

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет

Кафедра

промышленных технологий, электро-
энергетики и транспорта
(наименование)

«Сварочное, литейное производство
и материаловедение»
(наименование)"

Направление подготовки

22.04.01 «Материаловедение и техноло-
гии материалов»
(код и наименование)

Профиль

«Материаловедение и технологии новых
материалов»
(наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

на тему

«Электрофизические свойства аморфных металлических сплавов, полученных
методом спиннингования»

Студент

Тулаев 24.06.2023
(подпись, дата)

Тулаев Дмитрий Сергеевич
(фио полностью)

Научный руководитель
к.т.н., доцент

Кривенков 24.06.23
(подпись, дата)

Кривенков А.О.
(фамилия, инициалы)

Нормоконтролёр
к.т.н., доцент

Хорин 24.06.23
(подпись, дата)

Хорин А.В.
(фамилия, инициалы)

Рецензент

к.т.н., инженер-технолог АО
ФНПЦ «ПО «Старт» им.
М.В. Проценко»

Чижова 24.06.23
(подпись, дата)

Чижова Е.В.
(фамилия, инициалы)

Работа допущена к защите (протокол заседания кафедры от 02.06.2023 № 10)

Заведующий кафедрой

Логинов 24.06.23
(подпись, дата)

Логинов О.Н.
(фамилия, инициалы)

Работа защищена с отметкой отлично (протокол заседания ГЭК от 26.06.2023 № 6)

Секретарь ГЭК
к.т.н., доцент

Гуськов 26.06.2023
(подпись, дата)

Гуськов М.С.
(фамилия, инициалы)

Пенза 2023

**ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «СВАРОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой ОЛПИМ
д.т.н., профессор А.Е. Розен
подпись

«21» сентября 2021 г.

**ЗАДАНИЕ
на магистерскую работу**

Магистранта гр. 21МТм1 Факультета машиностроения и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технология материалов»

Тулаева Дмитрий Сергеевича.

Научный руководитель работы: к.т.н., доцент Кривенков А.О.

Время выполнения диссертации: с 24.09.2021 г. по 26.06.2023 г.

Место преддипломной практики: ФГБОУ ВО «Пензенский Государственный Университет».

Тема работы: Электрофизические свойства аморфных металлических сплавов, полученных методом спиннингования

Тема утверждена приказом ректора ПГУ № 768/О 24 сентября 2021 г.

Техническое задание на работу (назначение устройства, условия применения, внешние воздействия, специальные требования и т.п.): исследовать электрофизические свойства аморфных сплавов, полученных методом спиннингования, выполнить литературное и патентное исследование по получению, исследованию и применению массивных аморфных металлических сплавов, полученных методом спиннингования.

Объём и содержание основной части работы

Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, расчетов, обоснований, описаний):

- введение с обоснованием актуальности темы исследования, установления объекта и предмета исследования, постановка целей и задач, публикации;
- аналитическая часть – литературный обзор массивных наноструктурированных материалов на основе металлов и сплавов, их методов получения, с целью обоснования выбора метода измерения термо-ЭДС и удельного электрического сопротивления;
- теоретическая часть – анализ комплекса методик, приборов и оборудования, необходимых для проведения исследований;

- экспериментальная часть – исследование физических свойств аморфных металлических сплавов;
- заключение – выводы и обоснование по теме работы по получаемым результатам.

Презентация магистерской работы (перечень и содержание плакатов)

тема диссертации.....	1 л А4;
- актуальность работы.....	1 л А4;
- цель и задачи работы.....	1 л А4;
- аморфные магнитные сплавы.....	1 л А4;
- исследуемые образцы.....	1 л А4;
- методы получения аморфных сплавов.....	1 л А4;
- метод спиннингования расплава.....	1 л А4;
- диаграмма аморфных материалов.....	1 л А4;
- проведение эксперимента.....	1 л А4;
- метрологическая аттестация.....	1 л А4;
- кривые зависимости термо-ЭДС от температуры.....	2 л А4;
- обработка результатов.....	1 л А4;
- обработка результатов дополнительных образцов.....	2 л А4;
- абсолютные значения термо-ЭДС.....	1 л А4;
- расчет удельного электрического сопротивления.....	1 л А4;
- экспериментальные данные исследований.....	1 л А4;
- влияние термообработки на термо-ЭДС.....	1 л А4;
- выводы.....	1 л А4;
- публикации и участие на научных мероприятиях.....	1 л А4;

Рекомендуемая литература:

1. Новиков Ю.Н. Электротехническое материаловедение

[Текст]: учебное пособие / Ю.Н. Новиков. - СПб.: Лань, 2016. - 200 с.: ил.

2. Френкель, Я.И. Теория металлов [Текст]: монография / Я.И.

Френкель. - Л.: Изд-во АН СССР, 1933 - 18 с.: ил.

Дата выдачи задания: 24.09.2021 г.

Руководитель диссертации:

к.т.н, доцент

Задание к исполнению принял студент

гр. 21МТм1

24 сентября 2021 г.

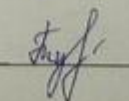
Магистерскую диссертацию к защите допустить

Декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта

Политехнического института **ПУ** **С.Ю. Киреев**

ОПОР освоена в полном объеме
к государственной итоговой
аттестации допустить

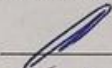
 А.О. Кривенков

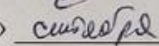
 Д.С. Тулаев

ФГБОУ ВО «ПЕНЗНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,
ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ И ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «СВАРОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

«Утверждаю»

Руководитель ВКР

к.т.н., доцент  А.О. Кривенков

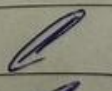
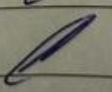
«24 »  2021 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
на магистерскую диссертацию

Магистранту гр. 21МТм1 Факультета промышленных технологий, электро-энергетики и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

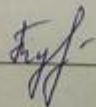
Тулаеву Дмитрию Сергеевичу

Тема работы: «Электрофизические свойства аморфных металлических сплавов, полученных методом спиннингования».

Наименование этапа работы	Срок исполнения		Отметка о выполнении
	Начало	Окончание	
1. Получение задания, его уяснение, беседа с руководителем. Подготовка к выполнению магистерской диссертации.	24.09.21	25.09.21	
2. Подбор и изучение рекомендованной литературы.	26.11.21	27.11.21	
3. Изучение объекта исследования, постановка цели и задачи работы. Напи-	28.11.21	29.02.21	

сание введения.			
4. Выполнение литературно-патентного обзора по применяемой технологии микродугового оксидирования.	02.02.22	31.03.22	
5. Изучение технологии микродугового оксидирования, изучение применяемых материалов и технологических этапов, выбор необходимого технологического оборудования для проведения эксперимента.	01.04.22	30.04.22	
6. Экспериментальная часть работы. Подготовка экспериментальных образцов композиционных материалов на основе сплава Д16. Проведение исследования их свойств и изучение микроструктуры МДО-покрытия.	01.04.22	30.04.22	
7. Завершение оформления пояснительной записки, таблиц, рисунков, схем.	05.07.23	06.03.23	
8. Предварительная защита магистерской диссертации.	07.03.23	02.06.23	
8. Предоставление завершенной магистерской диссертации нормоконтролеру.	03.06.23	07.06.23	
9. Представление магистерской диссертации руководителю на просмотр и проверку на плагиат.	08.06.23	08.06.23	
11. Полное завершение всех работ и представление зав. кафедрой на подпись пояснительной записки (совместно с графической частью, протоколом проверки на плагиат и отзывом руководителя).	09.06.23	22.06.23	
12. Защита магистерской диссертации.	26.06.23	26.06.23	

Прохождение каждого этапа подготовки магистерской диссертации подтверждается подписью руководителя.

Студент учебной группы 21МТм1  Тулаев Д.С.
«24» сентября 2021 г.

Ректору Пензенского государственного
университета А.Д. Гулякову
студента 2 курса магистратуры
ФПТЭТ очной формы обучения
Тулаева Дмитрия Сергеевича

ЗАЯВЛЕНИЕ

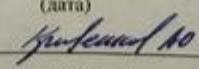
Я, Тулаев Дмитрий Сергеевич, студент 2 курса магистратуры очной формы обучения направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», профиля подготовки «Материаловедение и технологии новых материалов», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат» магистерской диссертации на тему «Электрофизические свойства аморфных металлических сплавов, полученных методом спиннингования» выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов антиплагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я, ознакомлен с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования – программам бакалавриата, специалитета и магистратуры» СТО ПГУ 3.12-2018, согласно которому обнаружение плагиата является основанием недопуска ВКР к защите и отчисления из университета.


(подпись студента)
26.06.2023
(дата)

ВКР представлена на проверку 26.06.2023.
(дата)

Руководитель ВКР  
Подпись И.О. Фамилия

ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ И ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

Протокол

проверки на оригинальность в системе antiplagiat.ru магистерской диссертации на тему «Электрофизические свойства аморфных металлических сплавов, полученных методом спиннингования» магистранта 2 курса факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта ПИ ПТУ, очной формы обучения, группы 21МТм1 Тулаев Дмитрий Сергеевич направления подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», магистерская программа - «Материаловедение и технологии новых материалов».

Скриншот краткого отчета результатов проверки представлен на стр. 2.

Результат проверки на плагиат магистерской диссертации Тулаева Дмитрия Сергеевича составляет 62,45% оригинальности, что соответствует существующим требованиям стандарта СТО ПТУ 3.12-2015. Магистерская диссертация может быть рекомендована к защите.

« 26 » июля 2023

Руководитель ВКР,

к.т.н., доцент

Кривенков А.О.



СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

Пензенский государственный университет

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ ANTIPLAGIAT.VUZ

Автор работы: Тулаев Дмитрий Сергеевич
Самоцитирование
рассчитано для: Тулаев Дмитрий Сергеевич
Название работы: Тулаев ДС_ПЗ_МД
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: ПГУ, каф. СЛПиМ, гр. 21MTM1

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ: НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ	37.55%	СОВПАДЕНИЯ	37.55%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	62.45%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	62.45%
ЦИТИРОВАНИЯ	0%	ЦИТИРОВАНИЯ	0%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 26.06.2023

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 26.06.2023 09:32

Модули поиска: ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс*; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Переводные заимствования издательства Wiley; eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ: аналитика; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; IEEE; Медицина; Диссертации НББ; Коллекция НБУ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Перефразирования по Интернету; Перефразирования по Интернету (EN); Перефразированные

Работу проверил: Кривенков А. О.
ФИО проверяющего

Дата подписи:

26.06.2023

Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию

Тулаева Дмитрия Сергеевича

«Электрофизические свойства аморфных металлических сплавов, полученных методом спиннингования», представленной на соискание степени магистра по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль - «Материаловедение и технологии новых материалов»)

Современное направление материаловедения характеризуется тем, что основным направлением в этой области является разработка наноматериалов.

Существует множество способов получения аморфных сплавов, однако промышленное производство объемных наноматериалов происходит только за счет производства аморфных лент закалкой из жидкой фазы. На сегодняшний день ведутся работы по их многосерийному производству, поэтому аморфные ленты станут предметом исследования.

Магистерская диссертация Тулаева Д.С. выполнена в соответствии с заданием и содержит следующие разделы: введение; литературно-патентный обзор технологии получения аморфных сплавов; природа и сущность термоэлектрических явлений; методики определения электрофизических характеристик; проведение эксперимента и результаты проведенных исследований; выводы.

В диссертации рассматривается методика измерения термо-ЭДС при помощи специальной установки, работающей в диапазоне температур от 0 до 200 °С. Измерение термо-ЭДС, как правило, осуществлялось по дифференциальной схеме, при этом "холодный спай" находился при 0°С в нулевом термостате. Данная методика позволяет очень точно определить относительные значения термо-ЭДС соответствующие реальным значениям, что может быть использовано, в том числе и для определения температуры кристаллизации аморфных материалов.

В целом, диссертация Тулаева Д.С. выполнена на требуемом уровне, соответствует заданию, содержит необходимый материал по выбранной теме. Считаю, что магистерская диссертация может быть допущена к защите в ГЭК, а ее автор заслуживает присвоения степени магистра по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль - «Материаловедение и технологии новых материалов»).

Инженер-технолог АО «ФНПЦ

«ПО «Старт» им. М.В. Проценко», к.т.н.



Чижова Е.В.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»
Факультет промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта

ОТЗЫВ

РУКОВОДИТЕЛЯ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ МАГИСТРА

Студент: Тулаев Дмитрий Сергеевич

Тема: «Электрофизические свойства аморфных металлических сплавов, полученных методом спиннингования»

Направление подготовки – 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Профиль подготовки – «Материаловедение и технологии новых материалов».

Целью магистерской диссертации является исследование электрофизических свойств, полученных методом спиннингования.

Задачами магистерской диссертации являются:

- Проведение анализа литературной информации по методам получения массивных материалов с аморфной структурой.
- Разработка методики измерения термо-ЭДС аморфных лент и удельного электрического сопротивления, полученных методом спиннингования.
- Метрологическая аттестация полученных методов.
- Проведение исследования термо-ЭДС и удельного электрического сопротивления, в том числе и при температурном воздействии.

Объектом исследования являются аморфные сплавы, полученные методом закалки из жидкого состояния, а предмет исследования – термо-ЭДС и удельное электросопротивление.

Аморфные металлические сплавы, как правило, являются магнитомягкими ферромагнитными материалами и используются в качестве магнитопроводов. При этом исследованию электрических свойств уделяется недостаточное внимание, хотя с учетом характеристик аморфных сплавов они могут быть использованы, в том числе и в создании электротехнических изделий.

Закалка из жидкого состояния по технике спиннингования – наиболее изученный и отработанный метод получения металлических стекол. Жидкий сплав заливается в печь с индуктором. Под действием давления жидкий сплав через керамическую форсунку попадает на охлаждаемый барабан. При

непрерывной подаче жидкого сплава образуется лента с аморфной или мелкокристаллической структурой.

В данной работе в качестве исследуемого материала использовались 6 аморфных лент: $Ni_{23}Fe_{23}Co_{19}Cr_{10}B_{20}Mo_5$, $Ni_{25}Fe_{25}Co_{20}Cr_{10}B_{20}$, $Ni_{68}Si_{12}B_{20}$, $Ni_{68}Si_{15}B_{17}$, $Co_{80}Nb_{12}B_8$, $Ni_{24}Fe_{24}Co_{20}Cr_{10}B_{20}Si_2$.

В работе было проведено исследование электрофизических свойств аморфных металлических сплавов, полученных по методике спиннингования.

В магистерской диссертации, в соответствии с исходными требованиями проведен литературный обзор технологии получения аморфных сплавов; рассмотрены природа и сущность термоэлектрических явлений; методики определения электрофизических характеристик, исследованы термо-ЭДС и удельное электрическое сопротивление аморфных материалов.

Особенностью магистерской диссертации является то, что предложенная методика позволила на практике получить реальные значения термо-ЭДС и удельного электросопротивления, которые могут использоваться при анализе превращения в аморфных сплавах, в том числе и для определения температуры кристаллизации.

Тулаев Д.С. относится к числу дисциплинированных магистров, умеющих планировать время выполнения работы и способных самостоятельно принимать рациональные инженерные решения. Отличается спокойным и уравновешенным характером, пользуется уважением среди однокурсников и преподавателей.

За время выполнения магистерской диссертации Тулаев Д.С. показал себя технически грамотным магистром, обладающим современными методами решения профессиональных задач.

Выполненная работа соответствует требованиям, предъявленным к магистерской диссертации.

Считаю, что магистерская диссертация может быть допущена к защите в ГЭК, а ее автор Тулаев Д.С. заслуживает присвоения степени магистра по направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» и профилю подготовки «Материаловедение и технологии новых материалов».

Отзыв составил доцент каф. «СЛПиМ»

ФГБОУ ВО «ПГУ» к. т. н., доцент



Кривенков А.О.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет

Кафедра

промышленных технологий, электро-
энергетики и транспорта
(наименование)

«Сварочное, литейное производство
и материаловедение»
(наименование)"

Направление подготовки

22.04.01 «Материаловедение и техноло-
гии материалов»
(код и наименование)

Профиль

«Материаловедение и технологии новых
материалов»
(наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

на тему

«Электрофизические свойства аморфных металлических сплавов, полученных
методом спиннингования»

Студент

Тулаев Дмитрий Сергеевич
(фио полностью)

(подпись, дата)

Научный руководитель

к.т.н., доцент

Кривенков А.О.
(фамилия, инициалы)

(подпись, дата)

Нормоконтролёр

к.т.н., доцент

Хорин А.В.

(фамилия, инициалы)

(подпись, дата)

Рецензент

к.т.н., инженер-технолог АО
ФНПЦ «ПО «Старт» им.
М.В. Проценко»

Чижова Е.В.

(фамилия, инициалы)

(подпись, дата)

Работа допущена к защите (протокол заседания кафедры от _____ № _____)

Заведующий кафедрой

Логинов О.Н.

(фамилия, инициалы)

(подпись, дата)

Работа защищена с отметкой _____ (протокол заседания ГЭК от _____ № _____)

Секретарь ГЭК

Гуськов М.С.

(фамилия, инициалы)

(подпись, дата)

к.т.н., доцент

Оглавление

Введение.....	3
1 Литературно-патентный обзор технологии получения аморфных сплавов	4
1.1 Закалка из жидкого состояния	5
1.2 Преимущества и недостатки данной технологии.....	8
1.3 Сортамент выпускаемой продукции	8
1.4 Патентный обзор технологий получения аморфных сплавов	9
2 Природа термоэлектрических явлений.....	13
2.1 Контактная разность потенциалов.....	13
2.2 Эффект Зеебека.....	13
2.3 Эффект Пелтье	15
2.4 Эффект Томпсона	15
2.5 Положительные и отрицательные значения ТКС аморфных сплавов.....	16
3 Методики определения электрофизических характеристик	24
3.1 Вольт – амперный метод.....	24
3.2 Мостовой метод	26
3.3 Потенциометрический метод	28
3.4 Методика измерения термо-ЭДС.....	30
4 Проведение эксперимента.....	39
Список сокращений и условных обозначений.....	47
Заключение	48
Список литературы	49
Приложение	52

Введение

Среди одних из самых загадочных явлений термоэлектричества можно выделить существование положительной и отрицательной ЭДС в нескольких термопарах, которые были установлены на ранних этапах изучения термоэлектричества. Однако, объяснение этого эффекта, основанное на различии работы выхода электронов в различных веществах при контакте и на появлении контактной разности потенциалов, кажется не убедительным.

Дальнейшие исследования показали, что основной причиной этого эффекта является неравномерное распределение температуры вдоль длины термопары. Изменение температуры в одном из концов термопары приводит к генерации электрического напряжения внутри термопары. Это объясняет почему эффект ЭДС в термопаре может меняться в зависимости от различных параметров, таких как толщина материала и длина термопары [1].

Знание термоэлектрических явлений - это эмпирическое знание, результат экспериментального исследования. Квантовая теория твердого тела еще очень далека от полного понимания этих явлений. Есть некоторые качественные идеи, но о количественной теории, применяемой на практике, говорить не приходится. Это связано с исключительной сложностью явлений и объектов, изучаемых квантовой теорией твердого тела. Все инженерные и проектные работы основаны на собранных экспериментальных данных и затем проверены на практике. В этом отношении методология исследований в теории твердого тела сегодня совпадает с методологией теории подобия гидродинамики и тепломассопереноса [4].

В настоящее время комплексных исследований электрофизических свойств аморфных сплавов не проводилось.

В связи с этим актуальным является исследование электрофизических свойств аморфных металлических сплавов, полученных методом спиннингования с целью выявления возможности их использования в электротехнических и электромеханических приборах.

1 Литературно-патентный обзор технологии получения аморфных сплавов

Современная тенденция материаловедения характеризуется тем, что основным направлением в этой области является разработка наноматериалов. В этом случае основная работа, связанная с изготовлением массивных материалов - наноструктурирование [5].

Технологии, с помощью которых создаются такие материалы, основаны на использовании технологий, таких как:

- а) Нанокерамические технологии.
- б) Нанокompозиционные технологии.
- в) Получение массивных металлических материалов, обладающих пластическими свойствами за счет методов интенсивной пластической деформации.
- г) Технологии получения аморфных микропроводов методом литья.
- д) Аморфные сплавы, получаемые закалкой из жидкой фазы.

Активно развивающиеся технологии наноизмерений привели к возникновению нового класса материалов - наноматериалов, способных изменять свойства традиционных материалов в разы. Однако отрасль промышленности, производящая объемные наноматериалы, ограничена производством аморфных лент соединений методом закалки из жидкой фазы. Несмотря на широкий спектр технологий, которые могут использоваться для создания объемных наноматериалов, ни одна из них не может обеспечить получение необходимых аморфных материалов. В настоящее время, производство аморфных лент находится на стадии опытно-конструкторских работ. Этот процесс потребует дальнейшей разработки и промышленного масштабирования до многосерийного производства, что делает аморфные ленты предметом текущих исследований.

1.1 Закалка из жидкого состояния

Впервые металлы и сплавы в аморфном состоянии были получены в 1959-1960 годах. Свойства металлических сплавов в аморфном и кристаллическом состоянии имеют существенные различия [6].

Металлические стекла обладают сочетанием высоких механических, магнитных и антикоррозионных свойств.

Аморфная структура формируется при сверхвысоких скоростях охлаждения - 10^6 К / с и выше, при этом достигается очень высокая степень переохлаждения. Существует ряд методов достижения таких скоростей:

- высокоскоростное ионно-плазменное и термическое распыление материала с последующей конденсацией паров на охлаждаемую жидким азотом подложку;
- оплавление тонких поверхностных слоев деталей лазерным лучом;
- закалка из жидкого состояния

Закалка из жидкого состояния – основной метод получения металлических стекол. Установка для реализации этой технологии, как показано на рисунке 1, состоит из трех вакуумных камер (1). В верхней осуществляется расплавление металла плазменной горелкой (6), в средней расположен медный диск (3), нижняя камера – вакуумный резервуар. Водоохлаждаемый медный тигель (4) расположен на стенке, разделяющей верхнюю и среднюю камеры. После помещения металла (5) в тигель происходит откачка до давления 10^4 Па, затем в верхнюю и среднюю камеры подают аргон до давления $5...8 \times 10^4$ Па. После расплавления металла давление в средней камере сбрасывается до 10^4 Па с помощью дроссельного клапана (2). Под действием перепада давления расплав попадает в среднюю камеру и падает на вращающийся медный диск. Непрерывная подача жидкого металла создает полосу с аморфной структурой.

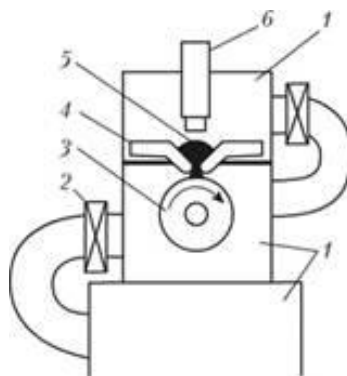


Рисунок 1 - Установка для получения металлов в аморфном состоянии

Получение аморфной структуры сплава зависит от его типа и химического состава. Однако, склонность сплавов к аморфным структурам связана с образованием фазовых диаграмм с эвтектиками, чьи компоненты располагаются близко к эвтектическим соединениям. Это обусловлено несколькими факторами. Во-первых, сплавы, содержащие эвтектики, обладают минимальной температурой окончания кристаллизации. Это позволяет жидкости сохранять свою стабильность на очень низких температурах и сохранять высокую вязкость. Высокая вязкость жидкости затрудняет процессы диффузии, что, в свою очередь, препятствует кристаллизации (в то время как при более высоких температурах вязкость жидкости оказывается ниже). Во-вторых, чем ближе состав к эвтектике, тем большее количество жидкости удерживается до температуры солидуса. На примере эвтектических сплавов это количество может достигать 100% согласно равновесной фазовой диаграмме. Такое большое количество жидкости уменьшает вероятность образования зародышей твердой фазы.

Фазовые диаграммы с эвтектиками типичны для сплавов металл-неметалл (например, фазовая диаграмма железо-цементит с эвтектиками с содержанием углерода 4,3 %). Неметаллические аморфные элементы включают C, P, B, N, S и т.д. В настоящее время существует большое количество аморфных композиций на основе титана в сочетании с ванадием,

ниобием, танталом и на основе железа, хрома, ниобия с аморфными компонентами. В этом случае аморфная структура достигается сплавами, состав которых близок к эвтектическому. Примерами являются сплавы $Ta_{80}Nb_{55}Si_{15}$, $Ti_{72}Ta_{10}Si_{18}$ (числа - атомные проценты соответствующего элемента).

Обязательным требованием получения аморфных чисто металлических сплавов является наличие промежуточных соединений - интерметаллидов на фазовой диаграмме «металл - металл».

Как и химические соединения, эти фазы имеют собственную кристаллическую решетку и стехиометрический состав, но в отличие от химических соединений, они имеют неупорядоченное расположение различных типов атомов в кристаллической решетке. Сложные структуры этих фаз требуют диффузионных процессов для их образования, но при очень высоких скоростях охлаждения диффузионные процессы подавляются, и сплавы приобретают метастабильную аморфную структуру.

Аморфная структура металлических стекол нестабильна; следовательно, он имеет тенденцию приобретать наиболее стабильную, то есть кристаллическую структуру. Это происходит при нагревании выше температуры начала кристаллизации $T_{кр}$, которая зависит от температуры плавления $T_{пл}$ следующим образом:

$$T_{кр} = (0,4 \div 0,65) \times T_{пл}, \quad (1)$$

где $T_{кр}$ – температура начала кристаллизации;

$T_{пл}$ – температура плавления.

Нагрев ниже температуры начала кристаллизации $T_{кр}$, приводящий к более стабильному состоянию, сопровождается незначительными изменениями свойств - уменьшением электросопротивления и объема. При повышении температуры выше $T_{кр}$ происходит резкое изменение этих характеристик до значений, которыми обладает вещество в кристаллическом

состоянии. Изменения структуры и свойств при нагреве определяют термическую обработку металлических стекол – это стабилизирующий отжиг при температурах ниже $T_{кр}$.

Применение металлических стекол ограничено температурой кристаллизации, нагрев до которой резко меняет их свойства.

1.2 Преимущества и недостатки данной технологии

Преимущества данной технологии являются [7]:

- а) Высокая скорость охлаждения.
- б) Возможность получить аморфные длинномерные образцы (длиной сотни метров).
- в) При использовании данной технологии фольга получается более однородной толщины.

Недостатками данной технологии являются:

- а) Сложность получения широких лент.
- б) Чистота только внешней поверхности, в отличие от внутренней поверхности, соприкасающейся с вращающимся барабаном.

1.3 Сортамент аморфных сплавов

В ассортименте металлических стекол - тонкие листы, ленты, проволока. Они нашли свое основное применение в микроэлектронике и радиоэлектронике, где используются металлические листы и тонкие пленки, нанесенные на полупроводниковые или изолирующие подложки [7].

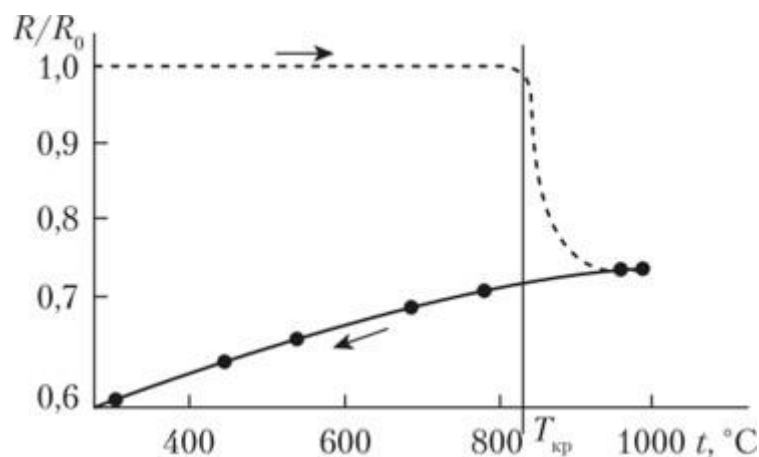


Рисунок 2 - Влияние температуры на электрическое сопротивление аморфного металлического сплава $Fe_{48}Co_{15}Ni_5Si_{14}$

Однако такое применение аморфных металлических сплавов определяется не только технологическими соображениями, сколько их особыми электрическими и магнитными свойствами. Весьма существенные различия физических свойств металлических стекол и кристаллических материалов объясняются принципиальным различием их строения, а именно случайным (в стеклах), а не упорядоченным (в традиционных металлах) распределением атомов, а также отсутствием зерен в структуре стекла, как показано на рисунке 2.

1.4 Патентный обзор технологий получения аморфных сплавов

На основании проведенного выше литературного обзора информации в качестве объекта исследования были выбраны аморфные металлические ленты, полученные методом спиннингования.

Цель исследования: определение технического уровня и тенденций развития в области получения аморфных сплавов, поиск патентной и научно-технической информации по данной теме.

Регламент патентного поиска — план поиска. Он состоит из

определения вида исследований, вида поиска, его глубины и его широты (перечень стран, которыми ограничивают объём поиска). В регламент входит выбор источников информации, по которым будет вестись поиск аналогов объекта, а также индекс МПК (международная патентная классификация).

Исследуемый объект – технологии получения аморфных сплавов.

Предмет поиска – аморфные сплавы и способы их получения.

Вид исследований и вид поиска – патентные исследования, тематический поиск.

Выбранные элементы регламента приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Регламент поиска

Предмет поиска	Индекс МПК	Широта поиска	Глубина поиска	Источник информации
Аморфные сплавы и способы их получения	<i>B22D 11/06</i> <i>H01F 1/153;</i> <i>H01F 41/02</i> <i>C22C 45/02;</i> <i>C22C 38/00</i> <i>C22C 45/04;</i> <i>C22C 19/07;</i> <i>A44C 19/00</i> <i>C22C 45/00;</i> <i>C22C 1/02;</i> <i>C22C 9/00;</i> <i>C22C 30/02</i>	Россия	29 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС

Найденные патентные документы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты патентного обзора

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа, классификационный индекс МПК	Заявитель (патентообладатель), номер заявки, страна, дата публикации	Название изобретения (полной модели, образца)
Аморфные сплавы и способы их получения	Россия, патент, <i>B22D 11/06</i>	Дьяченко В.А.(RU), 2536846, 27.06.2013	Способ изготовления аморфной ленты
Аморфные сплавы и способы их получения	Россия, патент, <i>H01F1/153</i> ; <i>H01F41/02</i>	Чжоу Шаосюн (RU), 2569327, 27.09.2012	Широкая лента из аморфного сплава на основе железа и способ ее изготовления
Аморфные сплавы и способы их получения	Россия, патент, <i>C22C45/02</i> ; <i>C22C38/00</i>	Шахпазов Е.Х. (RU), 2434970, 03.06.2010	Высокоиндукционный аморфный сплав с низкими электромагнитными потерями, полученный разливкой в ленту
Аморфные сплавы и способы их получения	Россия, патент, <i>C22C45/04</i> ; <i>C22C19/07</i> ; <i>A44C19/00</i>	Дюбах (RU), 2736692, 10.05.2017	Высокопрочный аморфный сплав на основе <i>Co</i> и его применение
Аморфные сплавы и способы их получения	Россия, патент, <i>C22C 45/00</i> ; <i>C22C 1/02</i> ; <i>C22C 9/00</i> ; <i>C22C 30/02</i>	Коновалов И.И.(RU), 2064020 30.03.1994	Литой аморфный сплав и способ изготовления литых аморфных изделий из этого сплава

Обработанные технические решения содержат следующие направления повышения качества аморфных лент:

а) В качестве подложки используют металлическую ленту, которую совместно с нанесенной аморфной лентой подают на наматывающий барабан, а затем, после окончательного формирования рулона, ленты отделяют друг от друга (патент № 2536846).

б) Обеспечиванием новых технологических решений, связанных с

размерами оборудования и технологией распыления аморфного расплава (патент № 2569327).

в) Путем внедрения новых химических элементов (патент № 2434970).

г) В качестве образца используют аморфный материал на основе *Co* (патент № 2569327).

д) Используется сплав, содержащий медь, титан и цирконий, который дополнительно легирован никелем при некотором соотношении компонентов (патент № 2569327).

2 Природа термоэлектрических явлений

2.1 Контактная разность потенциалов

Когда два образца из двух разных металлов находятся в тесном контакте друг с другом, между ними возникает контактная разность потенциалов. Контактная разность потенциалов определяется не термоэлектрическими эффектами, а электрохимическими свойствами материалов [13]. Здесь все зависит от соотношения работы выхода свободных электронов контактирующих материалов. Материалы с меньшей работой выхода позволяют свободным электронам выходить с большей силой и становятся положительно заряженными. В другом контактирующем материале электроны накапливаются, что приводит к возникновению контактной разности потенциалов. Значение контактной разности потенциалов между парой материалов соответствует равновесному состоянию, при котором происходит обмен одинаковым количеством электронов. При повышении температуры количество свободных электронов увеличивается с энергией, достаточной для преодоления работы выхода. Поэтому контактная разность потенциалов зависит от температуры.

2.2 Эффект Зеебека

В 1821 году физик Т. Зеебек осуществил один интересный эксперимент: он привел в контакт две пластины из висмута и меди, и образовал из них замкнутый контур [13]. Потом нагрел одну из точек соприкосновения. Ученый увидел, что стрелка компаса, основная стрелка, которую он поместил рядом с контуром, начала двигаться. В результате Зеебек сделал предположение, что эти два материала текут по-разному из-за воздействия тепла, и определил природу наблюдаемого явления как термомагнитный, а не термоэлектрический. В дальнейшем уже датский ученый Ханс Эрстед дал верное истолкование обнаруженному Зеебеком явле-

нию, дав ему термоэлектрическое объяснение.

Из этого мы можем понять, что такое термоэлектрическое явление. Его смысл таков: если поверхностные контакты двух металлов, соединенных в замкнутую цепь, поместить в среду с разными температурами, в цепи будет протекать электрический ток. Для наблюдения данного явления должны выполняться следующие важные условия:

а) Контур должен быть замкнутым, так как в незамкнутой цепи электрический ток течь не может.

б) Контур должен быть образован разнородными материалами. Если материал будет одинаковым, то электрического тока не будет. Это могут быть два металла, металл и полупроводник или два полупроводника разного типа.

в) Между контактами проводников должна поддерживаться разность температур. Эта разность является основой возникновения термо - ЭДС. Важной особенностью является то, что нагревать или охлаждать нужно именно место контакта проводников, а не сам материал.

Этот термоэлектродвижущий эффект представляет собой довольно сложное для понимания явление. Чтобы понять этот эффект, необходимо рассмотреть систему, состоящую из медного и железного проводников, обратив особое внимание на процессы, происходящие при нагревании контактной площадки *Cu-Fe*. Во время нагрева электроны приобретают дополнительную кинетическую энергию и увеличивают давление электронного газа, заставляя электроны в контакте перемещаться в более холодные области. В противном случае, при снижении температуры кинетическая энергия электронов уменьшается, что приводит к снижению давления электронного газа и перемещению электронов в область контакта с более низкой температурой.

Если бы цепь была составлена из тех же металлов, скорости движения электронов были бы одинаковыми, а направления движения электронов были бы противоположными, поэтому разность потенциалов не возникала бы, и

электрический ток в цепи не появился. Но так как металлы разнородные, то они по-разному реагируют на изменение температуры, то есть электроны меди и железа имеют различные скорости и направления движения. В этом и заключается основная причина возникновения термо - ЭДС в зоне контакта.

Направление тока, его величина определяется температурой в зоне контакта, а также конструктивными особенностями металлов, составляющих исследуемую цепь. Если не поддерживать постоянную разность температур в зоне контакта проводников, то есть отводить тепло от холодного спаю и подводить тепло к горячему спаю, то скоро в контуре наступит термодинамическое равновесие и электрический ток в контуре пропадет.

2.3 Эффект Пельтье

Далее рассмотрим эффект Пельтье, который является обратным к эффекту Зеебека [13]. Он был открыт в 1834 году французским ученым Жаном Пельтье. Эффект Пельтье заключается в том, что когда ток течет по цепи, состоящей из разнородных металлов или полупроводников, тепло выделяется на одном переходе, а тепло поглощается на другом. Экспериментально было обнаружено, что количество тепла, выделяемого или поглощаемого в соединении, пропорционально заряду, проходящему через соединение. При изменении направления тока знак тепла меняется. Вместо выделения (поглощения) тепла наблюдается поглощение (выделение) того же количества тепла при одном и том же значении тока.

Этот эффект часто встречается в быту в качестве нагревательного элемента.

2.4 Эффект Томпсона

Эффект Томсона также относится к термоэлектрическим эффектам. Его открыл в 1851 году лорд Кельвин (Уильям Томсон) [13]. Суть эффекта заключается в следующем: если на концах проводника создается разная температура, а затем на них прикладывается напряжение, то проводник будет

либо поглощать, либо отдавать тепло, что зависит от разницы температур на концах. и полярность. Как видите, эффект Томсона сочетает в себе эффекты Зеебека и Пельтье. Основное отличие от предыдущих явлений в том, что эффект Томсона наблюдается на одном проводнике, а не на двух.

2.5 Положительные и отрицательные значения ТКС аморфных сплавов

Температурная зависимость электросопротивления аморфных металлических сплавов, имеющих неупорядоченную атомную структуру, заметно отличается от температурной зависимости электросопротивления кристаллических сплавов, характеризующихся наличием атомной упорядоченности.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по результатам исследования электросопротивления аморфных металлических сплавов. В зависимости от химического состава можно выделить три группы аморфных сплавов.

1) Простой металл - простой металл (к этой же группе относятся и сплавы благородных металлов). Типичные значения удельного электросопротивления сплавов этой группы обычно не превышает $100 \text{ мкОм} \times \text{см}$, а ТКС у сплавов этой группы может быть как положительным, так и отрицательным;

2) Переходный металл - металлоид. Электросопротивление аморфных сплавов этой группы имеет величину $100 - 200 \text{ мкОм} \times \text{см}$, знак ТКС меняется от положительного на отрицательный, когда сопротивление превышает $\sim 150 \text{ мкОм} \times \text{см}$;

3) Переходный металл - переходный (или редкоземельный) металл. Сплавы этой группы являются самыми высокорезистивными (их удельное сопротивление всегда больше $200 \text{ мкОм} \times \text{см}$). Кроме того, знак ТКС этих сплавов всегда отрицателен.

Наличие отрицательного ТКС при таких высоких сопротивлениях отнюдь не является особенностью аморфных сплавов, поскольку такая картина часто наблюдается и в кристаллических сплавах.

Существует корреляция между остаточным электрическим сопротивлением (сопротивление, измеренное вблизи абсолютного нуля, где тепловые колебания атомов "заморожены") и знаком ТКС многих аморфных и кристаллических сплавов, называемая корреляцией Муиджи. Чем выше значение остаточного удельного сопротивления сплава, тем выше вероятность того, что значение ТКС этого сплава будет отрицательным, а не положительным. Изменение знака ТКС сплава происходит, когда его удельное сопротивление находится в диапазоне 100-200 мкОм×см; используя корреляцию Муиджи, можно сформировать сплав с удельным сопротивлением, близким к нулю, используя удельное сопротивление в качестве основного критерия.

Явление термо - ЭДС проявляется в эффекте Зеебека [13]. Принято считать, что термо - ЭДС термопары обусловлена тремя причинами:

- а) зависимостью уровня Ферми от температуры,
- б) диффузией электронов (или дырок),
- в) увлечением электронов фононами.

Уровень Ферми зависит от температуры. В результате скачок потенциала (т.е. разность потенциалов внутренних контактов) при переходе от одного металла к другому при различных температурных переходах не одинаков, и сумма скачков потенциала отлична от нуля. Это и есть первая составляющая ЭДС. Следует добавить, что контактная разность потенциалов имеет такой или такой знак в зависимости от электрохимических свойств контактирующих материалов. Вторая причина возникновения ЭДС обусловлена градиентом температуры вдоль проводника термопары. На нагретом конце концентрация свободных электронов с энергией выше уровня Ферми выше, чем на холодном спае. Вдоль проводника возникает градиент концентрации электронов с определенным значением энергии, в результате чего более быстрые электроны диффундируют к холодному концу, а более медленные - к тепловому. Диффузионный поток более быстрых электронов

больше, чем поток более медленных электронов. В результате вблизи холодного конца возникает избыток электронов, а вблизи горячего конца - их недостаток. Это приводит к появлению диффузионного члена в ЭДС. Далее предполагается, что мощность диффузионного потока зависит от материала ветви. Эта разница и создает термоэлектродвижущую силу того или иного знака. Отметим также два таких момента. ЭДС, обусловленные первой и второй причинами, не обязательно суммируются. Они могут иметь разные знаки, и в этом случае они ослабляют общую ЭДС. Вторым моментом заключается в том, что, согласно объясненному выше механизму генерации, первые две составляющие не могут менять знак при увеличении разности температур между двумя концами термопары. Знак этих составляющих ЭДС однозначно связан с градиентом температуры. Поэтому первые две причины не могут объяснить инверсию ЭДС, наблюдаемую в некоторых термопарах. Инверсия ЭДС проявляется в том, что величина ЭДС зависит не только от разности температур, но и от абсолютного значения температуры. При достаточно высоких температурах ЭДС начинает уменьшаться и даже меняет знак. Такими парами являются *Fe-Mo*, *Fe-Ag* и *Fe-Cu*, причем у последнего температура инверсии составляет 300°C.

Третьей причиной является синхронизация электронов проводимости из-за направленности (кооперативности) потоков фононов в кристаллической решетке, что может объяснить инверсию термоэлектродвижущей силы.

Теплопроводность и тепловой поток в твердых телах происходят посредством фононов, т.е. кооперативных колебаний кристаллической решетки твердого тела. Кристаллы можно разделить на две более или менее автономные подсистемы. Первая подсистема - это кристаллическая решетка ионных ядер, которые совершают небольшие колебания вокруг узлов решетки. Вторая подсистема - это сгруппированные электроны, причем тип группировки может быть совершенно различным, начиная от образования квазимолекулярных орбиталей до "газообразных" или "жидких" электронов проводимости в металлах, омывающих вокруг решетки ионных ядер. Две подсистемы кристаллов - это упругие колебательные системы. Эти колебательные подсистемы представляют собой

системы с несколькими (практически бесконечными) степенями свободы и поэтому имеют (практически бесконечный) спектр колебательных мод подсистемы, которые возбуждаются при определенных условиях. Более того, в случае эффекта Зеебека колебательные подсистемы ионных ядер кристалла действуют как движущая сила для колебаний подсистем электронов проводимости. Частоты (фононные частоты) мод вынужденных колебаний ионных ядер зависят от структуры кристаллической решетки, а амплитуды - от температуры. И когда частота вынужденного колебания той или иной фононной моды кристаллической решетки близка или совпадает с частотой собственных колебаний электронной подсистемы, максимальная передача фононной прямой кооперативной энергии проводимости электронов на данной частоте оказывается призрачной. В разных кристаллах (материалах разных ветвей термопары) ионные ядра по-разному реагируют на температуру (с разными частотами и амплитудами), электронные подсистемы разных кристаллов имеют разные собственные частоты и прямая энергия, передаваемая фононами электронам разных ветвей термопары, различна в заданном диапазоне температур. Разница между этими энергиями и есть ЭДС термопары. При изменении температуры положение (передаваемая энергия) и период резонанса изменяются в зависимости от ветви термопары, и совместная энергия, передаваемая фононами электронам проводимости, изменяется, вызывая обратную ЭДС.

ЭДС термопары обусловлена эффектом настройки электронов фононом, который может уменьшать или увеличивать ЭДС только за счет совпадения знака термоэлектродвижущей силы фонона. Термоэлектродвижущая сила. Теперь, если рассматривать эффект перестройки электронов проводимости за счет потока фононов как основную причину возникновения ЭДС, необходимо объяснить, почему существуют положительные и отрицательные ЭДС. Потоки фононов всегда направлены от горячего спая к холодному. И как установлено выше на основе экспериментальных данных, при положительной ЭДС ток (поток электронов) совпадает с направлением фононного потока, а при отрицательной ЭДС движение этих потоков противоположно. В одной ветви термопары электроны движутся

вдоль фононного тока, притягиваясь к нему, а в другой ветви электроны движутся против него. В принципе, это можно объяснить следующим образом. Электроны увлекаются фононным током в двух ветвях, но в одной ветви это увлечение (передача энергии от фононов к электронам проводимости) больше, чем в другой; абсолютные значения ЭДС двух материалов различны; ЭДС двух материалов различна; ЭДС двух материалов различна; ЭДС двух материалов различна; ЭДС двух материалов различна; ЭДС двух материалов различна. Разницу между этими энергиями дает термо-ЭДС термопары. Таким образом, на рисунке 3 платина имеет большую абсолютную термо-ЭДС по сравнению с хромелем, но меньшую по сравнению с каплей. Следовательно, эти термопары имеют другое направление потока электронного тока. Оказывается, термопара платина-капля имеет положительную термо-ЭДС, а термопара платина-хромель - отрицательную. У материалов с положительной термо - ЭДС эффект увлечения электронов фононами сильнее, чем у материалов с отрицательной термо - ЭДС. Причём чем больше по абсолютной величине отрицательная термо - ЭДС, тем слабее электрон-фононное увлечение. По мере роста отрицательной термо - ЭДС это взаимодействие стремится к нулю. У свинца эффект увлечения электронов фононами получается где то посередине, что даёт относительно одних материалов положительную, а относительно других материалов отрицательную термо - ЭДС.

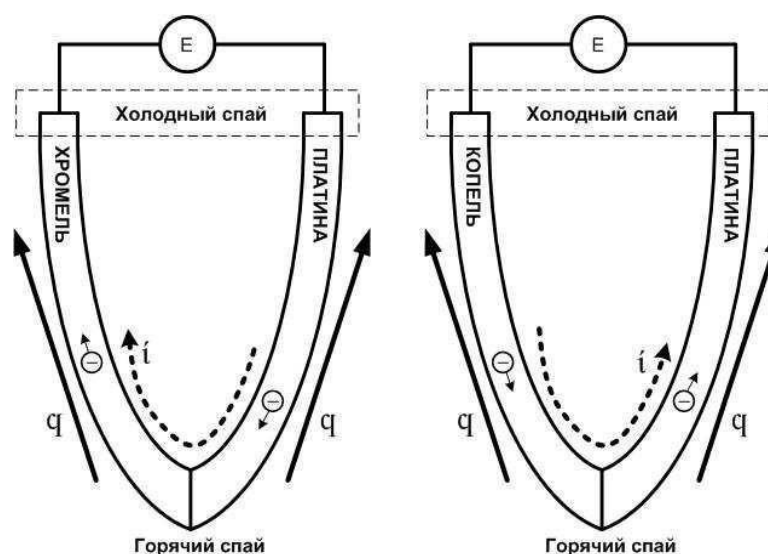


Рисунок 3 – Различное направление течения тока электронов у различных термопар

Несмотря на кажущуюся простоту, идея увлечения электронов фононами противоречит экспериментальному эффекту Томсона. Как упоминалось выше, в одних металлах тепло выделяется в стержнях, где тепловой поток и направление тока совпадают, а в других тепло поглощается при тех же условиях. В экспериментах Томсона нет комбинации материалов, только один материал. Однако результаты экспериментов с разными материалами диаметрально противоположны. Было обнаружено, что в одном материале энергия потока фононов передается электронам проводимости через поток фононного тепла, в то время как в другом материале она передается в обратном направлении. Другими словами, в последнем случае электроны не увлекаются фононным потоком, а отталкиваются в противоположном направлении. Рассмотрим нижнюю часть рисунка 4.

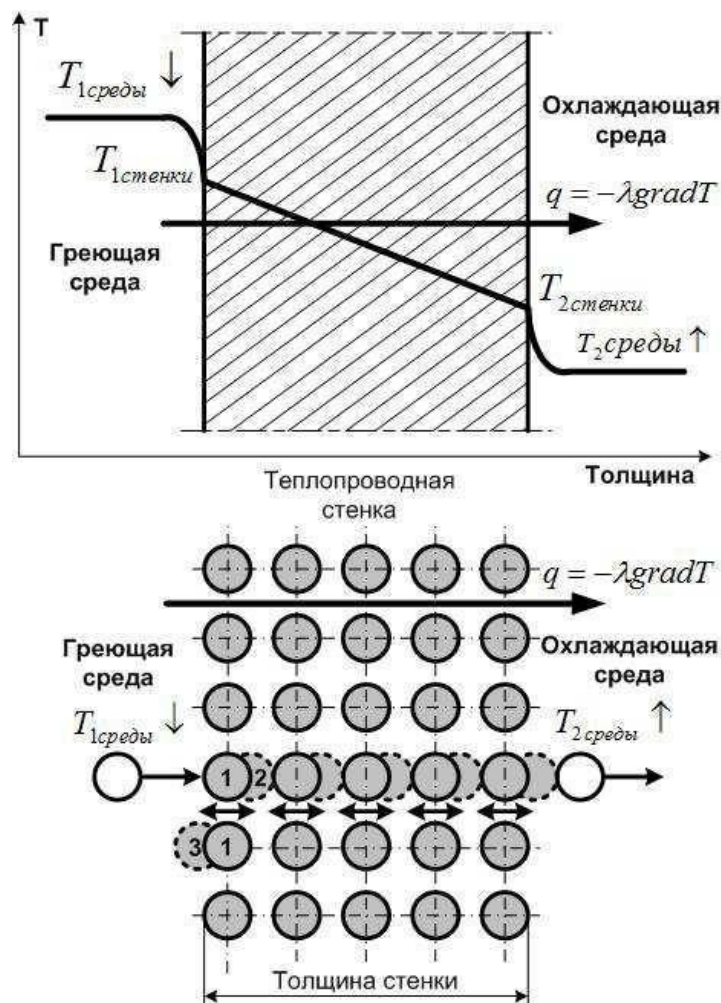


Рисунок 4 - Структура ионных остовов кристаллической решётки теплопроводной стенки

Стена перпендикулярна плоскости чертежа. При равномерном нагреве стопки (при постоянной температуре) ионные остовы совершают хаотические колебания вблизи положения равновесия, постоянно взаимодействуя по законам столкновения со своими соседями. В случае разницы температур по сторонам стенки тепло передается от теплоносителя к охлаждающей среде посредством фононного потока, направленного против градиента температуры в кристаллической среде теплопроводной стенки. На хаотические колебания ядер ионов накладываются согласованные волновые колебания. Ядро иона - 1, как показано на рисунке 4, после получения энергии и импульса от молекулы теплоносителя отклоняется вправо и сталкивается с соседним ионом, передавая ему полученные энергию и импульс. Второй ион, в свою очередь, передает энергию и импульс соседу справа и так далее, пока последний ион в цепочке не передаст энергию и импульс молекуле охлаждающей среды. Первый ион при этом по законам колебательных систем отклоняется влево от положения равновесия (положение - 3) и получает новую порцию энергии от греющей среды. Но направленный колебательный процесс ионных остовов в форме фононного потока, переносящего направленно (против градиента температуры) энергию и импульс, происходит с среде омывающих ионные остовы свободных электронов. Следовательно, ионные ядра передают энергию по цепочке во время колебаний не только в виде потока тепловых фононов, но и часть энергии в результате взаимодействия передается электронам проводимости по законам столкновения. Поскольку фононная передача энергии направлена, часть этой направленной энергии, которая передается электронам проводимости, также является направленной. Применяется закон сохранения энергии и количества движения. Эта направленная энергия согласованных колебаний ядер ионов, которая передается электронам, является термо-ЭДС. Но согласно экспериментам Томсона оказывается, что в зависимости от свойств колебательных систем ионных ядер и электронов свободной проводимости энергия от колеблющегося иона к электрону передается в одном случае, когда колебание иона движется вправо (по тепловой поток), в

другом случае - с обратным отклонением (слева). Следовательно, в первом случае появляется положительный член ЭДС, а во втором - отрицательный.

Моды колебательной системы ионных ядер и свободно проводящих электронов являются трехмерными. При этом три взаимно перпендикулярные компоненты моды не всегда возбуждаются. Возбуждение конкретной моды зависит от структуры кристалла (включая примеси и методы обработки) и температурного диапазона. В результате получается сложная картина хаотических колебаний, наложенных на согласованные колебания. Кроме того, энергия колебательной системы материальных частиц передается за счет нецентральных столкновений, что еще больше усложняет общую картину взаимодействий и затрудняет задачу разработки количественной теории. Решение заключается в построении теории колебаний в тонких пленках, которая создает условия, благоприятствующие когерентным взаимодействиям. Структуры с когерентными взаимодействиями значительно увеличивают коэффициент передачи энергии от координационных колебаний ядер ионов к электронам проводимости, тем самым повышая эффективность термоэлектрического преобразования тепловой энергии. Пленкообразующие структуры с когерентными взаимодействиями могут быть реализованы с помощью нанотехнологий.

3 Методики определения электрофизических характеристик

Удельное электрическое сопротивление металлов является параметром, чувствительным к структуре. Экспериментальные исследования показали, что очень незначительные изменения в структуре металла, например, из-за точечных дефектов или дислокаций, могут вызвать значительные изменения в удельном электрическом сопротивлении[14]. Электрическое сопротивление также очень чувствительно к наличию примесных атомов в металле. Оно также значительно изменяется при изменении фазового состава материала, особенно в условиях термического старения и деформации. В этом отношении точное измерение электросопротивления является очень эффективным макроскопическим методом для изучения структурного состояния металлов.

3.1 Вольт - амперный метод

Принципиальная измерительная схема приведена на рисунке 5. Суть данного метода заключается в том, чтобы определить электросопротивление [14]. Для этого измеряют силу тока в цепи с помощью амперметра A , а также падение напряжения на длине измеряемого сопротивления X с помощью вольтметра V .

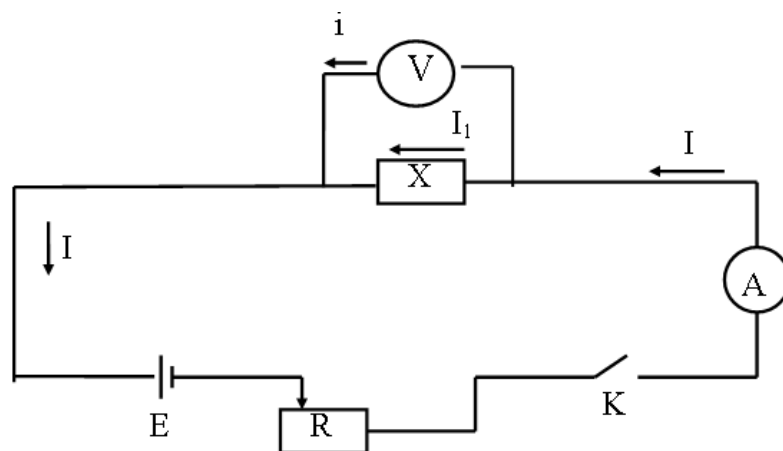


Рисунок 5 – Принципиальная схема вольт – амперного метода

Величину сопротивлений определяют по формуле:

$$X = U/I, \quad (2)$$

где U – падение напряжения, В;

I – сила тока, А.

Определение сопротивления этим способом не является точным, так как амперметр измеряет величину тока I_1 , протекающего через образец, а также величину тока i , протекающего через вольтметр.

Истинное сопротивление образца:

$$X_{ИСТ} = U/(I_1 - i) = U/(I_1 - U/r_V), \quad (3)$$

где $X_{ИСТ}$ – истинное сопротивление, Ом;

I_1 – величина тока, протекающего через образец, А;

i – величина тока, протекающего через вольтметр, А;

r_V , – сопротивление обмоток вольтметра, Ом.

Погрешность согласно формуле 4 тем больше, чем меньше сопротивление вольтметра и чем больше сопротивление образца.

Если сопротивление вольтметра более чем в 100 раз превышает измеряемое сопротивление, можно использовать формулу 4, что даст погрешность до 1 %. Чтобы уменьшить эту ошибку, необходимо последовательно с вольтметром подключить дополнительный большой резистор.

Точность этого метода зависит в основном от точности используемых амперметра и вольтметра и величины переходного сопротивления в точке соединения между измерительным прибором и измеряемым сопротивлением.

Кроме того, этот метод может быть использован для измерений с помощью отражающих измерительных приборов и для оптической непрерывной записи значений измерительного прибора на светочувствительной бумаге, намотанной на барабан.

3.2 Мостовой метод

В измерительной технике электрический мост - это электрический прибор для измерения сопротивления, емкости, индуктивности и других электрических величин, действие которого представляет собой измерительную мостовую схему, основанную на технике сравнения измеряемой величины с эталонной шкалой [14]. В мостовых схемах используется индикатор баланса для сравнения двух напряжений, поэтому лабораторные весы сравнивают две массы и показывают, что они равны. В отличие от "потенциометрических" схем, которые используются только для измерения неизвестного напряжения, мостовые схемы могут использоваться для измерения любого типа электрических величин с высокой точностью, включая сопротивление.

Стандартная мостовая схема, часто называемая мостом Уитстона (*Wheatstone bridge*), изображена на рисунке 6.

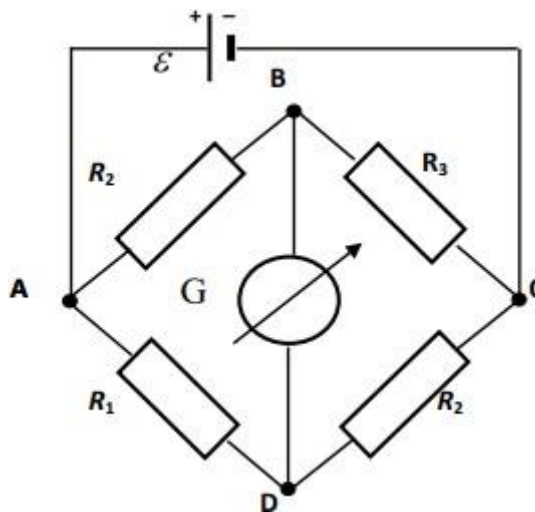


Рисунок 6 – Мост Уитстона

Классическая мостовая схема состоит из четырех резисторов R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , соединенных последовательно в виде четырехугольника (рисунок 6), а точки A , B , C , D называются вершинами. Ветвь переменного тока, содержащая источник питания U_n , называется диагональю источника питания, а ветвь BD , содержащая сопротивление нагрузки R_H , называется диагональю

нагрузки. Резисторы R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , включенные между двумя соседними вершинами, называются плечами мостовой схемы. Название «мостовая цепь» объясняется тем, что диагонали, как мостики, соединяют две противоположные вершины (диагональ нагрузки, например, ранее так и называлась – мост). Схема, представленная на рисунке 6, известна в литературе как четырехплечный мост, или мост Уитстона. В данной работе мы используем одну из разновидностей моста Уитстона, позволяющую измерять значения активного сопротивления. Мост Уитстона считается превосходным средством измерения сопротивления между различными цепями омметра. В отличие от нелинейных схем с нелинейными шкалами и связанными с ними ошибками измерения, мостовые схемы линейны и достаточно точны. Математика, описывающая их работу, основана на простых соотношениях и отношениях. При наличии достаточно точного стандартного резистора и достаточно чувствительного нулевого детектора достижимая точность измерения сопротивления может составлять $\pm 0,05\%$ при использовании моста Уитстоуна. Калибровочные лаборатории предпочитают этот метод измерения сопротивления из-за его высокой точности. Существует множество вариаций базовой схемы моста Уитстона. Большинство мостов постоянного тока используются для измерения сопротивления, в то время как мосты переменного тока могут использоваться для измерения различных электрических величин, таких как индуктивность, емкость и частота. Например, мосты Уитстона используются для измерения изменений сопротивления тензорезисторов (датчиков деформации), которые "измеряют" изменения давления, температуры, конструктивных элементов зданий и сооружений, а также распределение деформации (изгиб и сжатие-расширение) в сводах подземных выработок. Кроме того, высокая чувствительность моста к дисбалансу и, следовательно, чувствительность датчика к деформации облегчает измерение малых смещений (например, микродавлений) внутри исследуемого объекта.

3.3 Потенциометрический метод

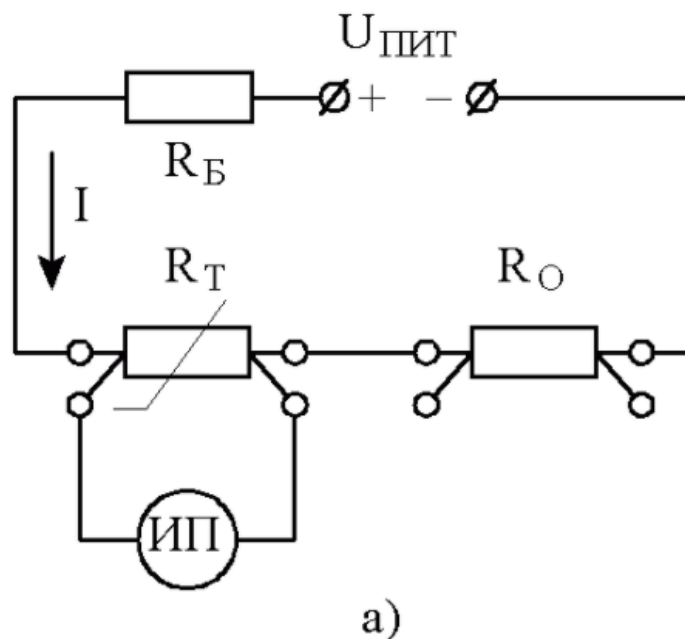
Потенциометрический метод измерения сопротивлений обеспечивает высокую точность измерения температуры и широко применяется в лабораторной практике [14]. Метод основан на использовании образцового сопротивления R_0 , как показано на рисунке 7 с известным значением сопротивления. Потенциометром ИП измеряется падение напряжения U_T на термопреобразователе сопротивления и напряжение U_0 на образцовом сопротивлении. По известному U_0 можно определить ток в цепи $I = U_0/R_0$, а зная ток можно по известному значению падения напряжения на терморезисторе определить его сопротивление.

$$R_T = \frac{U_T}{U_0} R_0, \quad (4)$$

где R_0 – образцовое сопротивление, Ом;

U_T и U_0 – падение напряжения на термопреобразователе сопротивления и напряжение на образцовом сопротивлении соответственно, В.

При таком методе измерений используются обычно термометры сопротивления с четырьмя выводами.



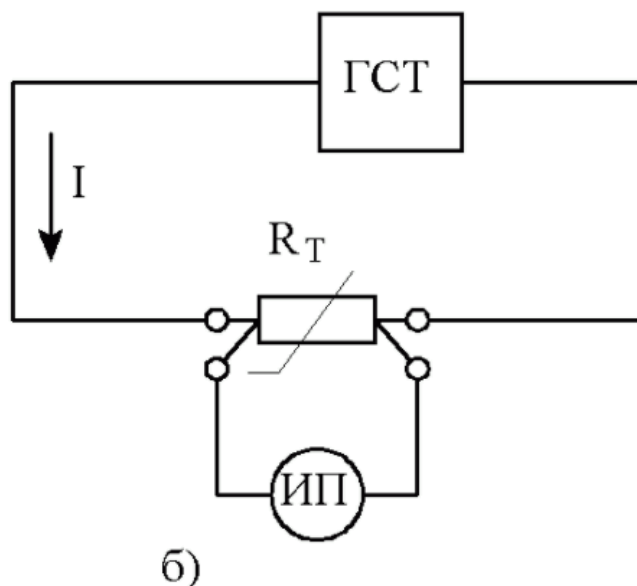


Рисунок 7 - Схема измерения сопротивления по падению напряжения:

а) при измеряемом; б) стабилизированном токе

На рисунке 7,б показана более удобная реализация метода. Здесь схема запитывается от генератора стабильного тока (ГСТ), который обеспечивает строго постоянную величину тока через термометр сопротивления, вне зависимости от его сопротивления.

Подобная схема достаточно широко применяется в промышленных приборах. Упрощенная принципиальная схема одного из них показана на рисунке 8. Термометр сопротивления подключен по четырехпроводной схеме. Стабилизированный рабочий ток 2 мА подается по двум проводам, два других снимают напряжение U_{BX} с термистора. Параметры входного усилителя (ВхУ) выбираются таким образом, чтобы его выходное напряжение изменялось в диапазоне (от 0 до 1). В при изменении температуры от нижнего предела измерения до верхнего. Это напряжение поступает на вход суммирующего усилителя (СУ). На другой вход этого усилителя поступает потенциал от движка реохорда R_p , который запитывается стабилизированным напряжением 1 В. В суммирующем усилителе сигнал от движка реохорда вычитается из сигнала входного усилителя и разностный сигнал подается на схему устройства управления (УУ) шаговым двигателем (ШД). В

зависимости от знака разностного сигнала устройство управления задает направление вращения вала электродвигателя и перемещает движок реохорда до тех пор, пока разностный сигнал не станет равным нулю. На колесе курсора закреплена стрелка-указатель, которая показывает текущее значение температуры, измеренной на шкале. Поскольку входное сопротивление усилителя велико, ток в соединительных проводах близок к нулю. В результате сопротивление соединительных проводов практически не влияет на результат измерения.

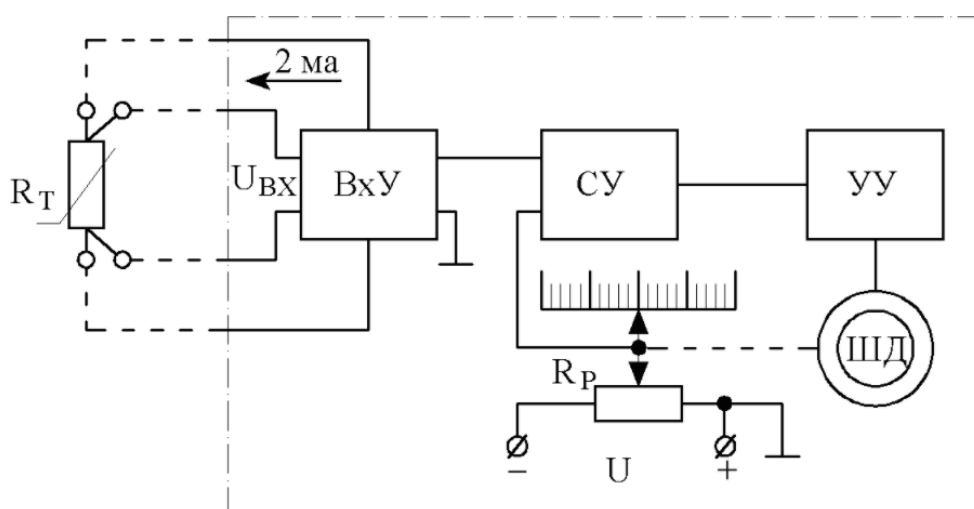


Рисунок 8 – Упрощенная схема промышленного прибора

3.4 Методика измерения термо–ЭДС

Во всех исследованиях в области материаловедения использование методов структурного анализа является необходимым условием для их эффективного применения. При этом для изучения структур, включая макроструктуры, микроструктуры и атомные структуры, могут использоваться как прямые, так и косвенные методы. Косвенные методы изучения структуры, особенно электрофизические методы, часто являются наиболее эффективными и чувствительными, поскольку их свойства напрямую определяются электронной структурой материала, а от нее напрямую зависят многие физические и химические

свойства твердых тел. Одним из таких методов является измерение термоэлектродвижущей силы (эффект Зеебека).

В данной статье рассматривается один из вариантов конструкции установки для измерения ЭДС в диапазоне температур 0-200 °С. Установка разработана с учетом формы и размеров исследуемых образцов различных материалов. В частности, имеются варианты для измерения ЭДС объемных образцов, пленок, листов и проводов. Прибор предназначен для непрерывной записи ЭДС в зависимости от температуры. Термоэлектродвижущая сила обычно измеряется с помощью дифференциальной схемы, при этом "холодный спай" помещается при 0°С в нулевой термостат.

Аналоговые зависимости могут быть преобразованы в цифровую форму путем обработки результатов с помощью компьютерной программы. В тех случаях, когда необходимо измерение термо - ЭДС в локальных областях образца в качестве базовой конструкции использовался микроскоп-микротвердомер ПМТ-3 [15], как это было сделано в работе.

Использование микроскопа ПМТ-3 позволяет перемещать электрод в любое место исследуемого образца, а механизм нагружения обеспечивает подбор оптимальной механической нагрузки на электроде а также подъем и опускание электрода при необходимости.

Общий вид установки для исследования массивных образцов приведен на рисунке 9.



Рисунок 9 – Общий вид установки для исследования массивных образцов

Конструктивно она состоит из основания, которое представляет собой прибор для измерения микротвердости ПМТ-3, чашки с твердым образцом, закрепленным на предметном стекле ПМТ-3, и иглы для измерения точечного потенциала. Чашка с закрепленным образцом заполняется смесью воды и льда. Игла прочно фиксируется на образце с помощью грузика и поддерживается при комфортной температуре. Это создает градиент температуры между иглой и образцом, что необходимо для измерения ЭДС. В этом приборе контейнер с образцом установлен на столике ПМТ-3, так что можно измерять любую часть образца; столике ПМТ-3 оснащен микровинтом, который позволяет перемещать контейнер в двух направлениях с шагом 5 мкм. Общий вид чаши с образцом представлен на рисунке 10.



Рисунок 10 – Общий вид чаши

Массивный образец устанавливается в чашу с помощью зажима. Также зажим играет роль клеммы: в торцевой части зажима имеется отверстие для подведения провода для снятия показаний. Так обеспечивается положительный контакт. Непосредственно же измерение потенциала производится с помощью тонкой иглы, расположенной над образцом. К верхней части иглы припаян провод для создания отрицательной клеммы. Контакт иглы с образцом обеспечивается прижатием иглы с помощью грузиков. Для перемещения иглы по образцу необходимо приподнять ее с помощью рукоятки подъемного устройства, чтобы не сломать иглу. Она также закреплена на установке жестко. Перемещается только предметный столик ПМТ-3. Снятие показаний производится с помощью графопостроителя Н-307 [16].

Исследование образцов в виде проволок и фольг осуществляется с помощью установки, общий вид которой приведен на рисунке 11.



Рисунок 11 – Общий вид установки для исследования проволок и фольг, лент

Конструктивно установка состоит из следующих элементов: штатива для жесткой фиксации рабочей части, нагревательной части и измерительной части. В этом случае градиент температур создается за счет локального нагрева образца с помощью «мини-печки». Печь состоит из двухканальной керамической соломки длиной около 15 см, на один из концов которой на предварительно намотанную асбестовую веревку намотана медная проволока. Медная проволока удерживается на керамической соломке с помощью зажимов, к которым подсоединены контакты для подачи напряжения на проволоку. Поверх медной проволоки также намотана асбестовая нить для уменьшения потерь тепла в окружающую среду. Печь питается с помощью лабораторного автотрансформатора, который позволяет регулировать подаваемое напряжение и, следовательно, рабочую температуру печи, которая достигает около 200 °С.

В два канала керамической соломки продевается дифференциальная термопара системы «медь-константан». Нагрев термопары осуществляется с помощью печи. Образец устанавливается под острие термопары так, как показано на рисунке 11. Для обеспечения плотного и надежного контакта измерительной головки и образца на керамическую соломку установлена пружина, которая упирается в брусок, закрепленный на штативе. Другой конец образца помещается в чашу со смесью льда и воды для достижения температуры около 0 °С. Таким образом создается градиент температур, необходимый для измерения контактной разности потенциалов. Возможно также использование данной установки и без помещения другого конца в чашу со льдом, но в таком случае диапазон рабочих температур уменьшается с 0 °С до 200 °С при использовании чаши, до 25 °С – 200 °С без использования чаши. Вывод данных измерения также осуществляется с помощью графопостроителя Н- 307.

Также рассмотрим еще один вариант установки для исследования проволок и фольг. Общий вид такой установки приведен на рисунке 12.



a)



б)

Рисунок 12 – Общий вид установки для исследования проволок и фольг: а – вид сбоку, б – вид спереди

Конструктивно данная установка для исследования проволок и фольг состоит из следующих элементов: термоса с водой, нагревательного устройства, устройства для установки образцов, дифференциальной термопары системы «медь-константан», чаши со смесью льда и воды. Принципиальная схема измерения представлена на рисунке 13.

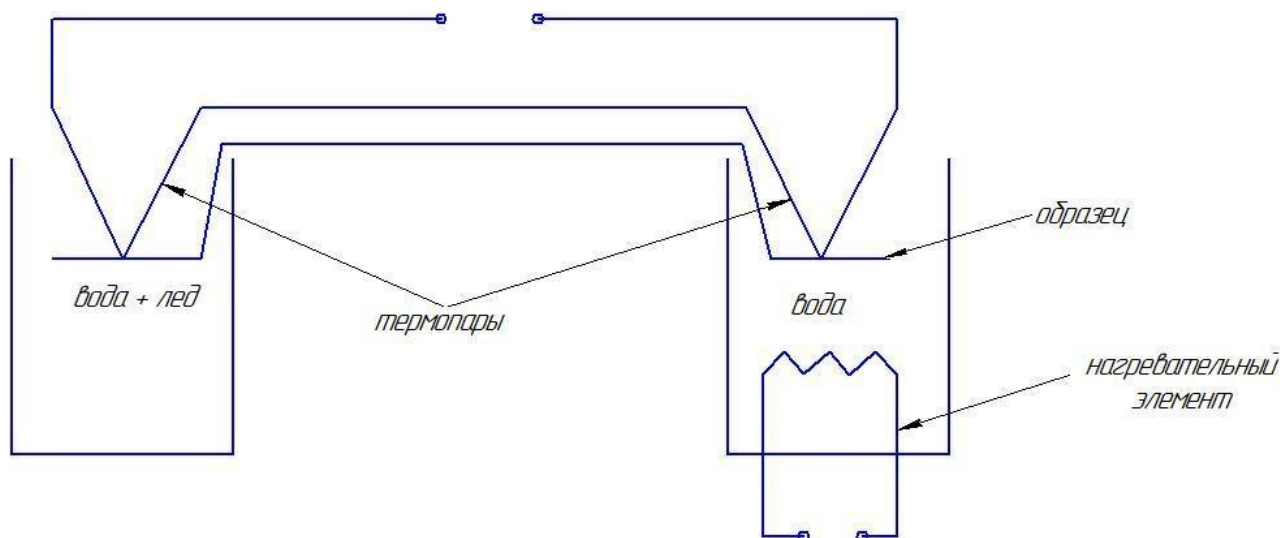


Рисунок 13 – Принципиальная схема установки

Основой работы данной установки является создание градиента температур, необходимого для возникновения контактной разности потенциалов. Один из концов образца находится в термосе с водой, в котором установлен нагревательный элемент, обеспечивающий нагрев до 100 °С. Другой конец образца находится в чаше со смесью льда и воды при температуре, близкой к 0 °С. К обоим концам образца подключается термопара системы «медь-константан». К «горячему» концу образца термопара крепится с помощью зажима, показанного на рисунке 11. Зажим представляет собой конструкцию из фанеры или текстолита, в которой есть отверстия для вывода проводов. В нижней части зажима через отверстие продевается термопара в изоляции. Образец в виде проволоки или фольги поджимается с помощью зажима, сила прижатия которого регулируется двумя винтами, расположенными в нижней части П-образного зажима. Таким образом, обеспечивается плотный и надежный контакт образца и термопары. «Холодный» же конец образца также крепится в чаше со смесью льда и воды подобным образом. Устройство для крепления холодного образца показано на рисунке 13. Преимуществами конструкции данного типа являются достаточно широкий диапазон рабочих температур, возможность быстрой смены образца и возможность исследования образцов в виде фольги различного размера и проволоки любого сечения и диаметра. Вывод данных также производится с помощью графопостроителя Н-307.

Экспериментальная установка собрана на базе оптического микроскопа ПМТ-3. Керамическая солонка с микропечью и термопарой-электродом вставляется в место крепления алмазной призмы и закрепляется. Металлическое основание стационарно закрепляется на предметном столике микроскопа. Использование микроскопа ПМТ-3 позволяет перемещать образец в любое место исследуемого образца, а механизм нагружения обеспечивает подбор оптимальной механической нагрузки на электроде. Второй платиновый электрод также пропускается через керамическую солонку и закрепляется на

специальном кронштейне. С помощью пружины, жесткость которой регулируется, этот электрод поджимается к исследуемому образцу.

Электрическая нагрузка на микропечь подается с источника питания. Измерение термо - ЭДС осуществляется в динамическом режиме , при этом на микропечь подается сразу максимальная мощность от источника питания. Регистрация зависимости термо-ЭДС осуществляется графопостроителем типа Н-306. Таким образом, обеспечивается измерение термо-ЭДС в диапазоне температур 295-700 К.

Для измерения термо - ЭДС в области температур 77 -300 К образец помещается в ванну - термостат, в которую предварительно перед измерением заливают жидкий азот [17].

4 Проведение эксперимента

Классическая схема измерения термо - ЭДС достаточно просто реализуется для длинномерных образцов. Градиент температур создается локальным нагревом образца и электрода. Для осуществления нагрева и одновременно замера была изготовлена микропечь. Внешний вид печи представлен на рисунке 9. Она представляет собой керамическую трубку, в которой имеются два сквозных отверстия. На предварительно намотанную асбестовую нить намотана медная проволока. Поверх проволоки также намотана асбестовая нить для уменьшения отвода тепла нагрева печи в окружающую среду. В отверстия в керамической трубке помещается электрод. Таким образом, получается электрод, нагревается без посторонней помощи. Питание печи осуществляется с помощью автотрансформатора. В результате можно локально нагреть электрод и образец до 200 °С [18].

Электрод устанавливается на штатив, который с помощью пружины поджимает исследуемый образец. Общий вид «горячего» электрода с закрепленным концом образца также показан на рисунке 14. Другой «холодный» электрод закрепляется на образце при помощи струбцины. Он помещается в ванну со смесью льда и воды для создания разности температур между концами образца. Температура нагрева печи контролируется напряжением на автотрансформаторе, а температура «холодного» конца контролируется термопарой. Свободные концы электродов и термопара также подключаются к графопостроителю типа Н-307.

После того, как образец закреплен, свободные концы электродов подключены к самописцу, выставлена необходимая точность, проводится замер термо - ЭДС посредством постепенного увеличения напряжения на трансформаторе и, соответственно, нагрева печи. При увеличении разности температур на концах образца значение термо - ЭДС также будет увеличиваться [19].

В работе исследовалось 6 образцов различных составов: сплавы на основе никеля, железо – никеля и никель – ниобия. В качестве аморфизирующих добавок использовался бор.



Рисунок 14 – Общий вид установки для измерения термо – ЭДС

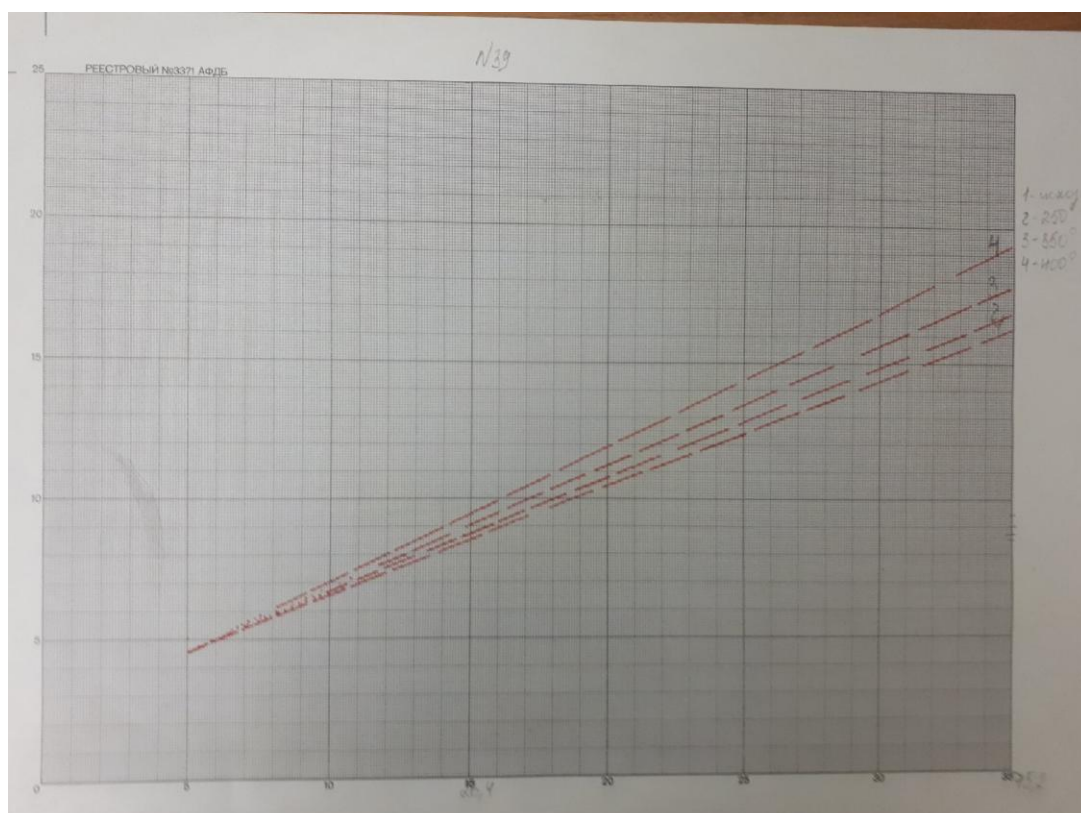


Рисунок 15 – Кривые зависимости термо - ЭДС от температуры образца №39 ($\text{Co}_{80}\text{Nb}_{12}\text{B}_8$)

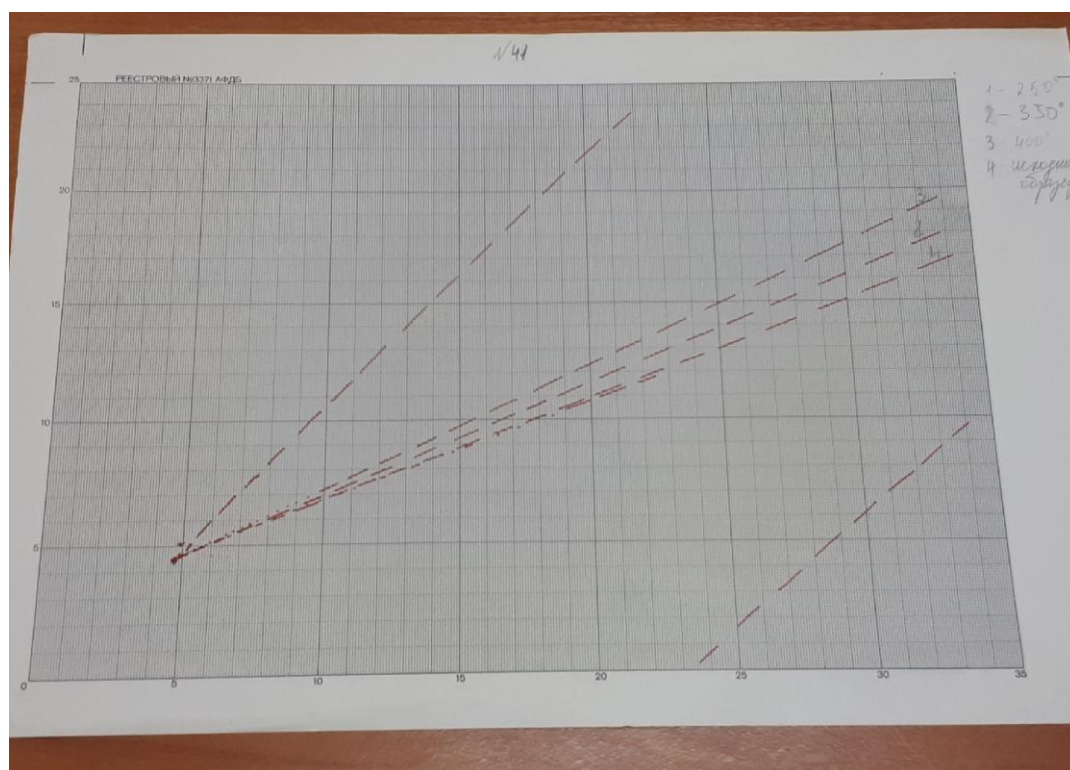


Рисунок 16 – Кривые зависимости термо – ЭДС от температуры образца №41 ($\text{Ni}_{24}\text{Fe}_{24}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}\text{Si}_2$) с учетом измерительной системы (свинец)

После того, как получили данные кривые, их необходимо обработать, а именно перевести в систему координат «термо - ЭДС – температура».

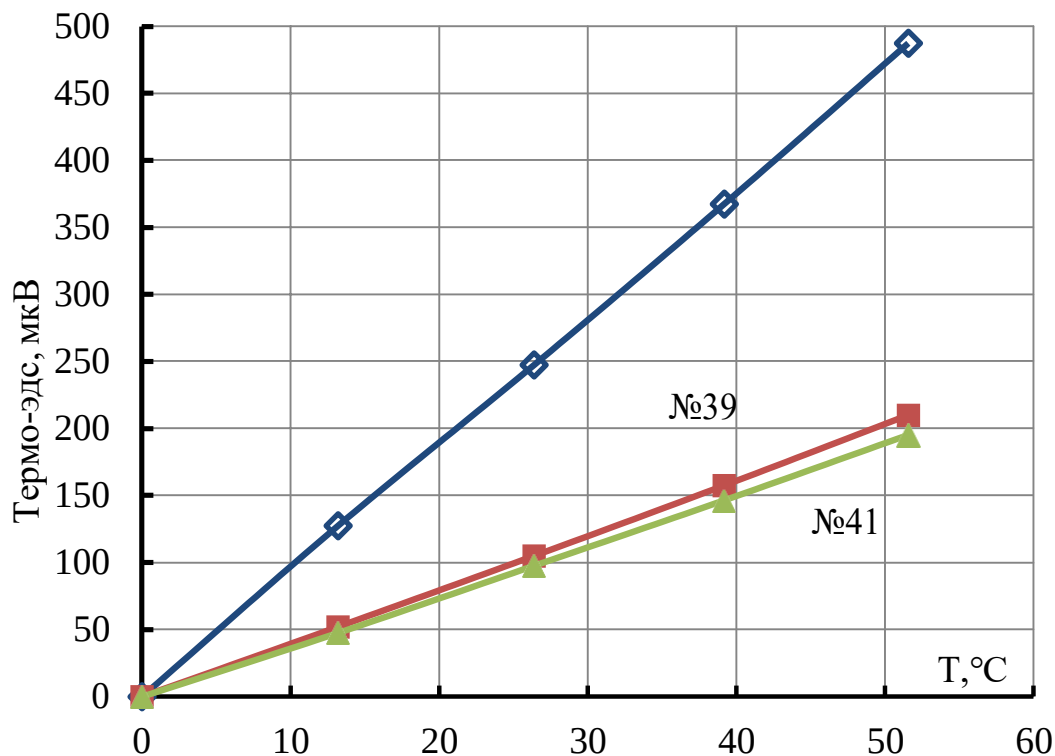


Рисунок 17 - Термо - ЭДС с учетом значений измерительной системы

Как можно видеть на представленном графике зависимость изменения термо - ЭДС описывается уравнением с малым квадратичным членом, то есть она почти линейная. Это соответствует реальным значениям термо - ЭДС для данных материалов.

После измерения относительных значений необходимо определить абсолютные значения величин. Для этого необходимо из относительных значений измерительной системы вычесть относительные значения исследуемых образцов [20]. Результаты абсолютных значений представлены на рисунке 18.

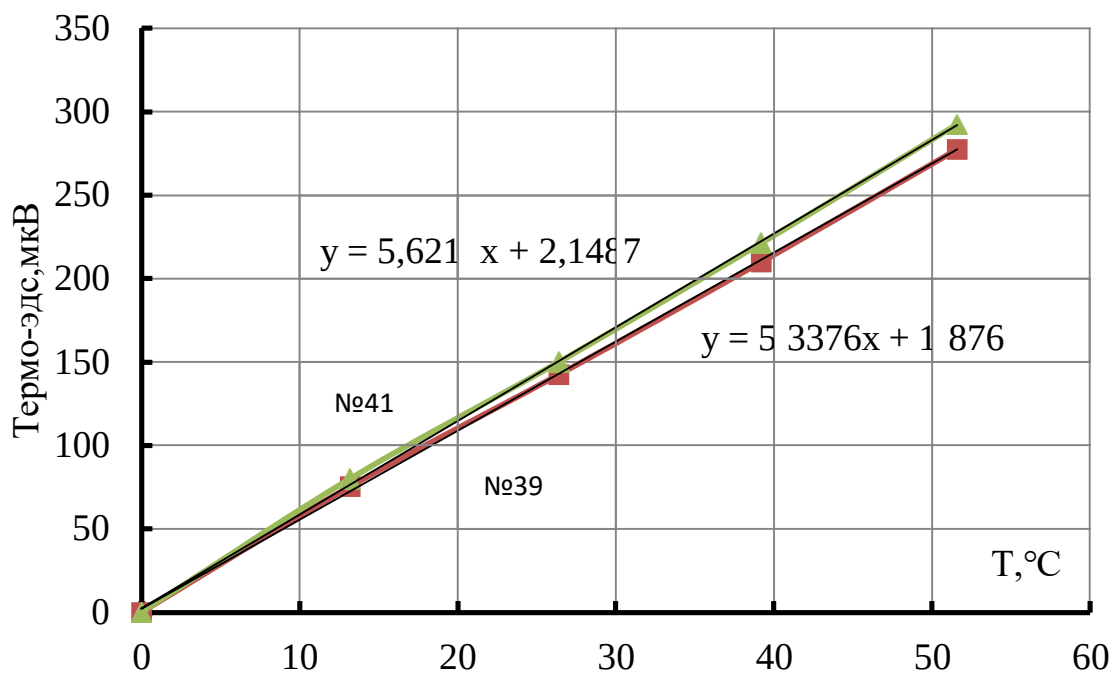


Рисунок 18 - Абсолютные значения термо - ЭДС

Были проведены исследования влияние термообработки на термо – ЭДС, результаты которого представлены на рисунке 19.

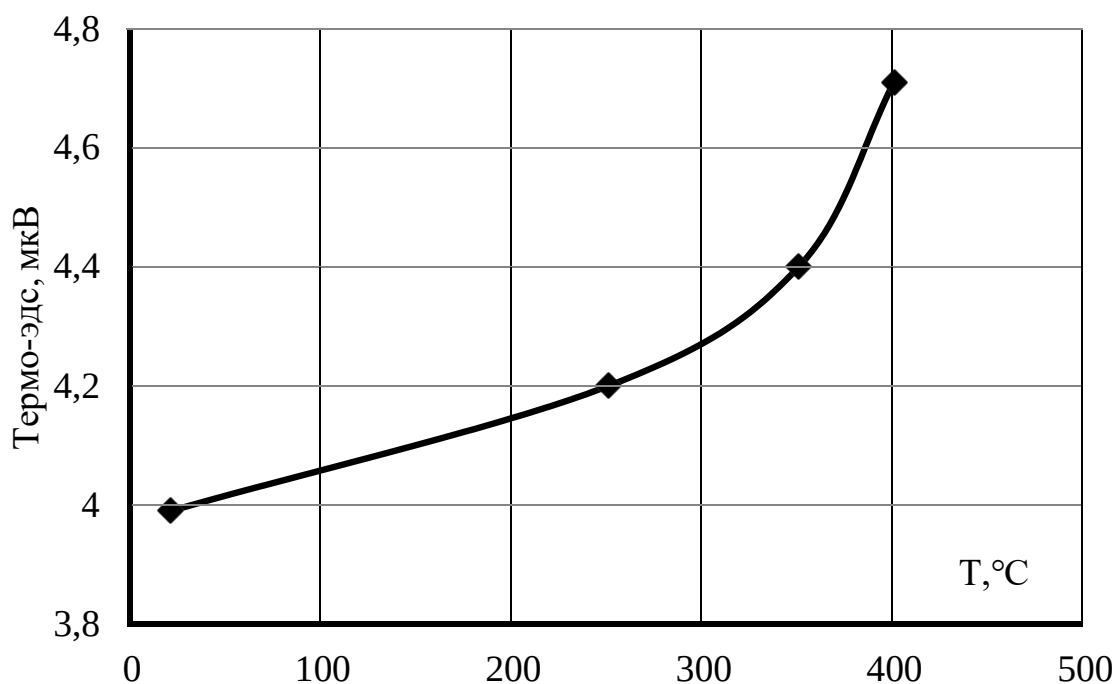


Рисунок 19 - Изменение относительного термо - ЭДС от температуры отжига для 39 сплава

По графику видно, что с увеличением температуры отжига увеличивается и термо – ЭДС, причем начиная с комнатных температур и до 250 °С термо – ЭДС растет практически линейно. Рост величины около 20 %.

Также были проведены дополнительные исследования некоторых образцов, приведенные на рисунке 20.

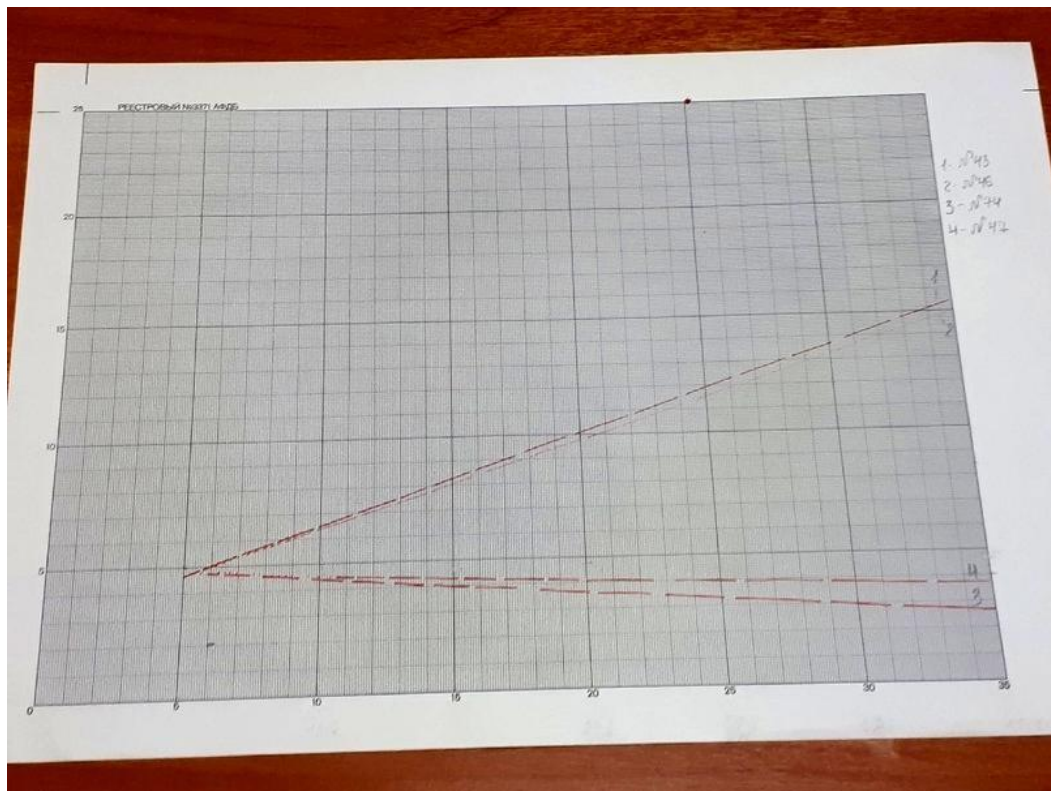


Рисунок 20 - Изменение термо-ЭДС образцов №43, №46, №47, №74 с ростом температуры

В таблице 3 приведен состав опытных образцов №39, №41, №43, №46, № 47, №74, соответствующий реальным значениям.

Таблица 3 – Состав опытных образцов

Номера аморфных лент	Состав аморфной ленты
№43	$\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{23}\text{Co}_{19}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}\text{Mo}_5$;
№46	$\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}$
№47	$\text{Ni}_{68}\text{Si}_{12}\text{B}_{20}$
№74	$\text{Ni}_{68}\text{Si}_{15}\text{B}_{17}$

Продолжений таблицы 3

Номера аморфных лент	Состав аморфной ленты
№39	$\text{Co}_{80}\text{Nb}_{12}\text{B}_8$
№41	$\text{Ni}_{24}\text{Fe}_{24}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}\text{Si}_2$

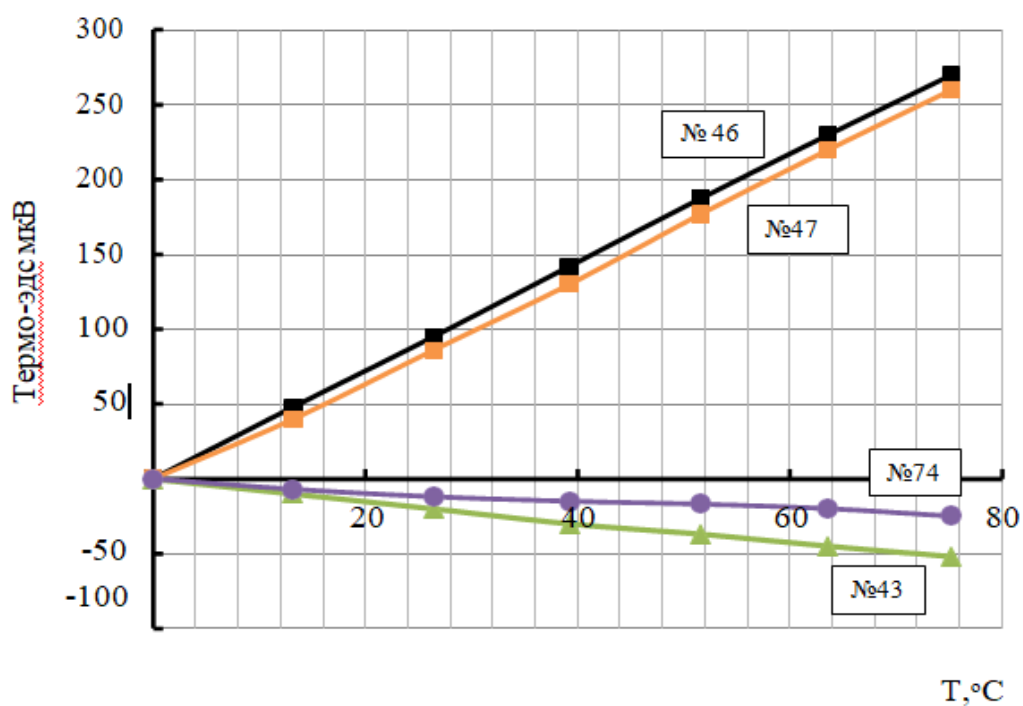


Рисунок 21 - Относительные изменения термо - ЭДС для различных аморфных материалов

В результате измерений были получены точные значения термо – ЭДС и удельного электросопротивления. Результаты измерений приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты измерений термо-ЭДС и удельного электрического сопротивления

Номера аморфных лент	Состав аморфной ленты	Термо-ЭДС, мкВ/град	Удельное электросопротивление, мкОм×м
№43	$\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{23}\text{Co}_{19}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}\text{Mo}_5$	5,3	1,24
№46	$\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}$	5,6	1,34

Продолжений таблицы 4

Номера аморфных лент	Состав аморфной ленты	Термо- ЭДС, мкВ/град	Удельное электросопротивле- ние, мкОм×м
№47	$\text{Ni}_{68}\text{Si}_{12}\text{B}_{20}$	5,8	1,35
№74	$\text{Ni}_{68}\text{Si}_{15}\text{B}_{17}$	6,0	1,32
№39	$\text{Co}_{80}\text{Nb}_{12}\text{B}_8$	9,6	1,37
№41	$\text{Ni}_{24}\text{Fe}_{24}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}\text{Si}_2$	10,0	1,32

Значения термо-ЭДС приведенные в таблице 4 для интервала температур от 20°C до 70°C. Удельное электрическое сопротивление определялось при комнатной температуре.

Список сокращений и условных обозначений

ТКС – температурный коэффициент сопротивления

МПК - международная патентная классификация

ЭДС – электродвижущая сила

Заключение

В данной работе был проведен литературный обзор информации, существующей на сегодняшний день по технологии получения аморфных сплавов, а именно закалки из жидкого состояния и термоэлектрическим явлениям. На данный момент, не существует теоретических моделей, с помощью которых можно на количественном уровне проводить расчеты термо-ЭДС. Единственным способом, дающим реальное представление о количественном значении термо-ЭДС, остается прямое измерение данной величины. На основании знаний термоэлектрических явлений и особенностей строения аморфных сплавов была разработана методика измерения термо-ЭДС, при помощи которой удалось получить собственные значения термо-ЭДС.

Все исследуемые материалы имеют положительную относительную величину термо-ЭДС, которые изменяются в диапазоне 5 - 10 мкВ/К.

Помимо исследования термо-ЭДС в работе исследовалось удельное электрическое сопротивление. Удельное электросопротивление, представленное в работе изменяется в диапазоне 1,2 – 1,4 мкОм×м.

Также в ходе эксперимента были получены оригинальные результаты исследования термо-ЭДС от температуры отжига. С увеличением температуры отжига величина термо - ЭДС возрастает примерно на 20 %. Таким образом, данная величина является структурно чувствительной и может быть использована, в том числе и для определения температуры кристаллизации аморфных материалов.

Список литературы

1. **Бурков, А.Т. Методы и устройства измерения термоЭДС и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах** [Текст]: А.Т. Бурков, А.И. Федотов, А.А. Касьянов, Р.И. Пантелеев, Т. Накама. - СПб.: Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2015. - 173-195 с.
2. **Ашкрофт, Н. Физика твердого тела** [Текст]: учебное пособие / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. - Москва: РГГУ, 2013. - 182 с.: ил.
3. **Займан, Дж. Принципы теории твердого тела** [Текст]: Дж. Займан. - Москва: Наука, 2015. - 936 с.: ил.
4. **Матухин, В.Л. Физика твердого тела** [Текст]: учебное пособие / В.Л. Матухин, В.Л. Ермаков. - СПб.: Лань, 2010. - 224 с.: ил.
5. **Объемные наноструктурные металлы и сплавы с уникальными механическими свойствами для перспективных применений** [Электронный ресурс]. URL: <https://cyberleninka.ru/> (дата обращения 25.05.2023)
6. **Литье изделий с аморфной структурой** [Электронный ресурс]. URL: <https://extxe.com/2556/lite-izdelij-s-amorfnoj-strukturoj/#4> (дата обращения 25.05.2023)
7. **Основные принципы и параметры метода спиннингования расплава** [Электронный ресурс]. URL: <http://ctcmetar.ru/amorfnye-metallicheskie-splavy/9528-osnovnye-principy-i-parametry-processa-spinningovaniya-rasplava.html> (дата обращения 25.05.2023)
8. **Способ изготовления аморфной ленты** [Текст]: пат. 2536846 Рос. Федерация: МПК В22D 11/06 Дьяченко Владимир Алексеевич, заявитель Дьяченко Владимир Алексеевич, патентообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" (ФГАОУ ВО "СПбПУ"); заявл. 27.06.20017; опубл. 27.12.2014

9. Широкая лента из аморфного сплава на основе железа и способ ее изготовления [Текст]: пат. 2569327 Рос. Федерация: МПК *H01F1/153; H01F41/02* Чжоу Шаосюн, заявитель Чжоу Шаосюн, патентообладатель Эдванст Текнолоджи Энд Матириалз Ко., Лтд; заявл. 27.09.2012; опубл. 20.11.2015

10. Высокоиндукционный аморфный сплав с низкими электромагнитными потерями, полученный разливкой в ленту [Текст]: пат. 2434970 Рос. Федерация: МПК *C22C45/02; C22C38/00* Шахпазов Евгений Христофорович, заявитель Шахпазов Евгений Христофорович, патентообладатель ФГУП Научно-Исследовательский Институт Черной Металлургии" Им. Бардина И.П.Закрытое Акционерное Общество; заявл. 03.06.2010; опубл. 27.11.2011

11. Высокопрочный аморфный сплав на основе Со и его применение [Текст]: пат. 2736692 Рос. Федерация: МПК *C22C45/04 C22C19/07 A44C19/00* Дюбах и др., заявитель Дюбах, патентообладатель Те Свотч Груп Рисерч Энд Дивелопмент Лтд; заявл. 05.10.2017; опубл. 19.11.2020

12. Литой аморфный сплав и способ изготовления литых аморфных изделий из этого сплава [Текст]: пат. 2064020 Рос. Федерация: МПК *C22C 45/00; C22C 1/02; C22C 9/00; C22C 30/02* Коновалов И.И., заявитель Коновалов И.И., патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им.акад.А.А.Бочвара; заявл. 30.03.1994; опубл. 20.07.1997

13. Природа положительной и отрицательной термоэдс и её проявления в термоэлектрических эффектах [Электронный ресурс]. URL: <http://www.trinitas.ru/rus/doc/0016/001f/3558-kk.pdf> (дата обращения 25.05.2023)

14. Измерение электрического сопротивления постоянному току [Электронный ресурс]. URL: <https://elenergi.ru/izmerenie-elektricheskogo-soprotivleniya-postoyannomu-toku.html#2> (дата обращения 25.05.2023)

15. **Микротвердомер ПМТ-3. Технические условия** [Текст]: ТУ 3-3.1377-83. - Введ. 20.05.1983. - М.: Изд-во стандартов, 1983, 90 с.: ил.
16. **Прибор самопишущий двухкоординатный: описание** [Электронный ресурс] URL: <https://www.meratest.ru/n307/> (дата обращения 25.05.2023)
17. **Buts, V.P. A Setup for Studying the Seebeck Effect in Thick-film Resistive Materials an Temperatures of 77-700 K** [Текст]: монография / V.P. Buts, V.G. Nedorezov. - P-T: Pleiades Publishing, Ltd, 1999 - 3 с.
18. **Френкель, Я.И. Теория металлов** [Текст]: монография / Я.И. Френкель. - Л.: Изд-во АН СССР, 1933 - 18 с.: ил.
19. **Иоффе, А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы** [Текст]: монография / А.Ф. Иоффе. - М.: Изд-во АН СССР, 1960 - 188 с.: ил.
20. **Новиков Ю.Н. Электротехническое материаловедение** [Текст]: учебное пособие / Ю.Н. Новиков. - СПб.: Лань, 2016. - 200 с.: ил.

Приложение



ФГБОУ ВО
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
Кафедра: «Сварочное, литейное производство и
материаловедение»

Магистерская диссертация
на тему: «Электрофизические свойства аморфных металлических
сплавов, полученных методом спиннингования»

Магистрант: гр. 21МТм1 Тулаев Д.С.

Научных руководителей: к.т.н., доцент Кривенков А.О.

Пенза 2023 г.

Актуальность работы

Аморфные металлические сплавы, как правило, являются магнитомягкими ферромагнитными материалами и используются в качестве магнитопроводов. При этом исследованию электрических свойств уделяется недостаточное внимание, хотя с учетом характеристик аморфных сплавов они могут быть использованы, в том числе и в создании электротехнических изделий.

Комплексные исследования электрофизических свойств аморфных сплавов, полученных методом спиннингования, в настоящее время не проводились.

В связи с этим актуальным в работе является исследование электрофизических свойств аморфных металлических сплавов, полученных методом закалки по технике спиннингования с целью выявления возможности их использования в электротехнических и электромеханических приборах.

Цели и задачи работы

Целью магистерской диссертации является исследование электрофизических свойств аморфных металлических сплавов, полученных методом спиннингования для выявления возможности их использования в качестве элементов электротехнических и электромеханических приборов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- а) Проведение анализа литературной информации по методам получения массивных материалов с аморфной структурой.
- б) Разработка методики измерения термо-ЭДС аморфных лент и удельного электрического сопротивления, полученных методом спиннингования.
- в) Метрологическая аттестация полученных методов.
- г) Проведение исследования термо-ЭДС и удельного электрического сопротивления, в том числе и при температурном воздействии.

Аморфные магнитомягкие материалы

Аморфные магнитные сплавы технологичны при изготовлении и обработке, они не требуют дополнительного проката и поверхностной обработки.



Рисунок 1 – Исследуемые образцы №39 и №41

Исследуемые образцы

Номера аморфных лент	Состав аморфной ленты
№43	$\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{23}\text{Co}_{19}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}\text{Mo}_5$
№46	$\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}$
№47	$\text{Ni}_{68}\text{Si}_{12}\text{B}_{20}$
№74	$\text{Ni}_{68}\text{Si}_{15}\text{B}_{17}$
№39	$\text{Co}_{80}\text{Nb}_{12}\text{B}_8$
№41	$\text{Ni}_{24}\text{Fe}_{24}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}\text{Si}_2$

Примечание: номера аморфных лент выбраны случайным образом.

Методы получения аморфных сплавов

- Высокоскоростное ионно-плазменное и термическое напыление на охлаждаемую жидким азотом подложку
- Химическое или электролитическое осаждение ионов металлов на подложку
- Оплавление тонких поверхностных слоев деталей лазерным лучом
- Лазерная обработка смеси порошков при быстром отводе тепла от расплава
- Закалка из жидкого состояния
- Пластическая деформация (шаровой размол, ИПД)

Метод спиннингования расплава

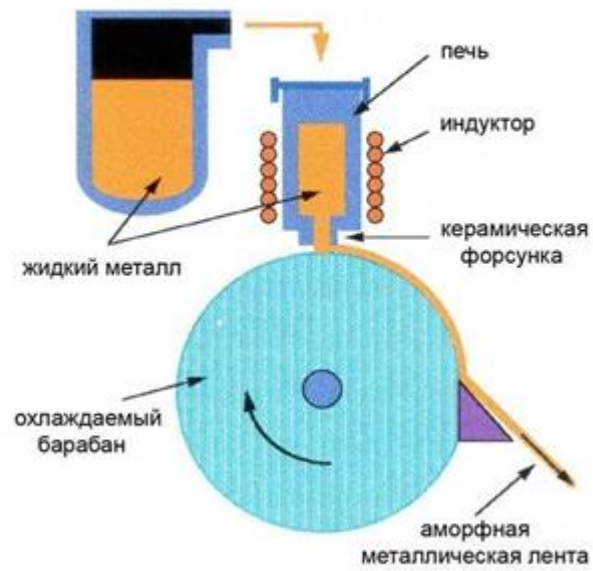


Рисунок 2 – Установка для получения аморфного сплава методом спиннингования

Диаграмма аморфных сплавов



Рисунок 3 – Условия образования аморфных сплавов

Проведение эксперимента



Рисунок 4 - Общий вид установки для измерения термо-ЭДС

Метрологическая аттестация

$$\varepsilon = \frac{E}{T} \rightarrow \Delta\varepsilon = \frac{T\Delta E}{T^2} + \frac{E\Delta T}{T^2} = \frac{\Delta E}{T} + \frac{E\Delta T}{T^2}$$

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta E}{E} + \frac{\Delta T}{T}$$

где ε - термо – ЭДС;

E – электродвижущая сила;

T – разность температур;

$\Delta\varepsilon$ – абсолютная погрешность значения термо – ЭДС;

ΔE - абсолютная погрешность электродвижущей силы;

ΔT - абсолютная погрешность разности температур

При разности температур более 50 °С и величине термо – ЭДС более 25 мкВ не превышает 1 %.

Кривые зависимости термо-ЭДС от температуры

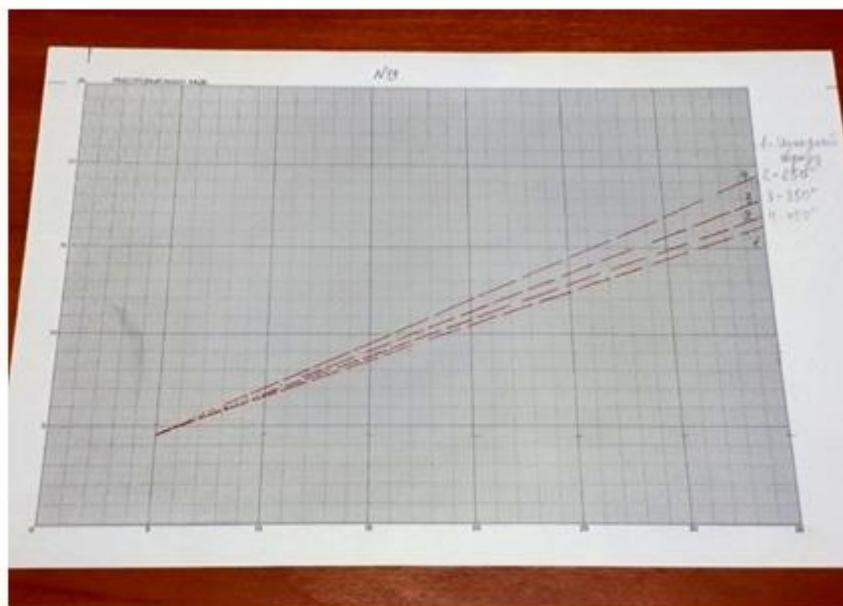


Рисунок 5 - Кривые зависимости термо-ЭДС от температуры образца №39 ($\text{Co}_{80}\text{Nb}_{12}\text{B}_8$)

Кривые зависимости термо-ЭДС от температуры

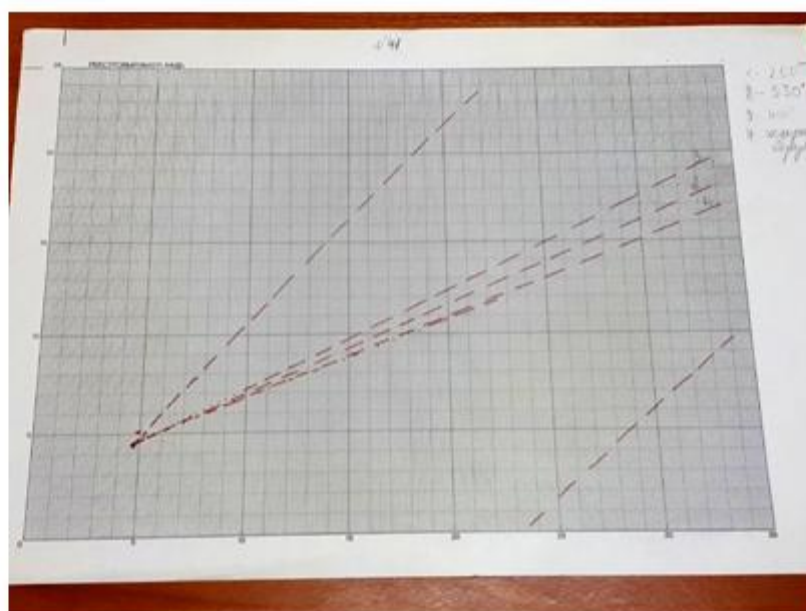


Рисунок 6 - Кривые зависимости термо-ЭДС от температуры образца №41 ($\text{Ni}_{24}\text{Fe}_{24}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}\text{Si}_2$) с учетом измерительной системы (свинец)

Обработка результатов дополнительных образцов

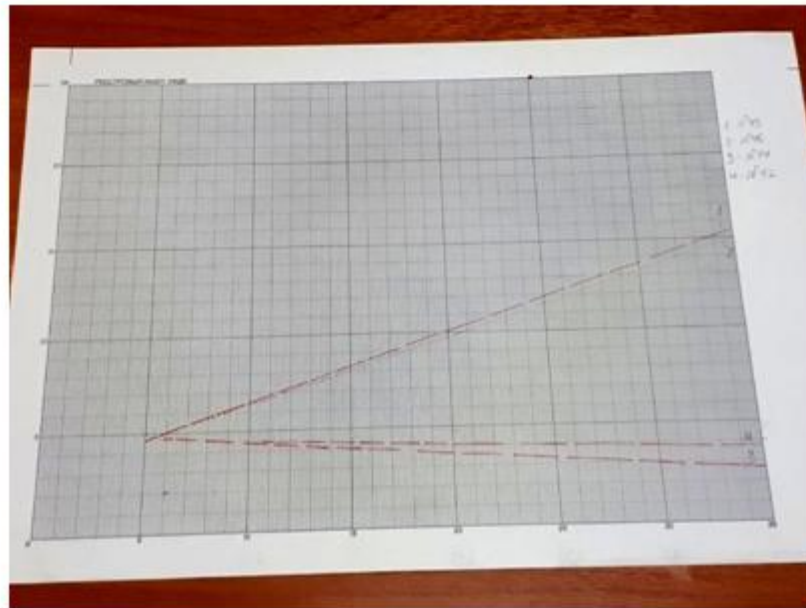


Рисунок 7 - Изменение термо-ЭДС образцов №43, №46, №47, №74 с ростом температуры

Обработка результатов

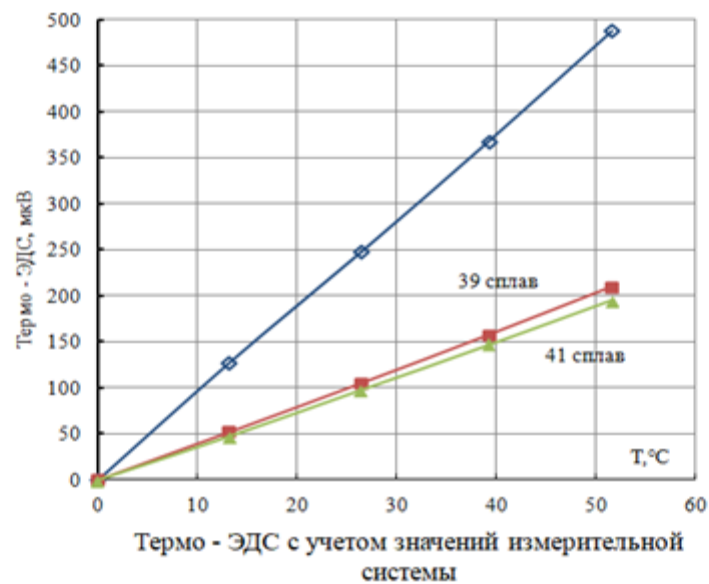


Рисунок 8 - Система координат «термо-ЭДС – температура» для образцов №39 и №41

Относительные изменения термо-ЭДС для дополнительных образцов

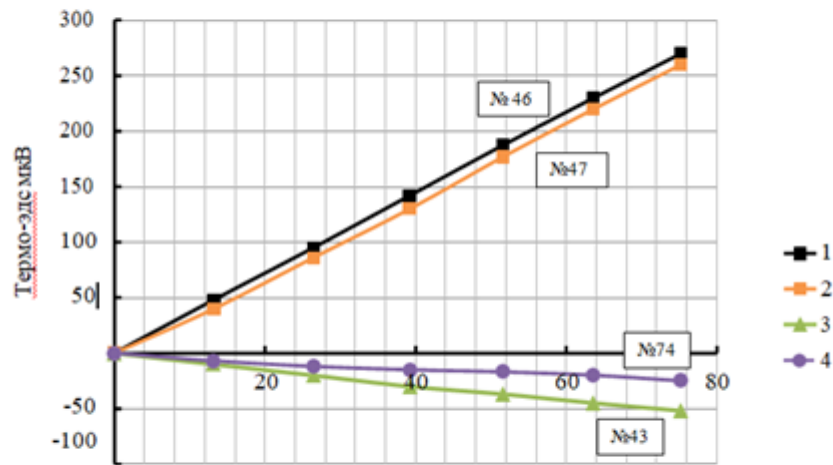


Рисунок 9 - Относительные изменения термо - ЭДС для образцов №46, №47, №43, №74

Абсолютные значения термо - ЭДС

Для расчетов собственных значений термо - ЭДС необходимо воспользоваться соотношением

$$\varepsilon_{от} = \varepsilon_{ис} - \varepsilon_{соб}$$

Тогда собственное значение термо-ЭДС (исследуемых образцов) будет равно

$$\varepsilon_{соб} = \varepsilon_{ис} - \varepsilon_{от}$$

где $\varepsilon_{соб}$ — собственное значение термо-ЭДС исследуемого материала;

$\varepsilon_{ис}$ — истинное значение термо-ЭДС измерительной системы;

$\varepsilon_{от}$ — относительные значения термо-ЭДС исследуемого образца.

Абсолютные значения термо - ЭДС

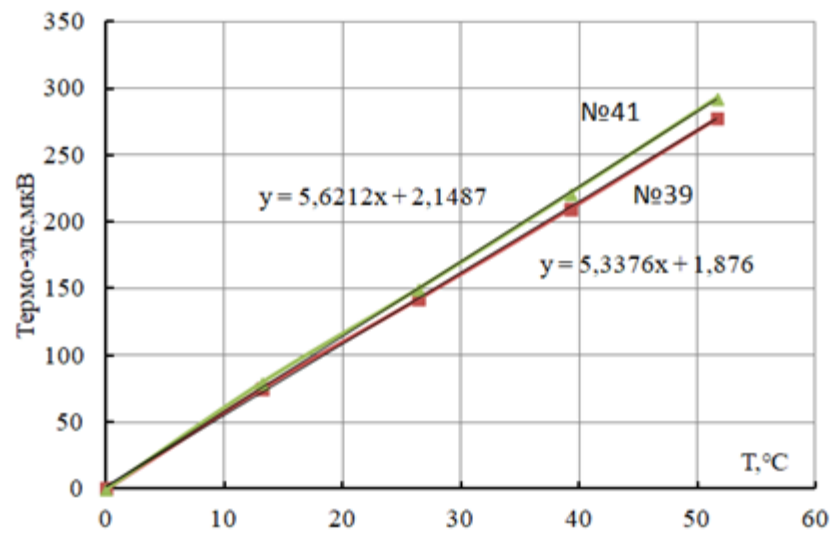


Рисунок 10 – Абсолютные значения термо-ЭДС для образцов №39 и №41

Расчет удельного электрического сопротивления

Расчет удельного электрического сопротивления осуществлялось по формуле:

$$\rho = R \frac{S}{l};$$

$$S = h \times d,$$

где l – длина измеряемого образца;

h и d – толщина и ширина ленты.

Экспериментальные результаты исследований

№	Состав материала	Термо-ЭДС, мкВ/град	Удельное электросопротивление, мкОм·м
39	$\text{Co}_{80}\text{Nb}_{12}\text{B}_8$	5,3	1,25
41	$\text{Ni}_{24}\text{Fe}_{24}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}\text{Si}_2$	5,6	1,34
43	$\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{23}\text{Co}_{19}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}\text{Mo}_5$	5,8	1,35
46	$\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}$	6,0	1,32
47	$\text{Ni}_{68}\text{Si}_{12}\text{B}_{20}$	9,6	1,37
74	$\text{Ni}_{68}\text{Si}_{15}\text{B}_{17}$	10,0	1,32

Примечание: 1. Значения термо-ЭДС приведены для интервала температур от 20 до 70 °С.

2. Удельное электрическое сопротивление определялось при комнатной температуре.

Влияние термообработки на термо-ЭДС

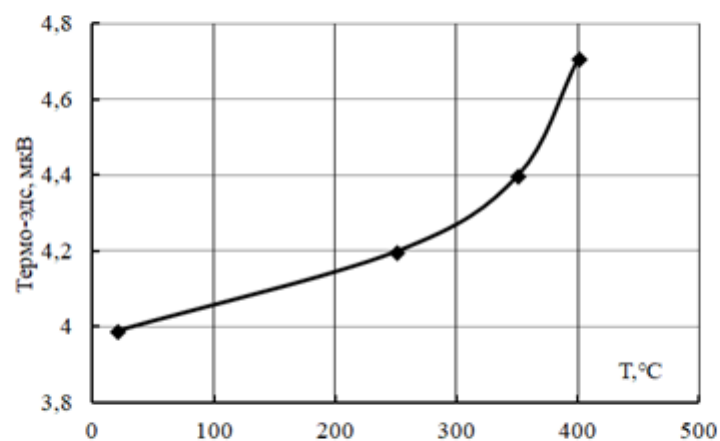


Рисунок 11 - Изменение относительного термо-эдс от температуры отжига для 39 сплава

Выводы

- Разработана методика измерения термо-ЭДС и удельного электрического сопротивления аморфных сплавов.
- Приведены изменения термо-ЭДС аморфных сплавов различных составов, которые показали что они имеют положительное значение термо-ЭДС.
- Изменение термо-ЭДС аморфных сплавов после термообработки составляют в области исследуемых температур около 20 % и показывают, что данная величина является структурно-чувствительна и может использоваться при анализе превращения в аморфных сплавах, в том числе и для определения температуры кристаллизации.
- Удельное электросопротивление аморфных резистивных сплавов представленных в работе изменяется в диапазоне от 1,2 – 1,4 мкОм·м, что совпадает с величинами удельного сопротивления для никель – хромовых и никель – молибденовых пластичных материалов.

Публикации и участия на научных мероприятиях (конференциях, семинарах и т.п.)

- 1) XXIX научно-практическая конференция, посвященная 75-летию Пензенского государственного университета «Актуальные проблемы науки в образовании» на тему: «Способы получения слоистых композиционных материалов». Научный руководитель: Гуськов М.С. Дата проведения: 01.10.2018 г.
- 2) XXX научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки в образовании» на тему: «Влияние способа рафинирования расплавленными флюсами на свойства алюминиевых сплавов». Научный руководитель: Дурина Т.А. Дата проведения: 09.04.2020 г.