

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА ТЕРМОСТАБІЛЬНОСТІ ПОЛІКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛІЧНИХ ШКЕЛ

Пилип Скоропад, д.т.н., проф.; Андрій Юрас, аспірант

Lviv Polytechnic National University, Ukraine;

e-mail: pylyp.i.skoropad@lpnu.ua

e-mail: andrii.o.yuras@lpnu.ua

<https://doi.org/10.23939/istcmtm2025.01.067>

Анотація

В роботі аналізуються результати досліджень температурного коефіцієнта опору, термо-е.р.с. та термостабільності полікомпонентних металевих шкел в залежності від наявності легуючого компонента з метою застосування їх в електротермометрії.

Ключові слова

Металеві шкела, металеві аморфні стопи, аморфний стан, кристалічний стан, легуючий компонент, електротермометрія.

1. Вступ

Металеві аморфні стопи демонструють ряд переваг у порівнянні зі своїми кристалічними аналогами, серед яких висока міцність, покращена корозійна стійкість та оптимальні магнітні характеристики. Однак метастабільність аморфних структур робить їх чутливими до термічних та механічних впливів, що обмежує їх використання у складних інженерних застосуваннях, особливо при високих температурах. Виробництво та застосування вимагає розуміння фундаментальних принципів, які керують їх формуванням, структурною динамікою та термічною стабільністю. До критичних чинників, що впливають на формування та стабільність аморфного стану, належать термодинамічні, кінетичні та фізико-хімічні аспекти. Хоча дослідження в цій області активно розвиваються, питання впливу складу сплаву, умов охолодження та зовнішніх факторів на термічну стабільність металевих аморфних матеріалів залишаються предметом інтенсивних наукових досліджень.

Наше дослідження спрямоване на систематичний аналіз та оцінку механізмів, які впливають на структурну стійкість металевих аморфних стопів у контексті їх довгострокового застосування в інженерних системах при високих температурах. Підхід, що використовується у даному дослідженні, включає передові експериментальні методики та теоретичний аналіз, забезпечуючи розуміння властивостей та можливостей застосування аморфних металевих стопів.

2. Недоліки

Обмеженість методології: Дослідження базується на комплексному підході, однак може бути обмежене методиками, які не враховують новітні розробки в галузі фізики твердого тіла і електрокінетичних явищ. Це може вести до упущення потенційних знахідок.

Невідповідність умов: Реальні умови експлуатації можуть істотно відрізнятися, тому результати, отримані в лабораторних умовах, можуть не повністю кореспондувати до умов експлуатації.

Похибки вимірювань: Існує ризик специфічних похибок, непов'язаних з похибками вимірювальних приладів. Ці похибки можуть впливати на точність результатів та їх інтерпретацію.

Недостатня увага до довготривалої стійкості: Для повного розуміння та застосування металевих аморфних стопів важливо додатково дослідити довготривалу стійкість цих матеріалів при високих температурах.

3. Мета

Метою досліджень є створення концепції та розроблення первинних термоперетворювачів з покращеними метрологічними і експлуатаційними характеристиками на базі нових матеріалів, що сприяє розвитку практики створення прецизійних засобів вимірювання температури.

Важлива особливість застосування цих матеріалів полягає в тому, що на їх основі можна виготовляти чутливі елементи (ЧЕ) зразкових інтерполяційних термоперетворювачів, які без заміни можна застосовувати у

широкому діапазоні температур, зокрема, від 4,2 до 600 К.

4. Методика досліджень

Методологічну основу наукових досліджень становить комплексний підхід щодо аналізу стабільності метрологічних характеристик засобів вимірювання температури з позицій стабілізування термометричних властивостей матеріалів їх ЧЕ в функції відхиляючих впливів структурних та експлуатаційних факторів. Теоретичний аналіз, проведений в дисертаційній роботі, ґрунтується на положеннях фізики твердого тіла, зокрема, теорії електрокінетичних явищ в металах і стопах, термодинаміки, матеріалознавства, теорії пружності та пластичності матеріалів, теоретичних засадах спеціальних технологій ливарного виробництва, методах підвищення точності вимірювальних засобів, теорії похибок та опрацювання результатів вимірювань, окремих розділах теорії електричних кіл, теорії статистичних досліджень. Експериментальні дослідження електрофізичних властивостей матеріалів ЧЕ первинних термоперетворювачів та їх стабільності в залежності від впливу експлуатаційних факторів виконані за оригінальними методиками.

При виконанні даної роботи виникла потреба в розробці комплексу для дослідження електрофізичних властивостей як нових термоелектродних матеріалів, так і для верифікації стандартизованих засобів вимірювання температури, що було зумовлено відсутністю вітчизняних систем такого призначення.

З метою проведення досліджень створено універсальний комп'ютеризований комплекс, який також може застосовуватися в мережі метрологічних лабораторій України, науково-дослідних інститутах, спеціальних конструкторських бюро та на підприємствах, що займаються розробкою, виготовленням, експлуатацією і метрологічною атестацією засобів первинної термометрії.

В склад комплексу, входять: персональний комп'ютер (PC); зразкові засоби вимірювання температури, що перекривають діапазон 4.2...1800 К; устава УТТ6-ВМЦ; блок спряження з PC; блок керування печами; блок печей типу МТП-2М; паровий ТП-5 та нульовий ТН-12 термостати; вимірювальна комірка. Зовнішні пристрої комплексу з'єднуються з комп'ютером через свої адаптери.

Вимірювальна комірка призначена для дослідження температурної залежності електричного опору, температурного коефіцієнту опору і термо-е.р.с. зразків в діапазоні 4.2...1200 К в функції впливу експлуатаційних чинників.

На відміну від електроопору, похибка вимірювання якого, у випадку застосування чотирьохпровідної схеми, знаходиться на рівні похибки потенціометричного методу, вимірюванню термо-е.р.с. притаманні специфічні похибки, що не пов'язані з похибками вимірювальних приладів. Вони, головним чином, і складають основну долю похибки при вимірюванні термо-е.р.с.

Додатковим дослідженням, стала інтеграція машинного навчання для аналізу властивостей матеріалів та впливу структурних експлуатаційних факторів на стабільність термометричних характеристик. Використання розширених аналітичних моделей, заснованих на машинному навчанні на основі даних, зібраних за допомогою вимірювальної комірки, були використані для аналізу температурної залежності електричного опору, термо-е.р.с., а також визначення оптимальних параметрів в умовах різних експлуатаційних впливів. Стало можливим проводити аналіз впливу додавання легуючих елементів, модифікації режимів охолодження, і вплив механічних напруг на стабілізацію термометричних властивостей. Важливим виявилось використання моделей для ідентифікації та аналізу слабких залежностей, які можуть ігноруватися при традиційних методах аналізу, але впливають на стабільність вимірювань при експлуатації.

5. Аналіз результатів дослідження електрокінетичних параметрів

Аналізуючи результати проведених нами досліджень, можна прийти до висновку, що бінарні металеві шкла є менш термічно стійкими, ніж полікомпонентні. Проте, вже легування їх певною кількістю ($\approx 3\text{ат.}\%$) третього компонента спричиняє помітне підвищення рівня стабільності електрофізичних властивостей багатьох систем металевих сплавів, підвищує схильність переходу їх структури до аморфного стану.

В даній роботі розглядаються результати досліджень металевих шкел таких складів: Ti-Cu-Co, Ti-Cu-Ni-Si, Ti-Cu-Co-Si.

Що стосується вищевказаних матеріалів, то як видно з рис. 1, вони всі мають від'ємний температурний коефіцієнт опору (ТКО), що є типовим для такого класу матеріалів з питомим опором вище $150 \mu\Omega\cdot\text{см}$. В діапазоні від азотних (77.35 К) до кімнатних (300 К) температур електричний опір досліджуваних матеріалів практично лінійно змінюється з температурою, а характерною їх особливістю є суттєва нелінійність температурної залежності опору в діапазоні від гелієвих (4.2 К) до азотних температур. Ці аномалії, на наш погляд, спричинені або магнітним ефектом Кондо [1], або розсіюванням з тунелюванням [2], оскільки вони є специфічним проявом аморфної структури. Стосовно розсіювання з тунелюванням в першому приближенні - це дворівневі за енергетичним станом системи, для існування яких необхідна наявність певного ближнього порядку в поєднанні з великою кількістю втягнених в процес атомів, що зменшує енергетичний розбаланс. У випадку ж металевих шкел - є додаткова імовірність зв'язку дворівневих систем з електронами провідності. Імовірно, що при пониженні температури ця обставина приводить до ефектів розсіювання, еквівалентних ефекту Кондо. Вони реалізуються у вигляді потенціальної ями з двома енергетичними мінімумами однакового рівня, так що основними є симетричний та антисиметричний тунельні стани, розділені щільною 2Δ (~ 0.2 меВ). Температурна залежність опору тоді описується виразом типу Кондо:

$$\rho(T) = -c \ln(k_B^2 T^2 + \Delta^2) \quad (1)$$

де $\Delta < 1$ К.

Таким чином, модель тунелювання для досліджуваних матеріалів передбачає їх від'ємний ТКО.

Високе значення питомого електроопору та схожість з універсальними залежностями Муїджі, дозволяють зробити висновок про наявність в металевих шклах ефектів насичення, а отже - і непридатності для аналізу їх електрокінетичних властивостей традиційних теорій.

Важливим є виявлений факт впливу легування на ТКО досліджуваних матеріалів. Так, при легуванні (рис. 1, табл. 1) металевих шкел складу Ti-Cu-Co кремнієм, ТКО зростає за абсолютним значенням з $-1.372 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ до $-2.167 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, а заміна кобальту нікелем приводить до зменшення ТКО за абсолютним значенням. Це явище пояснюється впливом середньої електронної концентрації валентних електронів легуючих компонентів.

З огляду практичного застосування, важливою властивістю металевих шкел є можливість керувати їх ТКО шляхом зміни концентрації вихідних компонентів та умов гартування [3].

Високотемпературні дослідження металевих шкел системи Ti-Cu, легованих нікелем, кобальтом та кремнієм показали, що абсолютне значення та знак їх ТКО такі ж, як і для низькотемпературного діапазону, а саме: опір лінійно зменшується з ростом температури до температур початку кристалізації включно.

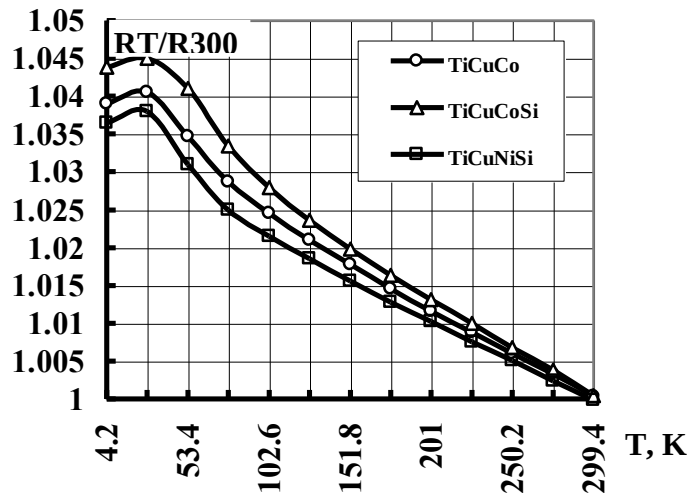


Рис. 1. Вплив легування на ТКО досліджуваних матеріалів

Аналізуючи значення опору досліджуваних зразків в аморфному та кристалічному станах, необхідно відзначити, що для них (в аморфному стані) переважаючим є вклад в електроопір від структурного розвпорядкування.

Таблиця 1. Електрофізичні властивості досліджуваних зразків

Сплав	ТКО, 10^4 K^{-1}	$T_{\text{кр.}}, \text{ K}$	$R_{273}/R_{4.2}$	$R_A / R_{\text{кр.}}$	$\rho_{273},$ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
Ti-Cu-Co	-1.372	710	0.956	1.55	160
Ti-Cu-Co-Si	-2.167	700	0.943	1.53	160
Ti-Cu-Ni-Si	-1.221	720	0.959	1.67	160

Абсолютну термо-е.р.с. (S) зразків досліджено та визначено відносно Cu - еталона в діапазоні 4,2...500 К. Застосовано інтегральний метод: один спай зразка та Cu - еталона термостатували, а температуру другого змінювали, вимірюючи її значення в досліджуваному діапазоні мідь-константовою (тип Т) термопарою, одночасно вимірюючи е.р.с. утвореної термопари. Похідна від вимірної напруги - диференційна термо-е.р.с. термопари, утвореної досліджуваним зразком та Cu - еталоном (рис. 2). Абсолютна ж термо-е.р.с. досліджуваного зразка - різниця абсолютної термо-е.р.с. Cu - еталона та диференційної термо-е.р.с. термопари, утвореної досліджуваним зразком та Cu - еталоном (рис. 3). Похибка визначення залежності $S(T)$ складає не більше $\pm 0,075 \mu\text{V/K}$.

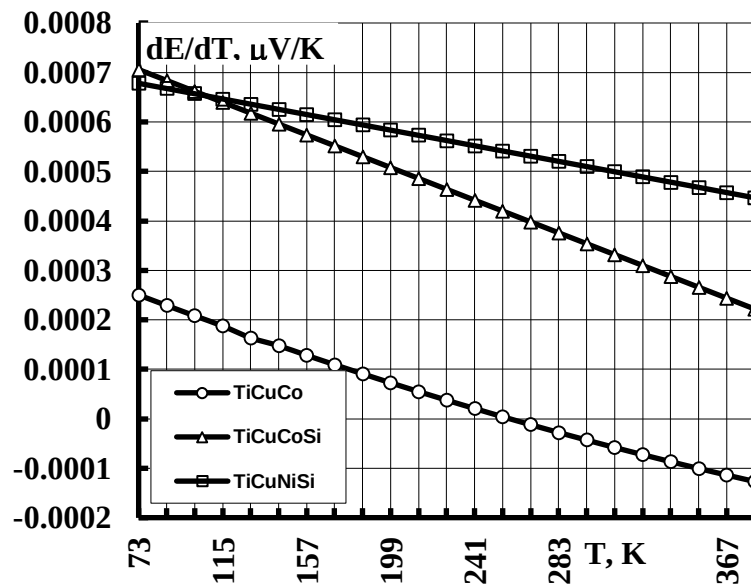


Рис. 2. Диференційні термо-е.р.с. термопар, утворених досліджуваними зразками відносно Cu - еталона

Як видно з рис. 2, диференційні термо-е.р.с. термопар, утворених досліджуваними зразками та Cu - еталон, майже не різняться між собою (максимально в межах $0.6...0.7 \mu V/K$), а отже, майже не різняться між собою і їх абсолютна термо-е.р.с., типовий вид якої подано на рис. 3. Залежність $S(T)$ для досліджуваних зразків апроксимується поліномом: $S(T) = \sum_i A_i T^i$. Коефіцієнти A_i апроксимаційного полінома для кожного із

досліджуваних матеріалів приведено в табл. 2.

З результатів проведених досліджень випливає, що на відміну від ТКО, термо-е.р.с. досліджуваних матеріалів практично не залежить від наявності та виду легуючого компонента в сплав. Проте, термо-е.р.с. металевих шкел досить чутлива до їх структурного стану.

Крива 1 (рис. 3) - термо-е.р.с. металевого шкла складу Ti-Cu-Co-Si є типовою для кожного з досліджуваних матеріалів, що пройшов стабілізацію структурного стану за спеціально розробленою методикою [4].

Крива 2 (рис. 3) - термо-е.р.с. металевого шкла цього ж складу, але який не підлягав вищезгаданій стабілізації. Як видно з рис. 3, залежність $S(T)$ для металевого шкла складу Ti-Cu-Co-Si, що не пройшов стабілізації структурного стану, має два пункти перегину в криогенній області температур, що на наш погляд викликано перманентною трансформацією структурного стану, викликаною нагрівом в процесі досліджень.

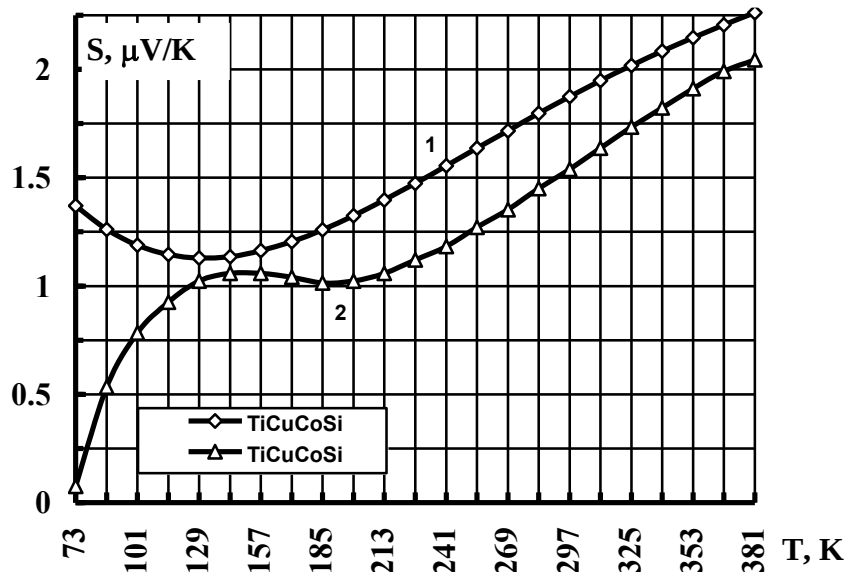


Рис. 3. Температурна залежність абсолютної термо-е.р.с. досліджуваних зразків

Починаючи від 200 K і вище, характер залежності $S(T)$ для цього сплаву стає подібним до характеру залежності $S(T)$ структурно стабілізованого зразка, але абсолютні значення - відмінні.

Таблиця 2. Коефіцієнти A_i апроксимаційного полінома досліджуваних матеріалів

Сплав	Ti-Cu-Co	Ti-Cu-Co-Si	Ti-Cu-Ni-Si
A_1	2.703	2.702	2.251
A_2	-0.028	-0.029	-0.019
A_3	$1.752 \cdot 10^{-4}$	$1.751 \cdot 10^{-4}$	$9.306 \cdot 10^{-5}$
A_4	$-3.76 \cdot 10^{-7}$	$-3.759 \cdot 10^{-7}$	$-1.162 \cdot 10^{-7}$
A_5	$2.86 \cdot 10^{-10}$	$2.865 \cdot 10^{-10}$	-

Очевидно, - це прояв невідповідності структурних станів досліджуваних матеріалів, що може пояснити наявну розбіжність результатів досліджень окремих авторів, які працюють із структурно неідентичними системами. В наших дослідженнях, з метою коректного порівняння результатів, зразки піддаються обробці за вищезгаданою методикою [4].

Треба відзначити, що атомні конфігурації, які є в металевих шклах, не можуть бути однозначно та безпосередньо визначені як для випадку кристалічного матеріалу, а тому інформацію про їх структурний стан отримують шляхом порівняння експериментальних даних з розрахунками на основі тих чи інших моделей [5-7]. На підставі цих порівнянь зроблено висновок, що явища переносу електричного заряду в металевих шклах та розтопах металів багато в чому подібні [5], а наявні експериментальні дані додатково свідчать про це.

Таким чином, якщо властивості рідких металів подібні відповідним властивостям металевих шкел, припустимо, що теоретичні аспекти опису явищ електропереносу в рідких системах прийнятні і для пояснення явищ електропереносу в металевих шклах. Враховуючи що, довжина вільного пробігу електрона в рідині визначається виразом:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_p} + \frac{1}{l_d} + \frac{1}{l_{\phi-p}} + \frac{1}{l_{\phi}} \quad (2)$$

де: l_p - визначається специфічним «рідинним» розсіюванням, обумовленим порушенням ближнього порядку; l_d - враховує розсіювання на локальних різких дефектах структури; $l_{\phi-p}$ - описує «фононно - рідинне» розсіювання, пропорційне температурі та обумовлене менш жорсткими правилами відбору при розсіюванні електронів на фонах; l_{ϕ} - визначається звичайним фононним розсіюванням.

Звідси випливає, що домішки, що входять до складу розплаву, лише частково змінюють одну з чотирьох складових (l_d) загальної довжини вільного пробігу електрона, в той час як у твердому тілі розсіювання на дефектах співрозмірне з фононним розсіюванням. Таким чином, в розплавах металів та металевих шклах, вплив домішок на термометричні властивості - суттєво менший, ніж у кристалічних матеріалах, а навіть і в монокристалах.

Так, в теорії Займана, будучи Фур'є трансформованою, у просторі хвильового вектора функція радіального розподілу атомів $G(r)$ дає структурний чинник $S(k)$, який в якості інтегрального чинника структури вводиться у вираз довжини вільного пробігу електрона l_p у рідкому металі :

$$\frac{1}{l_p} = \frac{3\pi}{2\sqrt{2}} \frac{z\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{E_F^3}} \frac{1}{4k_F^4} \int_0^{2k_F} S(k)|t(k)|^2 k^3 dk \quad (3)$$

де: m - маса електрона; z - валентність.

Енергію Фермі E_F та хвильовий вектор k_F на поверхні Фермі визначають в рамках моделі вільних електронів:

$$A = \frac{\hbar}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar}{2m} \sqrt{(3\pi N)^2} = \frac{\hbar}{2m} \sqrt{(3\pi^2 \frac{A}{\mu} d \cdot z)^2} \quad (4)$$

де: A - число Авогадро; μ - атомна маса; d - густина.

Матричний елемент псевдопотенціалу $t(k)$ визначається потенціалом іона, а також екрануючою здатністю вільноелектронного газу, а тому $t(k)$ практично не залежить від зовнішніх впливів. Таким чином, температурна залежність довжини вільного пробігу електрона в даних системах цілком визначається температурною зміною структурного чинника, а електроопір їх в приближенні вільних електронів визначається із залежності:

$$\rho = \frac{3\pi}{2} \frac{m}{\hbar e^2 E_F} \frac{V}{N} \frac{1}{4k_F^4} \int_0^{2k_F} S(k)|t(k)|^2 k^3 dk \quad (5)$$

Вплив домішок на характер зміни електроопору можна оцінити за виразом:

$$\Delta\rho = \frac{3\pi}{2} \frac{m}{\hbar e^2 E_F} \frac{V}{N} \int_0^{2k_F} C_A C_B [1 - S(k)] [t_B(k) - t_A(k)]^2 k^3 dk \quad (6)$$

де: C_A та C_B - концентрації основи та домішок; $t_A(k)$ та $t_B(k)$ - матричні елементи їх псевдопотенціалів.

Подібність електрокінетичних властивостей рідких та аморфних систем проявляється також і в експериментальних дослідженнях термо-е.р.с. [8].

В рамках теорії Займана для аморфної фази значення термо-е.р.с. визначають із залежності:

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} (3 - 2q - \frac{1}{2}r) \quad (7)$$

$$\text{де: } q = S(2k_F) |t(2k_F)|^2 / 4 \int_0^{2k_F} |t(k)| S(2k_F)^{-4} k^3 dk; \text{ причому } g \text{ значним чином визначається енергетичною}$$

залежністю t - матриці. Для хвильового вектора $2k_F \approx k_p$ переважає член $-2q$ і $S > 0$ в той час як $TKO < 0$.

6. Аналіз результатів дослідження термостабільності

Оскільки металеві аморфні стопи, все таки, структурно метастабільні, то при розробці нового, чи виборі вже наявного металевих скла, з метою застосування його при температурах, що перевищують вже навіть 300 К, зокрема, в первинних термоперетворювачах, постає питання термостабільності та чинників, що мають на неї вплив. Чинники, що мають вплив на формування та стабільність структури аморфного стану в металевих шклах, головним чином, можна згрупувати в три основні напрямки: термодинамічні, кінетичні та фізико-хімічні. Останній з напрямків є найменш вивченим, проте, є найбільш ефективним, з огляду застосування в електротермометрії.

На даний час, виходячи з наявних літературних даних, можна зробити висновок, що структурна стабільність та властивості металевих шкел залежать від властивостей компонентів, які входять до їх складу. Враховуючи загальновідому емпіричну залежність $T_K/T_T = 0.4 \dots 0.6$, можна дійти висновку, що найбільш стабільними аморфними системами будуть ті, що базуються на використанні металів з високою температурою топлення. Проте, це не зовсім відповідає дійсності. Як свідчать результати проведених досліджень, саме значення відношення температури переходу в кристалічний стан та температури топлення металевих шкел не є сталим, а як виявилось, має тенденцію до зростання в околі середньої частини діаграми стану. Згідно з [9] це викликано утворенням на цій ділянці інтерметалевих сполук зі складнопактованими кристалічними структурами, з класифікацією яких докладніше можна ознайомитися в [10].

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

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

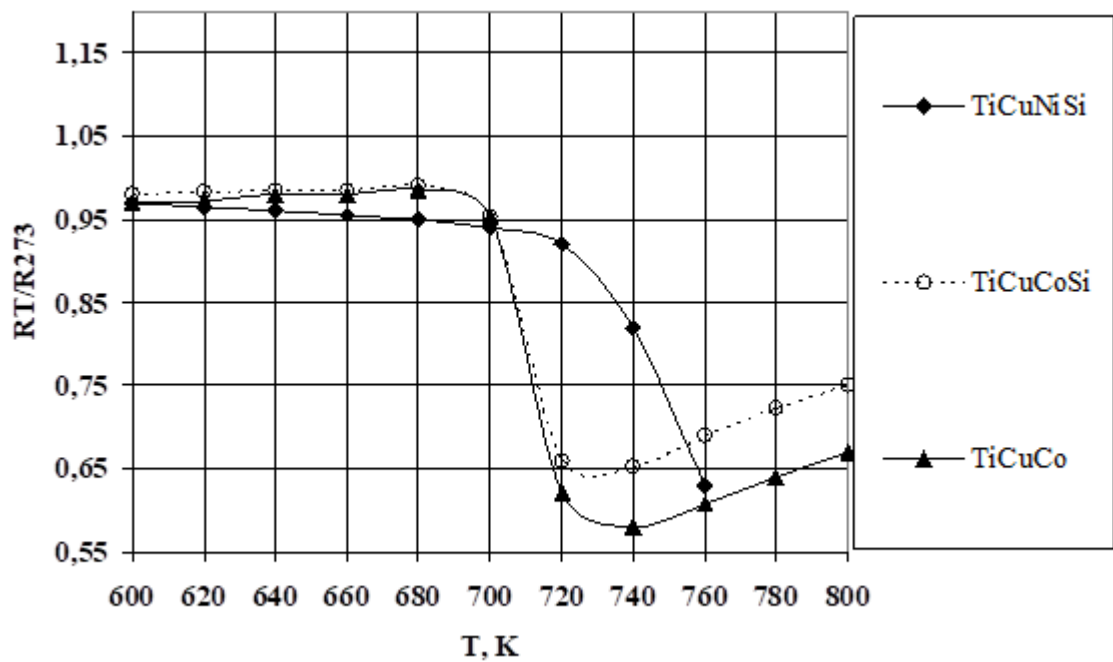
Головним чином, моделі термічної стабільності аморфного стану базуються на припущенні, що швидкість переходу в кристалічний стан, яка визначається дифузійними процесами, пропорційна величині, оберненій в'язкості. Так, в теорії ентропійної в'язкості, залежність зміни в'язкості від температури визначається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

$$\eta = C \exp(\Delta E / ST) \quad (8)$$

де C – стала; ΔE – енергія активації в'язкого протікання; S – конфігураційна ентропія.

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

З метою визначення значення температури фазового переходу (для певної стадії процесу кристалізації – температура початку переходу в кристалічний стан T_K) досліджуваних металевих шкел, скористаємося температурними залежностями їх приведенного електроопору (рис. 4; швидкість нагріву 20 К/с). Враховуючи швидкість кристалізації V_K ($V_K = \Delta(R_T / R_{273K}) / \Delta T$), температурою фазового переходу вважатимемо точку, в якій швидкість кристалізації – максимальна. Результати проведених досліджень для типових матеріалів приведено в табл. 3.



Z

Рис. 4. Типові температурні залежності приведенного електроопору досліджуваних матеріалів

Таблиця 3. Температури топлення, шкловотворення, фазових переходів і швидкість кристалізації досліджуваних металевих шкел

Склад стопу	T_T , K	$T_{ш}$, K	T_K , K	V_K , K ⁻¹
Ti-Cu-Ni-Si	1677	883	720	-0.00297
Ti-Cu-Co-Si	1687	788	710	-0.015
Ti-Cu-Co	1674	782	700	-0.0093

Результати проведених досліджень свідчать про те, що немає однозначної залежності між схильністю стопів до переходу в аморфний стан та їх відпирністю проти кристалізації. На наш погляд, більш вірогідно, що відпирність досліджуваних матеріалів проти кристалізації зростає з ростом швидкості їх гартування.

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

$$\log \left[\ln \left(1 - \frac{R_A - R(t)}{R_A - R_K} \right)^{-1} \right] = n \left[\log \left(\tau_0 \exp \left(\frac{-E_K}{kT} \right) \right)^{-1} + \log t \right] \quad (9)$$

де R_A – початковий електроопір зразка в аморфному стані, Ом; $R(t)$ – електроопір зразка в момент часу t , Ом; R_K – кінцевий електроопір зразка в кристалічному стані, Ом; n – чинник, що визначається характером зародження та росту кристалів; τ_0 – частотний чинник, с; E_K – енергія активації процесу кристалізації, еВ; k – стала Больцмана, еВ/К.

З метою визначення термічної стабільності металевих шкел в функції впливу температури і часу експлуатації, їх піддавали перманентному ізотермічному відпалові при температурі T_b , що складає $0.75T_{ш}$ протягом часу t_b , котрий набагато перевищує час кристалізації t_K , який визначають в процесі дослідження динаміки кристалізації. Аналізуючи результати цих досліджень та результати кінетики кристалізації для металевих аморфних стопів встановлено, що запропоновані нами [11] такі характеристичні параметри як температурна експозиція $B = (0.75T_{ш}t_b)$, котра визначає початок кристалізаційних процесів в досліджуваних зразках і час кристалізації t_K – доцільно застосовувати для оцінки часу їх імовірного напрацювання t_{iK} (без небезпеки розвитку кристалізації) в залежності від температури експлуатації T_e . Як наслідок проведених досліджень, отримано емпіричну залежність шуканих величин, яка добре узгоджується з експериментальними даними:

$$t_{iK} = A \sqrt{\frac{B t_K}{T_e}} \quad (10)$$

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

На рис. 5 приведено залежність t_{iK} від температури експлуатації для металевих шкел Ti-Cu-Ni-Si.

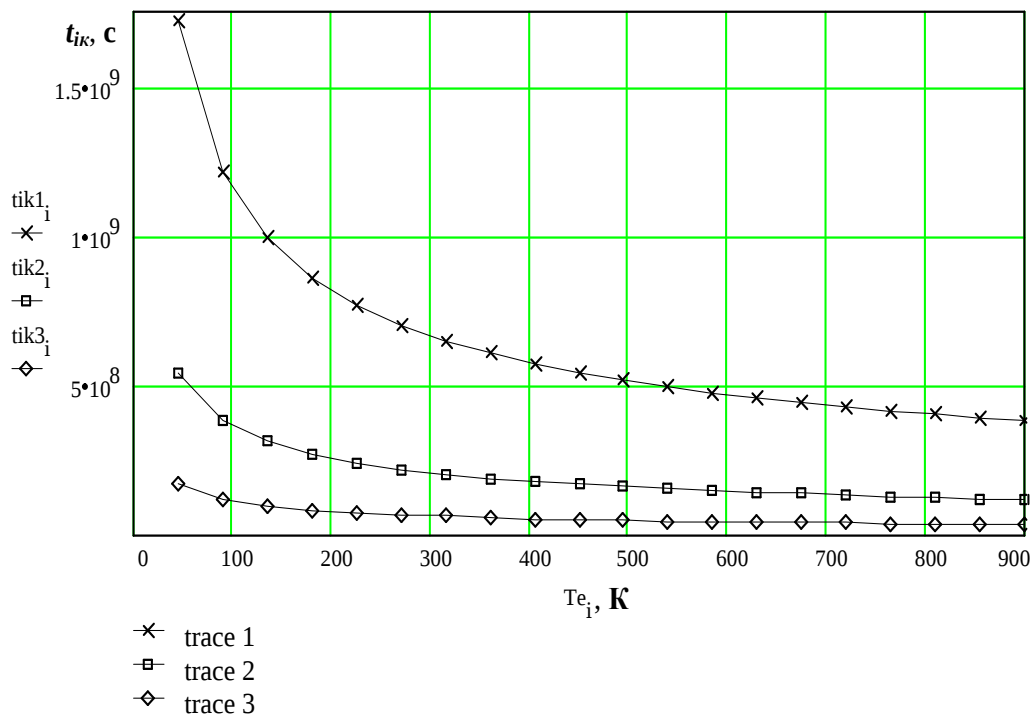


Рис. 5. Залежність t_k від температури експлуатації та динаміки процесу кристалізації для металевих шкел Ti-Cu-Ni-Si (крива – 1 для $t_k = 1000c$; крива – 2 для $t_k = 100c$; крива – 3 для $t_k = 10c$)

Для досягнення розширеної аналітики та розуміння зв'язків між термоелектричними властивостями матеріалів та експлуатаційними факторами, у дослідженні були використані наступні моделі машинного навчання. Random Forests, ансамбль дерев рішень, який використовувався для класифікації та регресійного аналізу. Ця модель застосовувалась для визначення впливу експлуатаційних чинників: температури, механічного стресу і хімічного складу, на термоелектричні властивості. Gradient Boosting Machine була застосована для оптимальної інтерпретації впливу зовнішніх чинників на стабілізацію властивостей стопів. Support Vector Machines (SVM) для розрізнення між станами матеріалів, де потрібно відділити два класи даних з великою кількістю вхідних параметрів.

Було виявлено, що електричний опір та термо-е.р.с. матеріалів мають залежність від температурного діапазону 4.2–1200 K, та від впливу експлуатаційних чинників, таких як механічний стрес або зміни в хімічному складі. Зафіксовано, що введення специфічних легуючих елементів змінює термометричні властивості матеріалів, сприяючи стабілізації електричного опору і термо-е.р.с. при високих температурах. Також було виявлено, що оптимальні параметри охолодження впливають на електрофізичні властивості стопів, що використовуються для ЧЕ перетворювачів.

Встановлено, що з підвищенням температури від 4.2 K до 300 K, електричний опір зразків залізо-нікелевих стопів знижується на 15%. Операція додавання міді в 5% концентрації здатна стабілізувати опір при температурі вище 500 K, де зниження становило 3%. Моделювання, ідентифікувало умови для контролю якості, охолодження до 100 K за 10 годин після термічної обробки підвищує стабільність електричного опору на рівні $\pm 2\%$.

7. Висновки

Необхідно відзначити, що завдяки гомогенності структурного стану, а також відсутності дислокацій та міжзернових границь в металевих шклах, їх електрофізичні властивості відзначаються високою стабільністю та відтворюваністю, що робить ці матеріали дуже перспективними, особливо для застосування в техніці електротермометрії для створення на їх основі прецизійних вимірювальних термоперетворювачів в діапазоні від криогенних до середніх температур. Застосування машинних методів корисне при визначенні оптимальних параметрів в умовах різних експлуатаційних впливів.

Список використаної літератури

[1] V. Gregor, J. Kadlecova, "Low temperature resistivity of amorphous Fe-Ni based alloys," Phys. Stat. Sol.(B), vol. 97, no. 1, pp. K49, 1980.

- [2] J.H. Mooij, "Electrical Conductions in Concentrated Disordered Transition Metal Alloys," Phys. Stat. Sol.(A), vol. 17, p.521, 1973.
- [3] P. Duwez, "Structure and Properties of Glassy Metals," Annual Review of Material Science, vol. 6, p. 83, 1976.
- [4] Ф.И. Скоропад, И.П. Куритнюк, Б.И. Стаднюк, А.с. 1605720 СССР, МКИ4 G01K 15/00, "Способ изготовления термоперообразователей из аморфных металлических сплавов," зар. 8.07.90.
- [5] G.S. Gargill, "Structure of metallic Glasses," Solid State Physics, vol. 30, pp. 227-289, 1975.
- [6] C.H. Bennet, "Serially Deposited Amorphous Aggregate of Hard Spheres," J. Appl. Phys., vol. 43, no. 6, p. 2727, 1972.
- [7] M.R. Heare, "The Glass Transition and The Nature of the Glassy State," New York: Academy of Sciences, p. 286, 1976.
- [8] J.E. Ederby, R.A. Howe, "Electron Transport in Liquid Cu-Sn," Phil. Mag., vol. 18, no. 155, pp. 923-927, 1968.
- [9] R. Wang, L.H. Bennet, "Theory of Alloy Phase Formation," in Met. Soc. AIME, pp. 472-475, 1980.
- [10] J.J. Gilman, H.J. Leamy, Eds., "Metallic Glasses," ASM, Metals Park, OH, p. 161, 1978.
- [11] Б.И. Стадник, П.И. Скоропад, С.П. Яцишин, "Критерії оцінки температурної стабільності термоелектродів з металевих шкел," Термоелектрика, no. 3, pp. 77-81, 2002.