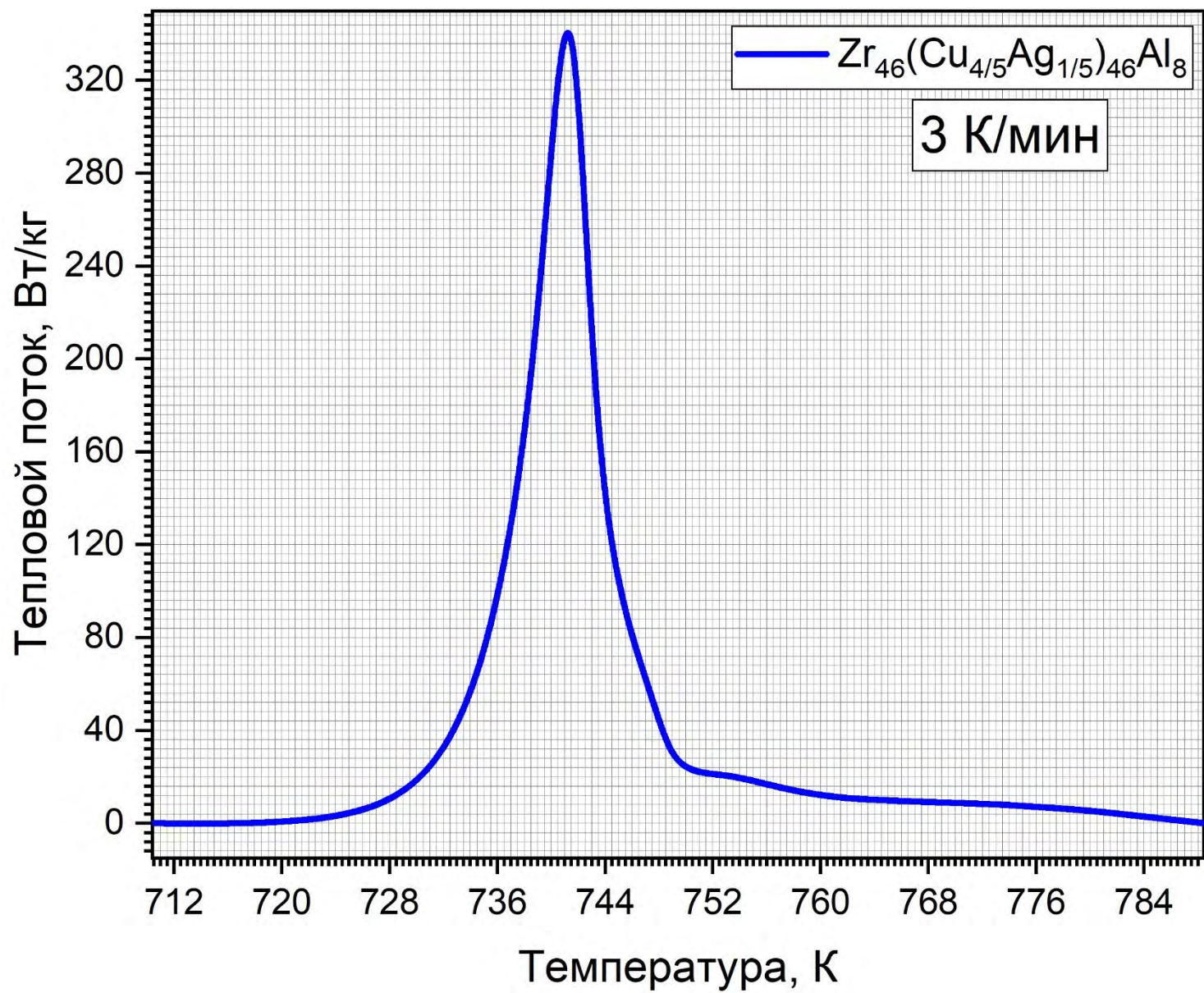


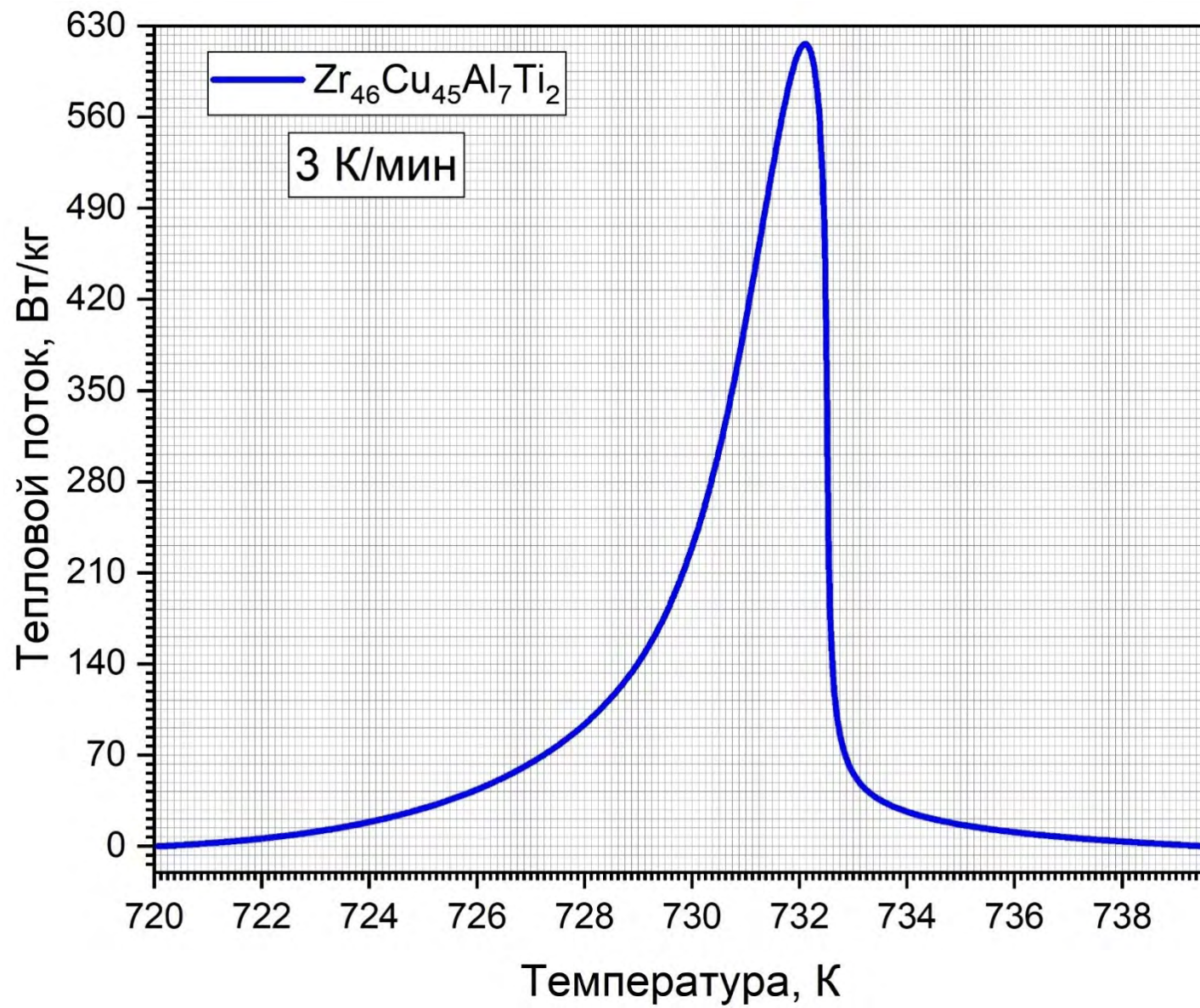


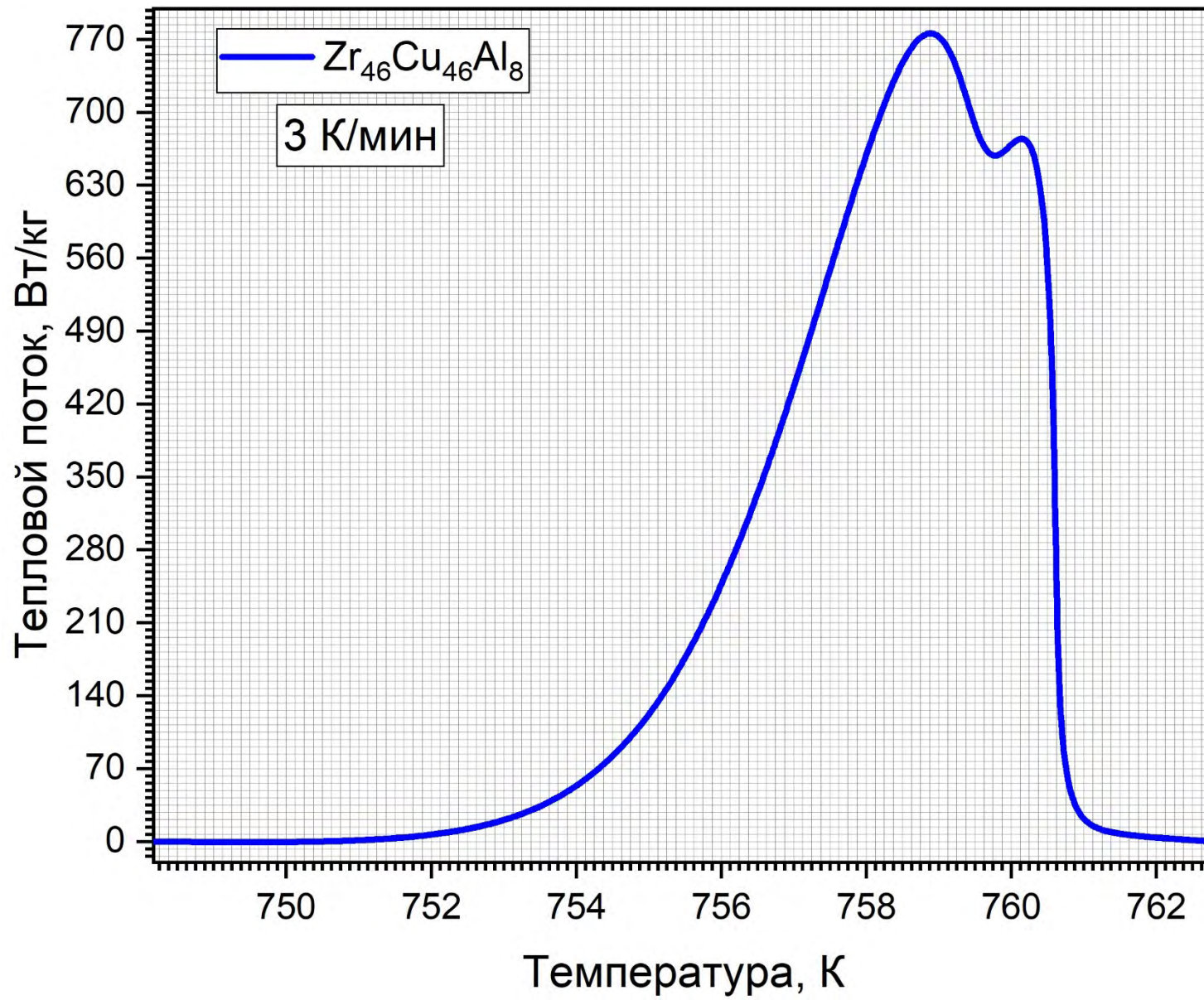


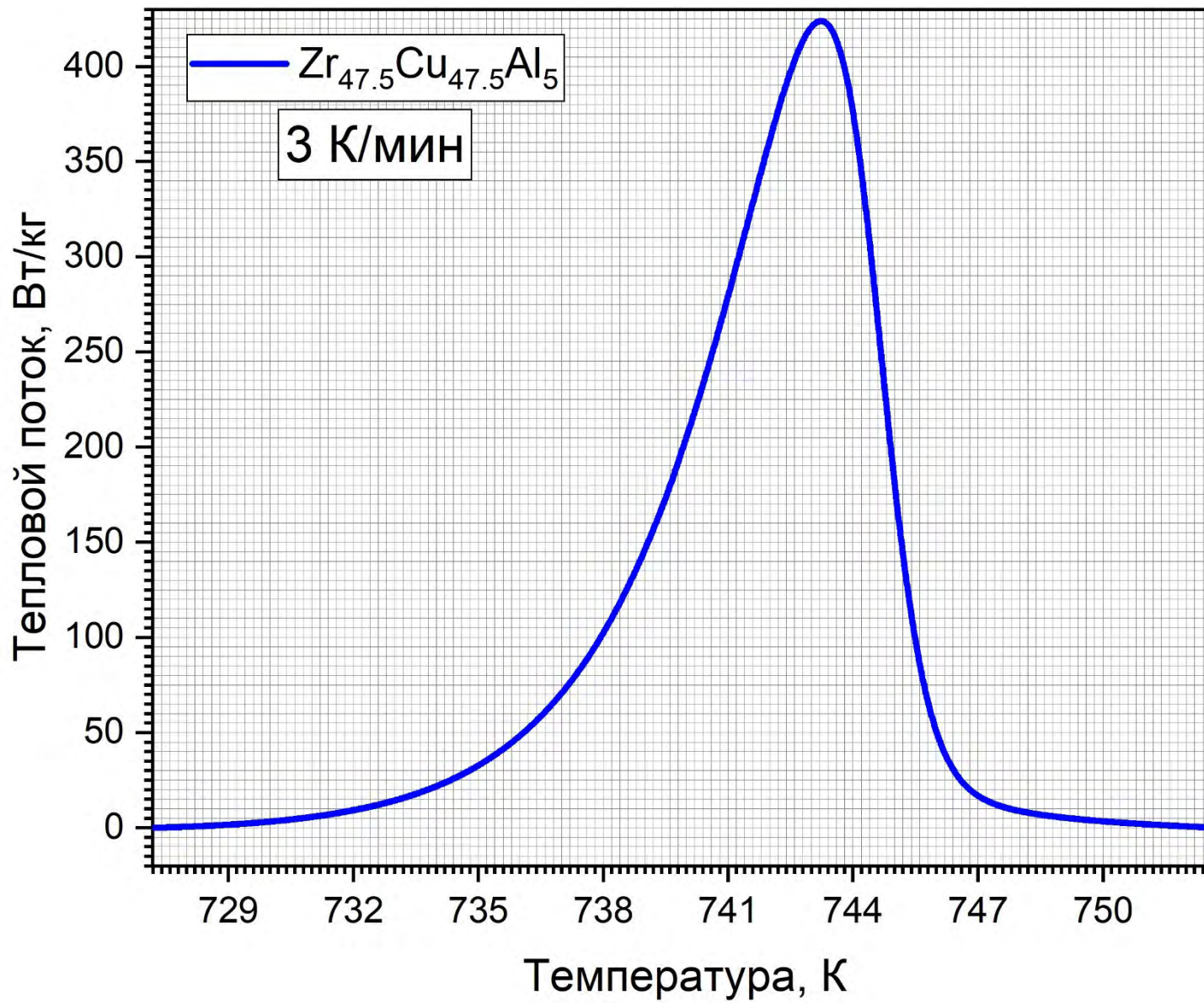


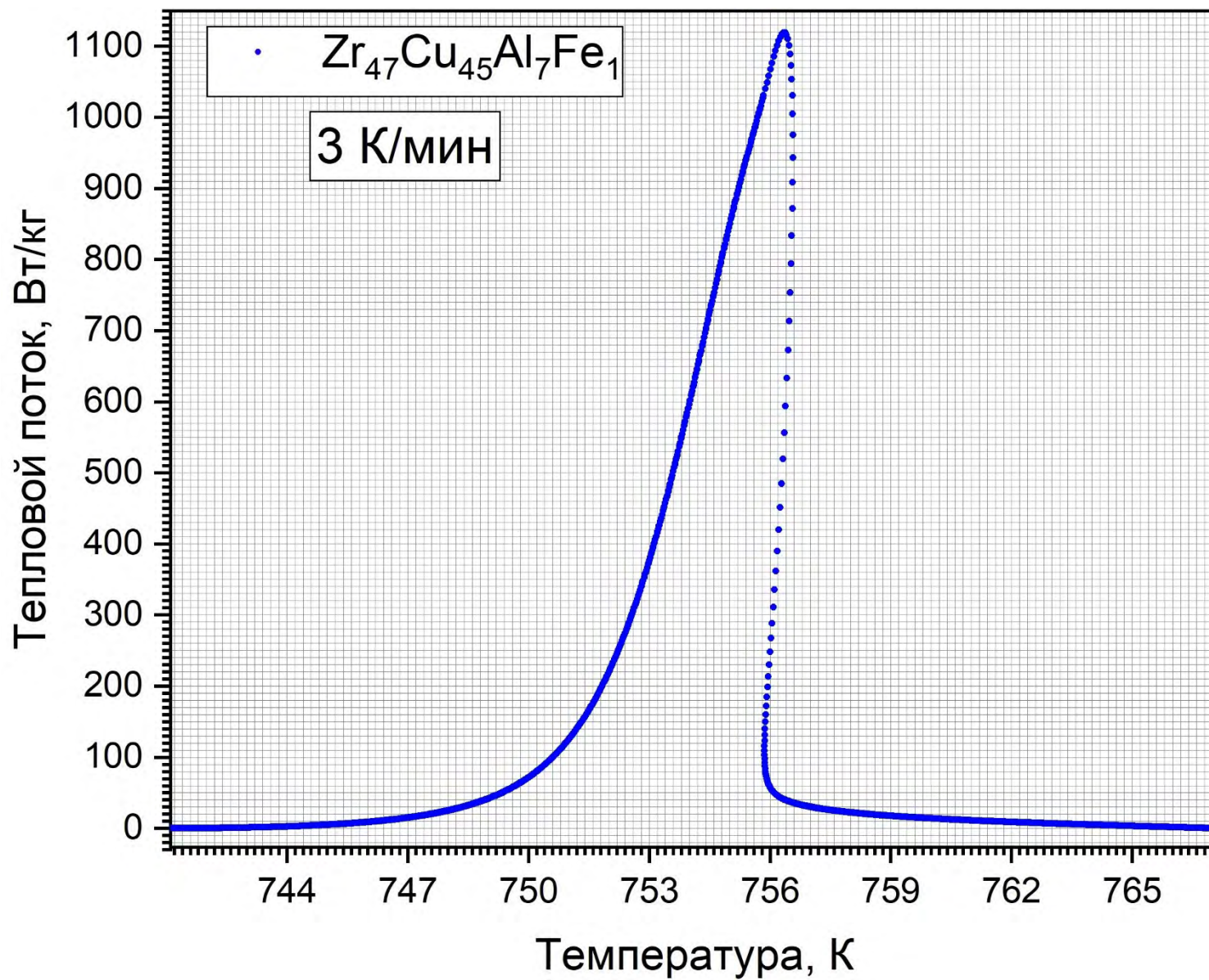


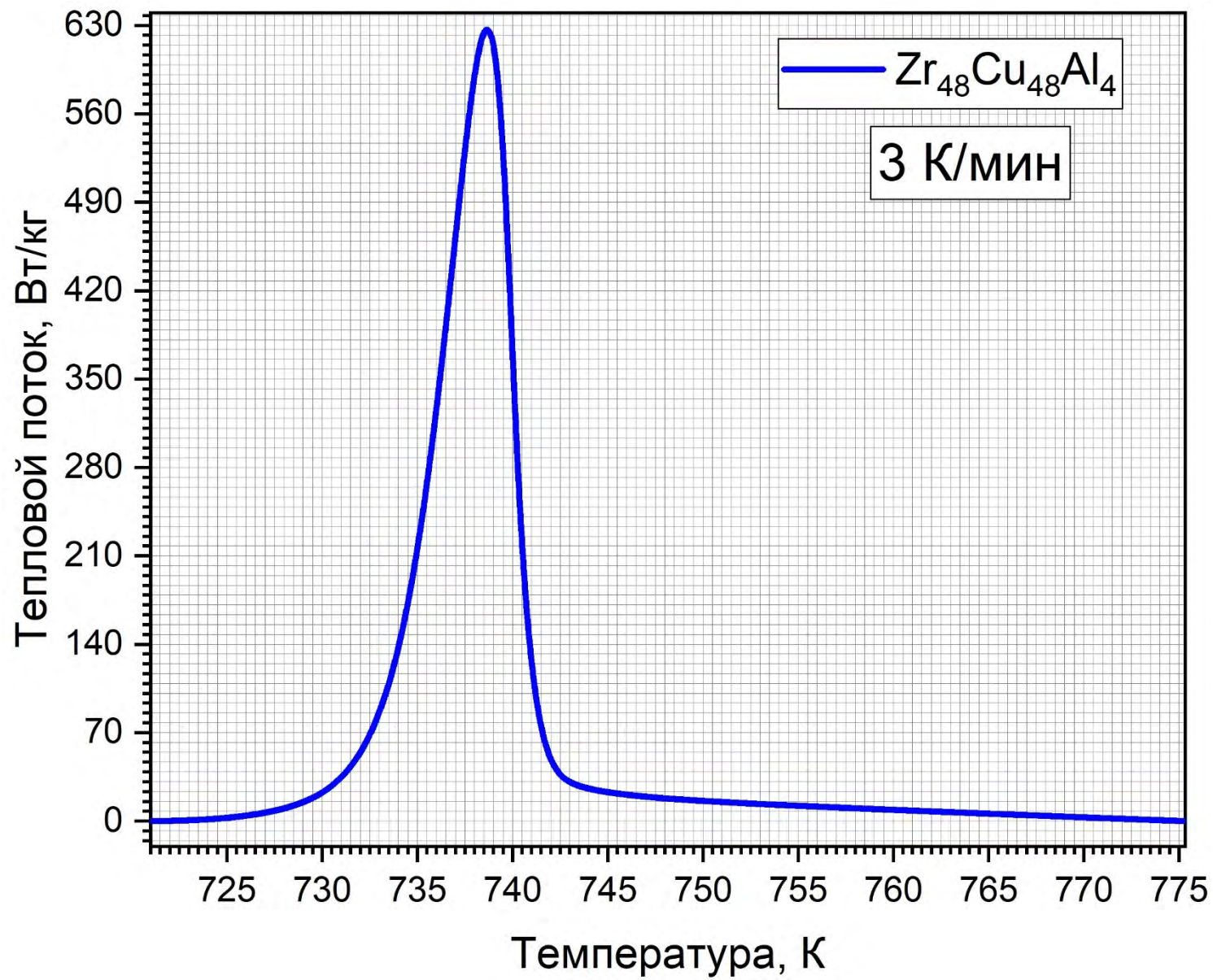


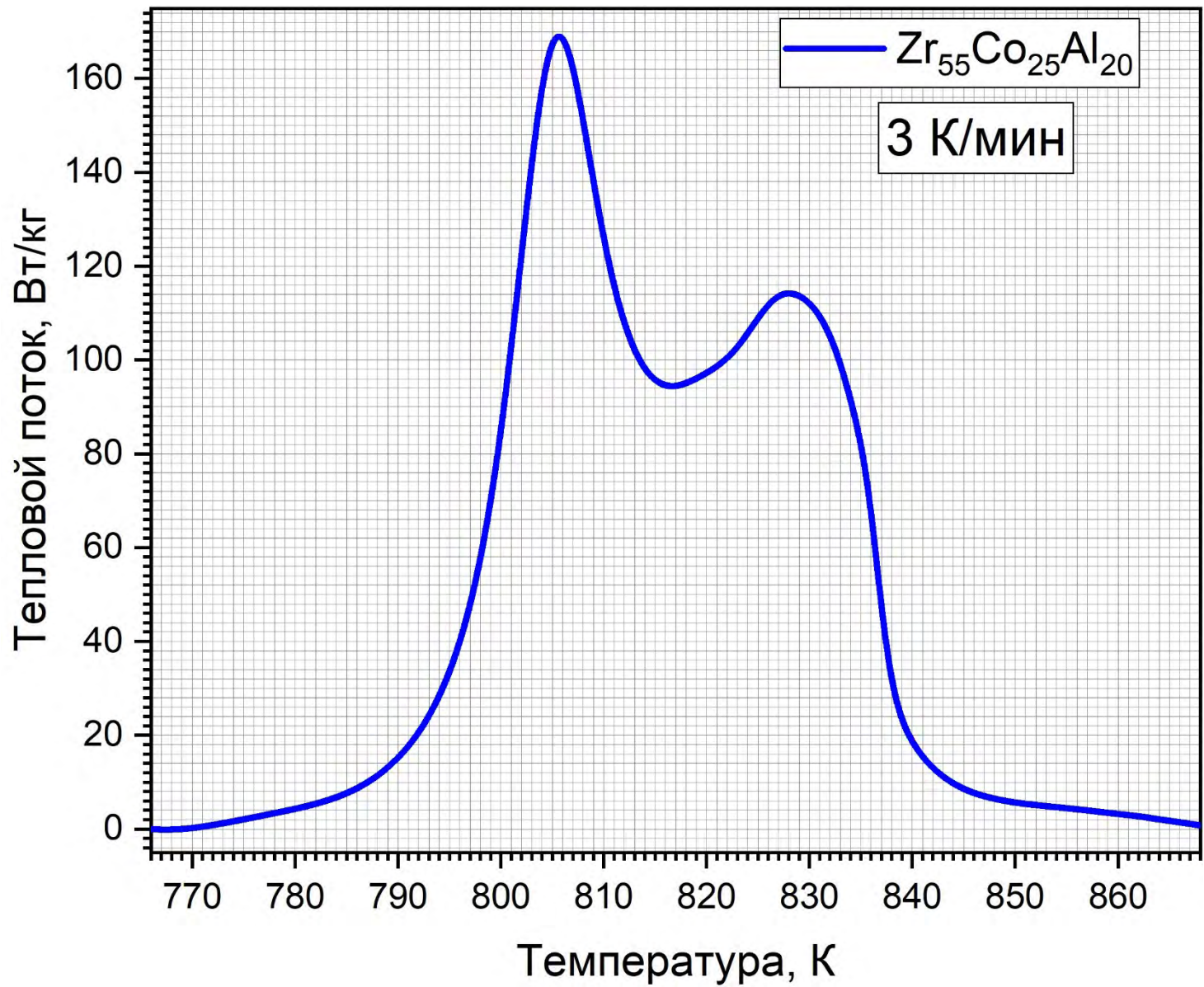


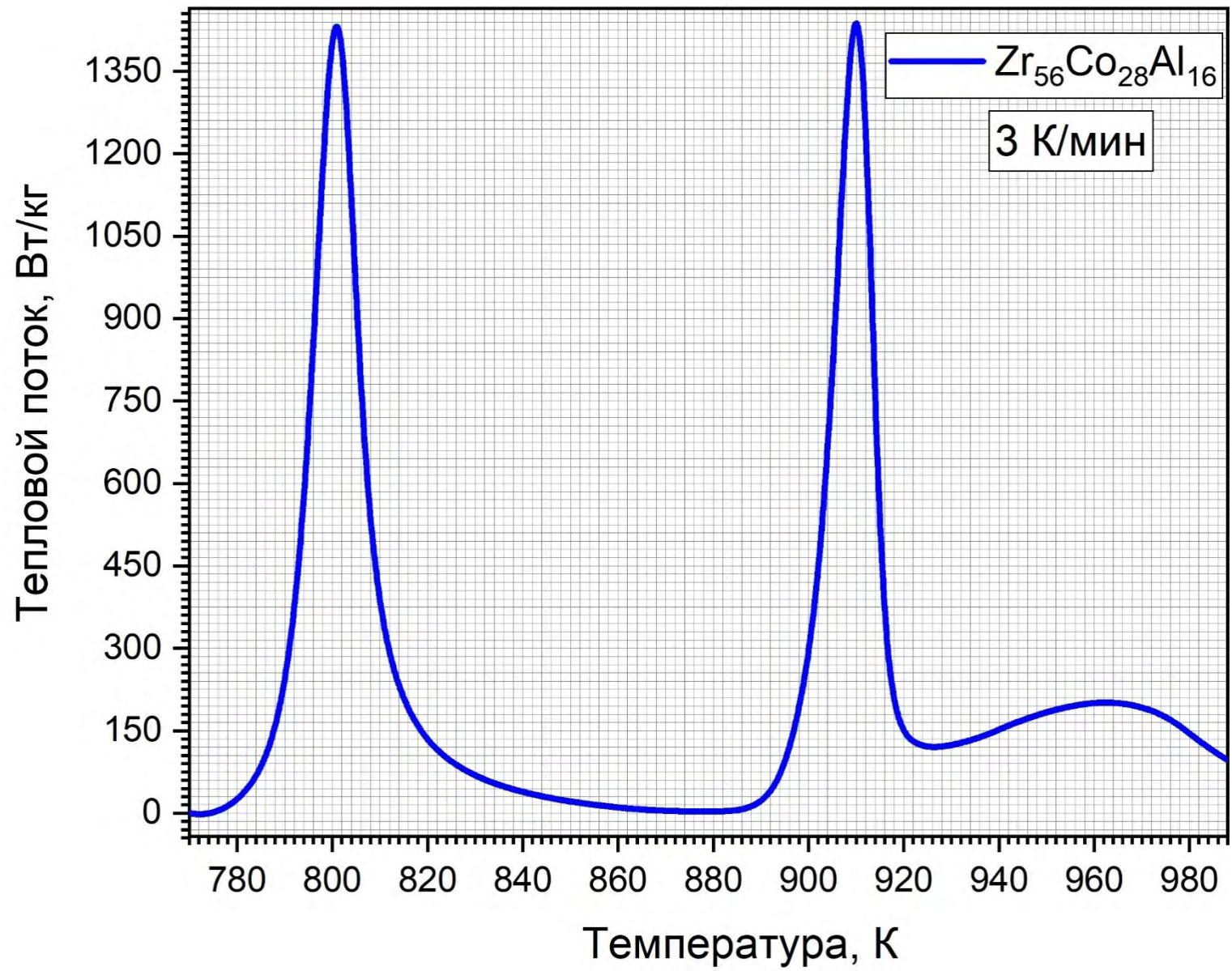


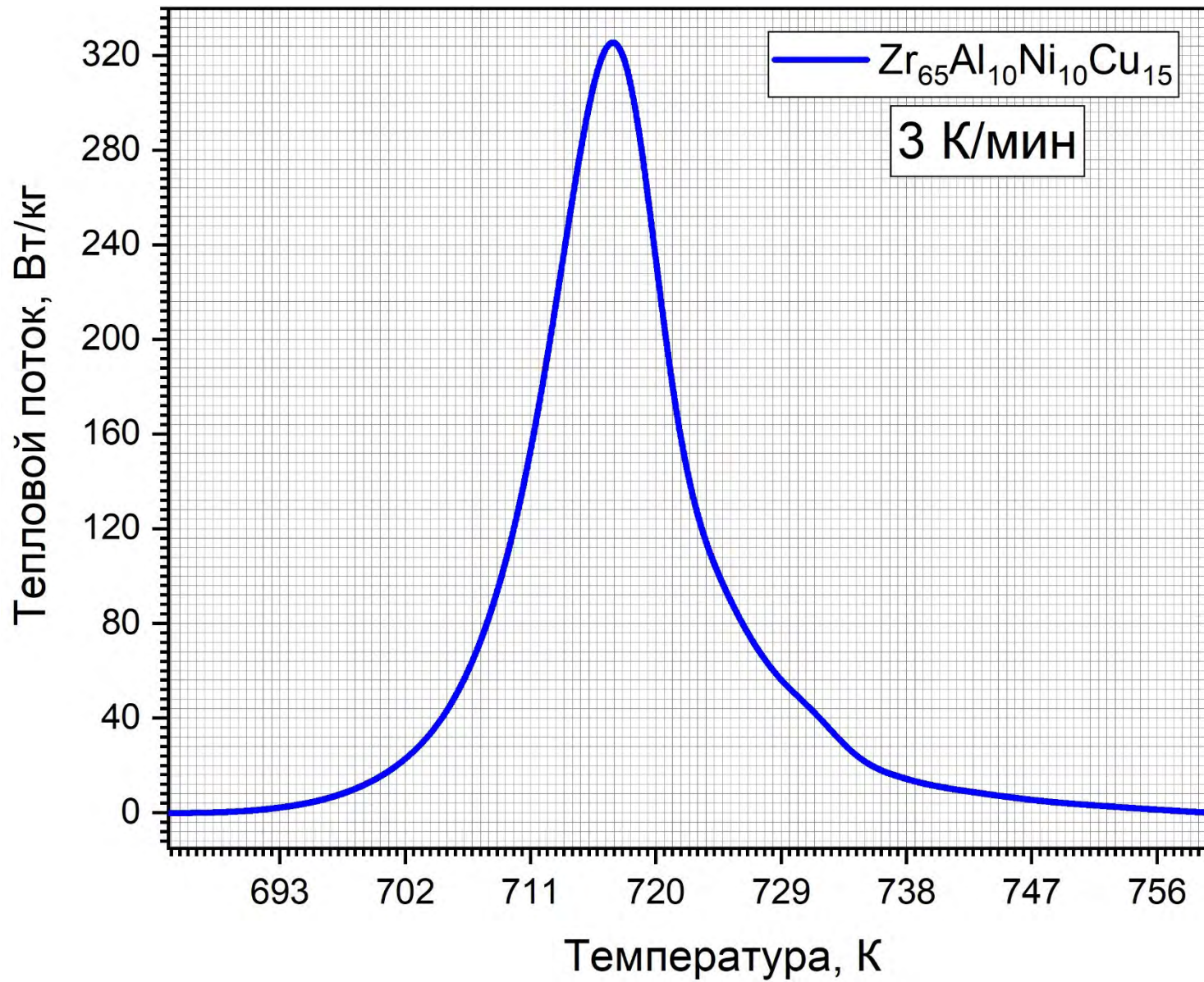












ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ИХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ.....	5
1.1 Аморфные материалы	5
1.2 Теплофизические свойства металлических стекол.....	10
1.3 Исследование металлических стекол.....	12
ГЛАВА 2. РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАСЧЁТНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ИЗУЧЕНИЮ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ	15
Лабораторная работа № 1. Определение калориметрических температур стеклования и кристаллизации	15
Лабораторная работа № 2. Определение теплоты структурной релаксации металлических стекол.....	27
Лабораторная работа № 3. Определение удельной теплоты кристаллизации металлических стекол	35
ПРИЛОЖЕНИЯ	44