

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»**

На правах рукописи

САРАКУЕВА АИДА ЭЮПОВНА

**ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МИКРОПРОВОДОВ НА ОСНОВЕ S_0 И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
В ТЕМПЕРАТУРНЫХ ДАТЧИКАХ СОПРОТИВЛЕНИЯ**

Специальность – 2.2.3 Технология и оборудование для производства
материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
доцент Гудошников Сергей Александрович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1 Аморфные ферромагнитные микропровода (АФМ): метод получения, структура и свойства.....	12
1.1.1 Структура и состав аморфных ферромагнитных микропроводов....	12
1.1.2 Получение АФМ	13
1.1.3 Физические свойства АФМ.....	15
1.1.4 Температурные и магнитные сенсоры на основе АФМ.....	23
1.1.5 Электрические свойства АФМ на основе Со	26
1.1.6 Миниатюрные температурные датчики сопротивления.....	30
1.1.7 Формулировка требований к разрабатываемому ТДС.....	31
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	33
2.1 Получение АФМ в стеклянной оболочке методом Тейлора-Улитовского	33
2.2 Методика измерения электрических характеристик АФМ	34
2.3 Исследование геометрических параметров методом сканирующей электронной микроскопии	35
2.4 Термический анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии.....	37
2.5 Термообработка методом джоулева нагрева.....	37
2.6 Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	40
2.7 Метод сканирующей ГМИ-магнитометрии	41
Глава 3. Влияние содержания хрома на структурно-фазовые превращения и электрические свойства ферромагнитных микропроводов $Co_{73-x}Fe_4Cr_xSi_{12}B_{11}$	45
3.1 Влияние концентрации хрома на фазовый состав микропроводов в аморфном и кристаллизованном состояниях	46
3.2 Механизмы влияния хрома на электросопротивление при кристаллизации микропроводов.....	56
3.3 Выводы по главе 3.....	66
Глава 4. Изготовление температурных датчиков сопротивления на основе микропроводов $Co_{73}Fe_4Si_{12}B_{11}$	67
4.1 Технология изготовления ТДС.....	67
4.1.1 Калибровка ТДС.....	69
4.1.2 Исследование быстродействия ТДС	73
4.2 Основные характеристики ТДС.....	74
4.2.1 Сравнительный анализ с промышленными аналогами.....	75
4.3 Выводы по 4 главе.....	76
Глава 5. Применения разработанного температурного датчика	77
5.1 Методика определения коэффициента теплопроводности композиционных материалов	77

5.1.1	Конструкция измерительной ячейки.....	77
5.1.2	Математическая модель расчета теплопроводности.....	79
5.1.3	Образцы композитов.....	84
5.1.4	Экспериментальное определение теплопроводности	88
5.1.5	Верификация результатов методом лазерной вспышки	90
5.2	Методика компенсации температурной нестабильности магнитоимпедансных датчиков	92
5.2.1	Исследование магнитных характеристик микропровода Co ₇₃ Fe ₄ Si ₁₂ B ₁₁ в аморфном и кристаллизованном состояниях.....	92
5.2.2	Алгоритм температурной компенсации ГМИ-датчика.....	100
5.3	Выводы по 5 главе.....	107
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ		108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		110
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....		116
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....		117
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....		119
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....		120
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....		121

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АММ – аморфные магнитные материалы

АФМ – аморфный ферромагнитный микропровод

ГМИ – гигантский магнитный импеданс

ГПУ – гексагональная плотноупакованная (структура/фаза)

ГЦК – гранецентрированная кубическая (структура/фаза)

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

РСА – рентгеноструктурный фазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТДС – температурный датчик сопротивления

ТКС – температурный коэффициент сопротивления

ФМ – ферромагнитный микропровод

ЧЭ – чувствительный элемент

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Покрытые стеклянной оболочкой аморфные ферромагнитные микропровода (АФМ) изготавливаются методом быстрой закалки из расплава по технологии Тейлора-Улитовского. Такие микропровода имеют диаметр металлической жилы от 5 до 50 мкм, толщину стеклянной оболочки от 1 до 10 мкм и могут достигать длины в несколько километров. Возрастающий интерес к ним в первую очередь связан с уникальными магнитными свойствами, такими как магнитная бистабильность и эффект гигантского магнитного импеданса. Особые свойства в сочетании с малыми размерами и хорошими прочностными характеристиками позволяют использовать микропровода в качестве чувствительных элементов различных датчиков для измерения механических напряжений, магнитных полей, температуры и других физических величин [1–5].

Относительно недавно появился ряд работ, направленных на создание миниатюрных термочувствительных элементов для встраиваемых температурных датчиков. В работе [6] исследована возможность создания температурных датчиков на основе магнитно-бистабильных аморфных и нанокристаллических ферромагнитных микропроводов систем Fe-Si-B и Fe-Co-Si-B. Принцип работы основан на температурной зависимости поля переключения H_{sw} , обусловленной изменением намагниченности насыщения и магнитоупругой анизотропии при нагревании. При воздействии линейно нарастающего магнитного поля намагниченность микропровода резко переключается между двумя устойчивыми состояниями при достижении H_{sw} , что регистрируется измерительной катушкой. В работе [7] предложена методика бесконтактного измерения температуры с помощью магнитно-бистабильных аморфных ферромагнитных микропроводов системы Fe-Co-B-Si-Cr-Mo с низкой температурой Кюри (40–80 °C). Принцип работы основан на температурной зависимости амплитуды высших гармоник намагниченности, которые возникают при воздействии переменного магнитного поля вследствие нелинейности кривой намаг-

ничивания. При приближении к температуре Кюри фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик намагниченность насыщения, магнитная проницаемость и коэрцитивная сила испытывают значительные изменения, что приводит к резкому изменению амплитуды высших гармоник намагниченности, регистрируемых измерительной катушкой.

Кроме особых магнитомягких свойств для АФМ также характерны специфические электрические свойства, связанные с высоким удельным сопротивлением и существованием минимума в температурной зависимости электросопротивления.

В работе [8] был проведен подробный анализ характера температурных зависимостей электросопротивления $r(T)$ аморфных микропроводов из сплавов $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ ($x = 0, 2, 4, 6$). Были установлены механизмы влияния температуры, структурной релаксации при нагреве, а также содержания Cr на величину электросопротивления этих сплавов в аморфном состоянии. Было дано объяснение аномального характера температурной зависимости электросопротивления аморфных сплавов, содержащих более 2 ат. % Cr, и показано, что во многом специфический характер влияния температуры на электропроводность таких сплавов обусловлен композиционной структурной релаксацией, приводящей к образованию кластеров, обогащенных хромом.

Дальнейшее изучение электросопротивления АФМ из сплавов состава $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в процессе их кристаллизации и в полностью закристаллизованном состоянии актуально как для выявления механизмов и кинетики кристаллизации, так и для использования микропроводов в качестве чувствительных элементов температурных датчиков сопротивления (ТДС), электрическое сопротивление которых пропорционально изменению температуры окружающей среды. Использование микропроводов при разработке ТДС означает, что они должны обладать одновременно и высоким удельным сопротивлением, и высоким температурным коэффициентом сопротивления. Для поиска сплавов и технологических методов обработки микропроводов, обеспечивающих тре-

буемые характеристики, необходимы систематические данные о влиянии химического состава и структурно-фазового состояния на электрические характеристики микропроводов. Учитывая вышесказанное, выбор темы диссертационного исследования представляется обоснованным и соответствующим современным технологическим требованиям.

Цель и задачи

Целью работы являлось исследование структурно-фазовых и электрических свойств ферромагнитных микропроводов системы Co-Fe-Cr-Si-B на разных стадиях кристаллизации, разработка технологии изготовления миниатюрных температурных датчиков сопротивления и проведение их испытаний в разных температурных режимах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние содержания Cr на структурно-фазовые и электрические свойства ферромагнитных микропроводов $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (где $x = 0, 2, 4, 6$ ат. %) в аморфном и кристаллизованном состояниях.

2. Разработать конструкцию и изготовить температурный датчик сопротивления на основе ферромагнитного микропровода имеющего максимальный температурный коэффициент сопротивления.

3. С использованием созданных температурных датчиков сопротивления, разработать методики и провести измерения температурных свойств магнитоимпедансных датчиков и полимерных композиционных материалов.

Положения, выносимые на защиту

1. Максимальные значения температурного коэффициента сопротивления (ТКС) в микропроводах состава $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ достигаются в образцах без добавления Cr ($x = 0, \text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$), находящихся в кристаллизованном состоянии, при этом значение ТКС составляет $\sim 1350 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

2. Конструкция и технология изготовления быстродействующих температурных датчиков сопротивления с чувствительным элементом на основе кристаллизованного микропровода состава $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ длиной ~ 10 мм и номинальным сопротивлением ~ 30 Ом (20°C).

3. Применение разработанных температурных датчиков сопротивления для контроля тепловых режимов полимерных композиционных материалов и определения их коэффициента теплопроводности в диапазоне $0,1-$

10 Вт/(м·К) с погрешностью не более 4 % относительно результатов стандартного метода лазерной вспышки.

4. Методика компенсации температурной нестабильности магнитоимпедансных датчиков с использованием разработанных температурных датчиков сопротивления, обеспечивающая относительную погрешность измерения магнитной индукции не более 1 % в диапазоне температур 20–80 °С.

Научная новизна

1. Впервые установлены механизмы влияния структурно-фазовых превращений на электрические характеристики микропроводов системы $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{V}_{11}$:

- показано, что полная кристаллизация приводит к снижению электросопротивления на 15–40 % и росту температурного коэффициента сопротивления на порядок, что обусловлено формированием высокопроводящих фаз ГПУ-Co, ГЦК-Co и выделением боридов Co_2V , Co_{23}V_6 ;

- уменьшение содержания хрома с 4 ат. % до 0 ат. % в кристаллизованных микропроводах приводит к возрастанию температурного коэффициента сопротивления в 5 раз (до 1350 ppm/°C). Механизм этого роста обусловлен заменой сложноструктурных боридов Co_{23}V_6 фазами Co_2V с более простой кристаллической решеткой и устранением примесного рассеяния на атомах хрома.

2. Разработана конструкция температурного датчика сопротивления (ТДС) на основе кристаллизованного ферромагнитного микропровода (заявка на патент РФ № 2025121565 от 05.08.2025). Малые габариты чувствительного элемента ($L \approx 10$ мм, $d \approx 18$ мкм) обеспечивают высокое быстродействие (малую тепловую инерционность) и локальность измерений.

3. Предложена новая методика контроля тепловых режимов и оценки эффективности рассеивания тепла в многофункциональных композиционных материалах, основанная на интеграции разработанного ТДС в структуру мате-

риала. Методика позволяет определить коэффициент теплопроводности в диапазоне 0,1–10 Вт/(м·К) с отклонением не более 4 % от результатов стандартного метода лазерной вспышки.

4. Предложена новая методика компенсации температурной нестабильности ГМИ-датчиков с использованием разработанного ТДС. Методика обеспечивает стабильную работу ГМИ-датчиков в диапазоне температур 20–80 °С с относительной погрешностью измерения магнитной индукции не более 1 %.

Практическая значимость

Разработанные температурные датчики сопротивления (ТДС) на основе кристаллизованного микропровода $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ применимы в микроэлектронике, электронике и системах мониторинга температуры в диапазоне 20–80 °С благодаря низкой тепловой инерции и быстрому отклику.

Методика определения коэффициента теплопроводности с использованием ТДС применима в материаловедении для разработки и контроля качества теплоизоляционных и функциональных композиционных материалов.

Методика температурной компенсации магнитоимпедансных датчиков с использованием ТДС обеспечивает их применение в системах контроля магнитного поля с расширенным температурным диапазоном эксплуатации.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается: использованием аттестованного оборудования и современных методов исследования (рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия); воспроизводимостью экспериментальных данных и их статистической обработкой; соответствием теоретическим представлениям; публикацией результатов в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ: 4 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 6 тезисов докладов в сборниках трудов международных конференций. Получено 3 объекта интеллектуальной собственности (1 патент РФ на изобретение, 1 заявка на изобретение, 1 свидетельство на ноу-хау).

Личный вклад автора

Автором выполнены механические испытания и отбор образцов, измерения электрических характеристик, термообработка методом джоулева нагрева, обработка и анализ экспериментальных данных. Автор участвовал в постановке задач исследования, проведении СЭМ-исследований и ГМИ-магнитометрии, изготовлении датчиков, разработке методик измерений и интерпретации результатов. Получение аморфных микропроводов, ДСК-анализ, рентгенофазовый анализ и изготовление композитов выполнены в рамках коллективных работ.

Работа выполнена:

1. При финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00607).
2. В рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» НИТУ МИСИС (стратегический проект № СП1 «Материалы будущего»):
 - по теме ЕГИСУ НИОКТР № 123120600185-1;
 - по теме ЕГИСУ НИОКТР № 125081809586-7.

Структура и объем диссертационной работы

Структура работы представлена введением, пятью главами, заключением, списком литературы из 62 источников и 5 приложениями. Диссертация изложена на 121 странице, включает 35 рисунков, 15 таблиц и 54 формулы.

Глава 1. Литературный обзор

Физические и магнитные свойства аморфных материалов исследуются более пятидесяти лет. Аморфные сплавы характеризуются высокой магнитной проницаемостью, низкой коэрцитивной силой и малыми магнитными потерями. При этом они обладают высокой прочностью и упругостью. Эти материалы используются для изготовления сердечников трансформаторов, магнитных сенсоров (в том числе феррозондовых датчиков), магнитных экранов, магнитострикционных преобразователей и ряда других устройств.

Аморфные магнитные материалы (АММ) – магнетики, в которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов. В этих материалах реализуется только ближний порядок на расстояниях порядка нескольких межатомных расстояний. Вследствие этого в АММ не формируются границы зерен, дислокации и другие дефекты кристаллической структуры. Наибольшее практическое значение имеют аморфные материалы в виде лент и микропроводов, поскольку именно в такой форме осуществляется их промышленное производство [9–11].

1.1 Аморфные ферромагнитные микропровода (АФМ): метод получения, структура и свойства

1.1.1 Структура и состав аморфных ферромагнитных микропроводов

Аморфные ферромагнитные микропровода (АФМ) представляют собой композитную структуру типа «металлическая жила – стеклянная оболочка» (рисунок 1.1). Такие микропровода имеют диаметр металлической жилы от 5 до 50 мкм и покрыты стеклянной оболочкой толщиной от 1 до 10 мкм. Физические характеристики АФМ в первую очередь определяются составом металлической жилы, технологическими условиями изготовления и последующей термической обработкой.

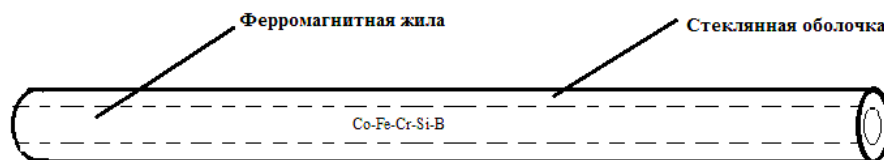


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение структуры аморфного ферромагнитного микропровода в стеклянной оболочке

АФМ делятся на два основных класса: сплавы на основе Fe и на основе Co. Основу таких сплавов составляют ферромагнитные металлы (Fe, Co) в количестве 70–85 ат. %, а также металлоиды-аморфизаторы, такие как Si и B (15–25 ат. %). Металлоиды препятствуют кристаллизации при быстром охлаждении, что обеспечивает формирование аморфной структуры. К наиболее распространенным АФМ на основе Fe относятся составы систем Fe–Si–B, Fe–Co–Si–B и Fe–Ni–Si–B. Среди АФМ на основе Co широко используются составы Co–Fe–Si–B, Co–Fe–Cr–Si–B и Co–Mn–Si–B. Добавление легирующих элементов – переходных металлов Cr, Ni, Mn, Mo (1–5 ат. %) позволяет регулировать температуру кристаллизации и повышать термическую стабильность аморфной фазы [12].

1.1.2 Получение АФМ

Метод Тейлора-Улитовского представляет собой наиболее известную технологию получения аморфных ферромагнитных микропроводов в стеклянной оболочке. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.2. Технологический процесс начинается с подготовки ферромагнитного сплава требуемого состава. Сплав помещается в стеклянный сосуд, который вносится в поле высокочастотного индуктора. В индукторе одновременно происходит разогрев сплава до температуры плавления и размягчение стеклянной стенки сосуда. Размягченное стекло формирует оболочку вокруг расплавленного металла, образуя композитную структуру типа «металлический расплав – стеклянная оболочка». Из полученной системы вытягивается тонкая стеклянная трубочка с металлическим стержнем внутри.

Для формирования аморфной структуры микропровод пропускается через охлаждающую жидкость (воду или масло). Высокая скорость охлаждения (10^5 – 10^6 К/с) препятствует кристаллизации расплава и обеспечивает формирование аморфной фазы в металлической жиле. Скорость вытягивания определяет геометрические параметры микропровода – диаметр металлической жилы и толщину стеклянной оболочки. Охлажденный микропровод наматывается на катушку приемного устройства. Функциональное назначение стеклянной оболочки определяется тремя основными факторами: электрической изоляцией металлической жилы, защитой от окислительно-коррозионных процессов и формированием напряженно-деформированного состояния, контролирующего магнитные характеристики микропровода [13–16].

Важной особенностью метода Тейлора–Улитовского является возможность непрерывного производства. Данным методом можно получать микропровода длиной от сотен метров до нескольких километров с контролируемыми параметрами. Вместе с тем технология имеет ограничения: сложность контроля толщины стеклянной оболочки и диаметра провода по всей длине, а также необходимость подбора стекла с подходящими физико-химическими свойствами для каждого типа сплава.

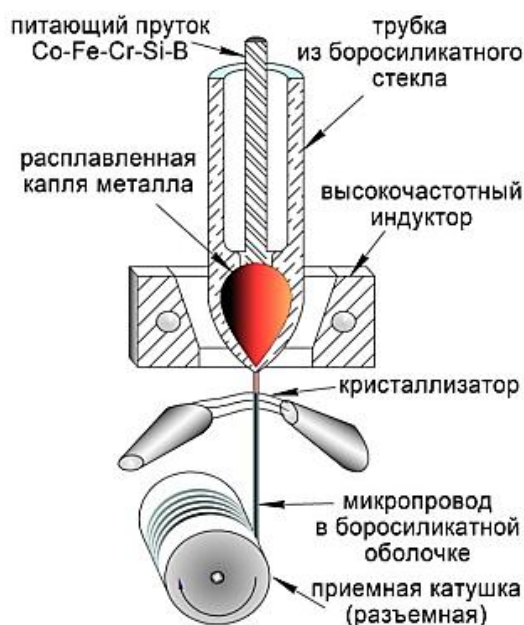


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема изготовления микропроводов по технологии Улитовского – Тейлора [17]

1.1.3 Физические свойства АФМ

Магнитные свойства аморфных ферромагнитных микропроводов определяются главным образом магнитострикционными взаимодействиями. В аморфной структуре отсутствует упорядоченное расположение атомов, поэтому магнитокристаллическая анизотропия не проявляется.

В толстых АФМ ($d \approx 50$ мкм) при быстром охлаждении расплава внешние слои микропровода застывают быстрее внутренних, что приводит к возникновению значительных остаточных механических напряжений. Данные напряжения имеют неоднородное распределение по сечению проволоки: максимальные значения достигаются на границе металл-стекло, минимальные – в центральной области.

В тонких АФМ ($d \approx 20$ мкм) основной вклад в закалочные напряжения вносит взаимодействие металлической жилы со стеклянной оболочкой на границе раздела. Из-за малого диаметра металлическая жила охлаждается быстро и равномерно по всему сечению. Вследствие этого внутренние напряжения от разницы температур между центром и поверхностью практически отсутствуют. Напряжения создаются главным образом тем, что стекло «держит» металл и не дает ему свободно сжаться при охлаждении вследствие различия коэффициентов термического расширения. Такое воздействие стеклянной оболочки передается на всю тонкую жилу практически одинаково, поэтому распределение закалочных напряжений в таких микропроводах можно считать приблизительно однородным по радиусу [18].

Константа магнитострикции насыщения λ_s характеризует относительное изменение длины образца при намагничивании до насыщения и служит ключевым параметром, определяющим магнитное поведение микропроводов. Положительная магнитострикция ($\lambda_s > 0$), характерная, например, для железа и богатых железом сплавов, соответствует удлинению образца вдоль вектора намагниченности. Отрицательная магнитострикция ($\lambda_s < 0$), наблюдаемая у никеля и многих сплавов на основе кобальта, приводит к сжатию линейных размеров образца вдоль направления его намагничивания.

1.1.3.1 Магнитные свойства АФМ на основе Fe

Микропровода на основе железа и его сплавов (Fe-Si-B, Fe-Co-Si-B и др.) характеризуются положительной константой магнитострикции насыщения $\lambda_s > 0$. Магнитострикционный эффект заключается в том, что механические напряжения изменяют магнитное состояние материала, индуцируя магнитную анизотропию. Механические напряжения изменяют межатомные расстояния, модифицируя энергию обменного взаимодействия и индуцируя магнитную анизотропию. Определенные направления намагниченности становятся энергетически выгодными. Для материалов с $\lambda_s > 0$ напряжения растяжения создают легкую ось вдоль направления растяжения, а напряжения сжатия – перпендикулярно направлению сжатия.

При изготовлении микропровода методом Тейлора-Улитовского стеклянная оболочка создает в металлической жиле радиальные напряжения сжатия σ_r величиной 200–800 МПа. Энергия магнитострикционной анизотропии на единицу объема определяется выражением:

$$E_{ms} = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \theta \quad (1.1)$$

где θ – угол между направлением намагниченности и осью механического напряжения.

Для материалов с $\lambda_s > 0$ минимум энергии достигается при $\theta = 90^\circ$. Это означает, что намагниченность ориентируется перпендикулярно оси сжатия. Следовательно, радиальные напряжения сжатия индуцируют одноосную магнитную анизотропию с осью легкого намагничивания, направленной вдоль оси микропровода (рисунок 1.3). Константа наведенной магнитной анизотропии оценивается как:

$$K_u = \frac{3}{2} \lambda_s |\sigma| \quad (1.2)$$

Для типичных значений $\lambda_s = (20-40) \cdot 10^{-6}$ и $\sigma = 500$ МПа, получаем $K_u = 15-30$ кДж/м³. Эта величина сопоставима с константой магнитокристаллической анизотропии железа ($K \approx 48$ кДж/м³). Однако в аморфных сплавах

магнитокристаллическая анизотропия отсутствует, поэтому магнитоэстрокиционная анизотропия вносит доминирующий вклад в формирование магнитной структуры аморфных микропроводов [19].

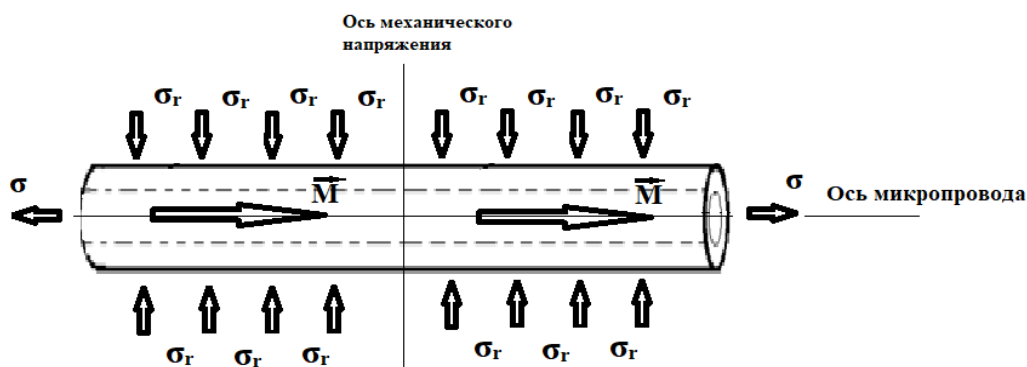


Рисунок 1.3 – Схема формирования осевой магнитной анизотропии в микропроводе на основе Fe с положительной магнитоэстрокицией ($\lambda_s > 0$) под действием радиальных напряжений сжатия σ_r . Намагниченность \vec{M} ориентируется перпендикулярно направлению сжатия (вдоль оси микропровода)

Осевая магнитная анизотропия обуславливает бистабильное поведение микропроводов. В таких системах существуют лишь два устойчивых магнитных состояния с намагниченностью, направленной вдоль или против оси микропровода. Переход между этими состояниями происходит скачкообразно в виде гигантского скачка Баркгаузена – одновременного переключения магнитных моментов при достижении критического поля.

Петля магнитного гистерезиса аморфных микропроводов на основе Fe с положительной константой магнитоэстрокиции имеет характерную прямоугольную форму (рисунок 1.4), что принципиально отличает их от большинства других магнитомягких материалов.

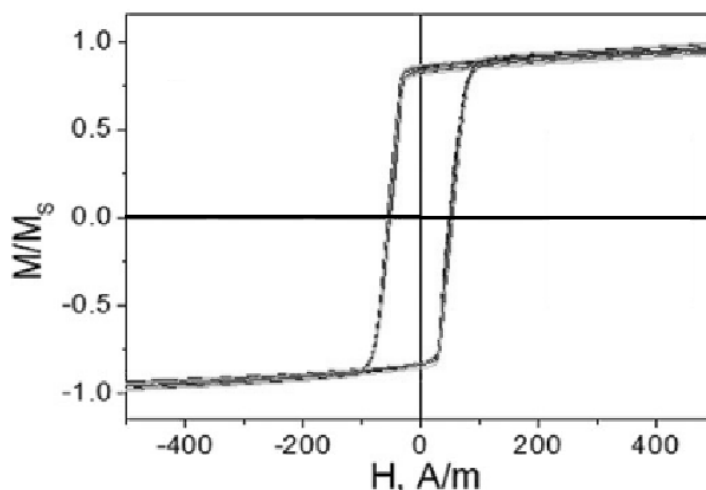


Рисунок 1.4 – Бистабильная петля гистерезиса аморфного микропровода с положительной константой магнитострикции

Сочетание магнитомягких свойств с бистабильным характером намагниченности обуславливает перспективность применения аморфных микропроводов на основе Fe в качестве чувствительных элементов магнитных сенсоров, магнитных меток в системах противокражной защиты, датчиков механических напряжений и деформаций, а также высокочастотных устройств.

1.1.3.2 Магнитные свойства АФМ на основе Co

Микропровода на основе кобальта (Co-Fe-Si-B, Co-Mn-Si-B и др.) характеризуются отрицательной константой магнитострикции насыщения $\lambda_s < 0$, что проявляется в уменьшении линейных размеров материала вдоль направления намагничивания. Знак константы магнитострикции определяет энергетически выгодную ориентацию намагниченности.

Согласно уравнению (1.1), при $\lambda_s < 0$ и радиальных напряжениях сжатия ($\sigma_r < 0$) минимум магнитоупругой энергии достигается при $\theta = 0^\circ$, что соответствует ориентации намагниченности перпендикулярно оси микропровода. Однако такая конфигурация энергетически невыгодна из-за высокой энергии размагничивающего поля, поскольку создаются магнитные полюса на поверхности. Поэтому формируется компромиссная доменная структура с циркулярной (тангенциальной) ориентацией намагниченности, при которой

магнитные моменты выстраиваются преимущественно по окружности вокруг оси микропровода (рисунок 1.5).

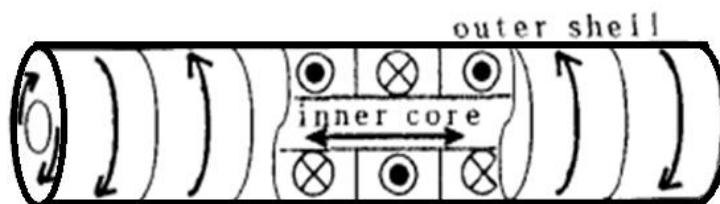


Рисунок 1.5 – Доменная структура микропровода с отрицательной магнитострикцией [21]

Такая конфигурация представляет собой баланс между магнитоупругой энергией и энергией размагничивания: циркулярная ориентация не создает магнитных полюсов (замкнутая магнитная структура), минимизируя энергию размагничивания, хотя и не соответствует абсолютному минимуму магнитоупругой энергии.

Петля магнитного гистерезиса аморфных микропроводов на основе Co с отрицательной константой магнитострикции имеет характерную наклонную (линейную) форму (рисунок 1.6), что обусловлено циркулярной ориентацией намагниченности и постепенным поворотом магнитных моментов при намагничивании.

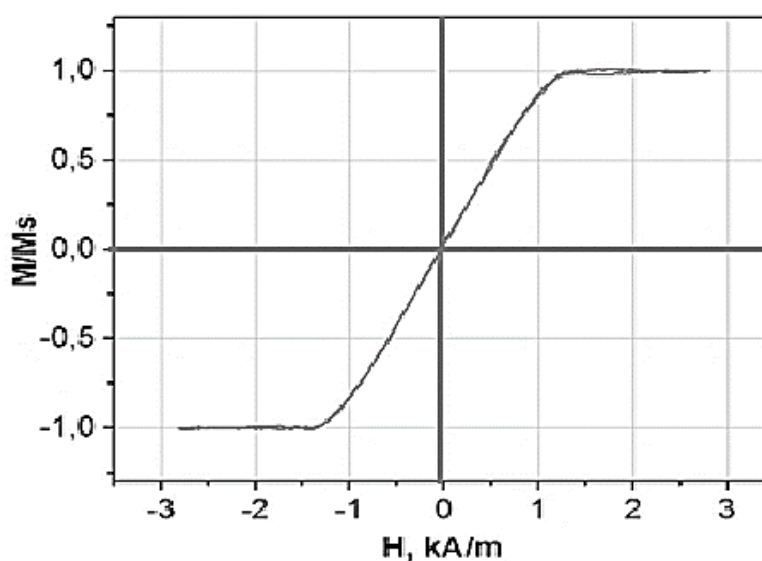


Рисунок 1.6 – Наклонная петля гистерезиса аморфного микропровода состава Co-Fe-Si-B с отрицательной магнитострикцией

Микропровода на основе кобальта с отрицательной магнитострикцией обладают циркулярной доменной структурой и высокой магнитной проницаемостью, сильно зависящей от приложенного осевого магнитного поля. Эта особенность магнитной структуры приводит к сильному изменению импеданса при намагничивании, что составляет физическую основу эффекта гигантского магнитного импеданса.

Эффект гигантского магнитного импеданса

Импеданс Z определяется как комплексное сопротивление микропровода [22]:

$$Z = \frac{U}{I} \quad (1.3)$$

где U – напряжение на концах проводника; I – величина переменного тока, протекающего через него.

Относительное изменение импеданса при приложении внешнего магнитного поля H характеризуется величиной [22]:

$$\frac{\Delta Z}{Z} (\%) = 100 \% \cdot \frac{Z(H) - Z(H_{\max})}{Z(H_{\max})} \quad (1.4)$$

где H_{\max} – достаточно большое магнитное поле, при котором материал находится в состоянии, близком к магнитному насыщению, и дальнейшее увеличение поля не приводит к существенному изменению импеданса.

Физической основой ГМИ-эффекта является скин-эффект – явление вытеснения переменного электрического тока к поверхности проводника. При протекании переменного тока через проводник возникает переменное магнитное поле, которое индуцирует вихревые токи внутри материала. Эти вихревые токи, в соответствии с правилом Ленца, противодействуют основному току, приводя к его концентрации в поверхностном слое [22, 23].

Глубина проникновения тока (глубина скин-слоя) определяется выражением [22]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\mu_0 \mu \pi f}} \quad (1.5)$$

где: ρ – удельное сопротивление материала, Ом·м;

μ_0 – магнитная постоянная $\mu_0 = 1,256 \cdot 10^{-6}$, Гн/м;

μ – относительная магнитная проницаемость материала;

f – частота переменного тока, Гц.

Из данного выражения следует, что глубина скин-слоя обратно пропорциональна квадратному корню из магнитной проницаемости материала.

Эффект ГМИ возникает вследствие сильной зависимости магнитной проницаемости μ от приложенного внешнего магнитного поля. В магнитомягких ферромагнитных материалах магнитная проницаемость может изменяться на несколько порядков величины при намагничивании, что приводит к соответствующему изменению глубины скин-слоя и импеданса проводника [22].

Без внешнего магнитного поля ($H = 0$): магнитная проницаемость μ принимает максимальное значение, глубина скин-слоя δ минимальна, ток концентрируется в тонком поверхностном слое, импеданс Z принимает максимальное значение.

При приложении внешнего магнитного поля ($H \neq 0$): магнитная проницаемость μ уменьшается вследствие намагничивания материала, глубина скин-слоя δ увеличивается, ток распределяется по большему сечению проводника, импеданс Z уменьшается.

Сочетание низкой коэрцитивной силы, высокой магнитной проницаемости и эффекта гигантского магнитного импеданса обуславливает перспективность применения АФМ на основе Co в качестве высокочувствительных датчиков слабых магнитных полей, сенсоров механических напряжений, а также температурных датчиков.

Однако из формулы (1.5) следует, что магнитная проницаемость ферромагнитных материалов существенно зависит от температуры: при нагреве усиливается тепловое движение атомов, что приводит к разупорядочению маг-

нитных моментов и уменьшению μ . Снижение магнитной проницаемости вызывает увеличение глубины скин-слоя δ , что изменяет распределение плотности тока в проводнике и, следовательно, его импеданс Z .

Дополнительное влияние оказывает температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$, которое возрастает вследствие усиления рассеяния электронов на фононах, а также изменение константы магнитной анизотропии $K(T)$, определяющей форму характеристики $Z(H)$. Таким образом, импеданс ГМИ-датчика одновременно зависит от двух параметров: $Z = Z(H, T)$, где H – измеряемое магнитное поле, а T – температура окружающей среды. Для обеспечения стабильной работы ГМИ-датчиков требуется поддержание постоянной температуры, при которой проводилась калибровка характеристики $Z(H)$, либо применение специальных методов температурной компенсации. Температурные вариации окружающей среды приводят к дрейфу показаний датчика и снижению точности измерения слабых магнитных полей.

В работе [17] в качестве материала высокочувствительного ГМИ-датчика был использован аморфный ферромагнитный микропровод состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$. Данный ГМИ-датчик применяется для измерения слабых магнитных полей, таких как геомагнитное поле Земли и локальные поля слабомагнитных материалов и биотканей, при обычных лабораторных условиях. В работе [23] на основе этого же материала разработаны методы сканирующей ГМИ-магнитометрии для визуализации пространственного распределения магнитных полей проводящих структур, ансамблей магнитных наночастиц и ферромагнитных микропроводов с чувствительностью ~ 10 нТл и пространственным разрешением порядка единиц миллиметров.

Недостатком ГМИ-датчиков на основе аморфных ферромагнитных микропроводов является узкий температурный диапазон работы, что ограничивает их применение в условиях с переменной или повышенной температурой окружающей среды. В настоящей работе рассматривается метод компенсации температурной нестабильности ГМИ-датчиков для расширения области их практического применения.

1.1.4 Температурные и магнитные сенсоры на основе АФМ

В работе [6] исследована возможность создания температурных датчиков на основе магнитно-бистабильных АФМ с положительной магнитострикцией систем Fe-Si-B и Fe-Co-Si-B. Специфическая доменная структура обеспечивает магнитную бистабильность с двумя состояниями $+M_S$ и $-M_S$ и прямоугольной петлей гистерезиса. Переключение между состояниями происходит гигантским скачком Баркгаузена при поле переключения:

$$H_{sw} = \frac{1}{2\mu_0 M_S S_{dw}} \left(\frac{\partial W}{\partial x} \right)_{max} \quad (1.6)$$

где: μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, M_S – намагниченность насыщения; S_{dw} – площадь доменной стенки, $W(x)$ – потенциал доменной стенки.

Микропровод помещается в систему из двух коаксиальных катушек – возбуждающей и измерительной. Треугольный сигнал возбуждающей катушки создает линейно растущее магнитное поле. При достижении поля H_{sw} происходит скачкообразное перемагничивание провода, индуцирующее импульс ЭДС в измерительной катушке. Поле переключения H_{sw} зависит от температуры через температурные изменения намагниченности насыщения $M_S(T)$, магнитоупругой анизотропии и внутренних напряжений. Температурный диапазон измерений составляет от -193 до $+177$ °С.

Основным недостатком является то, что аморфный микропровод обладает нестабильными магнитными свойствами. Поле переключения H_{sw} изменяется со временем (старение) и при повторных температурных циклах, что снижает точность датчика.

В работе [7] предложена методика бесконтактного измерения температуры с использованием магнитно-бистабильных АФМ системы Fe-Co-B-Si-Cr-Mo с низкой температурой Кюри в диапазоне $40-80$ °С. Принцип работы основан на температурной зависимости амплитуды высших гармоник намагниченности, которые возникают при воздействии переменного магнитного поля вследствие нелинейности кривой намагничивания.

На микропровод подается переменное магнитное поле с частотой $f_0 = 1-50$ кГц. Из-за прямоугольной формы петли гистерезиса намагниченность переключается скачкообразно, а не плавно. Этот несинусоидальный отклик генерирует высшие гармоники $3f_0, 5f_0, 7f_0$ – дополнительные частотные компоненты основной частоты.

При приближении к температуре Кюри происходят критические изменения магнитных параметров: намагниченность насыщения M_s уменьшается, коэрцитивная сила H_c падает, магнитная проницаемость μ резко возрастает. В результате переключения становятся более резкими, что усиливает нелинейность отклика и увеличивает амплитуду высших гармоник. В диапазоне ± 5 °С от температуры Кюри микропровода амплитуды изменяются на порядки величины, обеспечивая чувствительность 10–20 % на 1 °С.

Катушка регистрирует гармоники бесконтактно. Использование отношений амплитуд A_5/A_3 или A_{13}/A_5 компенсирует влияние расстояния до сенсора.

В работе [7] также предложен альтернативный метод бесконтактного измерения температуры, основанный на эффекте магнитоимпеданса в АФМ на основе кобальта системы Co-Fe-B-Si-Ni-Mo с близкой к нулю магнитострикцией и с низкой температурой Кюри в диапазоне 40–80 °С.

Принцип работы заключается в том, что через микропровод пропускается переменный ток высокой частоты (от единиц до сотен МГц). Импеданс Z микропровода зависит от его магнитной проницаемости μ , которая определяется магнитной микроструктурой и динамической восприимчивостью материала.

При приближении к температуре Кюри происходят критические изменения магнитных параметров: намагниченность насыщения M_s уменьшается, магнитная анизотропия изменяется, магнитная проницаемость μ изменяется. В результате импеданс микропровода изменяется на несколько порядков величины. На высоких частотах (более 100 МГц) наблюдается монотонное

уменьшение импеданса Z в нулевом магнитном поле при приближении к температуре Кюри, что обеспечивает высокую чувствительность к температуре.

Изменение импеданса микропровода регистрируется либо прямым подключением, либо бесконтактно – с помощью катушки, в которой микропровод играет роль магнитного сердечника. В этом случае прибор фиксирует изменение параметров самой катушки (индуктивности и потерь), которые резко меняются при достижении микропроводом точки Кюри. Такой скачок характеристик катушки позволяет бесконтактно и с высокой точностью определять температуру среды.

Оба метода, предложенные в работе [7], основаны на использовании АФМ диаметром 15–30 мкм и длиной 1–10 мм, что позволяет встраивать датчики в композитные материалы, электронные устройства и медицинские имплантаты для локального контроля температуры в определенном температурном диапазоне.

Предложенные в работах [6, 7] температурные сенсоры основаны на магнитных свойствах микропроводов и требуют внешнего воздействия (магнитного поля или переменного тока высокой частоты). В данной работе исследуется альтернативный подход – использование электрических свойств ферромагнитных микропроводов для создания температурных датчиков сопротивления, работа которых основана на температурной зависимости сопротивления $R(T)$. Для эффективного применения микропровод должен обладать высоким температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) и высоким удельным сопротивлением. Для этого необходимы систематические данные о влиянии химического состава и структурно-фазового состояния на электрические свойства микропроводов.

1.1.5 Электрические свойства АФМ на основе Со

Ферромагнитные микропровода в аморфном состоянии характеризуются высоким удельным сопротивлением (100–200 мкОм·см). При термообработке до температуры кристаллизации зависимость сопротивления от температуры необратимо меняется, а в зависимости $R(T)$ наблюдаются области как с положительными, так и отрицательными значениями температурного коэффициента сопротивления.

Аморфные сплавы на основе кобальта системы Со-ПМ-Si-B, где ПМ – переходные металлы (Cr, Fe, Ni, Mn), демонстрируют нетипичную температурную зависимость электросопротивления $R(T)$. В отличие от обычных металлов, у которых сопротивление монотонно растет с температурой, у этих сплавов зависимость $R(T)$ проходит через минимум при определенной температуре T_{\min} [24, 25–29]. Электрические свойства аморфных сплавов Со-ПМ-Si-B определяются электронной структурой переходных металлов, имеющих частично заполненные 3d-орбитали. При замещении атомов кобальта (3d⁷) переходными металлами с меньшим числом 3d-электронов происходит захват электронов проводимости на незаполненные уровни, что уменьшает концентрацию свободных носителей и изменяет механизмы рассеяния. Хром с конфигурацией 3d⁵ наиболее эффективен для управления электрическими свойствами, поскольку каждый атом Cr захватывает больше электронов из зоны проводимости, чем другие переходные металлы, максимально увеличивая остаточное сопротивление [24, 27].

В работе [24] изучены аморфные сплавы $Co_{73-x}Fe_4Cr_xSi_{12}B_{11}$ с разным содержанием хрома. Для составов с содержанием Cr больше 2 ат. % обнаружены значительные отрицательные значения температурного коэффициента сопротивления. Это связано с квантовыми интерференционными эффектами и локализацией электронов на атомах хрома. Эти эффекты усиливаются при формировании Cr-обогащенных кластеров в процессе структурной релаксации при температурах выше 300 °С.

Причины аномально высоких значений температуры минимума сопротивления в Cr-содержащих кобальтовых сплавах остаются не до конца изученными. Это не позволяет объяснить, почему термообработка так сильно влияет на изменение сопротивления и величину температуры минимума. Для объяснения минимума в температурной зависимости сопротивления аморфных сплавов существует несколько подходов [24, 25–27, 30]. Одна из моделей основана на Кондо-подобном рассеянии электронов:

$$\rho_K(T) = \rho_0 - \gamma \ln(T/T_K) \quad (1.7)$$

где ρ_0 – характерное значение сопротивления при $T \gg T_K$; γ – постоянная, которая зависит от концентрации магнитных примесей, а знак минус означает, что с ростом температуры этот вклад уменьшается; T_K – характерная температура Кондо, определяющая энергетический масштаб взаимодействия.

Однако во многих аморфных сплавах с минимумом сопротивления наблюдается положительное магнитосопротивление (сопротивление увеличивается при приложении внешнего магнитного поля), тогда как для эффекта Кондо характерно отрицательное магнитосопротивление (сопротивление уменьшается в магнитном поле из-за подавления спиновых флуктуаций). Это доказывает, что минимум $\rho(T)$ в Cr-содержащих сплавах не может быть объяснен исключительно эффектом Кондо, хотя он может давать частичный вклад наряду с другими механизмами.

Наиболее реалистичным объяснением минимума сопротивления в аморфных сплавах на основе железа и кобальта считается конкуренция различных механизмов рассеяния электронов проводимости [24–25, 27, 30–32]. В таких сплавах одновременно действуют несколько механизмов рассеяния, каждый из которых по-разному зависит от температуры. При низких температурах доминируют квантовые интерференционные эффекты и слабая локализация электронов, усиливающиеся при охлаждении, а при высоких температурах преобладает фононное рассеяние, связанное с тепловыми колебаниями атомов. Именно конкуренция между этими механизмами создает минимум на

графике зависимости сопротивления от температуры, причем температура минимума определяется относительными вкладами каждого механизма при разных температурах. Данные механизмы подробно рассматриваются в работе [24].

Когда в сплавах $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ часть атомов кобальта заменяют атомами хрома, наблюдаются два важных эффекта: растет остаточное сопротивление и усиливается отрицательная зависимость сопротивления от температуры при низких температурах. На рисунке 1.7 представлены температурные зависимости относительного электросопротивления $r = R(T)/R_{20^\circ\text{C}}$ микропроводов $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в диапазоне от 0°C до 400°C . Стрелки показывают направление изменения температуры при измерениях (нагрев и охлаждение). В сплавах с 0 и 2 ат. % Cr (рисунок 1.7а) сопротивление монотонно растет во всем диапазоне, демонстрируя типичное металлическое поведение. Однако введение хрома заметно снижает наклон кривой. Для сплава с 6 ат. % Cr (рисунок 1.7б) зависимость $R(T)$ проходит через минимум при $\sim 200\text{--}250^\circ\text{C}$. Ниже минимума температурный коэффициент сопротивления отрицательный, выше – положительный.

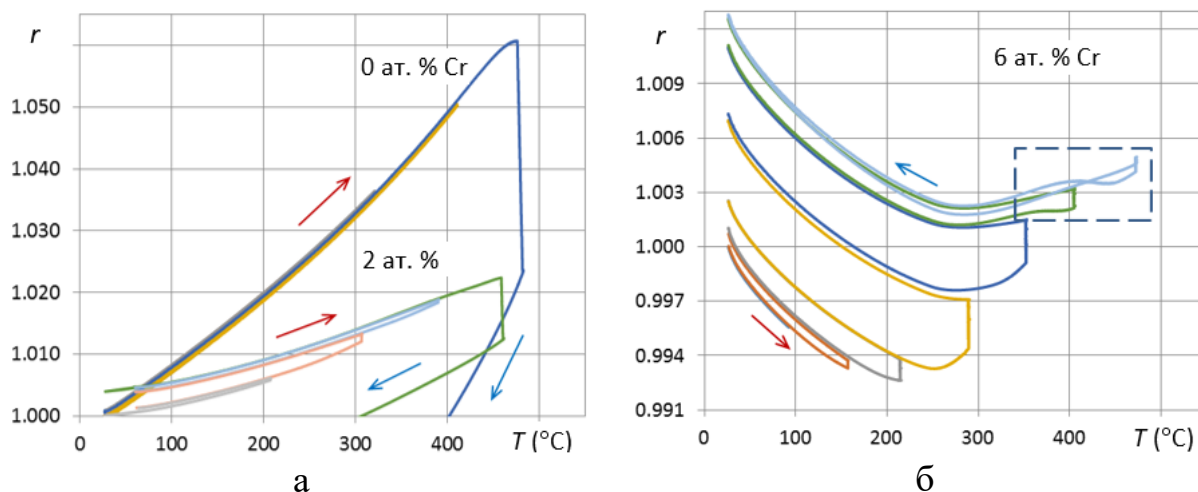


Рисунок 1.7 – Изменение относительного электрического сопротивления микропроводов с различным содержанием хрома при термообработке: а – Cr_0 и Cr_2 ; б – Cr_6 [24]

Рост остаточного сопротивления обусловлен переходом части электронов на незаполненные 3d-оболочки атомов хрома. У хрома на 3d-уровне находится 5 электронов, тогда как у кобальта – 7, а у железа – 6. Атомы хрома

имеют большее количество вакантных 3d-состояний по сравнению с Fe и Co, что приводит к более сильному рассеянию электронов проводимости и, следовательно, к увеличению сопротивления [33].

Изменение знака температурного коэффициента связано с усилением электронного вклада в проводимость, который снижает сопротивление при повышении температуры. Физическая причина этого явления в аморфных сплавах – усиленное электрон-электронное взаимодействие и слабая локализация электронов при низких температурах. Чем больше остаточное сопротивление (то есть чем больше хрома в сплаве), тем меньше свободных электронов, тем ниже их коэффициент диффузии и тем сильнее проявляются эти электронные эффекты.

В сплаве без хрома минимум зависимости $R(T)$ не наблюдается. Температурный коэффициент сопротивления остается положительным во всем исследованном диапазоне, что хорошо видно из рисунка 1.7а.

Для применений, требующих стабильности электрических характеристик при изменении температуры, используют микропровода после низкотемпературного отжига, приводящего к структурной релаксации и формированию Cr-обогащенных кластеров. При определенном содержании хрома температурный коэффициент сопротивления близок к нулю в рабочем диапазоне температур, что обеспечивает стабильность показаний датчиков магнитного поля при изменении температуры окружающей среды. Для термометров сопротивления предпочтительны микропровода с минимальным содержанием хрома, демонстрирующие максимальный положительный температурный коэффициент сопротивления на порядок выше.

Анализ литературы показывает, что микропровода системы Co-Fe-Cr-Si-B обладают электрическими свойствами, которые контролируются содержанием хрома и режимами термообработки. Варьирование состава и термической обработки позволяет получать материалы с различными значениями температурного коэффициента сопротивления.

Для создания высокочувствительных температурных датчиков сопротивления требуется микропровод с максимальным положительным ТКС и высоким удельным сопротивлением. Однако для практической реализации необходимо установить количественные зависимости электрических характеристик от состава и структурного состояния микропроводов, определить составы с требуемыми свойствами, а также разработать конструкции датчиков и методики их калибровки и применения.

1.1.6 Миниатюрные температурные датчики сопротивления

Чувствительный элемент температурного датчика сопротивления (ТДС) представляет собой резистор из металлической проволоки или пленки с известной зависимостью сопротивления от температуры. ТДС должны обладать высокой точностью, широким диапазоном рабочих температур, малыми размерами, устойчивостью к вибрациям, линейностью характеристики и высоким температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). Для изготовления ТДС обычно используются платина, медь, никель и их сплавы.

Ключевыми параметрами ТДС являются температурный коэффициент сопротивления (ТКС), номинальное сопротивление, рабочий диапазон температур и номинальная статическая характеристика [34].

Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) показывает относительное изменение сопротивления при изменении температуры на один градус и, согласно ГОСТ 6651-2009 [34], рассчитывается по формуле:

$$\text{ТКС} = \frac{R_1 - R_0}{R_0(T_1 - T_0)} \quad (1.8)$$

Номинальное сопротивление определяет электрическое сопротивление ТДС при температуре 0 °С и выбирается из стандартизированного ряда значений: 10, 50, 100, 500, 1000 Ом. В промышленной практике преимущественно применяются платиновые термодатчики со значением номинального сопротивления 100 Ом при 0 °С, что обусловлено оптимальным балансом между чувствительностью измерений и амплитудой выходного сигнала [34].

Диапазон измерений определяется свойствами материала чувствительного элемента и конструктивными особенностями (изоляция, соединительные элементы). Для промышленных ТДС диапазоны измерений в соответствии с ГОСТ 6651-2009 составляют: для платины – от – 196 °С до + 660 °С, для меди – от – 50 °С до + 200 °С, для никеля – от – 60 °С до + 180 °С.

Номинальная статическая характеристика (НСХ) описывает зависимость сопротивления ТДС от температуры. В соответствии с ГОСТ 6651-2009 [34], для платиновых ТДС используется уравнение Каллендара-ван Дьюзена:

- в диапазоне от –200 °С до 0 °С: $R_t = R_0[1 + A \cdot t + B \cdot t^2 + C(t - 100)t^3]$;
- в диапазоне от 0 до +850 °С: $R_t = R_0(1 + A \cdot t + B \cdot t^2)$,

где R_t – сопротивление при температуре t , Ом; R_0 – сопротивление при 0 °С, Ом; A, B, C – эмпирические коэффициенты [34].

Таблица 1.1 – Технические характеристики промышленных ТДС [34]

Параметр	Pt-термометры	Cu-термометры	Ni-термометры
Материал	Платиновая проволока	Медная проволока	Никелевая проволока
Рабочий диапазон	–260...+850 °С	–50...+180 °С	–60...+180 °С
ТКС (α)	3850...3910 ppm/°С	4260...4280 ppm/°С	6170...6720 ppm/°С
Погрешность	±0,1...±0,5 °С	±0,5 °С	±0,5 °С
Габариты	3×15...6×50 мм	3×15...6×50 мм	3×15...6×50 мм

1.1.7 Формулировка требований к разрабатываемому ТДС

Анализ литературных данных показал, что промышленные платиновые, медные и никелевые термометры сопротивления обладают избыточными габаритами и высокой тепловой инерционностью, что препятствует их использованию в ряде специальных задач. Ферромагнитные микропровода системы Co-Fe-Cr-Si-B характеризуются высоким удельным сопротивлением (100–200 мкОм·см) и варьируемым ТКС (от околонулевых значений до 2000 ppm/°С), что делает их перспективной основой для создания миниатюрных чувствительных элементов.

Требования миниатюрности, высокой чувствительности и быстрого температурного отклика определили технические параметры разрабатываемого датчика (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Технические требования к разрабатываемому ТДС

Параметр	Требование	Обоснование
Материал ЧЭ	ФМ состава Co-Fe-Cr-Si-B	Материал, характеризующийся высоким ТКС и высоким удельным сопротивлением
Длина ЧЭ	10–15 мм	Компактность конструкции
Сопротивление при 20 °С	30–50 Ом	Обеспечение достаточного уровня сигнала при минимальном нагреве датчика
ТКС (α)	≥ 1000 ppm/°С	Обеспечение чувствительности, достаточной для регистрации температурных изменений
Рабочий диапазон температур	20–80 °С	Диапазон типичных условий эксплуатации ГМИ-датчиков и измерения теплопроводности полимеров
Абсолютная погрешность измерения	$\leq \pm 0,5$ °С	Соответствие точности коммерческих термометров сопротивления (ТМ-232, ТП-110)
Чувствительность измерительной схемы	50–70 мкВ/°С	Достаточный уровень сигнала для измерения с требуемой точностью
Метод подключения	Четырехзондовый	Исключение влияния сопротивления подводящих проводов на точность измерения
Габариты	$\leq 14 \times 5 \times 1$ мм	Возможность встраивания в ограниченные пространства

Результаты обзора позволили сформулировать цель и задачи исследования, направленные на установление количественных зависимостей электрических характеристик микропроводов от состава и их практическую реализацию в конструкциях датчиков.

Глава 2. Материалы и методы исследования

В настоящей главе представлены материалы и методы, использованные для исследования структурных, электрических и магнитных свойств ферромагнитных микропроводов на основе кобальта. Описана технология получения аморфных микропроводов методом Тейлора-Улитовского и методики определения их геометрических и электрических характеристик. Рассмотрены методы термического анализа, термообработки джоулевым нагревом, рентгеноструктурных исследований фазового состава и изучения магнитных свойств.

2.1 Получение АФМ в стеклянной оболочке методом Тейлора-Улитовского

Аморфные ферромагнитные микропровода на основе Co, покрытые стеклянной оболочкой, были изготовлены методом Тейлора-Улитовского на специализированной установке ITMF-3 в НИТУ МИСИС (рисунок 2.1а). В процессе изготовления литой микропровод в стеклянной изоляции наматывался на приемную катушку (рисунок 2.1б). Таким образом были получены аморфные ферромагнитные микропровода в стеклянной оболочке длиной около 1 км с различными составами металлической жилы, заданными формулой $Co_{73-x}Fe_4Cr_xSi_{12}B_{11}$ (где $x = 0, 2, 4$ и 6 ат. %). Для последующих исследований изготовленные микропровода были нарезаны на отрезки длиной от 10 до 14 см (рисунок 2.1в).

Одним из недостатков аморфных микропроводов является проявление нестабильных механических характеристик вдоль всей их длины, что может негативно сказаться на их надежности. Поэтому для проведения дальнейших исследований отрезки микропроводов подвергались испытаниям на прочность и пластичность, осуществляемым посредством стягивания их в полный узел. При этом отбирались только те образцы, которые сохраняли свою целостность при формировании узла.

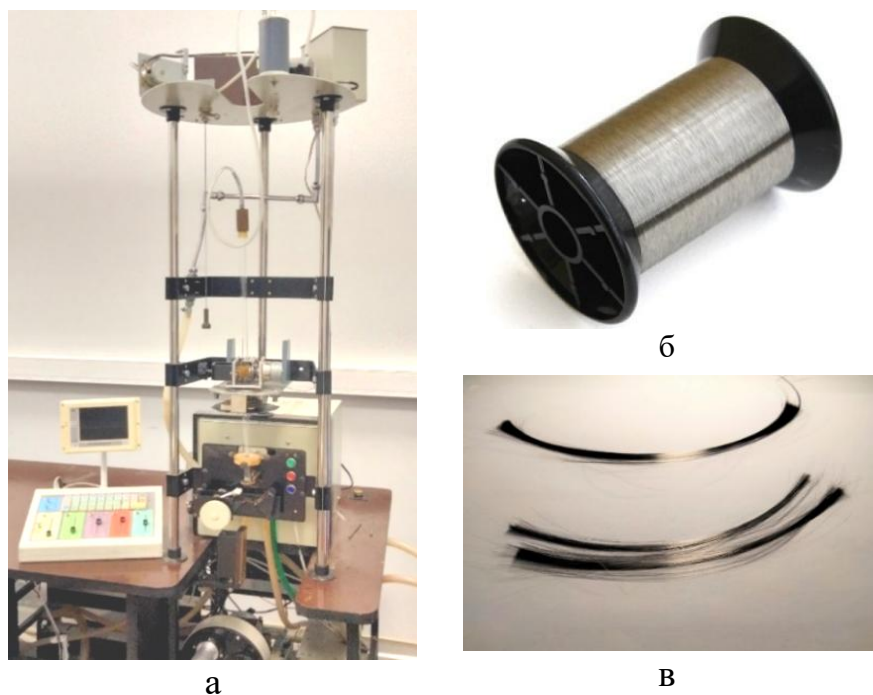


Рисунок 2.1 – Технология изготовления АФМ в стеклянной оболочке методом Тейлора–Улитовского: а – внешний вид установки ITMF-3; б – катушка с микропроводом; в – отрезки образцов АФМ

Для удобства дальнейшего изложения исследуемые составы микропроводов обозначаются как Cr₀, Cr₂, Cr₄ и Cr₆ в соответствии с содержанием хрома в атомных процентах.

2.2 Методика измерения электрических характеристик АФМ

Электрические сопротивления микропроводов Cr₀, Cr₂, Cr₄ и Cr₆ измерялись четырехзондовым методом. Образцы микропроводов длиной 10 см фиксировались на специальном держателе при помощи зажимов. Для обеспечения надежного электрического контакта стеклянная оболочка была предварительно удалена с обоих концов отрезка микропровода. Схема метода представлена на рисунке 2.2. Постоянный ток от источника подается через внешние зонды 1, 4 на микропровод. Вольтметр, подключенный к внутренним зондам 2, 3, измеряет падение напряжения на участке микропровода между этими зондами. Сопротивление рассчитывается по закону Ома.

Преимуществом четырехзондового метода является устранение влияния контактных сопротивлений. Разделение токовых и потенциальных зондов

позволяет измерять падение напряжения на участке микропровода между внутренними зондами, исключая вклад контактных сопротивлений внешних зондов. Высокое входное сопротивление вольтметра обеспечивает пренебрежимо малый ток через потенциальные зонды, что минимизирует влияние их контактных сопротивлений на результат измерения [35–37].



Рисунок 2.2 – Четырехзондовая схема измерения электросопротивления АФМ

2.3 Исследование геометрических параметров методом сканирующей электронной микроскопии

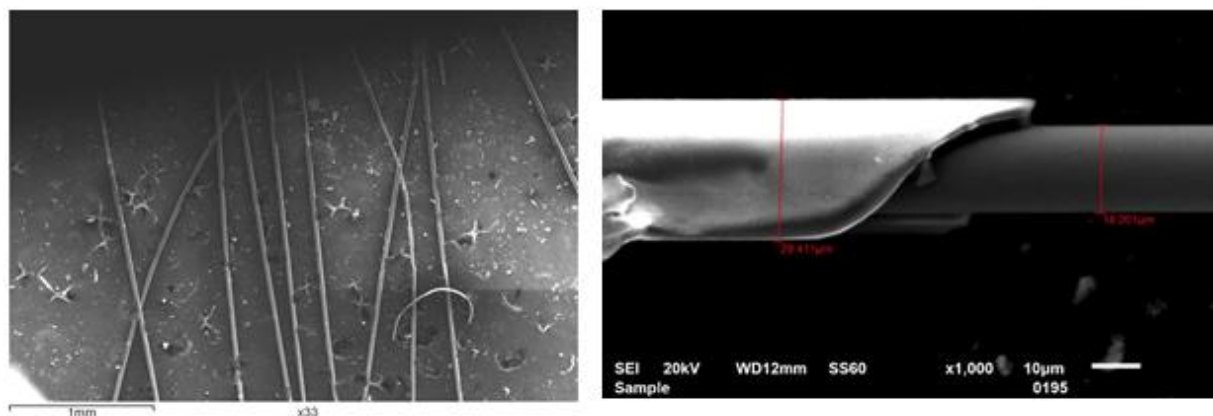
Определение геометрических параметров аморфных ферромагнитных микропроводов (АФМ) осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для исследования были подготовлены по три образца микропроводов каждого из четырех составов (Cr_0 , Cr_2 , Cr_4 и Cr_6) длиной около 10 см. На этих полноразмерных образцах были предварительно проведены измерения электрического сопротивления. Затем из каждого образца длиной 10 см были вырезаны фрагменты длиной около 10 мм. С этих коротких фрагментов была аккуратно удалена стеклянная оболочка в отдельных местах, чтобы провести измерения геометрических параметров.

Основной СЭМ-анализ проводился при увеличении $\times 1000$. Для каждого образца выполнялось не менее трех измерений диаметров в различных

точках, результаты усреднялись. Погрешность измерения диаметров составляла ± 0.5 мкм. На рисунке 2.3 представлены СЭМ-изображения образцов, полученные при различных увеличениях.

В таблице 2.1 приведены результаты измерений диаметра металлической жилы (d , мкм) и общего диаметра микропровода со стеклянной оболочкой (D , мкм) для трех образцов каждого из четырех составов микропроводов.



а

б

Рисунок 2.3 – СЭМ-изображения аморфного ферромагнитного микропровода с частично удаленной стеклянной оболочкой при различных увеличениях:

а – увеличение $\times 33$; б – увеличение $\times 1000$

Таблица 2.1 – Диаметры образцов АФМ

Состав	Cr, ат. %	d, мкм	D, мкм	$d_{\text{ср}}$, мкм	$D_{\text{ср}}$, мкм	$(d/D)_{\text{ср}}$
$\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$	0	18,7	28,5	$17,1 \pm 1,4$	$28,4 \pm 0,3$	$0,60 \pm 0,05$
		16,5	28,1			
		16,2	28,7			
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Cr}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$	2	13,3	25,8	$13,1 \pm 0,3$	$23,9 \pm 2,1$	$0,55 \pm 0,05$
		13,0	24,3			
		12,8	21,7			
$\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$	4	20,0	33,3	$20,1 \pm 0,1$	$34,5 \pm 1,2$	$0,58 \pm 0,02$
		20,2	35,7			
		20,1	34,5			
$\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_6\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$	6	13,8	28,3	$13,5 \pm 0,2$	$27,9 \pm 1,3$	$0,49 \pm 0,02$
		13,4	25,6			
		13,3	29,9			

2.4 Термический анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Термический анализ проводился методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (Netzsch). Образцы АФМ массой 10 мг нагревались в атмосфере аргона со скоростью 10 °С/мин в интервале температур 20–600 °С. В качестве эталона использовался пустой тигель.

На полученных термограммах для каждого состава (0, 2, 4, 6 ат. % Cr) наблюдались два экзотермических пика в диапазоне 480–600 °С, соответствующих двухстадийному процессу кристаллизации. По полученным кривым определены температуры начала первой (T_{c1}) и второй (T_{c2}) стадий кристаллизации, а также температуры экзотермических пиков (T_{p1} , T_{p2}).

2.5 Термообработка методом джоулева нагрева

Термообработка образцов АФМ проводилась с помощью автоматизированной установки АКС-2, разработанной авторами [38], внешний вид которой приведен на рисунке 2.4. Техническое описание установки приведено в Приложении 3.



а



б

Рисунок 2.4 – Автоматизированная установка АКС-2:

а – внешний вид установки; б – специальный держатель микропровода с защитой от внешних воздействий

Метод джоулева нагрева основан на пропускании электрического тока через металлическую жилу микропровода, что обеспечивает равномерный и контролируемый нагрев образца. Температура нагрева определяется величиной пропускаемого тока и контролируется по изменению электрического сопротивления микропровода в реальном времени.

На рисунке 2.5 представлена функциональная схема установки для термообработки микропроводов с контролем сопротивления.

Установка включает мост Уитстона, состоящий из четырех элементов: двух постоянных резисторов R_1 и R_2 , резистора с переменным сопротивлением R_M и исследуемого образца R . Специальный держатель с микропроводом подключается к одному из плеч моста.

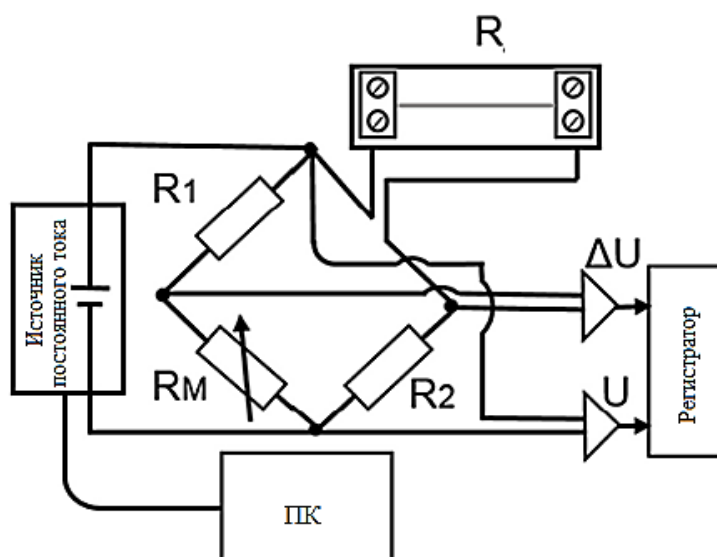


Рисунок 2.5 – Схема измерительной установки на основе моста Уитстона:

R – исследуемый образец микропровода; R_1 , R_2 – постоянные резисторы;

R_M – магазин сопротивлений; ПК – персональный компьютер;

U – напряжение питания; ΔU – напряжение разбаланса

Перед началом эксперимента магазин сопротивлений R_M настраивается для компенсации начального сопротивления образца и установления нулевого напряжения разбаланса ($\Delta U = 0$). При сбалансированном мосте начальное сопротивление определяется из соотношения:

$$R_0 = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_M} \quad (2.1)$$

Это условие баланса означает, что потенциалы в измерительной диагонали моста равны, и ток через образец не течет.

Управление процессом нагрева выполнялось с помощью специальной компьютерной программы. Вручную задавались параметры режима отжига – скорость нагрева и охлаждения, длительность выдержки и предельная мощность. Программа автоматически рассчитывала требуемый ток и напряжение.

При пропускании тока через образец происходит его джоулев нагрев с выделением тепловой мощности $P = I^2R$. Повышение температуры меняет сопротивление микропровода согласно температурному коэффициенту материала, что вызывает разбаланс моста. В процессе нагрева регистрировались два параметра – напряжение питания U и напряжение разбаланса ΔU . На их основе вычислялось текущее сопротивление образца микропровода по формуле:

$$R(t) = \frac{R_0}{R_M} \left(\frac{U(R_1 + R_M)}{UR_M + \Delta U(R_1 + R_M)} + 1 \right) \quad (2.2)$$

Для интерпретации результатов была разработана специальная методика калибровки, которая позволял перевести значения мощности в соответствующие температуры. Методика описана в работе [39].

На рисунке 2.6 представлены типичные графики зависимости сопротивления от времени отжига $R(t)$ и сопротивления от температуры отжига $R(T)$. Эти графики служат примерами результатов, получаемых в ходе исследования, и могут варьироваться в зависимости от режимов термообработки. Черные графики иллюстрируют необратимый процесс кристаллизации аморфного микропровода, который происходит при первичном нагреве. Этот процесс характеризуется как сложный двухстадийный: первая стадия соответствует начальной кристаллизации с резким изменением сопротивления, вторая стадия отражает завершение формирования кристаллической структуры. Необратимость означает, что при охлаждении материал не возвращается в исходное аморфное состояние. После достижения полностью кристаллизованного

состояния процесс становится обратимым, что отражено на графиках красного цвета. Красные кривые показывают циклы нагрев–охлаждение уже кристаллизованного материала, где изменение сопротивления определяется только температурным коэффициентом и является полностью обратимым.

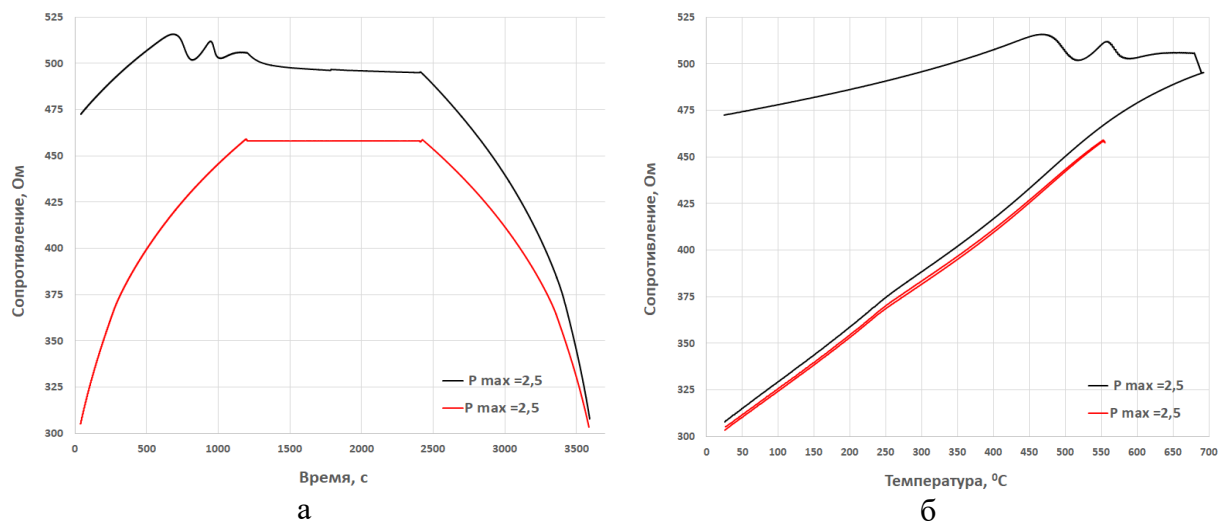


Рисунок 2.6 – Результаты термообработки микропровода (полный отжиг):

а – зависимость электросопротивления от времени;

б – зависимость электросопротивления от температуры

Термообработка образцов составов Cr_0 , Cr_2 , Cr_4 и Cr_6 методом джоулева нагрева предусматривала проведение предварительной подготовки. На первом этапе осуществлялось аккуратное удаление стеклянной оболочки с торцевых частей образцов АФМ. Далее производилась фиксация образцов длиной 5 см на специальном держателе (рисунок 2.4б) с применением четырехзондового метода контактирования. Режимы термообработки подбирались из условия поддержания постоянной скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном диапазоне $20\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$.

2.6 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводился на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» с длиной волны $\lambda = 0,74\text{ \AA}$. Съемка выполнялась в геометрии Дебая–Шеррера на просвет, регистрация излучения осуществлялась двумерным детектором «SX165» фирмы «Rayonix».

Использовались две методики исследования. Методика 1: образцы Cr_0 и Cr_2 предварительно нагревались пропусканием постоянного тока до заданных температур, соответствующих определенным стадиям кристаллизации (температуры определялись по данным ДСК-анализа). После нагрева проводилась съемка дифрактограмм при комнатной температуре. Методика 2: для образца Cr_4 съемка дифрактограмм проводилась непосредственно в процессе нагрева (*in situ*) с использованием специальной высокотемпературной камеры, что позволило наблюдать изменение фазового состава в режиме реального времени. Полученные дифрактограммы обрабатывались с помощью программного обеспечения, идентификация кристаллических фаз проводилась с использованием базы данных ICDD PDF-4+.

2.7 Метод сканирующей ГМИ-магнитометрии

Измерение локальных магнитных полей проводилось на сканирующем магнитометре, изготовленном в НИТУ МИСИС. На рисунке 2.7 представлены схема и фотография установки.

В состав магнитометра входит ГМИ-датчик из АФМ состава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$. Измерительный процесс заключался в последовательном перемещении датчика над образцом на расстоянии $Z_0 \approx 1-2$ мм от поверхности. Такое расстояние обеспечивало достаточное пространственное разрешение при исключении механического контакта. В процессе сканирования регистрировалась нормальная составляющая магнитной индукции B_z , направленная перпендикулярно оси микропровода (компонента по оси Z).

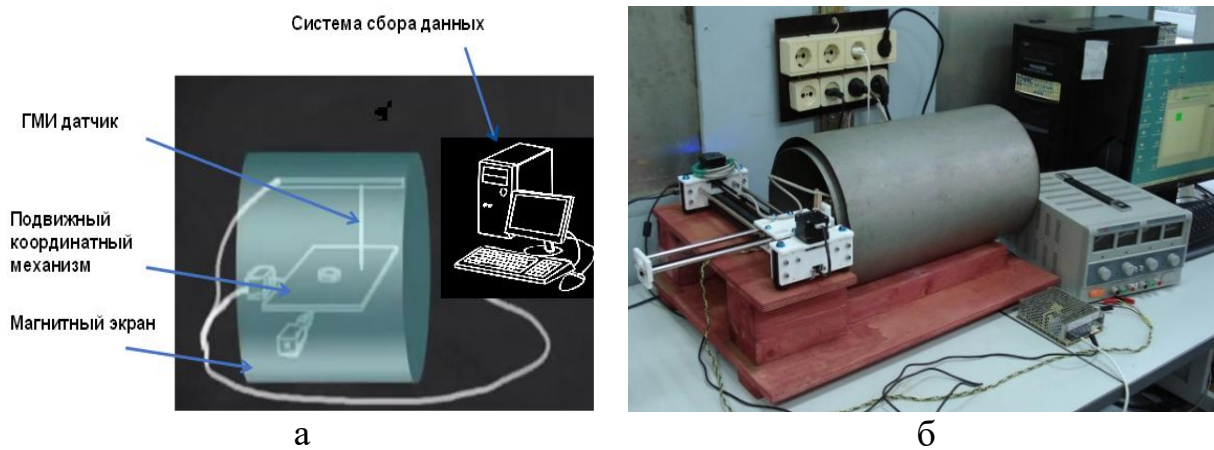


Рисунок 2.7 – Сканирующий ГМИ-магнитометр:
 а – схема установки; б – внешний вид установки

Геометрия измерения представлена на рисунке 2.8. Датчик ГМИ располагается на высоте z над поверхностью образца. Исследуемый образец представляет собой ферромагнитный микропровод, закрепленный на диамагнитной подложке. Система координат XYZ ориентирована таким образом, что ось Z направлена перпендикулярно плоскости образца, ось X – вдоль направления сканирования, а ось Y – вдоль оси микропровода. Параметр 2Δ характеризует ширину области сканирования.

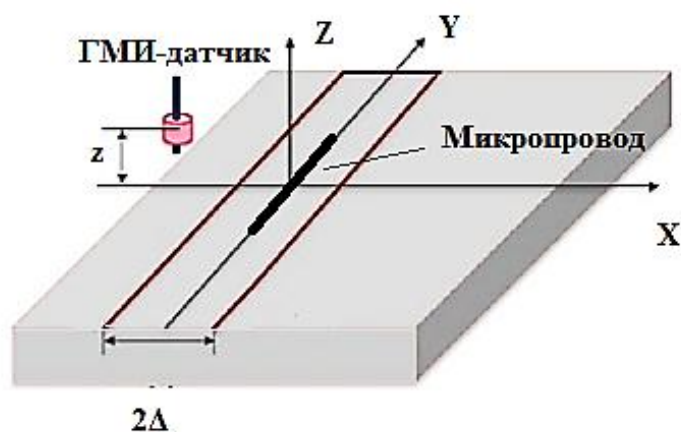


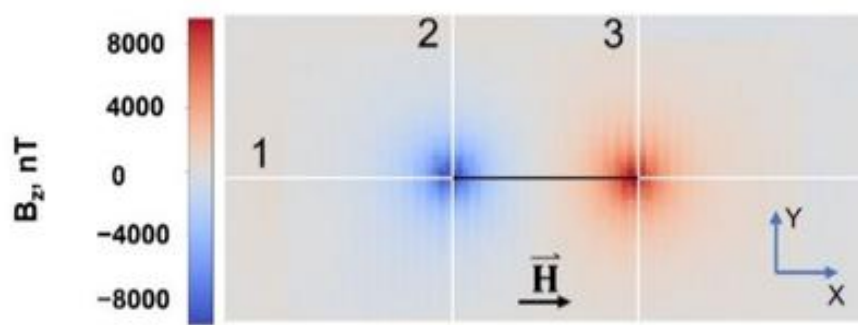
Рисунок 2.8 – Геометрия измерения локальных магнитных полей:
 z – высота датчика над образцом; 2Δ – ширина области сканирования;
 XYZ – оси системы координат [39]

Программа «Управление сканером магнитного поля» позволяла задавать геометрические характеристики исследуемой области. Для обеспечения

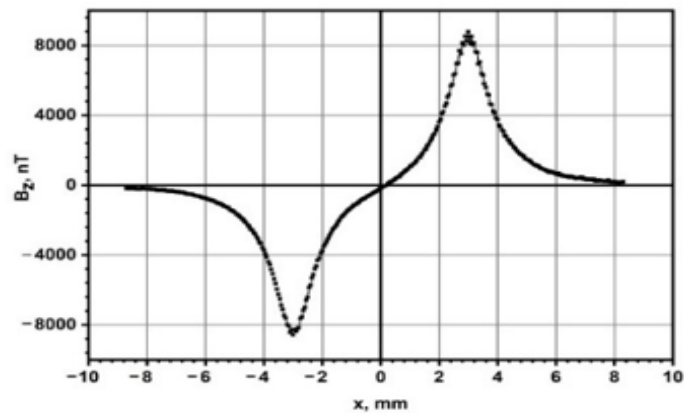
высокой точности измерений и исключения влияния магнитного поля Земли и других внешних магнитных помех, сканирование проводилось внутри защитного магнитного экрана из пермаллоя. Обработка данных выполнялась в программе «MNScanner», которая строила трехмерное изображение магнитного поля и выводила значения магнитной индукции B_z для каждой точки сканирования [23, 40]. Это позволяло исследовать распределение магнитного поля вдоль ферромагнитного микропровода.

Основным объектом исследования являлся ферромагнитный микропровод в стеклянной оболочке состава $Co_{73}Fe_4Si_{12}B_{11}$ (Cr_0) длиной около 7 см. Образец закреплялся на диамагнитной подложке клейкой лентой для предотвращения смещения во время сканирования. Магнитные свойства образца микропровода исследовались в аморфном и кристаллизованном состояниях. Данная методика обеспечила возможность сравнительного анализа магнитных характеристик материала в зависимости от его структурного состояния.

Для верификации методики и демонстрации типичного распределения полей на рисунке 2.9а приведена двумерная карта магнитной индукции, полученная над тестовым отрезком аморфного микропровода на основе длиной 6,5 мм (высота сканирования $Z_0 \approx 1$ мм). Эксперимент проводился в условиях магнитного насыщения, достигнутого приложением внешнего поля напряженностью 400 А/м вдоль оси образца. Полученные данные подтверждают наличие выраженных полюсов на торцах образца. На рисунке 2.9 б представлен профиль распределения нормальной составляющей магнитной индукции, полученный в результате сканирования вдоль оси «1», ориентированной параллельно микропроводу. На концах отрезка интенсивность поля рассеяния достигает максимума ± 8200 нТл, но практически полностью исчезает, когда расстояние от края превышает две длины отрезка ($x > 2L$).



а



б

Рисунок 2.9 – Распределение магнитной индукции над отрезком аморфного микропровода (визуализация в программе «MNScanner»): а – двумерная карта магнитного поля; б – профиль нормальной составляющей индукции вдоль оси образца

Глава 3. Влияние содержания хрома на структурно-фазовые превращения и электрические свойства ферромагнитных микропроводов $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$

В данной главе представлены результаты исследования ферромагнитных микропроводов Co-Fe-Cr-Si-B в аморфном и кристаллизованном состояниях. Изучено влияние легирования хромом (от 0 до 6 ат. % Cr) на структурно-фазовые и электрические свойства. Установлены закономерности изменения физических характеристик микропроводов в зависимости от содержания хрома и структурного состояния. Результаты исследований опубликованы в работе [42].

В таблице 3.1 приведены исходные геометрические и электрические параметры аморфных микропроводов. Разброс диаметров микропроводов связан с технологическими особенностями метода Тейлора–Улитовского: в процессе непрерывной вытяжки расплава параметры могут слегка варьироваться, что приводит к небольшим различиям в толщине образцов. Такой разброс (10–15 %) является нормой для этого метода. Чтобы исключить влияние геометрии на результаты, все электрические параметры пересчитывались с учетом реального сечения каждого образца.

Таблица 3.1 – Геометрические и электрические характеристики АФМ

Состав	Cr, ат. %	d, мкм	R, Ом (L= 0,1 м)	ρ , Ом·м	$\rho_{\text{ср}}$, Ом·м
$\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$	0	18,7	322	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$(1,08 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$
		16,5	555	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
		16,2	573	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Cr}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$	2	13,3	689	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$(1,30 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$
		13,5	798	$1,1 \cdot 10^{-6}$	
		14,1	972	$1,3 \cdot 10^{-6}$	
$\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$	4	20,0	445	$14,0 \cdot 10^{-7}$	$(1,38 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$
		20,2	424	$13,6 \cdot 10^{-7}$	
		20,1	438	$13,9 \cdot 10^{-7}$	
$\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_6\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$	6	13,8	959	$14,4 \cdot 10^{-7}$	$(1,41 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$
		13,4	992	$14,0 \cdot 10^{-7}$	
		13,3	993	$13,8 \cdot 10^{-7}$	

3.1 Влияние концентрации хрома на фазовый состав микропроводов в аморфном и кристаллизованном состояниях

Для определения температур, типов и последовательности фазовых превращений, а также для оценки влияния Cr на процесс кристаллизации микропроводов использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты ДСК-анализа образцов Cr₀, Cr₂, Cr₄ и Cr₆ приведены на рисунке 3.1.

Все образцы кристаллизуются в две стадии. На рисунке 3.1 можно наблюдать два четко выраженных экзотермических пика в интервале температур от 480 °С до 600 °С. Каждый пик соответствует образованию одной или нескольких кристаллических фаз из аморфной структуры.

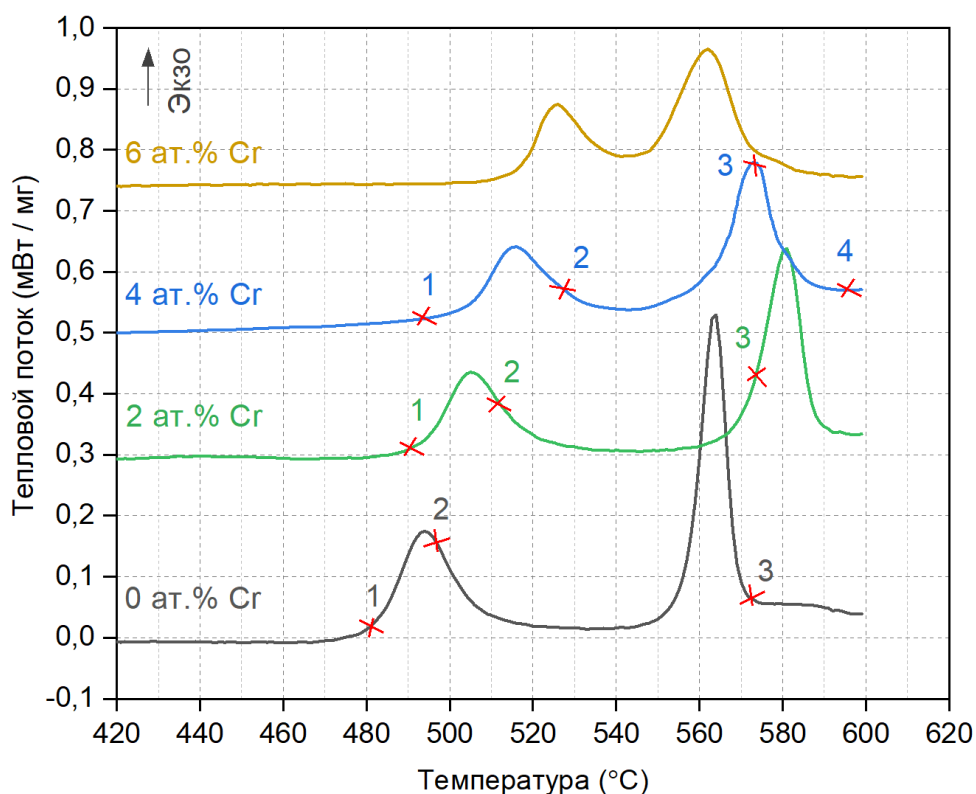


Рисунок 3.1 – ДСК-кривые микропроводов различных составов (0–6 ат. % Cr).

На кривых отмечены температуры, до которых проводился нагрев образцов при проведении рентгеновского фазового анализа [42]

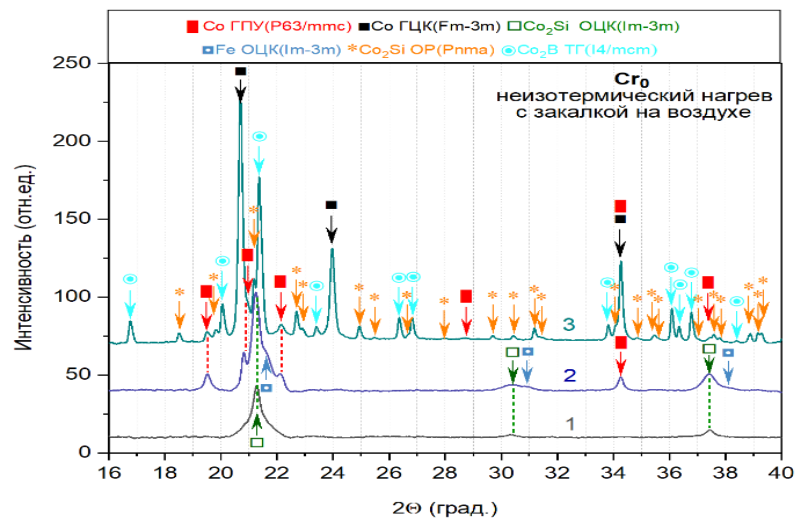
Установлено, что с увеличением содержания хрома в сплаве температура начала первой стадии кристаллизации (T_{c1}) монотонно повышается с ~ 480 °С для образца Cr_0 до ~ 510 °С для образца Cr_6 , что свидетельствует о стабилизации аморфной структуры. В то же время температура начала второй стадии кристаллизации (T_{c2}) демонстрирует немонотонное поведение: сначала она возрастает до максимального значения ~ 575 °С при 2 ат. % Cr, а затем снижается до ~ 550 °С для образца Cr_6 . Температуры начала первой и второй стадий кристаллизации для всех исследованных составов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Температуры кристаллизации образцов с различным содержанием Cr

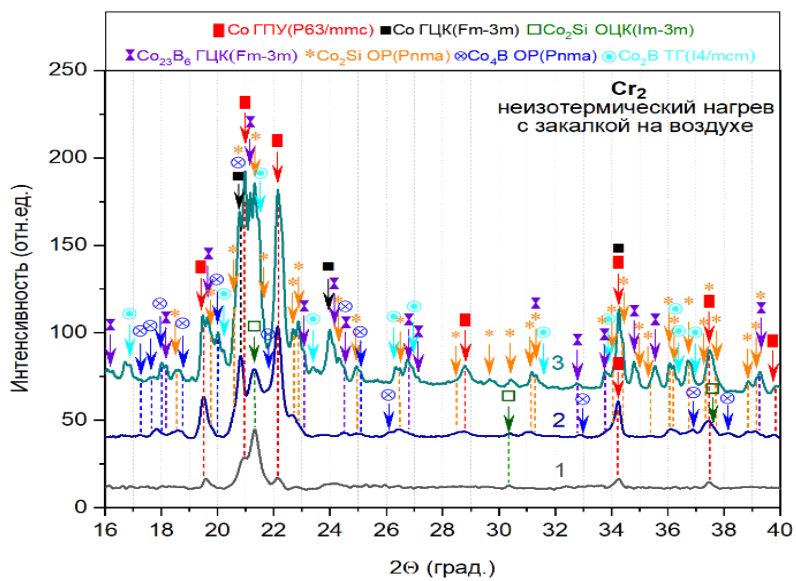
Образец	Cr_0	Cr_2	Cr_4	Cr_6
T_{c1} , °С	~ 480	~ 490	~ 495	~ 510
T_{c2} , °С	~ 555	~ 575	~ 565	~ 550
Примечание: T_{c1} – температура первого пика (первая стадия кристаллизации) T_{c2} – температура второго пика (вторая стадия кристаллизации)				

Детальные исследования структурно-фазовых превращений проведены для составов Cr_0 – Cr_4 . Согласно данным рентгеновского фазового анализа (РФА), механизмы кристаллизации сплавов имеют некоторые различия.

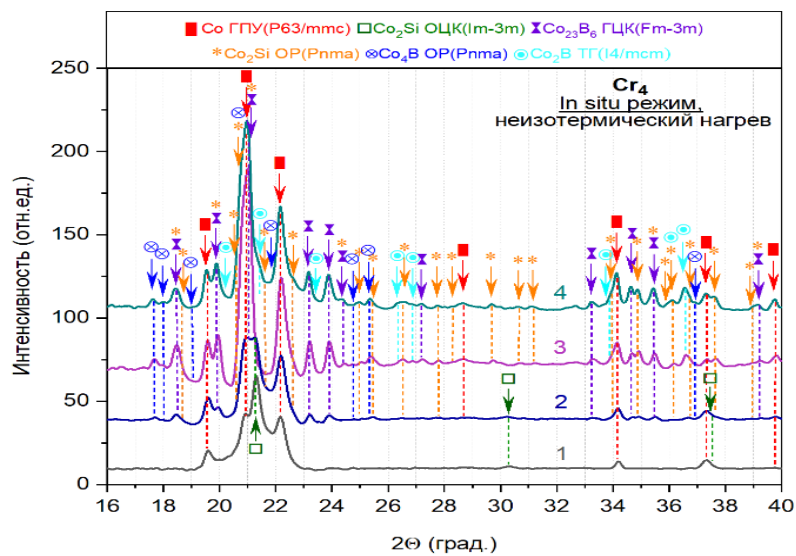
На рисунке 3.2 представлены дифрактограммы образцов Cr_0 , Cr_2 и Cr_4 после отжига при температурах, соответствующих различным стадиям кристаллизации, и результаты их расшифровки. Эти температуры отмечены на ДСК-кривых (рисунок 3.1). Дифрактограммы для образцов Cr_0 и Cr_2 были получены после нагрева без выдержки, в то время как для образца Cr_4 – во время нагрева (in situ). Сводные данные о фазовом составе всех исследованных сплавов приведены в таблице 3.3.



а



б



в

Рисунок 3.2 – Дифрактограммы и фазовый состав сплавов на различных стадиях кристаллизации: а и б – образцы Cr₀ и Cr₂, обработанные после отжига с закалкой на воздухе; в – образец Cr₄, полученный в процессе нагрева (in situ) [42]

Таблица 3.3 – Изменение фазового состава аморфных сплавов с содержанием хрома от 0 до 4 ат. % в процессе кристаллизации [42]

Образец	Позиция на ДСК-кривых	Фазовый состав
Co ₇₃ Fe ₄ Si ₁₂ B ₁₁ (Cr ₀)	1	Co ₂ Si (ОЦК)
	2	Co ₂ Si (ОЦК) + Co (ГПУ) + [Fe (ОЦК)]
	3	Co (ГПУ) + Co (ГЦК) + Co ₂ B (ТГ) + Co ₂ Si (ОР)
Co ₇₁ Fe ₄ Cr ₂ Si ₁₂ B ₁₁ (Cr ₂)	1	Co (ГПУ) + Co ₂ Si (ОЦК)
	2	Co (ГПУ) + Co ₂ Si (ОЦК) + [Co ₂₃ B ₆ (ГЦК) + Co ₄ B (ОР) + Co ₂ Si (ОР)]
	3	Co (ГПУ) + Co (ГЦК) + Co ₂₃ B ₆ (ГЦК) + Co ₂ B (ТГ) + Co ₂ Si (ОР) + [Co ₄ B (ОР)]
Co ₆₉ Fe ₄ Cr ₄ Si ₁₂ B ₁₁ (Cr ₄)	1	Co (ГПУ) + Co ₂ Si (ОЦК)
	2	Co (ГПУ) + Co ₂ Si (ОЦК) + [Co ₂₃ B ₆ (ГЦК) + Co ₄ B (ОР) + Co ₂ Si (ОР)]
	3	Co (ГПУ) + Co ₂₃ B ₆ (ГЦК) + Co ₂ Si (ОР) + Co ₂ B (ТГ) + [Co ₄ B (ОР)]
	4	Co (ГПУ) + Co ₂₃ B ₆ (ГЦК) распад + Co ₂ Si (ОР) + Co ₂ B (ТГ) + [Co ₄ B (ОР) распад]
Примечание: Фазы, указанные в квадратных скобках, присутствуют в небольшом количестве. «ТГ» обозначает тетрагональную решетку, а «ОР» – орторомбическую решетку. Пометка «распад» указывает на уменьшение количества данной фазы.		

На рисунке 3.3 приведены типичные микроструктуры, формирующиеся на первой и второй стадиях кристаллизации сплава Cr₄. Видно, что на начальной стадии в аморфной матрице образуются специфические ламеллярные структуры (Lamellar Structure) (рисунок 3.3а), состоящие из чередующихся слоев двух фаз. На второй стадии кристаллизации (рисунок 3.3б) наблюдается рост крупных кристаллов LS с хорошо выраженной слоистой структурой.

Анализ изображений, полученных методом обратно-рассеянных электронов (ОРЭ) на СЭМ, позволяет определить характер распределения и размер фаз после полной кристаллизации. Различия в контрасте на рисунке 3.3в позволяют идентифицировать фазы с различным химическим составом. На рисунке 3.3в отмечены участки различных фаз, обнаруженных после полной кристаллизации. Видно, что кристаллы Co₂Si, образующиеся на конечной стадии,

находятся внутри фазы Co_{23}B_6 , которая, в свою очередь, окружена фазой Co_2B . По данным РФА аморфная фаза в этом образце отсутствует.

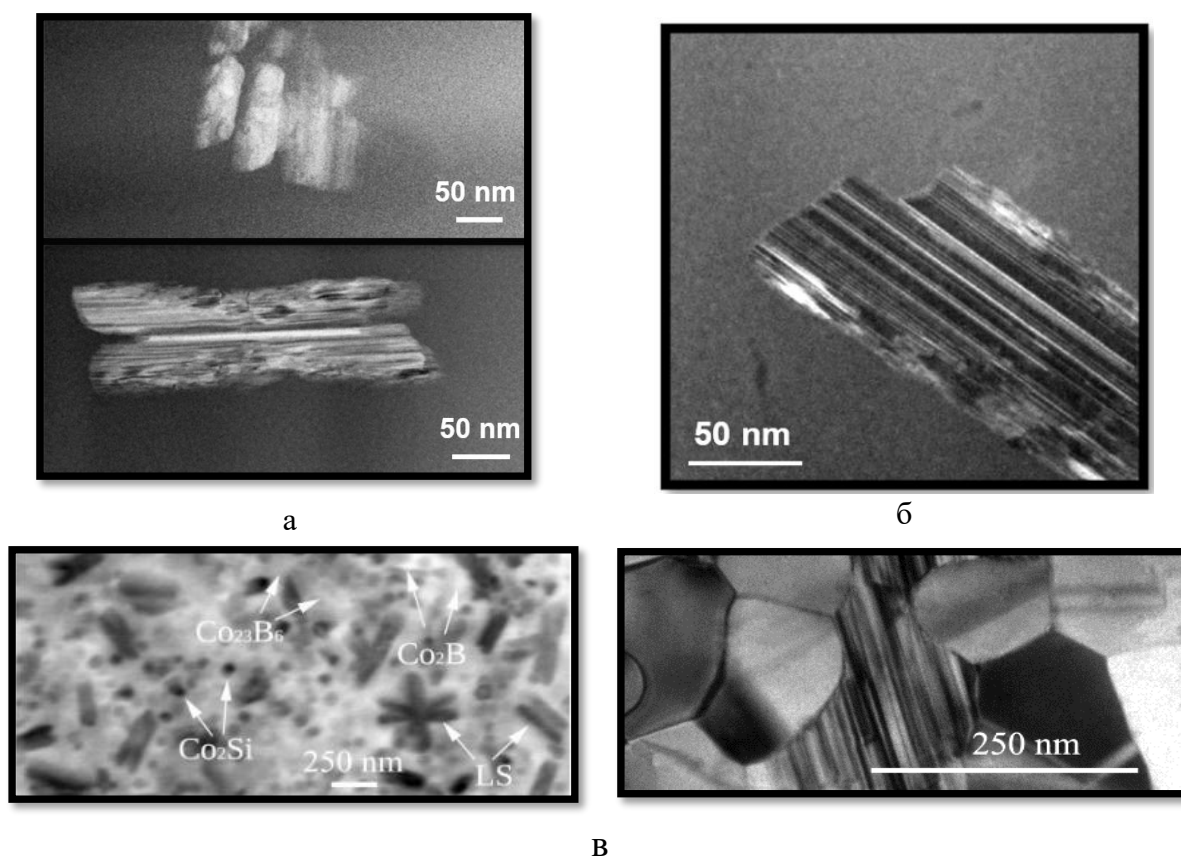


Рисунок 3.3 – Микроструктуры сплава Cr_4 : а, б – ПЭМ изображения микроструктур (LS), сформировавшихся на 1-ой и 2-ой стадиях кристаллизации; в – РЭМ изображение в обратно-рассеянных электронах образца после отжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$

Первая стадия кристаллизации аморфных сплавов Cr_2 и Cr_4 начинается при температуре T_{c1} . При этом в аморфной матрице одновременно выделяются две кристаллические фазы: гексагональная ГПУ-фаза (пространственная группа $P6_3/mmc$); кубическая ОЦК-фаза (пространственная группа $Im-3m$) (рисунки 3.2б, в).

Как отмечено выше, при выделении указанных фаз формируется специфическая ламеллярная структура LS, представляющая собой чередующиеся слои двух кристаллических фаз. Образование подобных слоистых структур характерно для процессов кристаллизации по эвтектическому механизму при

высоких скоростях охлаждения. В данном случае эвтектический тип кристаллизации реализуется непосредственно из аморфного состояния, что отличает этот процесс от классической эвтектической кристаллизации из жидкой фазы [42].

Детальное исследование химического состава образующихся фаз методом атомно-зондовой томографии показало существенное перераспределение элементов между кристаллическими фазами и аморфной матрицей. Установлено, что на первой стадии кристаллизации обе образующиеся кристаллические фазы (ГПУ-Со и Co_2Si) не содержат бора, несмотря на его присутствие в исходном сплаве в количестве 11 ат. %. Бор встраивается в кристаллическую структуру только на последующих стадиях с образованием боридов Co_{23}B_6 , Co_4B и Co_2B . Атомы бора характеризуются крайне низкой растворимостью в ГПУ-Со и ОЦК-силициде, что приводит к их сегрегации на межфазных границах.

ГПУ-фаза характеризуется повышенным содержанием Fe и пониженным содержанием Cr и Si по сравнению с аморфной матрицей. Ее кристаллическая структура соответствует низкотемпературной модификации кобальта (ϵ -Co). ОЦК-фаза по химическому составу близка к силициду Co_2Si , но содержит пониженные концентрации Cr и Fe по сравнению со стехиометрическим составом этого соединения.

Важной особенностью процесса кристаллизации является поведение бора. На первой стадии в процессе роста кристаллов обеих фаз атомы бора не встраиваются в их кристаллическую решетку, а вытесняются в окружающую аморфную матрицу. Это приводит к формированию вокруг растущих кристаллов обогащенного бором слоя. Данный слой играет роль диффузионного барьера, поскольку для дальнейшего роста кристаллов необходима диффузия атомов Co, Fe, Si и Cr через область с повышенной концентрацией бора. Таким образом, накопление бора на границе раздела кристалл/аморфная матрица определяет кинетику роста кристаллов на первой стадии кристаллизации и ограничивает скорость их увеличения.

Формирование ламеллярных структур LS при кристаллизации аморфных сплавов системы Co–Fe–Cr–Si–В наблюдалось и ранее в работе [43], однако фазовый состав образующихся структур может различаться в зависимости от соотношения элементов в исходном аморфном сплаве.

ОЦК-фаза представляет собой силицид на основе кобальта с примесью железа. Ее кристаллическая структура существенно отличается от орторомбической структуры известного стабильного силицида Co_2Si (пространственная группа $Pnma$). Согласно базе данных ICDD PDF-4+, наблюдаемая ОЦК-фаза соответствует структурному типу $\text{Fe}_{0,67}\text{Si}_{0,33}$ с параметром кубической решетки $a = 2,81 \text{ \AA}$, что свидетельствует об образовании твердого раствора $(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{Si}$.

Таким образом, на начальной стадии кристаллизации формируется метастабильная силицидная фаза с объемно-центрированной кубической структурой, а не термодинамически стабильный силицид Co_2Si с орторомбической решеткой.

В процессе дальнейшей кристаллизации метастабильная ОЦК-фаза исчезает (рисунок 3.2). Это связано преимущественно с ее полиморфным превращением в термодинамически стабильный силицид Co_2Si с орторомбической структурой. Не исключается также частичное растворение ОЦК-фазы в ламеллярной структуре LS с переходом атомов кремния в слои ГПУ-Co.

Растворение кремния в ГПУ-Co имеет важное следствие для фазовой стабильности материала. Согласно фазовой диаграмме системы Co-Si [43], присутствие растворенного кремния расширяет температурную область существования гексагональной модификации кобальта (ϵ -Co, ГПУ). Это означает, что ГПУ-структура сохраняется стабильной при температурах, значительно превышающих температуру полиморфного превращения ГПУ-Co \leftrightarrow ГЦК-Co для чистого кобальта (427 °C). Таким образом, растворенный кремний способствует стабилизации гексагональной структуры, обеспечивая сохранение ГПУ-фазы в качестве основной структурной составляющей материала даже после высокотемпературного отжига.

На первой стадии кристаллизации сплав Cr_0 ведет себя иначе, чем сплавы Cr_2 и Cr_4 . Сначала из аморфной матрицы выделяется ОЦК-фаза (метастабильный силицид), и лишь затем начинает формироваться основная металлическая фаза ГПУ-Со (рисунок 3.2а). Это отличие от эвтектического механизма, наблюдаемого в сплавах с хромом, связано с влиянием Cr на диффузионные процессы. Хром замедляет диффузию атомов и стабилизирует аморфную фазу, что способствует одновременному зарождению обеих кристаллических фаз (эвтектический механизм). В отсутствие Cr диффузия протекает быстрее, и первой кристаллизуется фаза с меньшим барьером зародышеобразования – метастабильный силицид Co_2Si (ОЦК), после чего начинается выделение ГПУ-Со. Однако на последующих этапах процесс протекает аналогично сплавам с хромом. По мере продолжения первой стадии кристаллизации количество ОЦК-фазы постепенно уменьшается, как и в сплавах с хромом. Это свидетельствует о том, что механизм исчезновения ОЦК-фазы (ее превращение и растворение) не зависит от наличия хрома – различается лишь порядок появления фаз на начальном этапе.

На второй стадии кристаллизации в сплавах Cr_0 и Cr_2 наблюдается образование ГЦК-Со и уменьшение количества ГПУ-Со, что особенно выражено в бесхромовом сплаве Cr_0 .

На второй стадии кристаллизации в сплаве Cr_4 образование ГЦК-Со не обнаружено. Хром стабилизирует ГПУ-фазу кобальта. С увеличением содержания хрома эта фаза сохраняет устойчивость при более высоких температурах.

Дальнейшее увеличение температуры после второй стадии кристаллизации приводит к распаду аморфной фазы и образованию различных кристаллических фаз, зависящих от содержания хрома в сплаве. В сплаве Cr_0 формируются два новых соединения: тетрагональный борид Co_2B ($I4/mcm$) и орторомбический силицид Co_2Si ($Pnma$). В сплавах Cr_2 и Cr_4 наблюдается другой процесс: из остаточной аморфной фазы, обогащенной хромом и бором, наряду

с силицидом Co_2Si выделяется кубический борид $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{B}_6$ со структурой типа Cr_{23}B_6 (Fm-3m), который становится основной боридной фазой. Эта фаза была обнаружена в двойной системе Co-B при быстром охлаждении расплава, что свидетельствует о ее метастабильном характере [42, 44].

Таким образом, в результате кристаллизации при температуре ближе к $600\text{ }^\circ\text{C}$ сплавы состоят из твердых растворов на основе металлических фаз ГПУ-Co и ГЦК-Co, а также равновесных фаз Co_2B и Co_2Si . Однако в сплаве Cr_4 образование ГЦК-Co не фиксируется. В сплавах с хромом наблюдается значительное количество метастабильного борида $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{B}_6$.

О различных механизмах кристаллизации на 2-ой стадии сплавов с содержанием и без содержания Cr свидетельствуют взаимное расположение соответствующих высокотемпературных пиков на рисунке 3.1. Относительно низкая температура кристаллизации (T_{c2}) сплава Cr_0 не соответствует наблюдаемой тенденции к ее повышению с уменьшением концентрации Cr в сплавах с 2–6 ат. % Cr. Такой характер зависимости величины T_{c2} от содержания Cr свидетельствует об уменьшении энергии активации 2-ой стадии кристаллизации (E_{x2}) с уменьшением количества Cr.

Увеличение концентрации хрома (Cr) до 6 ат. % приводит к снижению тепловыделения на всех стадиях кристаллизации (рисунок 3.1). Это происходит потому, что на начальной стадии роста кристаллов хром в значительной степени вытесняется в аморфную матрицу, и его содержание в исходном сплаве не оказывает значительного влияния на термодинамические характеристики кристаллических фаз. При увеличении концентрации хрома в сплаве уменьшается энтальпия раствора (аморфной фазы) из-за сильного взаимодействия хрома с атомами растворителя. В результате этого снижается разница между энтальпиями аморфной и кристаллических фаз, что, в свою очередь, приводит к уменьшению тепловыделения на первой стадии кристаллизации.

Уменьшение тепловыделения при увеличении содержания хрома (Cr) в сплаве на второй стадии кристаллизации связано с двумя основными факторами. Во-первых, в сплаве Cr_0 из остаточной аморфной фазы образуется борид

Co₂V, тогда как в сплавах Cr₂ и Cr₄ формируется метастабильный борид Co₂₃V₆. Эта метастабильная фаза имеет избыточную энергию по сравнению с равновесной фазой Co₂V, что приводит к меньшему выделению тепла при ее образовании. Во-вторых, с увеличением содержания хрома уменьшается энтальпия аморфной фазы, что также способствует снижению тепловыделения.

Анализ влияния добавки хрома (Cr) на повышение температуры кристаллизации (T_{c1}) позволяет оценить, как изменяется энергия активации процесса кристаллизации (ΔE_{c1}) при добавлении Cr. Это важно, поскольку энергия активации определяет, насколько легко происходит кристаллизация в сплаве.

Согласно модели К. Matusita, существует связь между степенью превращения α, энергией активации E_{c1} температурой превращения T_{c1}, параметром Аврами n и размерностью роста m. Эта связь описывается следующей формулой [42, 46, 47].

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -n \ln \beta - \frac{1,052 m E_{c1}}{RT_{c1}} \quad (3.1)$$

В данной формуле:

- скорость нагрева β;
- степень превращения α – это показатель, который отражает прогресс процесса кристаллизации. Она изменяется от 0, что соответствует полностью аморфному состоянию материала, до 1, когда материал становится полностью кристаллизованным;
- температура превращения T_{c1} – это температура, при которой начинается процесс кристаллизации. С увеличением температуры кристаллизация может происходить с большей скоростью;
- параметр Аврами n – характеризует зависимость степени превращения от времени;
- размерность роста m – описывает скорость роста кристаллов.

На начальной стадии кристаллизации кристаллы образуются и растут по единому механизму, с параметрами n = 1,5 и m = 3 [46]. При одинаковом значении степени превращения α для сплавов с различным содержанием хрома

отношение E_{c1}/T_{c1} остается постоянным. Для сплава Cr_4 энергия активации составляет $E_{c1} = 460$ кДж/моль (определена из анализа ДСК-кривых по методу Киссинджера). Увеличение энергии активации ΔE_{c1} (в кДж/моль) при добавлении хрома рассчитывается по формуле:

$$\Delta E_{c1} = 6,7C_{Cr} \quad (3.2)$$

В данной формуле C_{Cr} – содержание хрома в ат. %. Следовательно, добавление хрома в сплавы значительно влияет на процесс кристаллизации, увеличивая энергию активации и замедляя рост кристаллов. На начальной стадии кристаллизации это увеличение энергии активации составляет примерно 5,8 % для сплава Cr_4 . Однако на второй стадии кристаллизации механизм роста кристаллов становится зависимым от состава сплава.

3.2 Механизмы влияния хрома на электросопротивление при кристаллизации микропроводов

На рисунке 3.4 представлено изменение относительного электрического сопротивления $r(T)$ ферромагнитных микропроводов Cr_0 , Cr_2 и Cr_4 в процессе отжига до полной кристаллизации методом джоулева нагрева и последующего охлаждения. Скорость нагрева соответствует условиям ДСК-анализа. Экспериментальные данные представлены в виде относительного сопротивления $r = \frac{R_T}{R_{25^\circ C}}$ (где $R_{25^\circ C}$ – сопротивление при комнатной температуре $25^\circ C$), с погрешностью $\frac{\Delta r}{r} \approx 10^{-5}$.

На рисунке 3.4 хорошо видно, как меняется электрическое сопротивление микропроводов при нагреве. Кривые $r(T)$ хорошо коррелируют с ДСК-кривыми, что подтверждает двухстадийный характер кристаллизации.

Сначала, пока материал остается аморфным, сопротивление плавно увеличивается с температурой. Когда начинается первая стадия кристаллизации (около $480\text{--}510^\circ C$), сопротивление резко падает – это связано с образованием первых кристаллических фаз. После минимума $r(T)$ снова растет, про-

ходя через вторую стадию превращений при 550–600 °С. Выше 600 °С материал полностью закристаллизован, и зависимость $r(T)$ становится почти линейной.

Содержание Cr заметно влияет на процесс: чем больше хрома в сплаве, тем при более высокой температуре начинается кристаллизация. Для образца без хрома (Cr_0) первый минимум приходится на ~ 480 °С, а для образца с 4 ат. % хрома (Cr_4) – уже на ~ 495 °С. После завершения кристаллизации температурный коэффициент сопротивления становится заметно выше, чем в аморфном состоянии, что видно на нижней части графика [42].

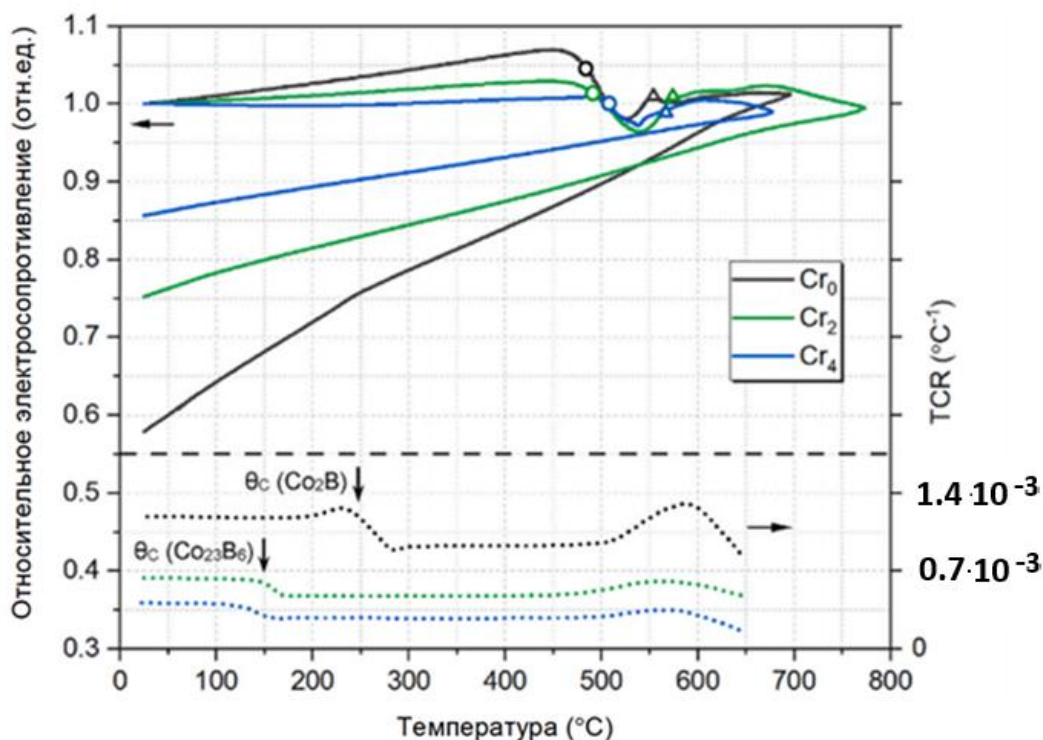


Рисунок 3.4 – Изменение относительного электрического сопротивления r микропроводов с различным содержанием Cr в процессе джоулева нагрева со скоростью 10 °С/мин до полной кристаллизации и последующего охлаждения (рисунок сверху); температурная зависимость ТКС сплавов в кристаллическом состоянии (рисунок снизу) [42]

Определение температурного коэффициента сопротивления (ТКС) кристаллизованного микропровода проводилось по нижнему участку кривой охлаждения зависимости $r(T)$: сопротивление R_{25} °С при комнатной температуре и сопротивление R_{80} при температуре 80 °С:

$$\text{TKC} = \frac{\frac{R_{80}}{R_{25}} - 1}{T_{80} - T_{25}} \quad (3.3)$$

В таблице 3.4 представлены экспериментальные данные: удельное электросопротивление $\rho_{25^\circ\text{C}}$ аморфных и полностью кристаллизованных образцов при комнатной температуре (25°C), а также средние значения температурного коэффициента сопротивления (TKC) аморфных и кристаллических образцов в температурном интервале $20\text{--}80^\circ\text{C}$.

Таблица 3.4 – Остаточное удельное электросопротивление ρ_0 и ТКС микропроводов различного состава в аморфном и кристаллическом состояниях

Образцы	Аморфное состояние		Кристаллическое состояние	
	$\rho_{25^\circ\text{C}}$ (10^{-6} , Ом · м)	TKC (20 – 80 °C) (10^{-3} , 1/°C)	$\rho_{25^\circ\text{C}}$ (10^{-6} , Ом · м)	TKC (20 – 80 °C) (10^{-3} , 1/°C)
Cr ₀	1,18	0,13	0,68	1,35
Cr ₂	1,26	0,059	0,95	0,54
Cr ₄	1,38	– 0,28	1,18	0,27

Корреляция Муиджа (Moouj) описывает связь между температурным коэффициентом сопротивления (TKC) и удельным сопротивлением аморфных материалов. Согласно этой корреляции, ТКС уменьшается с ростом удельного сопротивления ρ и может даже стать отрицательным, если ρ превышает критическое значение. Это значение зависит от типа материала [48].

В исследованных аморфных микропроводах ТКС монотонно уменьшается с ростом содержания хрома: от $+0,13 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Cr₀) до $-0,28 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Cr₄) (таблица 3.4).

Отрицательное значение ТКС для образца Cr₄ свидетельствует о превышении критического значения удельного сопротивления, при котором электронная составляющая ρ_e начинает доминировать над фононной.

После кристаллизации картина меняется: остаточное сопротивление становится значительно ниже, чем в аморфном состоянии, и практически линейно растет с увеличением содержания хрома. При этом ТКС в кристаллических сплавах, наоборот, уменьшается с ростом содержания Cr, но остается положительным во всем диапазоне составов.

Такое поведение отражает фундаментальные различия в электронной структуре аморфных и кристаллических материалов. Тем не менее, корреляция Муиджа сохраняет свою применимость для обоих состояний, что указывает на универсальность физических механизмов, определяющих связь между ТКС и удельным сопротивлением, хотя конкретные проявления этой связи зависят от структуры и состава материала.

Электросопротивление ρ магнитных материалов, обладающих металлической проводимостью, представляет собой важный параметр, формируемый несколькими компонентами: остаточным сопротивлением ρ_0 , фононной составляющей ρ_{ph} , магнитной составляющей ρ_m и дополнительной электронной составляющей ρ_e .

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_m + \rho_e \quad (3.4)$$

Фононная составляющая сопротивления ρ_{ph} определяется тепловыми колебаниями атомов, известными как фононы. При температурах ниже половины температуры Дебая фононная составляющая возрастает пропорционально квадрату температуры:

$$\rho_{ph} \sim \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \text{ при } T < \frac{\theta_D}{2} \quad (3.5)$$

При температурах выше температуры Дебая она увеличивается линейно:

$$\rho_{ph} \sim \frac{T}{\theta_D} \text{ при } T > \theta_D \quad (3.6)$$

Таким образом, фононная составляющая существенно влияет на проводимость при различных температурных режимах.

Магнитная составляющая сопротивления связана с магнитными колебаниями, называемыми магнонами. При температурах, значительно ниже температуры Кюри, магнитная составляющая увеличивается как квадрат температуры:

$$\rho_m \sim T^2 \text{ при } T \ll \theta_C \quad (3.7)$$

При температурах выше температуры Кюри она становится постоянной:

$$\rho_m = \text{const при } T > \theta_C \quad (3.8)$$

В аморфных материалах, таких как сплавы с хромом, может возникать дополнительная электронная составляющая сопротивления ρ_e . Эта составляющая обусловлена квантовыми эффектами, связанными с интерференцией электронных волн, и ее зависимость от температуры выражается как:

$$\rho_e \sim T^{-0,5} \quad (3.9)$$

Это свидетельствует о снижении электронной составляющей сопротивления с увеличением температуры. Отрицательная степень температуры означает, что электронная составляющая ρ_e уменьшается с ростом температуры, что приводит к отрицательному вкладу в ТКС. Этот эффект особенно выражен в аморфных материалах с высокой степенью беспорядка. Данная зависимость характерна для механизмов квантовой интерференции электронных волн (слабой локализации) в сильно разупорядоченных средах, где вклад ρ_e компенсирует классический фоновый рост сопротивления.

Квантовая интерференция электронных волн усиливается при их рассеянии на атомах материала. В сплавах с хромом этот эффект проявляется особенно ярко из-за композиционной структурной релаксации: при нагревании или изменении состава формируются кластеры атомов хрома, которые усиливают квантовые эффекты. В аморфных Со-сплавах с хромом наблюдается аномально большая электронная компонента ρ_e . Чем выше содержание хрома, тем сильнее квантовая интерференция, что увеличивает ρ_e и снижает ТКС. В кристаллических материалах электронная составляющая ρ_e отсутствует, поэтому их ТКС значительно выше, чем у аморфных сплавов.

Сплав Cr₀ демонстрирует меньшую чувствительность к структурным изменениям, что приводит к меньшему вкладу электронной составляющей ρ_e в его ТКС по сравнению с другими материалами с хромом. В результате, ТКС в данном сплаве оказывается наивысшим, что подчеркивает уникальные электрические свойства этого материала.

Кроме того, исследования показывают, что бориды не содержат кремния, а силициды не содержат бора. Анализ фазового состава показывает, что

25–55 % от общего количества кремния в сплаве растворяется в металлических фазах на основе кобальта, а остальное входит в состав силицидов Co_2Si . Первая оценка в 25 % относится к сплаву Cr_4 , где образуется борид Co_{23}B_6 , а вторая – к сплаву Cr_0 с боридом Co_2B . При этом количество атомов металлов в боридах больше, чем в Co_2Si . Количество растворенного кремния не превышает одной трети от общего количества в сплаве. Поэтому значительное изменение электрического сопротивления и температуры коэффициента сопротивления (ТКС) при добавлении хрома не связано с образованием Co_2Si – единственного силицида в системе. Оценки распределения атомов металлов между фазами соответствуют микроструктуре, показанной на рисунке 3.3в. Учитывая небольшое количество немагнитной силицидной фазы с низкой электропроводностью, электрические свойства сплавов в основном определяются электропроводностью металлической фазы на основе кобальта и боридов, которые хорошо проводят электричество.

Как уже упоминалось, сопротивление полностью закристаллизовавшихся сплавов существенно зависит от концентрации хрома. Удельное сопротивление $\rho_{25^\circ\text{C}}$ кристаллизованных сплавов увеличивается почти в два раза при добавлении 4 ат. % Cr. Одной из причин такого изменения электросопротивления является снижение количества хорошо проводящей металлической фазы в сплавах с высоким содержанием хрома. Таким образом, можно выделить и другие факторы, влияющие на зависимость сопротивления от концентрации хрома.

Во-первых, атомы хрома замещают атомы основных металлов, что вносит свой вклад в изменение свойств материала. Различия в размерах атомов приводят к искажению решетки, что увеличивает рассеяние электронов и повышает остаточное сопротивление ρ_0 .

Во-вторых, температура Дебая θ_D также влияет на удельное сопротивление ρ и температурный коэффициент сопротивления (ТКС). Однако при небольших добавках хрома замена атомов кобальта (Co) не сильно изменяет фонный спектр твердых растворов.

В-третьих, введение хрома значительно меняет электронную структуру. Часть подвижных 4s-электронов переходит на незаполненную 3d-оболочку хрома. У хрома в основном состоянии на 3d-уровне 5 электронов (конфигурация $[Ar] 3d^5 4s^1$), тогда как у кобальта и железа их 7 и 6 соответственно ($[Ar] 3d^7 4s^2$ и $[Ar] 3d^6 4s^2$). Это приводит к снижению концентрации электронов проводимости n , волнового вектора k_F и подвижности μ_F Ферми-электронов. Похожий эффект наблюдался ранее в аморфных сплавах Co-Fe-Cr-Si-B. Удельное сопротивление описывается формулой:

$$\rho = (ne\mu_F)^{-1} \quad (3.10)$$

В данной формуле n – концентрация электронов проводимости, e – заряд электрона, μ_F – подвижность электронов на уровне Ферми (в аморфных системах определяется длиной свободного пробега электрона, соизмеримой с межатомным расстоянием). При легировании хромом оба параметра уменьшаются: концентрация n падает из-за захвата 4s-электронов хромом, а подвижность μ_F снижается из-за усиления рассеяния на примесных атомах и структурных искажениях решетки. Поскольку оба множителя в знаменателе уменьшаются, произведение $(ne\mu_F)$ становится меньше и значение ρ возрастает. С увеличением содержания хрома сопротивление ρ закономерно растет во всем температурном диапазоне.

В настоящее время, существует ограниченное количество данных об электрических свойствах обнаруженных соединений. Силицид Co_2Si имеет удельное сопротивление $\rho_{25^\circ C} = (1,90-2,13) \cdot 10^{-6}$ Ом·м [49], в то время как борид Co_2B имеет значение $\rho_{25^\circ C} = 0,66 \cdot 10^{-6}$ Ом·м [49]. Поскольку плотность состояний электронов с энергией Ферми в бориде $Co_{23}B_6$ превышает ее величину в Co_2B [50], то борид $Co_{23}B_6$ имеет большее удельное сопротивление ρ .

Согласно корреляции Муиджа (Mooij), более высокое значение ρ соответствует меньшему значению ТКС, что подтверждается экспериментальными данными (таблица 3.4).

Присутствие хрома в ферромагнитных фазах, таких как твердый раствор на основе кобальта и бориды, приводит к снижению магнитного момента

μ, приходящегося на атом металла, а также уменьшению величины θ_C . В результате этого ослабляется рассеяние электронов на магнонах, что приводит к снижению доли магнитной составляющей ρ_m в общем сопротивлении. Эта доля достигает максимума при $T = \theta_C$, что следует из соотношений (3.4)–(3.8). Уменьшение влияния магнитного фактора при добавлении Cr на электросопротивление хорошо проявляется на характере изменения температурного коэффициента сопротивления (Δ ТКС) при температурах несколько ниже точек Кюри магнитных фаз (нижняя часть рисунка 3.4).

Рассмотрим подробнее влияние хрома на температурные зависимости $\rho(T)$ и температурный коэффициент сопротивления полностью кристаллизованных сплавов Cr₀, Cr₂, Cr₄ (см. нижнюю часть рисунка 3.4). Для всех исследуемых сплавов характерно отсутствие значительного влияния температуры на величину ТКС в области средних температур, а также увеличение ТКС при $T > 450$ °С с последующим спадом при $T > (550–600)$ °С. Увеличение ТКС связано с ростом магнитного вклада ρ_m в электросопротивление ферромагнитной металлической фазы на основе кобальта, когда температура приближается к точке Кюри ($\theta_C > 700$ °С) [47].

В общем случае, в магнитных материалах зависимость ТКС от температуры при $T \leq \theta_C$ носит немонотонный характер: с повышением температуры величина ТКС сначала увеличивается, а затем падает по мере приближения к θ_C . Однако снижение ТКС кристаллических сплавов при $T > (550–600)$ °С, хорошо заметное на рисунке 3.4, не является следствием только магнитного превращения. Это также связано с необратимыми процессами, происходящими при охлаждении образцов, нагретых до температур выше окончания кристаллизации аморфной фазы. На рисунке 3.5 видно, что при выдержке образца Cr₂ при $T \approx (650–720)$ °С наблюдается значительное уменьшение сопротивления. Причиной этого эффекта могут быть изменения в микроструктуре, рост кристаллов, снятие напряжений, перераспределение компонентов сплава и другие факторы, которые не отражаются на результатах ДСК-анализа.

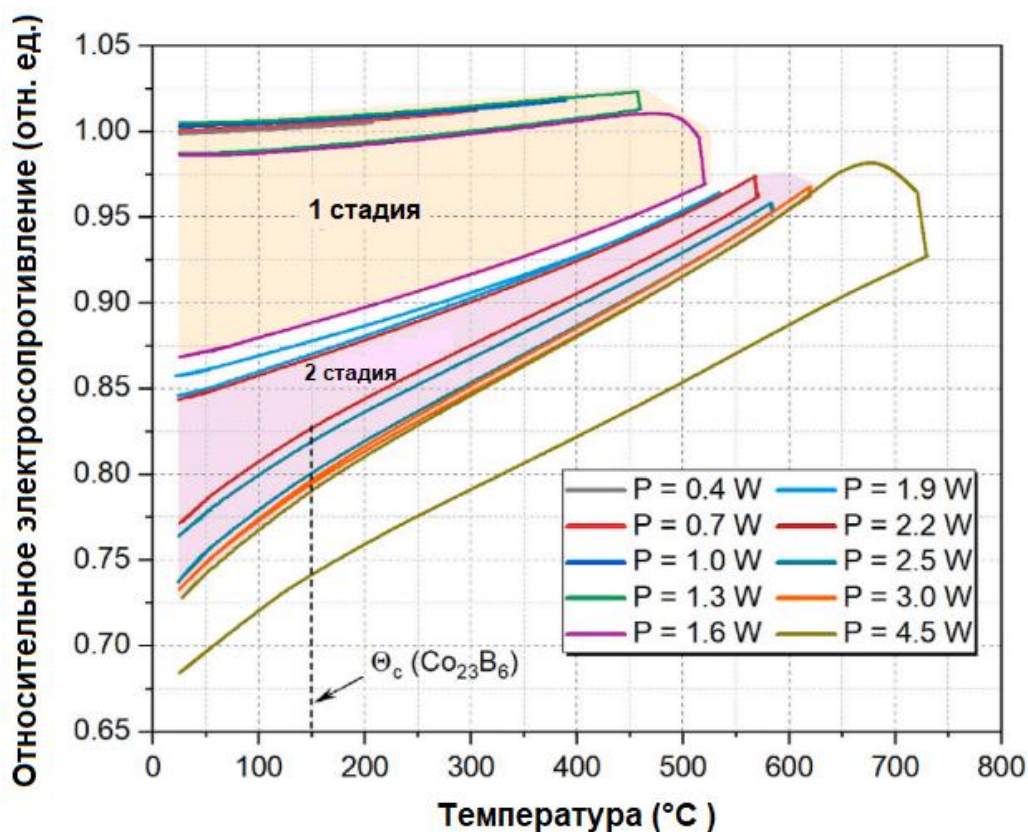


Рисунок 3.5 – Изменение электросопротивления образца Cr₂ в процессе 11 последовательных циклов нагрева, выдержки и охлаждения с увеличивающейся максимальной температурой выдержки; скорость нагрева составляет 10 °С/мин, время выдержки – 12 минут [42]

После полной кристаллизации сплава Cr₀ образуются металлическая фаза Co и соединения Co₂V и Co₂Si. Однако силицид Co₂Si, из-за его небольшого количества и отсутствия ферромагнетизма, не влияет на электрические свойства сплава. В отличие от него, борид Co₂V является ферромагнетиком, имеющим температуру Кюри $\theta_C = 156 \text{ }^\circ\text{C}$ и магнитный момент на атом $\mu = 0,76\mu_B$ (где μ_B – магнетон Бора). При замене части атомов Co на атомы Fe эти характеристики увеличиваются: борид Fe₂V имеет $\theta_C = 744 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\mu = 1,9\mu_B$. Это приводит к повышению θ_C и магнитного момента в фазе Co₂V с добавлением Fe. Таким образом, увеличение ТКС в сплаве Cr₀ при температурах ниже 250 °С связано с магнитным превращением в боридной фазе, которая имеет $\theta_C \approx 250 \text{ }^\circ\text{C}$. В целом, зависимость ТКС от температуры при $T \leq \theta_C$ не является монотонной, поэтому значение ТКС в кристаллическом сплаве Cr₀ при комнатной температуре изменяется незначительно [42].

Полученные при нагреве кривые $\rho(T)$ в целом соответствуют ДСК-кривым, что позволяет интерпретировать результаты резистивных измерений, используя данные рентгеновского фазового анализа (РФА). Из рисунка 3.4 видно, что характер изменения электросопротивления при кристаллизации почти не зависит от состава сплавов. Сначала наблюдается небольшое снижение сопротивления из-за выделения металлической фазы ГПУ-Co на первой стадии кристаллизации. Чем больше содержание хрома (Cr), тем менее заметно это уменьшение. После завершения первой стадии кристаллизации дальнейший нагрев приводит к небольшому увеличению сопротивления. Это связано с усилением рассеяния электронов при повышении температуры и началом образования соединений из остаточной аморфной фазы. Температуры, при которых прекращается рост сопротивления, соответствуют окончанию тепловыделения на второй стадии кристаллизации (570–600 °С). При температурах 620–670 °С нагрев сплавов всех составов приводит к уменьшению сопротивления. Особенно заметно это уменьшение на рисунке 3.5, где сопротивление существенно и необратимо снижается в процессе выдержки уже закристаллизовавшегося аморфного сплава. Этот эффект не связан непосредственно с кристаллизацией сплава. Его можно объяснить изменениями в микроструктуре, рекристаллизацией, снятием напряжений и перераспределением компонентов сплава, которые не сопровождаются тепловыми эффектами. Изменение вида кривых $\rho(T)$ на рисунке 3.5 показывает, что выделение из аморфной фазы как металлической фазы, так и боридов и силицидов сопровождается ростом температурного коэффициента сопротивления (ТКС). На этом же рисунке видно, что образование в сплаве Cr₂ фазы Co₂₃V₆ с температурой Кюри ($\theta_C \approx 150$ °С) происходит при 570 °С. Это хорошо соответствует результатам ДСК и РФА.

3.3 Выводы по главе 3

1. Рентгеновский анализ показал, что добавление 2–4 ат. % хрома заметно меняет фазовый состав сплавов на всех этапах кристаллизации. На первой стадии выделяются две кристаллические фазы – ГПУ ($P6_3/mmc$) и ОЦК ($Im-3m$). В сплавах с хромом они появляются одновременно, образуя ламеллярную структуру, а в сплаве без хрома сначала формируется только ОЦК-фаза. ГПУ-фаза – это твердый раствор на основе низкотемпературного кобальта, в котором меньше Cr и Si, но больше Fe по сравнению с аморфной матрицей. ОЦК-фаза по составу близка к Co_2Si , но ее решетка не совпадает с орторомбической структурой известного силицида $\alpha-Co_2Si$ ($Pnma$). При дальнейшей кристаллизации ОЦК-фаза исчезает.

2. На второй стадии кристаллизации содержание хрома критически влияет на фазовый состав и электрические свойства. В сплаве без хрома выделяются бориды Co_2V и силицид $\alpha-Co_2Si$, а часть ГПУ-Co переходит в ГЦК-Co. С добавлением хрома количество ГЦК-фазы падает (до полного исчезновения при 4 ат. % Cr), а вместо Co_2V формируется метастабильный $Co_{23}V_6$. Именно эта замена боридов определяет механизм влияния хрома на электропроводность: при уменьшении содержания хрома с 4 до 0 ат. % ТКС возрастает в 5 раз (с 270 до 1350 ppm/°C), а удельное сопротивление снижается в 1,7 раза (с $1,18 \cdot 10^{-6}$ до $0,68 \cdot 10^{-6}$ Ом·м). Это связано с тем, что переход от $Co_{23}V_6$ к Co_2V создает более упорядоченную структуру без примесных атомов Cr – в результате фононное рассеяние начинает преобладать над примесным (рост ТКС), а концентрация носителей заряда увеличивается (падение сопротивления).

3. Наличие на ДСК-кривых всех сплавов только двух экзотермических пиков подтверждает эвтектический механизм кристаллизации. Добавление хрома повышает температуру начала первой стадии и увеличивает энергию активации E_{c1} линейно: ΔE_{c1} (кДж/моль) = $6,7 \cdot C_{Cr}$ (ат. %).

Глава 4. Изготовление температурных датчиков сопротивления на основе микропроводов $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$

В данной главе описаны основные этапы изготовления температурного датчика сопротивления (ТДС) на основе кристаллизованного ферромагнитного микропровода [51] (Приложение 4). В качестве чувствительного элемента использован микропровод состава $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}(\text{Cr}_0)$. Выбор данного микропровода обусловлен тем, что он характеризуется наибольшим температурным коэффициентом сопротивления среди исследованных образцов.

В таблице 4.1 приведены электрические характеристики различных металлических материалов (ТКС и удельное сопротивление при комнатной температуре) для сравнения с характеристиками кристаллизованного ФМ. Выбранный материал характеризуется высоким ТКС и высоким удельным сопротивлением: его удельное сопротивление примерно в 6 раз выше, чем у Pt, и примерно в 40 раз выше, чем у Cu. Поэтому длина чувствительного элемента температурного датчика может быть уменьшена в десятки раз.

Таблица 4.1 – Электрические свойства металлических материалов [52]

Материал	$\rho(20^\circ\text{C})$ ($\times 10^{-8}$ Ом·м)	ТКС (ppm/°C)
Медь (Cu)	1,68	3930
Вольфрам (W)	5,6	4500
Никель (Ni)	6,9	6170
Железо (Fe)	9,71	6510
Платина (Pt)	10,6	3927
Кристаллизованный ФМ $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$	68	1350
Нихром (Ni, Fe, Cr)	100	400
Аморфный ФМ $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$	118	130

4.1 Технология изготовления ТДС

Из выбранного аморфного микропровода был подготовлен образец длиной около 12-13 мм. Для обеспечения надежного электрического контакта стеклянная оболочка была удалена с торцевых участков отрезка. Микропровод припаивался на печатную плату из стеклотекстолита Rogers 4003 толщиной

1 мм. Система дорожек на плате обеспечивала четырехзондовое подключение образца к внешним измерительным устройствам. На рисунке 4.1 представлена упрощенная схема микропровода на печатной плате.

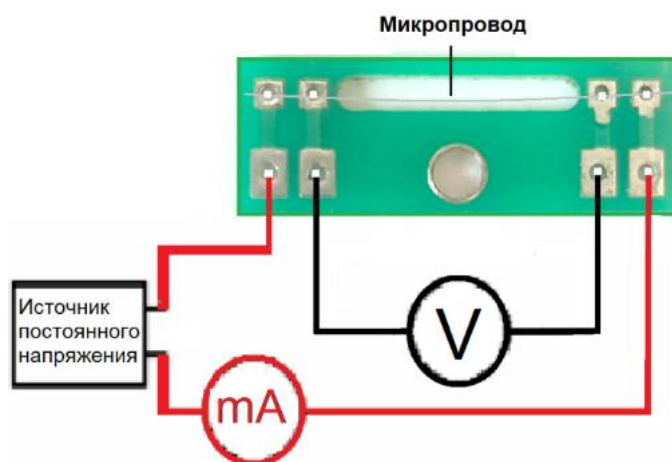


Рисунок 4.1 – Схема четырехзондового подключения микропровода на печатной плате

На следующем этапе микропровод подключался к установке АКС-2 (см. раздел 2.5) и подвергался термообработке методом джоулева нагрева до полной кристаллизации, оставаясь при этом закрепленным на плате. Важно отметить, что в кристаллическом состоянии микропровод становится достаточно хрупким. Работать с ним в таком состоянии затруднительно. Поэтому необходимо, чтобы кристаллизация микропровода проводилась на плате.

Отжиг осуществлялся в режиме плавного нагрева с последующим охлаждением (рисунок 4.2а). Мощность равномерно увеличивалась до 0,5 Вт в течение 67 минут, что обеспечивало нагрев образца от ~ 25 °С до 700 °С. Параметры данного режима были выбраны таким образом, чтобы поддерживать постоянную скорость нагрева на уровне около 10 °С/мин. На рисунке 4.2б представлена зависимость нормированного электросопротивления образца от температуры в процессе кристаллизации. При первом цикле нагрева наблюдается монотонный рост сопротивления аморфной фазы, а затем происходят характерные изменения, соответствующие последовательным стадиям кристаллизации образца, что отражает переход материала из аморфного состояния в кри-

сталлическое. Нижняя ветвь графика (при охлаждении) соответствует кристаллизованному состоянию образца. После завершения кристаллизации все последующие циклы нагрева и охлаждения повторяли нижнюю ветвь графика, что подтверждает необратимость процесса и стабильность сформированной кристаллической структуры.

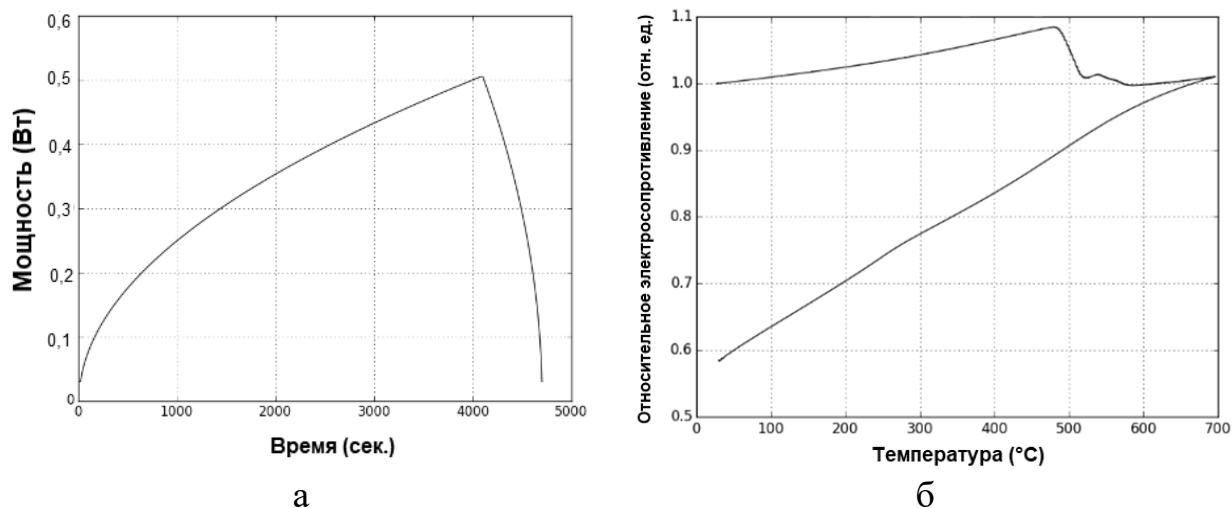


Рисунок 4.2 – Термообработка образца микропровода методом джоулева нагрева:
 а – зависимость мощности от времени при плавном нагреве со скоростью 10 °С/мин;
 б – зависимость нормированного сопротивления от температуры

4.1.1 Калибровка ТДС

На рисунке 4.3а представлена схема калибровки ТДС на основе кристаллизованного микропровода. Схема включает источник опорного напряжения 2,048 В, генератор стабильного тока 1,509 мА, инструментальный усилитель (коэффициент усиления 50,9) и АЦП.

Метод измерения основан на пропускании стабилизированного тока через микропровод и регистрации падения напряжения на нем. Согласно закону Ома, это напряжение пропорционально сопротивлению микропровода, которое, в свою очередь, зависит от температуры. Измеренный сигнал усиливается и оцифровывается, после чего сопротивление R_m определяется по формуле:

кривая – показания эталонного калибровочного термометра LM235, синяя – сигнал ТДС на основе кристаллизованного микропровода.

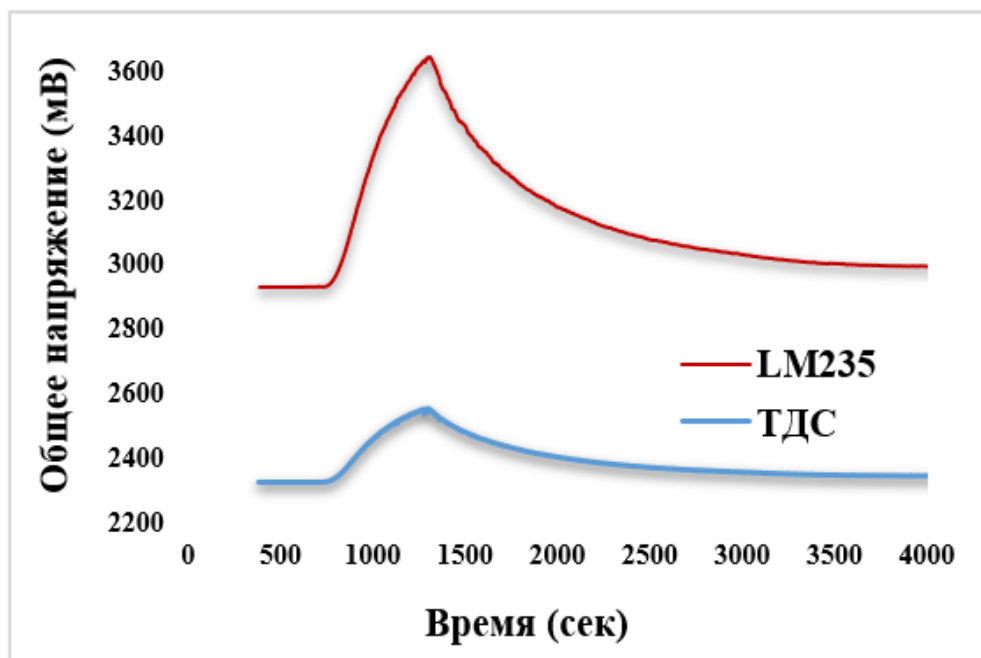


Рисунок 4.4 – Термический отклик датчиков в цикле нагрев-охлаждение:

красная кривая – калибровочный термометр LM235;

синяя кривая – исследуемый образец ТДС на основе ФМ

На основе синхронных измерений построена зависимость напряжения микропровода U_M от температуры (рисунок 4.5а). Линейная аппроксимация описывается уравнением:

$$U_M = 0,0617 \cdot T + 44,156 \text{ [мВ]} \quad (4.2)$$

Температурная чувствительность датчика составила $S = 0,0617 \text{ мВ/}^\circ\text{С}$. Среднеквадратичное отклонение калибровочных точек от линейной зависимости не превышает $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{С}$. Абсолютная погрешность измерения температуры определяется точностью эталонного термометра LM235 ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{С}$).

Зависимость сопротивления микропровода R_M от температуры приведена на рисунке 4.5б. Линейная аппроксимация описывается уравнением:

$$R_M = 0,0413 \cdot T + 29,571 \text{ [Ом]} \quad (4.3)$$

При опорной температуре $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{С}$ сопротивление составляет $R_0 = 30,60 \text{ Ом}$.

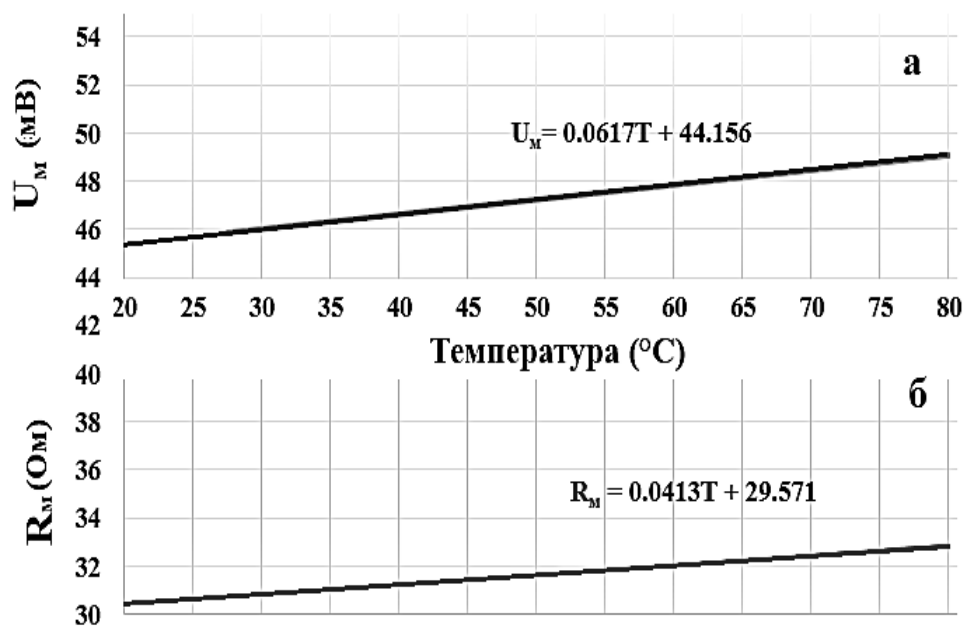


Рисунок 4.5 – Калибровочные характеристики термодатчика:
а – напряжение; б – сопротивление

На рисунке 4.6 приведен график зависимости относительного сопротивления от температуры. Температурный коэффициент сопротивления микропровода определен по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{dR_M}{dT} \approx 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (4.4)$$

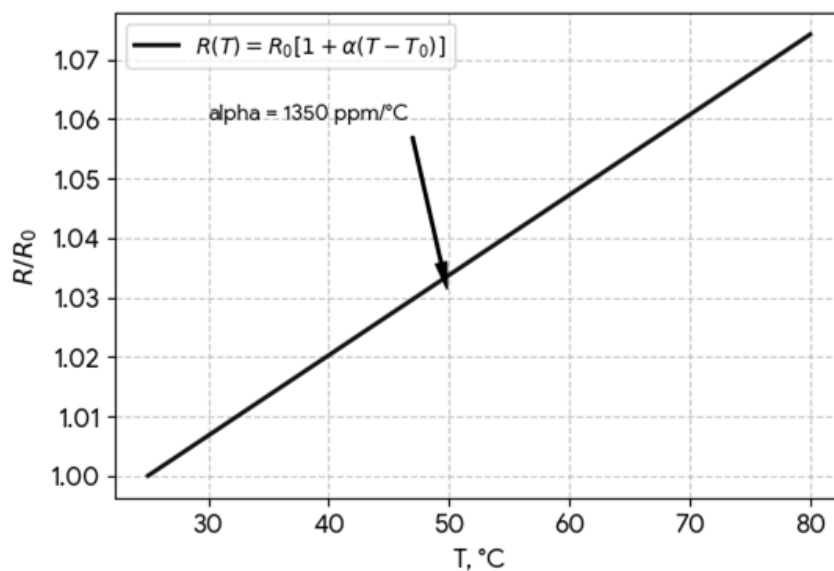


Рисунок 4.6 – Зависимость относительного сопротивления от температуры

4.1.2 Исследование быстродействия ТДС

На рисунке 4.7 приведено сравнение динамических характеристик разработанного ТДС и датчика LM335 при кратковременном тепловом воздействии. Разработанный ТДС демонстрирует острый импульсный отклик с пиковой температурой $\sim 33,5$ °С и временем установления менее 1 секунды. Датчик LM335 показывает сглаженную характеристику с максимумом $\sim 25,5$ °С и выраженной тепловой инерцией. Таким образом, ТДС значительно превосходит LM335 по быстродействию и чувствительности к динамическим изменениям температуры, что подтверждает его преимущества для задач быстрого температурного контроля.

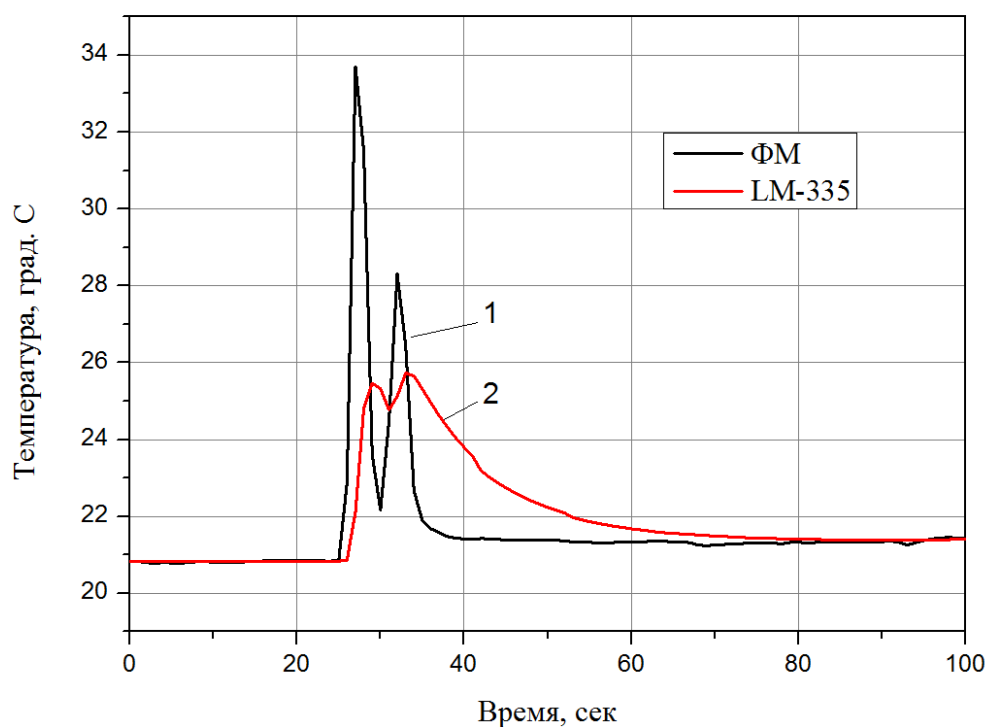


Рисунок 4.7 – Температурный отклик разработанного ТДС (1) и датчика LM335 (2) на кратковременное тепловое воздействие

4.2 Основные характеристики ТДС

Были изготовлены еще два образца термодатчиков (ТДС₂, ТДС₃) с идентичной конструкцией и технологией изготовления. Каждый датчик прошел полный цикл калибровки в диапазоне температур 20–80 °С. Итоговые метрологические характеристики ТДС представлены в таблице 4.2

Таблица 4.2 – Итоговые характеристики изготовленных ТДС

Параметр	ТДС ₁	ТДС ₂	ТДС ₂
Рабочий диапазон температур, °С	от + 20 до + 80 (калибровано) от – 50 до + 150 (потенциально)		
Номинальное сопротивление R ₀ при 25 °С, Ом	30,61	30,40	30,40
ТКС, ppm/°С	1350	1360	1370
Чувствительность S = ΔU/ΔT, мкВ/°С	61,7	62,3	61,2
СКО от калибровочной прямой, °С	± 0,20	± 0,20	± 0,20
Калибровочное уравнение U _м (T)	U _м = 0,0617·T + 44,156	U _м = 0,0623·T + 44,15	U _м = 0,0612·T + 44,176
Примечание: Погрешность ТДС ограничена погрешностью эталонного датчика LM235 ± 1,0 °С			

Абсолютная погрешность измерения температуры определяется точностью эталонного термометра LM235 и составляет ± 1 °С. Среднеквадратичное отклонение показаний датчиков от калибровочной прямой не превышает ± 0,2 °С.

Калибровка датчиков выполнена в диапазоне 20–80 °С. Согласно результатам физико-химических исследований (см. главу 3), температурный коэффициент сопротивления кристаллизованного микропровода остается стабильным до ~ 150 °С, что открывает перспективы расширения рабочего диапазона датчика.

Для оценки долговременной стабильности датчик ТДС₁ подвергался 15 циклам термоциклирования в диапазоне 20-80 °С. Изменение калибровочных коэффициентов не превысило 0,1%, что подтверждает стабильность характеристик кристаллизованного микропровода.

4.2.1 Сравнительный анализ с промышленными аналогами

В таблице 4.3 приведены основные сравнительные характеристики ТДС и существующих прототипов миниатюрных температурных датчиков сопротивления ТМ-232 (на основе Cu) и ТП-110 (на основе Pt).

Таблица 4.3 – Сравнительные характеристики термодатчиков [54–55]

Параметр	ТДС	ТМ-232 (Cu)	ТП-110 (Pt)
Рабочий диапазон температур, °С	от + 20 до + 80	от – 130 до +180	от – 260 до + 100
Сопротивление при 25 °С R, Ом	30,5	110,7 ± 1,0	16,0 ± 0,3
ТКС, ppm/°С	1350	4280	3910
СКО от калибровочной прямой, °С	± 0,2	–	–
Погрешность измерения, °С	± 1,0*	± 0,5	± 0,5
Длина чувствительного элемента, мм	≈ 12	≈ 250 (спираль)	≈ 290 (зигзагообразная)
Диаметр чувствительного элемента, мкм	20–30 мкм	50 мкм	50 мкм
Габариты датчика, мм	14×5×2	20×10×3	32×20×8
Ориентировочная стоимость, руб.	500–1000	800–2500	3000–8000
Примечание: *Погрешность ТДС ограничена погрешностью эталонного датчика LM235			

Ключевыми особенностями ТДС являются: миниатюрность, быстродействие, простая конструкция, локальное измерение температуры. Длина чувствительного элемента ТДС существенно меньше, чем у промышленных термометров сопротивления, что обеспечивает минимальные габариты, низкую тепловую инерцию и высокое быстродействие. Несмотря на меньший температурный коэффициент сопротивления по сравнению с Pt и Cu, разработанный датчик обладает практическими преимуществами в специализированных приложениях, требующих локального измерения температуры и быстрого температурного отклика. Примеры практического применения ТДС рассмотрены в главе 5.

4.3 Выводы по 4 главе

1. Разработана конструкция и технология изготовления температурного датчика сопротивления (ТДС) на основе кристаллизованного ферромагнитного микропровода $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с четырехзондовой схемой подключения.

2. Разработанный ТДС характеризуется ТКС $1350 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, сопротивлением $R_{20} = 30,6 \text{ Ом}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и температурной чувствительностью $61,7 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$. Калибровка выполнена в диапазоне $20\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$. Среднеквадратичное отклонение от калибровочной прямой не превышает $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, приборная погрешность измерения температуры составляет $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Изготовлены три образца ТДС с идентичной технологией. Разброс значений ТКС составил менее 1% ($1350\text{--}1360 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$), что подтверждает воспроизводимость характеристик и стабильность технологии изготовления.

4. Основными преимуществами разработанного ТДС являются минимальные габариты ($14 \times 5 \times 2 \text{ мм}$) и высокое быстродействие (время отклика $< 1 \text{ с}$) благодаря малым размерам чувствительного элемента (длина $10\text{--}13 \text{ мм}$, диаметр металлической жилы $18\text{--}20 \text{ мкм}$).

5. Сравнение с промышленными датчиками ТМ-232 (Cu) и ТП-110 (Pt) показало, что разработанный ТДС превосходит аналоги по быстродействию (в $5\text{--}10$ раз), габаритам (в $1,5\text{--}2$ раза) и стоимости (в $3\text{--}8$ раз), что делает его перспективным для применения в задачах локального измерения температуры и быстрого температурного контроля.

Глава 5. Применения разработанного температурного датчика

5.1 Методика определения коэффициента теплопроводности композиционных материалов

В настоящей главе описана методика, которая позволяет с помощью ТДС экспериментально определить коэффициент теплопроводности композиционных материалов. Разработанная методика измерения теплопроводности с использованием встроенных ферромагнитных микропроводов была апробирована на композитах с гексагональным нитридом бора [56].

5.1.1 Конструкция измерительной ячейки

В исследовании использовался аморфный ферромагнитный микропровод состава $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в стеклянной оболочке. Диаметр металлической жилы составлял $d \approx 18,5$ мкм. Общий диаметр микропровода $D \approx 22$ мкм. Из исходного материала нарезались отрезки длиной 13-14 мм. На торцевых участках механически удалялась стеклянная изоляция для обеспечения надежного электрического контакта. Для размещения микропроводов использовались печатные платы из термостойкого стеклотекстолита Rogers 4003 толщиной 1 мм. Платы имели центральное квадратное окно размером 8×8 мм для формирования композиционного образца. Три отрезка микропровода припаивались к контактным площадкам платы параллельно друг другу с расстоянием 2 мм между осями (рисунок 5.1). После закрепления микропроводов сверху припаивалась вторая идентичная плата, образуя двухслойную конструкцию.

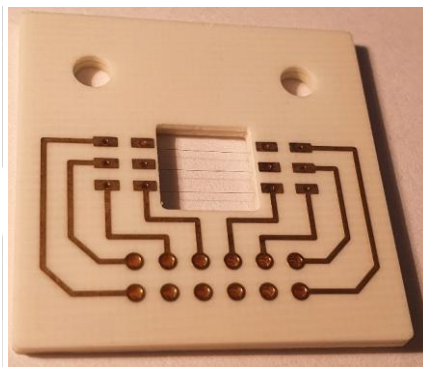


Рисунок 5.1 – Специальная печатная плата с распаянными отрезками микропроводов

Проводящие дорожки на платах обеспечивали четырехзондовую схему подключения к каждому микропроводу. Внешние измерительные устройства подключались через 12-контактный разъем.

Перед формированием композиционных образцов крайние микропровода на плате подвергались термической обработке постоянным током (джоулев нагрев) для перевода их в кристаллическое состояние. На рисунке 5.2 представлена зависимость электрического сопротивления одного из микропроводов от подводимой мощности в процессе отжига. Характер кривой отражает фазовый переход образца из аморфного (верхняя ветвь) в кристаллическое состояние (нижняя ветвь). Калибровка крайних микропроводов проводилась по методике, описанной в разделе 4.1.1.

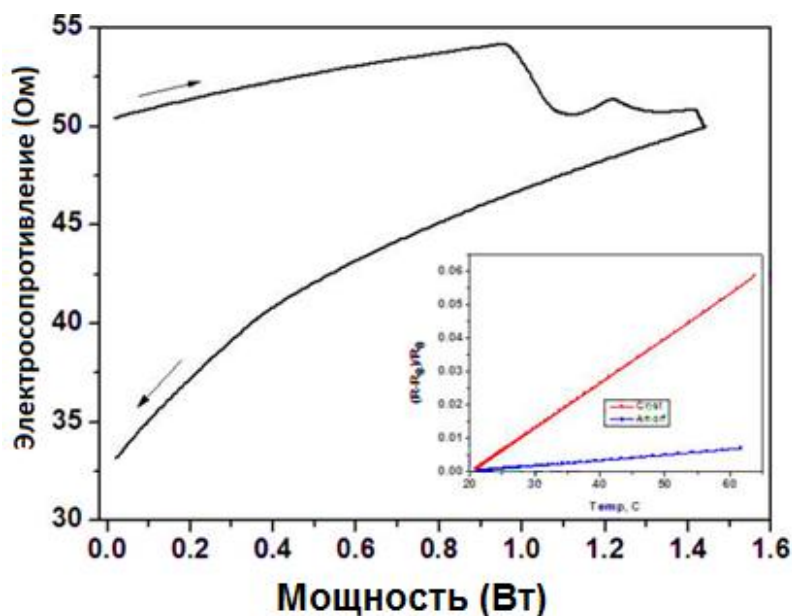


Рисунок 5.2 – Изменение электросопротивления микропровода в процессе джоулевого нагрева при фазовом переходе из аморфного (верхняя ветвь) в кристаллическое состояние (нижняя ветвь); на вставке – температурные зависимости относительного изменения сопротивления микропровода в аморфном (красная линия) и кристаллическом (синяя линия) состояниях [56]

Таким образом, внутри формы для приготовления образцов композиционных материалов был размещен набор из трех микропроводов с заданными электрическими характеристиками. Центральный микропровод выполнял функцию миниатюрного нагревателя и обладал удельным сопротивлением

$\rho \approx 1,18 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. При пропускании через него постоянного тока выделялась требуемая тепловая мощность. Два боковых кристаллических микропровода служили температурными датчиками сопротивления с высоким температурным коэффициентом сопротивления (ТКС ≈ 1350 ppm/°C), что позволяло измерять локальную температуру в процессе экспериментов. Один из температурных датчиков использовался для измерений, второй являлся резервным.

5.1.2 Математическая модель расчета теплопроводности

Измерение температуры в различных точках образца при его нагреве позволяет определить коэффициент теплопроводности материала при условии наличия соответствующей математической модели процесса. Такая модель была разработана на основе решения уравнения стационарной теплопроводности с учетом геометрии измерительной ячейки и условий теплообмена на границах образца.

Рассмотрим бесконечный плоский слой толщиной $2h$, ограниченный плоскостями, перпендикулярными оси z , занимающий область $-h \leq z \leq h$ и бесконечно протяженный в направлениях x и y . Верхняя поверхность слоя при $z = h$ граничит с теплоизолятором, что исключает отвод тепла через эту границу. Нижняя поверхность при $z = -h$ имеет идеальный тепловой контакт с областью, обладающей бесконечно большой теплопроводностью, что обеспечивает эффективный отвод тепла и фиксацию температуры на этой границе. Внутри плоского слоя, вдоль оси y , в плоскости $x = 0, z = 0$ расположен бесконечно тонкий проводник с электрическим сопротивлением R_0 на единицу длины, по которому протекает постоянный ток силой I . Прохождение тока через проводник приводит к выделению джоулева тепла с линейной плотностью мощности $w_0 = I^2 R_0$. Поскольку проводник является бесконечно тонким и расположен вдоль оси y , объемная плотность источника тепла описывается выражением:

$$W(x, z) = w_0 \cdot \delta(x) \cdot \delta(z) \quad (5.1)$$

где $W(x, z)$ – объемная плотность источника тепла, Вт/м³;

w_0 – линейная плотность мощности нагревателя, Вт/м;

$\delta(x)$, $\delta(z)$ – дельта-функции Дирака.

Интегрирование по поперечному сечению (в плоскости xz), содержащему точку $(0,0)$, дает линейную плотность мощности источника:

$$\iint W(x, z) dx dz = w_0 \quad (5.2)$$

Граничные условия и уравнение теплопроводности

На верхней поверхности, граничащей с теплоизолятором, нормальная компонента теплового потока равна нулю. На нижней поверхности, контактирующей с областью бесконечной теплопроводности, температура равна нулю:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \text{ при } z = h \quad (5.3)$$

$$T = 0 \text{ при } z = -h \quad (5.4)$$

Уравнение, описывающее распределение температуры T в слое с учетом источника тепла $W(x, z)$:

$$\lambda \cdot \nabla^2 T = -W(x, z) \quad (5.5)$$

где λ – коэффициент теплопроводности материала (Вт/(м·К));

T – температура, К;

$W(x, z)$ – объемная плотность источника тепла (Вт/м³).

Учитывая, что система обладает трансляционной симметрией вдоль оси y (проводник бесконечен и однороден в этом направлении), температура не зависит от координаты y , и оператор Лапласа редуцируется к двумерному виду:

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (5.6)$$

где x, z – декартовы координаты (м).

Подставляя выражение (5.1) в уравнение (5.5) и учитывая (5.6), получаем уравнение теплопроводности в явном виде:

$$\lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = -w_0 \cdot \delta(x) \cdot \delta(z) \quad (5.7)$$

Совместно с граничными условиями (5.3)–(5.4) уравнение (5.7) полностью определяет задачу нахождения стационарного распределения температуры в слое в области: $-\infty < x < +\infty$, $-h \leq z \leq h$.

Решение вспомогательной задачи

Рассмотрим вспомогательную задачу для неограниченной среды без учета граничных условий на поверхностях слоя. В этом случае источник находится в точке $(0, 0)$, и задача не имеет выделенного направления в плоскости (x, z) . Благодаря осевой симметрии относительно точки источника, решение должно зависеть только от расстояния до источника:

$$T = T(r) \quad (5.8)$$

где $r = \sqrt{x^2 + z^2}$ – расстояние от источника до точки наблюдения (м).

Используя полярные координаты, мы можем выразить расстояние до источника через одну переменную r , что значительно упрощает уравнения. Уравнение Лапласа в полярных координатах принимает вид:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \cdot \left(r \cdot \frac{dT}{dr} \right) \quad (5.9)$$

Подставляя в исходное уравнение (5.7) и учитывая, что в полярных координатах дельта-функция преобразуется как $\delta(x) \cdot \delta(z) = \frac{\delta(r)}{2\pi r}$, получаем:

$$\lambda \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = \frac{-w_0 \cdot \delta(r)}{2\pi} \quad (5.10)$$

Интегрируя по r и используя свойство дельта-функции, получаем (5.11). Повторное интегрирование дает (5.12).

$$r \cdot \frac{dT}{dr} = \frac{-w_0}{2\pi\lambda} \quad (5.11)$$

$$T(r) = \frac{-w_0}{2\pi\lambda} \cdot \ln(r) + C \quad (5.12)$$

где C – константа интегрирования, определяемая из условия $T(x_0, z_0) = T_0$.

Переходя к декартовым координатам через $\ln(r) = \frac{1}{2} \ln(x^2 + z^2)$, получаем фундаментальное решение:

$$T(x, z) = -\frac{w_0}{4\pi\lambda} \cdot \ln(x^2 + z^2) + C \quad (5.13)$$

Температура в данной системе ведет себя как потенциальная функция, аналогично тому, как потенциал электрического поля определяет распределение электрических сил. Это позволяет использовать методы, применяемые в электростатике, для анализа тепловых процессов. Для решения задачи используются фиктивные источники тепла, расположенные в определенных точках. Эти источники позволяют моделировать распределение температуры и теплового потока в системе, аналогично тому, как в электростатике используются заряды для описания электрического поля. В частности, фиктивные источники обеспечивают выполнение граничных условий, необходимых для корректного описания системы.

Решение для слоя конечной толщины

Для учета граничных условий (5.3)–(5.4) применяется метод изображений. Решение представляется в виде суперпозиции вкладов от реального источника в точке $(0, 0)$ и бесконечного ряда фиктивных источников, расположенных в точках $(0, \pm 2nh)$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Источники выше изоляции обеспечивают выполнение адиабатического граничного условия, а источники ниже радиатора – изотермического условия. Решение представимо в виде:

$$T(x, z) = \frac{w}{2\pi\lambda} \cdot f(x, z) + C \quad (5.14)$$

где функция $f(x, z)$ определяется как:

$$f(x, z) = -\frac{1}{2} \ln(x^2 + z^2) + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cdot \frac{1}{2} \ln(x^2 + (z - 2nh)^2) - \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \cdot \frac{1}{2} \ln(x^2 + (z + 2nh)^2) \quad (5.15)$$

где n – номер члена ряда; h – полутолщина образца;

$2nh$ – расстояние до n -ой зеркальной плоскости;

α_n – коэффициенты ± 1 для фиктивных источников выше изоляции ($z > h$);

β_n – коэффициенты ± 1 для фиктивных источников ниже радиатора ($z < -h$).

Коэффициенты α_n и β_n определяются из условий выполнения граничных условий.

Данный ряд сходится медленно, и достаточно точное решение в окрестности источника обеспечивается учетом довольно большого числа слагаемых. Например, для достижения относительной погрешности 0,04 % по первому граничному условию нужно учесть 108 членов ряда (что соответствует $N = 54$ парам фиктивных источников). При этом первое граничное условие удовлетворяется с относительной точностью 0,04%, а второе – только с точностью 3 %. Такая существенная разница в точности свидетельствует о неравномерной сходимости ряда.

Для определенности был рассмотрен слой толщиной $2h = 2$ мм, и рассматривалась область $|x| \leq 4$ мм. На рисунке 5.3 приведены графики зависимости функции $f(x, z)$ от координаты x при разных значениях z . На вставке рисунка показан схематический поперечный разрез композиционного образца размером 8×2 мм, где центральная точка со стрелками (красная) обозначает место выделения тепловой мощности, а краевые точки (синие) – точки измерения температуры.

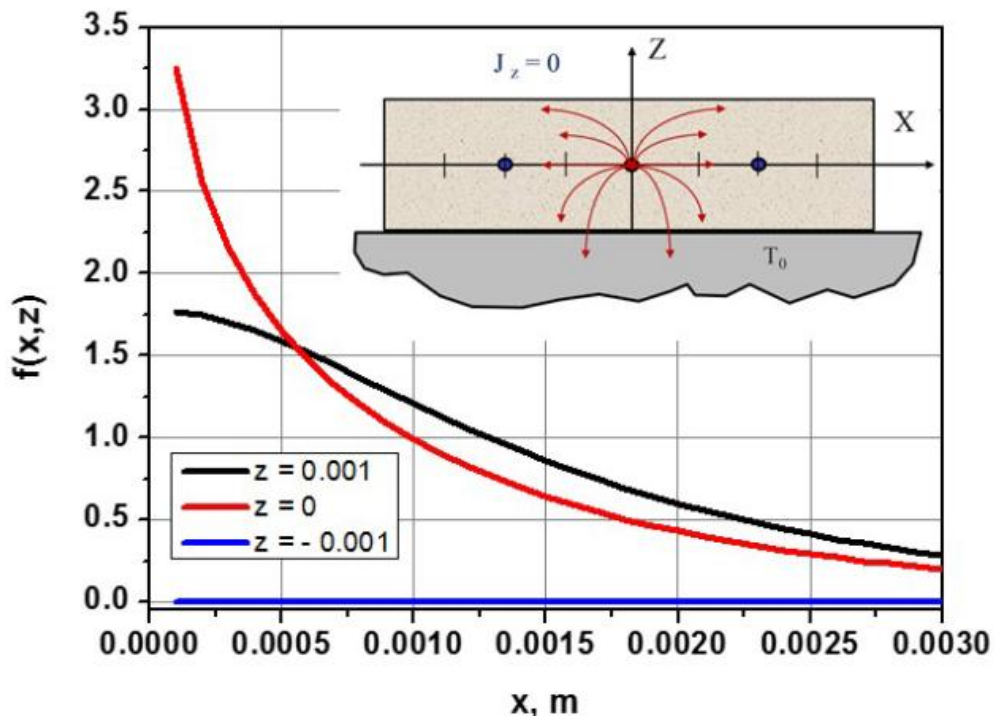


Рисунок 5.3 – Расчетные зависимости функции $f(x, z)$ из выражений (5.15) для различных значений z [56]

Теоретические результаты, полученные для бесконечного слоя, могут быть применены к образцу конечной ширины. Для оценки точности предложенного подхода к конечному образцу шириной $2L$ (т.е. $-L \leq x \leq L$) и высотой $2h$ (т.е. $-h \leq z \leq h$) также проводятся расчеты. Было рассчитано отношение теплового потока, уходящего через боковую поверхность, к потоку через нижнюю горизонтальную границу $z = -h$:

$$\gamma = \frac{\int_{-h}^h |f_x|(L, z) dz}{\int_{-L}^L |f_z|(x, -h) dx} \quad (5.16)$$

Здесь символами f_x и f_z обозначены производные функции f по x и z соответственно. Для используемого в дальнейшем при измерениях случая, при котором: $L = 4$ мм и $h = 1$ мм, последнее отношение оказалось менее 3 %. Это соотношение помогает оценить, насколько хорошо модель описывает реальное поведение системы.

Полученные расчетные зависимости функции $f(x, z)$ могут быть использованы для нахождения коэффициента теплопроводности λ . Действительно, из формулы (5.14) следует, что:

$$\lambda = \frac{W_0 \cdot f(x_0, z_0)}{2\pi \cdot [T(x_0, z_0) - T_0]} \quad [\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})] \quad (5.17)$$

где w_0 – мощность нагревателя на единицу длины (Вт/м);

$f(x_0, z_0)$ – безразмерная функция (5.15);

$T_0 \neq 0$ – температура радиатора (К);

$T(x_0, z_0)$ – измеренная температура в точке (x_0, z_0) (К).

В данной формуле T_0 – это температура теплоотвода (радиатора), которая поддерживается постоянной на нижней границе образца ($z = -h = -1$ мм) и служит точкой отсчета для измерения температурного повышения.

5.1.3 Образцы композитов

Композиционные образцы были изготовлены в форме параллелепипедов размером $8 \times 8 \times 2$ мм. Как описано в разделе 5.1.1, в каждый образец были

введены три сегмента ферромагнитных микропроводов: один аморфный микропровод использовался в качестве нагревательного элемента, а два других кристаллизованных микропровода – в качестве термометров сопротивления.

Образцы композиционных материалов были изготовлены из эластомерной матрицы с различным содержанием наполнителя. Для каждого состава изготавливались образцы как с встроенными микропроводами (для измерения теплопроводности разработанным методом), так и без них (для верификации результатов стандартными методами).

В качестве матричного материала использовался нитрильный бутадиеновый каучук марки BNKS-18 AMN ТУ 38.30313-2006 (Синтетический каучуковый завод, Красноярск, Россия) с массовой долей акрилонитрила 17–20 масс.%. Вязкость по Муни ML_{1+4} при 100 °С составляла 42–45 единиц при содержании золы 0,4 масс.%.

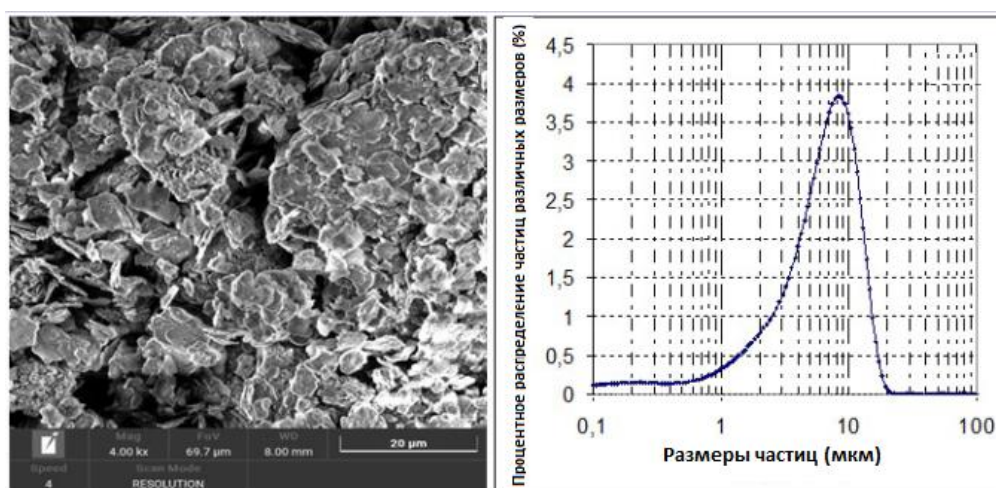
В качестве наполнителя применялся гексагональный нитрид бора марки Б (АО «УНИХИМ и ЭП», Екатеринбург, Россия) с содержанием нитрида бора более 98 масс. % и индексом графитизации 1,80–2,50.

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), частицы наполнителя имеют форму чешуек толщиной от 0,05 до 3 мкм (рисунок 5.4а), при этом около 7 % частиц имеют размер менее 1 мкм. Распределение частиц наполнителя по размерам было определено с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Fritsch Analysette-22 Nanotech в соответствии с ISO 24235:2007 для керамических порошков (рисунок 5.4б). Параметры распределения характеризуются следующими значениями: $d_{10} = 1,597$ мкм, $d_{50} = 6,561$ мкм, $d_{90} = 23,06$ мкм.

На втором этапе полученные заготовки вулканизовали в стальной оснастке с использованием гидравлического пресса ТЕСАР АВПМ-904 (Tesar-Engineering Ltd., Саратов, Россия). Вулканизация эластомерных композиций проводилась при температуре 170 °С в течение 10 минут под давлением 5,0 МПа.

На третьем этапе для окончательного формирования структуры и свойств материала проводилась низкотемпературная карбонизация в муфельной печи ПМ-16М (Electropribor LLC, Санкт-Петербург, Россия). Нагрев от комнатной температуры до конечной температуры 360 °С осуществлялся в течение 12 часов в атмосфере инертного газа – аргона.

Для оценки влияния содержания гексагонального нитрида бора на теплофизические характеристики композиционных материалов после низкотемпературной карбонизации были подготовлены образцы с 40,48; 55,56 и 63,64 масс. % наполнителя.



а

б

Рисунок 5.4 – Порошок гексагонального нитрида бора: а – СЭМ-изображение; б – распределение частиц по размерам (метод лазерной дифракции) [56]

Стадии процесса изготовления композиционных образцов с внедренными микропроводами приведены на рисунке 5.5:

а) Подготовка эластомерных заготовок:

- Материалы: бутадиен-нитрильный каучук (BNKS-18 AMN) и гексагональный нитрид бора в качестве наполнителя;
- Изготовление заготовок в форме параллелепипедов размером 8×8×2 мм;
- Встраивание трех сегментов ферромагнитных микропроводов: центрального для нагрева и двух боковых для измерения температуры.

б) Вулканизация:

- Температура: 170°C;
- Давление: 5 МПа;
- Длительность: 10 минут;
- Оборудование: гидравлический пресс ТЕСАР АВПМ-904;

в) Низкотемпературная карбонизация:

- Нагрев от комнатной температуры до 360°C в течение 12 часов;
- Атмосфера: инертный газ (аргон);
- Оборудование: муфельная печь ПМ-16М;

Подготовлены серии образцов с BN: 40,48; 55,56 и 63,64 масс. % для исследования влияния концентрации наполнителя на теплофизические свойства (таблица 5.1).

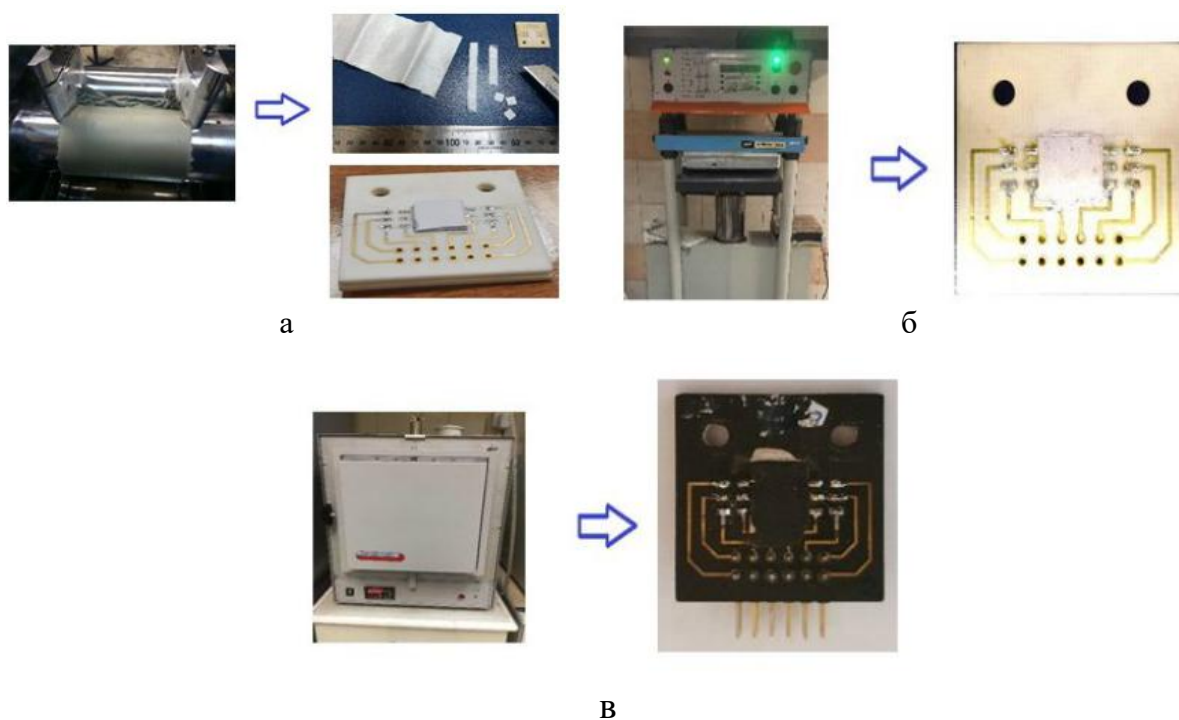


Рисунок 5.5 – Процесс изготовления композиционных образцов

Таблица 5.1 – Составы исследованных композиционных образцов

№ образца	Содержание нитрид бора, масс. %	Содержание эластомера, масс. %
1	40,48	59,52
2	55,56	44,44
3	63,64	36,36

5.1.4 Экспериментальное определение теплопроводности

Подготовка измерительной системы

Электрическая схема подключения микропроводов в процессе измерений представлена на рисунке 5.6. Источник тока «Current H» и измеритель напряжения «Voltage H» подключались к контактным площадкам центрального микропровода-нагревателя длиной 8 мм. В качестве термометра сопротивления с известным ТКС применялся один из боковых микропроводов-термометров. Источник тока «Current T» и измеритель напряжения «Voltage T» подключались к его контактным площадкам.

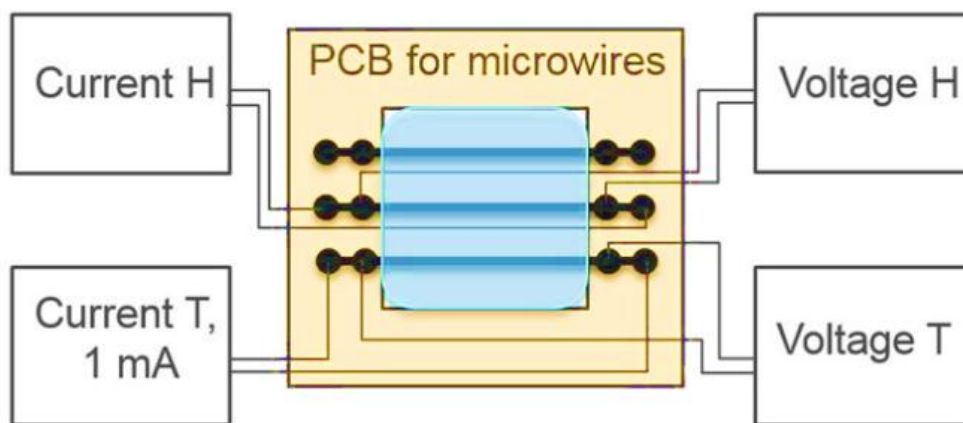


Рисунок 5.6 – Схема электрических подключений микропроводов при измерении теплопроводности композиционных материалов

Каждая печатная плата с внедренным композиционным образцом жестко крепилась к массивному медному радиатору, выполняющему функцию теплоотвода. Медь была выбрана в качестве материала радиатора благодаря ее высокой теплопроводности ($\lambda_{Cu} \approx 400 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$), что обеспечивает эффективный отвод тепла от нижней поверхности образца и реализацию граничного условия (раздел 5.1.2), использованного в теоретической модели. Для минимизации термического сопротивления на границе раздела между печатной платой и радиатором на контактную поверхность наносился тонкий слой теплопроводящей пасты. Применение термопасты критически важно для обеспечения качественного теплового контакта, поскольку даже микроскопические

воздушные зазоры между поверхностями могут существенно увеличить термическое сопротивление и исказить результаты измерений. Теплопроводность воздуха ($\lambda_{\text{возд}} \approx 0,026 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) более чем на четыре порядка ниже теплопроводности меди, поэтому даже тонкая воздушная прослойка может стать доминирующим термическим барьером в системе.

Процесс измерения

К микропроводу-термометру подключается постоянный ток силой 1 мА, после чего начинается непрерывная запись напряжения (предварительно была выполнена калибровка термометров). Первые 70 секунд система стабилизируется и записывается начальная температура образца – это фоновые измерения. Затем к микропроводу-нагревателю подключается источник тока силой 100 мА и одновременно начинается измерение напряжения на его контактах. Нагрев продолжается около 120 секунд, в течение которых образец нагревается, и температура растет. После этого ток нагрева выключается, но запись напряжения на термометре продолжается еще примерно 100 секунд, пока образец остывает до исходной температуры. На этом измерение завершается, и все данные сохраняются.

Проводится обработка данных. Напряжение на нагревателе пересчитывается в линейную мощность (Вт/м), а напряжение на термометре – в температуру (°С). График зависимости температуры от времени приведен на рисунке 5.7. По этому графику определяется стационарная температура T в точке расположения микропровода-термометра. На основе формулы (5.17) с учетом геометрических параметров образца рассчитывается коэффициент теплопроводности λ . Полученные результаты приведены в таблице 5.2. Значение функции $f(x_0, z_0)$ одинаково для всех образцов, поскольку определяется только геометрией измерительной ячейки (координатами $x_0 = 2 \text{ мм}$, $z_0 = 0 \text{ мм}$) и не зависит от свойств материала.

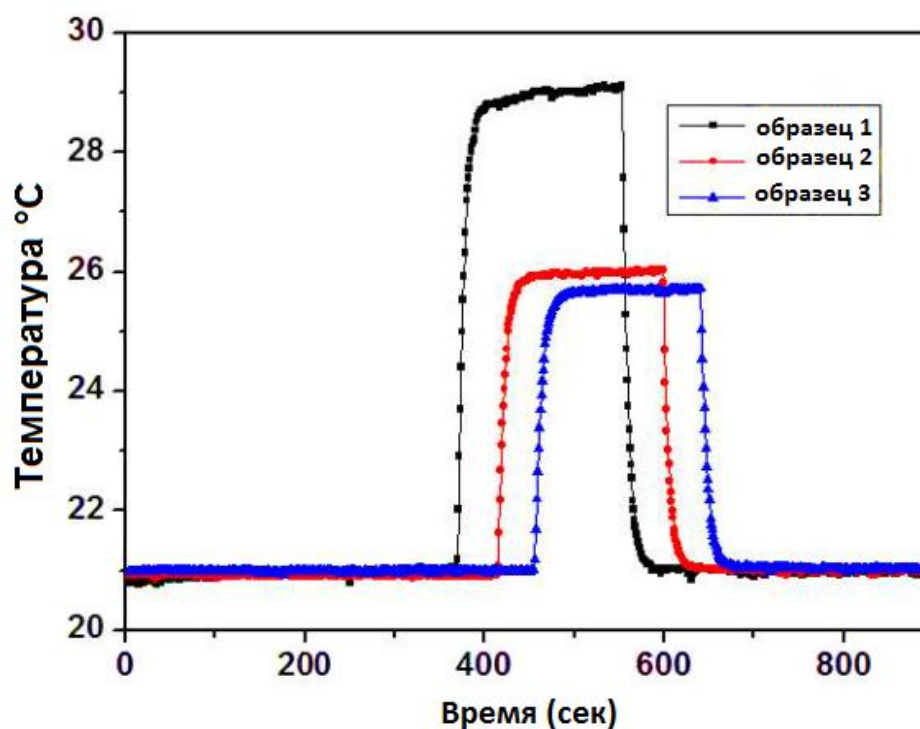


Рисунок 5.7 – Примеры временных зависимостей температуры

Таблица 5.2 – Основные характеристики образцов

Параметр	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Мощность на единицу длины w_0 , Вт/м	118,0	120,5	123,0
Разность температур ΔT , К	7,8	5,0	4,7
Функция $f(x_0, z_0)$ при $N = 54$	~ 0,433	~ 0,433	~ 0,433
Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)	1,05	1,65	1,80

5.1.5 Верификация результатов методом лазерной вспышки

Для верификации результатов было проведено сравнительное исследование теплопроводности аналогичных образцов методом лазерной вспышки (LFA). В данном методе теплопроводность определяется косвенно по формуле:

$$\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho \quad (5.18)$$

где a – температуропроводность, m^2/s ;

C_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);

ρ – плотность материала, кг/м³.

Температуропроводность измерялась на установке NETZSCH LFA447 NanoFlash в диапазоне от 25 до 300 °С по стандарту ASTM E1461-07 на цилиндрических образцах диаметром 12,7 мм и толщиной 1–1,5 мм. Удельная теплоемкость определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204 Phoenix F1 по стандарту ISO 11357-4:2014, образцы массой 24–25 мг испытывались в атмосфере аргона с использованием сапфира в качестве эталона. Плотность карбонизованных образцов определялась методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AND GR 202 с приставкой AD-1653 по стандарту ISO 1183-1:2019. Перед испытаниями образцы кондиционировались в течение 88 часов при температуре 23 °С и влажности 50 % согласно ISO 291:2008. Полученные значения теплопроводности методом LFA представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Анализ отклонений

Образец	λ (ФМ), Вт/(м·К)	λ (LFA), Вт/(м·К)	Абсолютное отклонение	Отклонение, %
1	1,05	1,08	0,03	2,8
2	1,65	1,71	0,06	3,5
3	1,80	1,87	0,07	3,7

Предложенная методика измерения теплопроводности с помощью встроенных ферромагнитных микропроводов продемонстрировала свою эффективность на практике. Результаты измерений отличаются от данных стандартного метода лазерной вспышки всего на 2,8–3,7%, что говорит о достаточной точности разработанного подхода. К преимуществам метода можно отнести относительную простоту, доступность необходимого оборудования и быстроту проведения измерений.

5.2 Методика компенсации температурной нестабильности магнитоимпедансных датчиков

Аморфные ферромагнитные микропровода характеризуются узкой квазилинейной петлей гистерезиса, низкой коэрцитивной силой, малой остаточной намагниченностью и высокой магнитной проницаемостью. Однако после термообработки и перехода в полностью кристаллизованное состояние магнитомягкие свойства исчезают. В связи с этим важно провести комплексное исследование магнитных характеристик кристаллизованных микропроводов для определения коэрцитивной силы, поля насыщения, остаточной магнитной индукции и других параметров. Это исследование необходимо для обеспечения эффективной совместной работы температурных датчиков сопротивления, основанных на кристаллизованном микропроводе, с высокочувствительными магнитными ГМИ-датчиками.

5.2.1 Исследование магнитных характеристик микропровода $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в аморфном и кристаллизованном состояниях

В качестве образцов использовались ферромагнитные микропровода $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в стеклянной оболочке длиной 7,5–7,7 мм. Для формирования кристаллического состояния полученные отрезки микропроводов проходили термообработку постоянным током (джоулев нагрев) до состояния кристаллизации в диапазоне температур от +25 °С до 650 °С [56, 57]. Изучение магнитных характеристик ферромагнитных микропроводов в аморфном и кристаллизованном состояниях проводилось методом вибрационной магнитометрии [58] и с помощью сканирующего ГМИ-магнитометра [59], позволяющего проводить измерения локальных магнитных полей рассеяния вблизи поверхности образца в околонулевых магнитных полях. Результаты измерений представлены в работе [60].

Магнитные свойства аморфного микропровода

На рисунке 5.8 представлена петля гистерезиса микропровода в исходном аморфном состоянии, измеренная в магнитных полях $\pm 2,8$ кА/м. Дополнительные измерения в магнитных полях до ± 350 кА/м показали незначительный монотонный рост магнитного момента до значений $\pm 1,2$ $\mu\text{A}\cdot\text{m}^2$. Из представленных данных следует, что в аморфном состоянии микропровод характеризуется очень малым значением коэрцитивной силы ($H_c \sim 0,05$ кА/м), его магнитный момент достигает насыщения в поле анизотропии $H_a \sim 1,3$ кА/м, а в области магнитных полей ± 1 кА/м магнитный момент изменяется практически линейно.

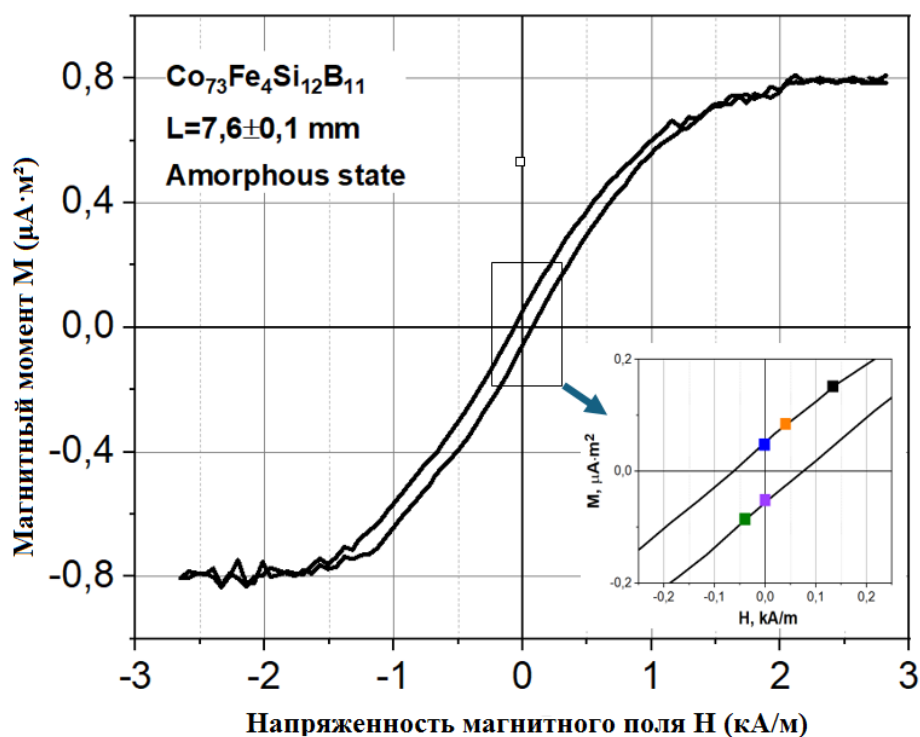
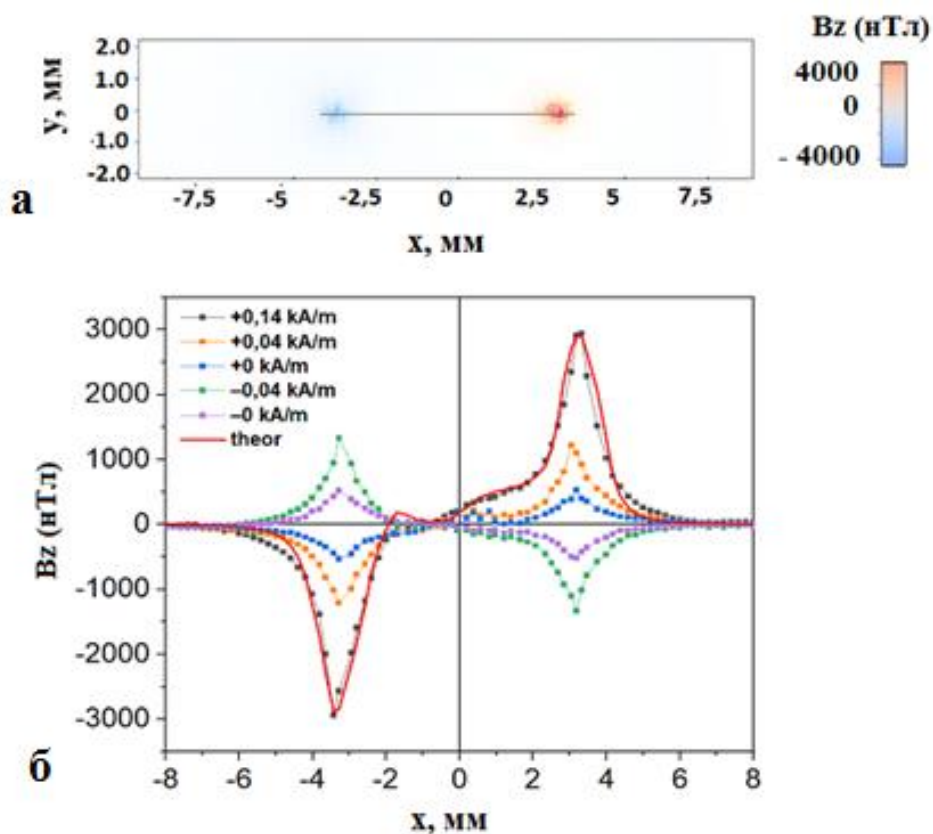


Рисунок 5.8 – Зависимость магнитного момента M от напряженности магнитного поля H для аморфного микропровода $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ ($L = 7,6 \pm 0,1$ мм) [60]

Для изучения поведения намагниченности аморфного микропровода во внешних магнитных полях ± 1 кА/м были проведены измерения распределения магнитных полей с помощью сканирующего ГМИ магнитометра.

На рисунке 5.9а представлено двумерное изображение компоненты магнитного поля $B_z(x, y)$ над микропроводом длиной $7,6 \pm 0,1$ мм (отрезок

вдоль координаты X), измеренное на высоте ~ 1 мм. Это магнитное изображение было получено при воздействии подмагничивающего поля $H_x = +0,5$ кА/м, направленного вдоль оси микропровода (слева направо).



Сплошная красная линия – теоретический расчет

Рисунок 5.9 – Пространственное распределение магнитного поля АФМ:
 а – распределение $B_z(x, y)$ компоненты магнитного поля ($H_x = +0,5$ кА/м);
 б – профили $B_z(x)$ компоненты магнитного поля вдоль оси микропровода
 при различных значениях H_x

Как видно из данных рисунка 5.9, положительные и отрицательные экстремумы компоненты $B_z(x, y)$ локализованы вблизи концов микропровода. При уменьшении подмагничивающего поля H_x от $+0,5$ кА/м до 0 кА/м амплитуда экстремумов снижалась почти до нуля. Смена знака подмагничивающего поля H_x на отрицательный и увеличение его величины приводят к изменению знака магнитных экстремумов на противоположный и увеличению их амплитуды. Важно отметить, что при уменьшении внешнего поля положение и форма экстремумов над концами исследуемого аморфного микропровода

практически не изменяются, в то время как амплитуда экстремальных значений индукции $|B_{zext}|$ снижается примерно пропорционально величине внешнего продольного поля $|H_x|$. Рисунок 5.9б иллюстрирует эволюцию профилей компоненты магнитного поля $B_z(x)$ над микропроводом, измеренных при нескольких значениях подмагничивания: 0,14 кА/м, 0,04 кА/м, 0 кА/м, – 0,04 кА/м и – 0,1 кА/м. Значения этих магнитных полей на петле гистерезиса обозначены соответствующими цветными квадратиками на вставке рисунка 5.8.

Магнитные свойства кристаллизованного микропровода

На рисунке 5.10 показана петля гистерезиса кристаллизованного микропровода, измеренная с помощью вибрационного магнитометра. В центральной части зависимости $M(H_x)$ появился гистерезисный участок с коэрцитивной силой $H_c \sim 15$ кА/м и остаточной намагничённостью $0,4 \mu\text{A}\cdot\text{m}^2$. Гистерезис наблюдается до магнитных полей ~ 30 кА/м, а непрерывный рост магнитного момента до значений $\pm 1,2 \mu\text{A}\cdot\text{m}^2$ регистрировался вплоть до максимальных подмагничивающих полей ± 350 кА/м, как и для аморфного микропровода.

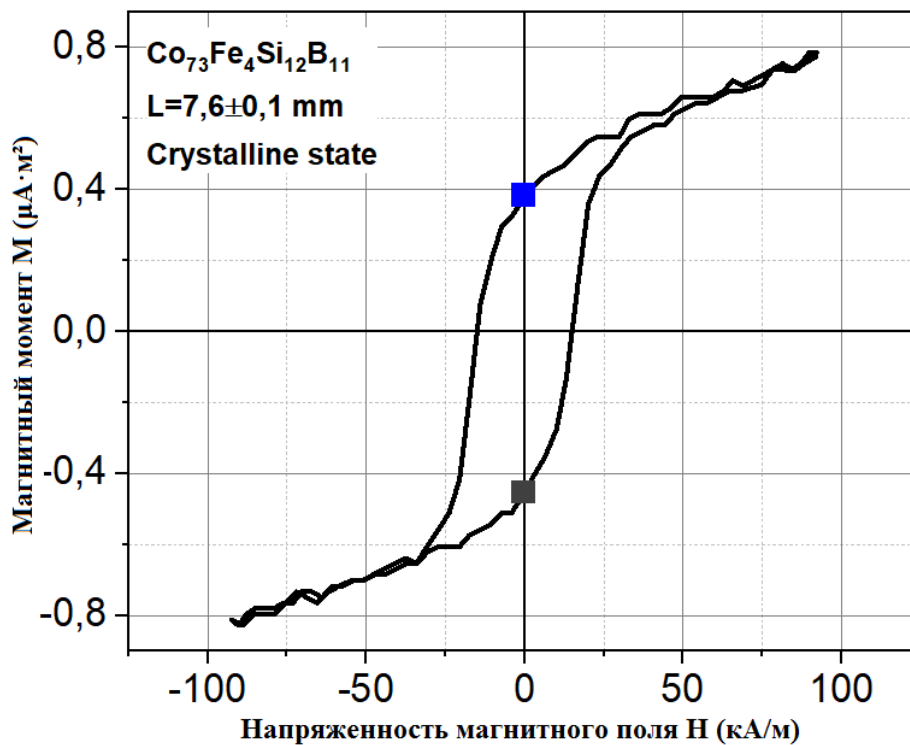
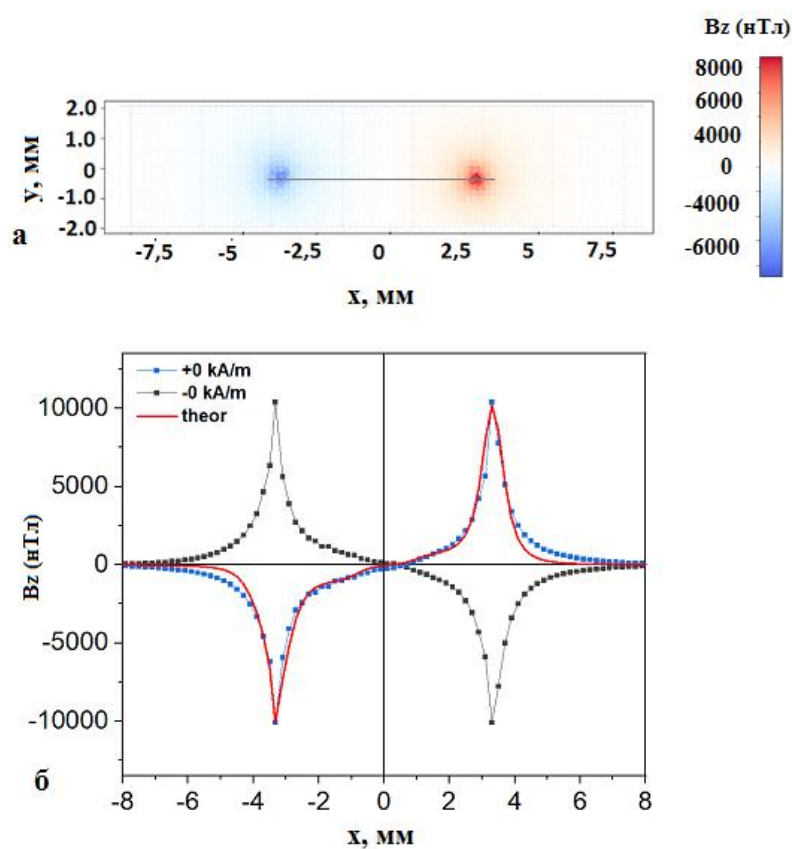


Рисунок 5.10 – Зависимость магнитного момента M от напряженности магнитного поля H для кристаллизованного ФМ [60]

Как и в случае аморфных микропроводов, с помощью сканирующего ГМИ-магнитометра были проведены измерения остаточных магнитных полей рассеяния кристаллизованных образцов микропроводов. Предварительно микропровода намагничивались в максимальных положительных и отрицательных магнитных полях (± 350 кА/м), а сами измерения проводились в нулевом магнитном поле. На рисунке 5.11а представлено двумерное изображение компоненты остаточного магнитного поля $B_z(x, y)$ над кристаллизованным микропроводом длиной $7,6 \pm 0,1$ мм, измеренное на высоте ~ 1 мм.



Сплошная красная линия – теоретический расчет

Рисунок 5.11 – Пространственное распределение магнитного поля ФМ:

а – распределение $B_z(x, y)$ компоненты магнитного поля ($H_x = 0$ кА/м);

б – профили $B_z(x)$ компоненты магнитного поля вдоль оси микропровода

Полученное магнитное изображение на рисунке 5.11 по внешнему виду сходно с изображением для микропровода в аморфном состоянии, однако отличается по форме и амплитуде экстремумов $B_z(x, y)$, локализованных вблизи концов микропровода. Рисунок 5.11б показывает профили $B_z(x)$ компоненты

остаточного магнитного поля над микропроводом, измеренные после намагничивания в положительном поле + 350 кА/м (синяя кривая) и отрицательном поле – 350 кА/м (черная кривая). На петле гистерезиса (рисунок 5.10) представленные профили соответствуют остаточной намагниченности микропровода и показаны квадратами того же цвета.

Сравнение результатов

При сравнении рисунков 5.8 и 5.10 видно, что петли гистерезиса в аморфном и кристаллическом состояниях существенно различаются в центральной части как по значению коэрцитивной силы, так и по остаточному магнитному моменту. Однако общим для обоих типов является тот факт, что в больших магнитных полях (в диапазоне от 100 кА/м до 350 кА/м) значения магнитных моментов близки. В таблице 5.4 приведены основные магнитные характеристики микропровода состава $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в аморфном и кристаллическом состоянии, полученные при измерении петель гистерезиса.

Дополнительные измерения профилей распределений индукции $B_z(x, y)$ в области околонулевых полей подмагничивания были выполнены для определения структуры намагниченности исследуемых микропроводов. При интерпретации экспериментальных профилей индукции $B_z(x, y)$ использовалась модель макроскопического диполя, которая позволяет получать расчетные профили индукции вблизи микропровода. Данная модель показала хорошие результаты при изучении концевых доменов в микропроводах на основе Fe [61].

В качестве примера, для значения поля подмагничивания $H_x = + 0,14$ кА/м рисунок 5.9б показывает расчетный и экспериментальный профили индукции над аморфным микропроводом (черные точки – эксперимент, красная сплошная кривая – расчет). Результат моделирования показал, что в диапазоне значений внешнего поля, порядка поля анизотропии ($-H_a < H_x < + H_a$) продольная намагниченность в основном объеме аморфного микропровода пропорциональна внешнему полю. При этом ширина концевых доменов почти не меняется при изменении внешнего поля. Это означает, что

на линейном участке петли гистерезиса (во внешних полях $-H_a < H_x < +H_a$) в намагниченности должна преобладать азимутальная компонента.

Расчетный и экспериментальный профили индукции над кристаллическим микропроводом после его намагничивания в большом положительном магнитном поле показаны на рисунке 5.11б. В кристаллическом образце основное изменение намагниченности происходит тоже вблизи торцов микропровода, но ширина концевых скачков намагниченности гораздо меньше, чем в аморфных образцах, $\approx 0,2$ мм. Такое отличие в ширинах концевых доменов связано с изменением структуры образца при закаливании. Аморфный микропровод имеет преимущественно циркулярный характер намагниченности, что связано с симметрией распределения остаточных напряжений и знаком магнитострикции, и только под действием внешнего поля у намагниченности появляется и растет продольная компонента. После перехода микропровода в кристаллическое состояние распределение намагниченности полностью определяется, помимо внешнего поля, размерами и распределением кристаллитов. Малая ширина концевых доменов в кристаллическом микропроводе связана с высокой амплитудой кристаллического поля, по сравнению с полем остаточных напряжений в аморфном микропроводе. Изменение намагниченности могут вызывать и дефекты структуры. Проведенный анализ показывает, что ширина доменов может сильно различаться.

Таблица 5.4 – основные магнитные характеристики микропровода

Тип образца	Коэрцитивная сила, кА/м	Поле анизотропии, кА/м	Остаточный магнитный момент, $\mu\text{A}\cdot\text{m}^2$	Магнитный момент в максимальном поле ± 350 кА/м, $\mu\text{A}\cdot\text{m}^2$
Аморфный	$< 0,05$	1,2	$< 0,04$	1,2
Кристаллизованный	15	30	0,4	1,2

Принцип температурной компенсации магнитного ГМИ-датчика основан на размещении двух микропроводов на одной печатной плате: аморфного, выполняющего функцию высокочувствительного ГМИ-датчика, и кристаллизованного, используемого в качестве температурного датчика сопротивления

(ТДС). ТДС измеряет локальную температуру вблизи ГМИ-датчика. При работе в условиях изменяющейся температуры разработанный алгоритм компенсации, описанный в следующем разделе, учитывает текущее значение температуры и исключает температурную составляющую из сигнала ГМИ-датчика. Это позволяет получить истинные значения магнитной индукции без температурной погрешности.

Однако исследования выявили у кристаллизованного микропровода остаточную намагниченность (таблица 5.4). Чтобы её паразитное поле не искажало работу ГМИ-датчика, была разработана особая конфигурация их размещения на плате. Данная геометрия, защищенная как ноу-хау [62], сводит помехи к минимуму. Это позволяет эффективно компенсировать температурный дрейф, не искажая при этом измерения магнитной индукции.

С целью обоснования невозможности применения стандартных температурных датчиков были выполнены измерения пространственного распределения магнитного поля промышленного датчика на основе Cu . На рисунке 5.12а представлено двумерное распределение компоненты магнитного поля $B_z(x, y)$ над медным температурным датчиком измеренное на высоте $z = 1$ мм при токе $I = 3$ мА. Цветовая шкала отображает величину магнитной индукции. Красные области соответствуют большим положительным значениям компоненты B_z , синие области – меньшим положительным и отрицательным значениям. Магнитное изображение демонстрирует сложную пространственную структуру магнитного поля с экстремумами, достигающими 200 нТл. Рисунок 5.12б показывает профили $B_z(x)$ компоненты магнитного поля вдоль черной линии, отмеченной на рисунке 5.12а. Представлены два профиля, измеренные на различных расстояниях от поверхности датчика: $z = 1$ мм (черная кривая) и $z = 2$ мм (красная кривая). Обе зависимости демонстрируют немонотонный характер изменения магнитного поля с несколькими экстремумами в диапазоне от 0 до 300 нТл.

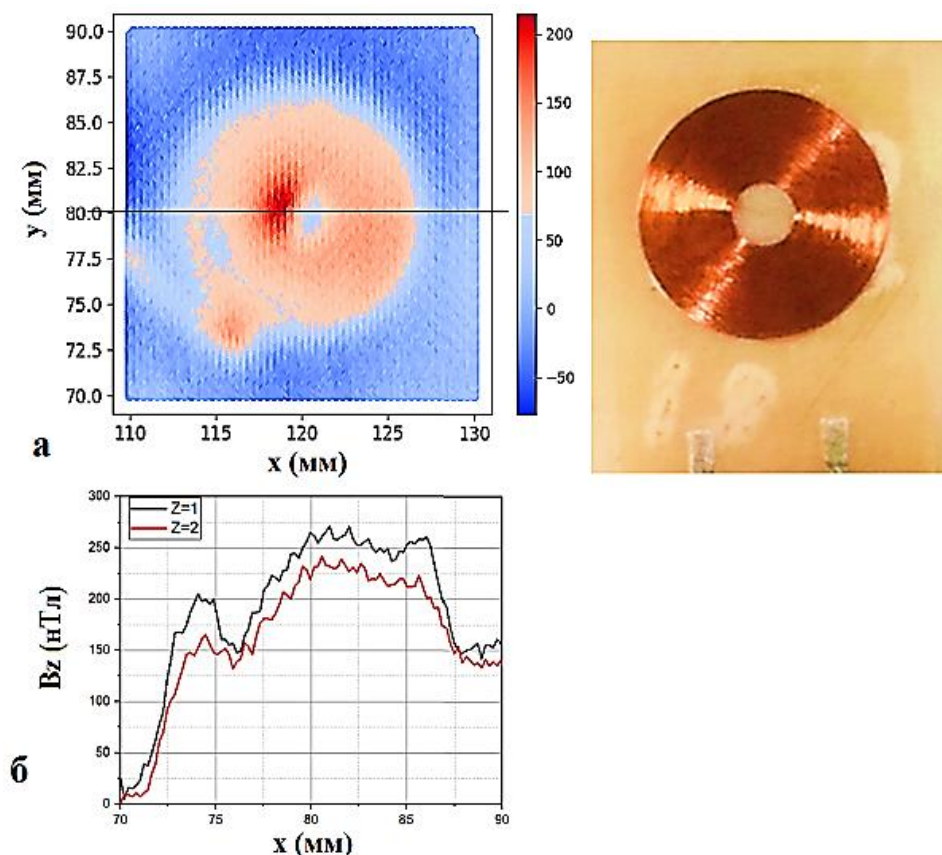


Рисунок 5.12 – Пространственное распределение магнитного поля датчика (Cu):
 а – распределение компоненты $B_z(x, y)$ магнитного поля на расстоянии $z = 1$ мм ($I = 3$ мА);
 б – профили компоненты $B_z(x)$ вдоль горизонтальной оси на высотах $z = 1$ мм и 2 мм

Промышленный медный датчик имеет значительные габаритные размеры и создает паразитное магнитное поле, распространяющееся на расстояние более 5 мм с амплитудой до 50 нТл. Это исключает возможность его использования для измерения локальной температуры вблизи ГМИ-датчика. Кристаллизованный ферромагнитный микропровод позволяет реализовать оптимальную геометрию размещения. В такой конфигурации температурный датчик сопротивления может эффективно работать вблизи высокочувствительного магнитного ГМИ-датчика.

5.2.2 Алгоритм температурной компенсации ГМИ-датчика

В работе [17] представлена разработка высокочувствительного ГМИ-датчика на основе аморфного микропровода $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с чувствительностью менее 0,1 нТл на частоте 1 Гц при температуре 20–30 °С. При работе в

нормальных условиях (комнатная температура) калибровочное уравнение датчика имеет линейный вид:

$$U_{\text{вых}} = B \cdot \alpha + U_0 \quad (5.19)$$

где $U_{\text{вых}}$ – выходное напряжение датчика, В;

B – измеряемая магнитная индукция, нТл;

α – чувствительность датчика, В/нТл;

U_0 – смещение нуля (напряжение при $B = 0$), В.

При повышенных температурах параметры датчика изменяются, что приводит к систематическим погрешностям. В этих условиях калибровочное уравнение принимает вид:

$$U_{\text{вых}} = B \cdot (\alpha + \Delta\alpha) + (U_0 + \Delta U_0) \quad (5.20)$$

где $\Delta\alpha$ и ΔU_0 – температурные поправки, учитывающие изменения чувствительности и смещения нуля при отклонении от лабораторных условий.

Методика экспериментального исследования

Для определения температурных зависимостей параметров ГМИ-датчика был проведен калибровочный эксперимент. ГМИ-датчик размещался внутри соленоида, создающего постоянное магнитное поле. Нагрев проводился в печи с диапазоном температур от + 20 °С до + 80 °С. Температура измерялась с помощью температурного датчика сопротивления (ТДС) на основе кристаллизованного микропровода, расположенного рядом с ГМИ-датчиком. Экспериментальная методика включала следующие этапы:

- Установка фиксированного значения магнитной индукции с помощью калиброванного соленоида.
- Плавный нагрев печи в диапазоне 20–80 °С.
- Непрерывная синхронная регистрация выходного напряжения ГМИ-датчика и локальной температуры, измеряемой ТДС.
- Повторение процедуры для двух различных значений магнитной индукции.

Математическая модель температурной компенсации

Были получены зависимости выходного напряжения $U_{\text{вых}}$ от температуры T для значений магнитной индукции: $B_1 = 95200$ нТл, $B_2 = 0$ нТл. (рисунок 5.13).

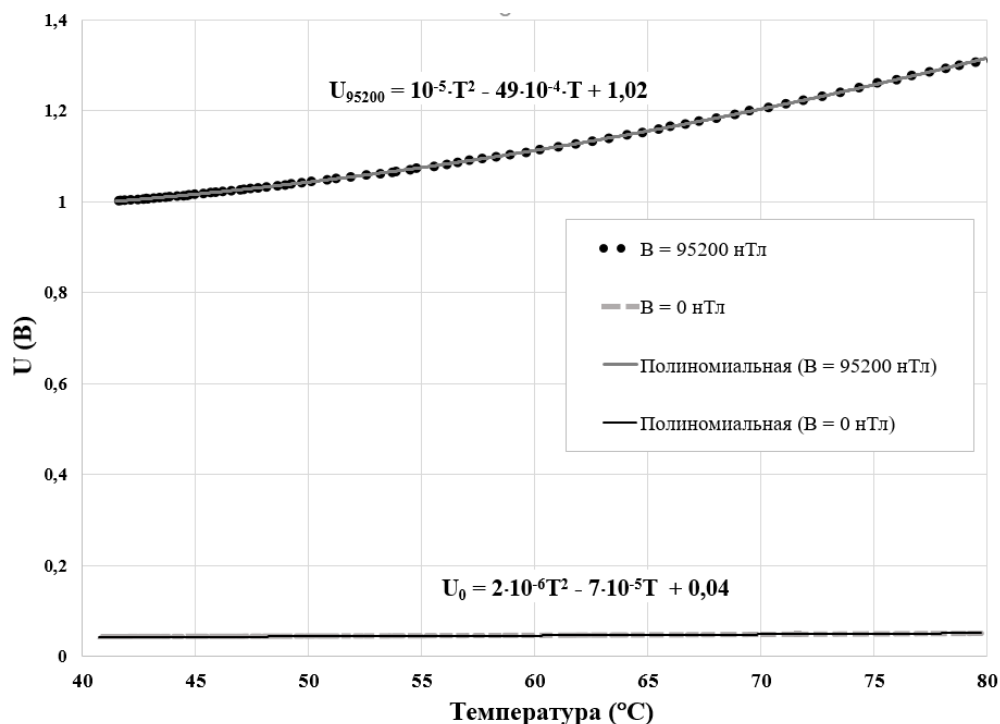


Рисунок 5.13 – Зависимости выходного напряжения ГМИ-датчика от температуры при двух фиксированных значениях магнитной индукции

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что зависимости $U_{\text{вых}}$ от температуры имеют нелинейный характер и адекватно описываются полиномиальной моделью второго порядка:

$$U_{\text{вых}}(T, B) = A_2(B_i) \cdot T^2 + A_1(B_i) \cdot T + A_0(B_i) \quad (5.21)$$

где A_2 , A_1 , A_0 – коэффициенты полинома, зависящие от магнитной индукции B_i ; T – температура, °C.

Коэффициент детерминации $R^2 > 0,999$ для всех кривых подтверждает высокую точность аппроксимации.

Универсальное калибровочное уравнение

Для промежуточных значений магнитного поля применена линейная интерполяция коэффициентов A_i . Зависимость коэффициентов от величины магнитной индукции B описывается линейной функцией:

$$A_i(B) = C_1 \cdot B + C_0 \quad (5.22)$$

где C_1 характеризует чувствительность параметра A_i к магнитному полю, C_0 – его значение при нулевом поле. Эти коэффициенты определены по двум калибровочным точкам ($B = 0$ нТл и $B = 95200$ нТл) методом точной линейной интерполяции.

$$A_2(B) = 1,268 \cdot 10^{-9} \cdot B - 2,362 \cdot 10^{-6} \quad (5.23)$$

$$A_1(B) = -6,569 \cdot 10^{-8} \cdot B + 3,024 \cdot 10^{-4} \quad (5.24)$$

$$A_0(B) = 1,065 \cdot 10^{-5} \cdot B + 2,835 \cdot 10^{-2} \quad (5.25)$$

Подстановка выражений (5.23)–(5.25) в уравнение (5.21) и группировка членов по переменной B позволяет получить универсальное калибровочное уравнение, описывающее зависимость выходного напряжения:

$$U_{\text{вых}} = B \cdot \alpha(T) + U_0(T), \quad (5.26)$$

$$\text{где } \alpha(T) = 1,268 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 6,569 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,065 \cdot 10^{-5} \quad (5.27)$$

$$- 2,362 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,024 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2,835 \cdot 10^{-2} \quad (5.28)$$

Физический смысл полученных функций:

$\alpha(T)$ – температурно-зависимая чувствительность датчика (В/нТл);

$U_0(T)$ – температурно-зависимое смещение нуля (В).

Уравнение (5.26) решает прямую задачу калибровки – установление зависимости $U_{\text{вых}}$ от известных значений B и T . При практическом применении решается обратная задача – определение магнитной индукции по измеренным $U_{\text{вых}}$ и T :

$$B = \frac{U_{\text{вых}} - U_0(T)}{\alpha(T)} \quad (5.29)$$

Верификация алгоритма температурной компенсации

Для подтверждения эффективности разработанного алгоритма температурной компенсации было проведено экспериментальное исследование.

Оно включало демонстрацию проблемы температурной зависимости выходного напряжения ГМИ-датчика и проверку универсального уравнения.

Температурная нестабильность ГМИ-датчика

На рисунке 5.14 представлены калибровочные зависимости $U_{\text{вых}}(\text{В})$ для двух температур. Синий график соответствует измерениям при температуре $T = + 25 \text{ }^\circ\text{С}$, оранжевый – при $T = + 80 \text{ }^\circ\text{С}$.

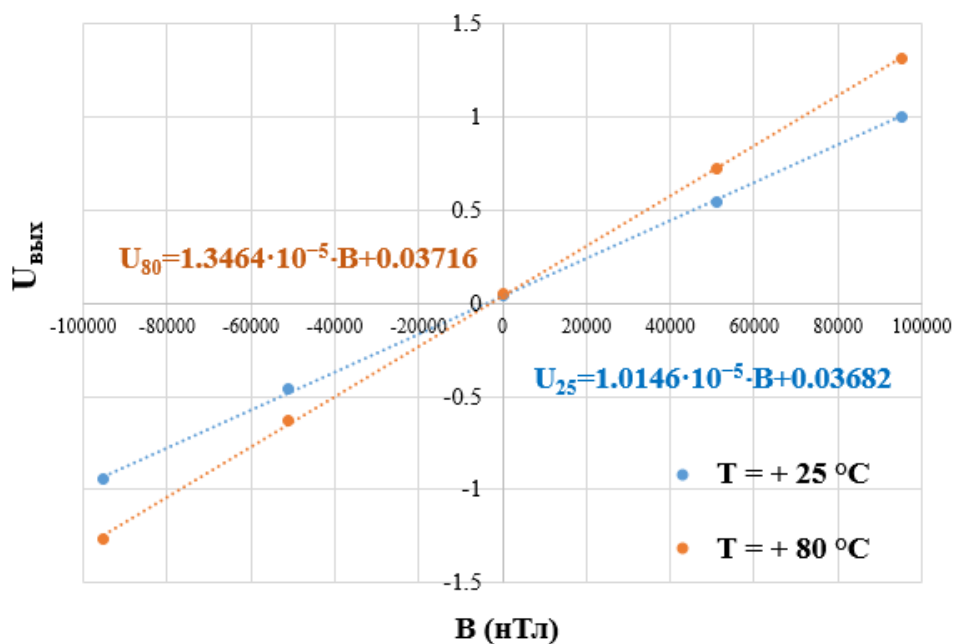


Рисунок 5.14. Калибровочные кривые $U_{\text{вых}}(\text{В})$ при комнатной ($T = + 25 \text{ }^\circ\text{С}$) и повышенной ($T = + 80 \text{ }^\circ\text{С}$) температурах

Анализ температурной зависимости калибровочных коэффициентов показывает, что при переходе от лабораторных условий к высоким температурам чувствительность датчика увеличивается на $\Delta\alpha = 0,33 \cdot 10^{-5} \text{ В/нТл}$, что составляет 32,7 % от исходного значения. Смещение нуля изменяется на $\Delta U_0 = 0,34 \text{ В}$ (+0,92 %).

Таким образом, выходное напряжение при высокой температуре $T = + 80 \text{ }^\circ\text{С}$ описывается формулой:

$$U_{\text{вых}} = B \cdot (\alpha + 0,33 \cdot 10^{-5}) + (U_0 + 0,34) \quad (5.30)$$

Изменение чувствительности на 32,7 % при измерении поля $B = \pm 100\,000 \text{ нТл}$ приводит к систематической ошибке $\Delta B \approx \pm 33\,000 \text{ нТл}$.

Следовательно, без температурной компенсации точные измерения магнитного поля в широком температурном диапазоне невозможны.

Верификация алгоритма температурной компенсации

Для проверки эффективности разработанного алгоритма температурной компенсации было проведено сравнение калибровочных зависимостей двумя методами при температуре $T = + 80 \text{ }^\circ\text{C}$

Метод 1 (прямые измерения): измерение выходного напряжения ГМИ-датчика $U_{\text{вых}}$ при пяти известных фиксированных значениях магнитной индукции B (оранжевый график на рисунке 5.15) и построение зависимости $U_{\text{вых}}(B_{\text{изв}})$.

Метод 2 (восстановление значений): измерение выходного сигнала ГМИ-датчика $U_{\text{вых}}$, восстановление значений магнитной индукции B с использованием формулы (5.29) и построение зависимости $U_{\text{вых}}(B_{\text{расч}})$ (синий график на рисунке 5.15).

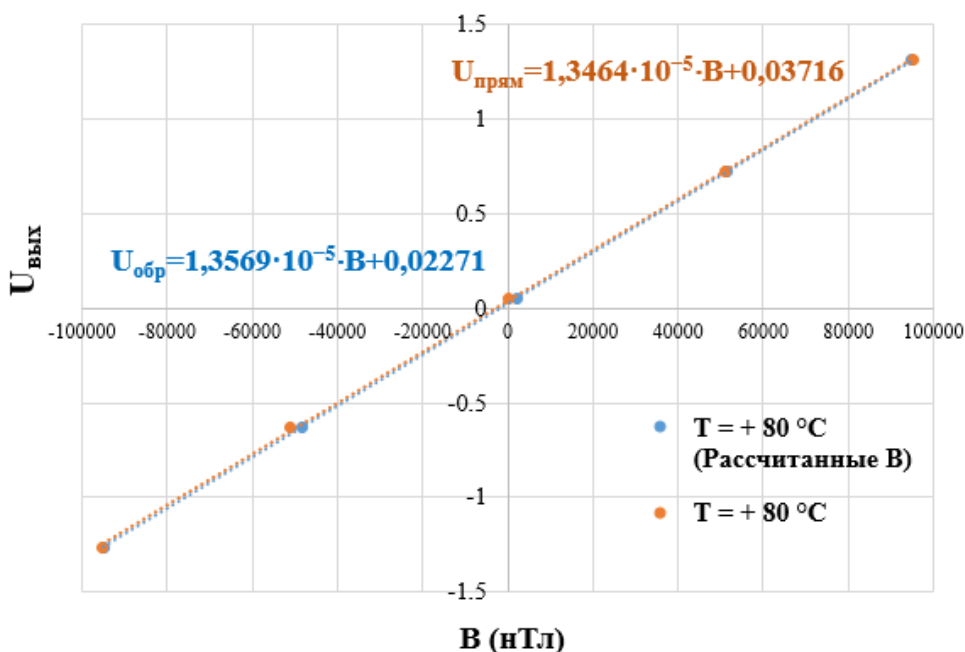


Рисунок 5.15 – Верификация алгоритма температурной компенсации ГМИ-датчика при $T = +80 \text{ }^\circ\text{C}$

Результаты сравнения измеренных и восстановленных значений магнитной индукции приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Сравнение измеренных и рассчитанных значений магнитной индукции

№	$U_{\text{вых}}, \text{В}$	$B_{\text{изм}}, \text{нТл}$	$B_{\text{расч}}, \text{нТл}$	$\Delta B, \text{нТл}$	$\delta, \%$
1	1,312	95200	95011	– 189	0,20
2	0,719	51000	51276	+ 276	0,54
3	0,052	0	2169	+ 2169	–
4	– 0,665	– 51000	–50709	+ 291	0,57
5	– 1,264	– 95200	–94825	+ 375	0,39

Разработанный алгоритм температурной компенсации позволяет определить значения магнитного поля с относительной погрешностью не более 0,57 %. Полученные результаты подтверждают применимость предложенного метода для компенсации температурного дрейфа ГМИ-датчика с помощью ТДС.

5.3 Выводы по 5 главе

1. С использованием разработанного ТДС предложена методика экспериментального определения коэффициента теплопроводности композиционных материалов в диапазоне 0,1–10 Вт/(м·К).

2. Разработана математическая модель на основе уравнения стационарной теплопроводности с учетом граничных условий (теплоизоляция верхней границы, фиксированная температура нижней). Решение, полученное методом изображений в виде сходящегося ряда, обеспечивает точность выполнения граничных условий 0,04 %. Модель позволяет определять коэффициент теплопроводности по измеренной температуре и линейной плотности мощности нагревателя.

3. Проведена верификация методики на образцах композитов из бутадиен-нитрильного каучука и нитрида бора (с содержанием наполнителя 40,48–63,64 масс. %). Полученные значения коэффициента теплопроводности (1,05–1,80 Вт/(м·К)) имеют относительное отклонение от эталонного метода лазерной вспышки менее 4 %.

4. Предложена методика компенсации температурной нестабильности высокочувствительного ГМИ-датчика (чувствительность менее 0,1 нТл на частоте 1 Гц) с использованием разработанного ТДС. Методика обеспечивает стабильную работу ГМИ-датчика в диапазоне 20–80 °С без дополнительных калибровок.

5. Максимальное расхождение измеренных и рассчитанных значений магнитной индукции при 80 °С составляет менее 1 %, что доказывает эффективность предложенной методики.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены механизмы влияния структурно-фазовых превращений на электрические характеристики микропроводов $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (где $x = 0, 2, 4$ ат. %):

- При кристаллизации микропроводов происходит снижение удельного электросопротивления на 15–40 % и увеличение температурного коэффициента сопротивления примерно в 10 раз (в диапазоне 20–80 °С). Эти изменения обусловлены формированием высокопроводящих кристаллических фаз ГПУ-Со, ГЦК-Со и боридов Co_2B , Co_{23}B_6 , что приводит к переходу от рассеяния электронов на структурном беспорядке (аморфное состояние) к доминированию фононного механизма рассеяния (кристаллическое состояние).

- Уменьшение содержания хрома с 4 до 0 ат. % в кристаллизованных микропроводах приводит к возрастанию температурного коэффициента сопротивления (ТКС) в 5 раз (с 265 до 1350 ppm/°С в диапазоне 20–80 °С) и снижению удельного сопротивления в 1,7 раза (с $1,18 \cdot 10^{-6}$ до $0,68 \cdot 10^{-6}$ Ом·м при 20 °С). Механизм связан с заменой боридов Co_{23}B_6 на Co_2B , что приводит к формированию более упорядоченной кристаллической структуры и удалению примесных атомов Cr. Это обуславливает переход к доминированию фононного рассеяния над примесным (увеличение ТКС) и снижение общего уровня рассеяния носителей заряда (уменьшение удельного сопротивления).

2. Разработана конструкция и изготовлен температурный датчик сопротивления (ТДС) на основе кристаллизованного микропровода $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$. ТДС характеризуется рабочим диапазоном 20–80 °С, стабильностью показаний $\pm 0,2$ °С и номинальным сопротивлением $R_{20} \approx 30$ Ом (при 20 °С). Основными преимуществами являются компактные габариты (14×5×2 мм) и быстрый температурный отклик (менее 1 с), обеспечиваемый малым чувствительным элементом ($L \approx 10$ мм, $d \approx 18$ мкм) с низкой тепловой инерцией.

3. С использованием разработанного ТДС предложена методика экспериментального определения коэффициента теплопроводности композиционных материалов. Верификация проведена на композитах на основе бутадиеннитрильного каучука с содержанием нитрида бора 40,48–63,64 масс. %. Полученные значения коэффициентов теплопроводности (1,05–1,80 Вт/(м·К)) показывают относительное отклонение от значений, полученных эталонным методом лазерной вспышки, менее 4 %.

4. С использованием разработанного ТДС предложена методика компенсации температурной зависимости высокочувствительных магнитоимпедансных датчиков (чувствительность менее 0,1 нТл на частоте 1 Гц), позволяющая расширить их рабочий диапазон до 20–80 °С без дополнительных калибровок. Верификация показала, что относительная погрешность измерения магнитной индукции составляет менее 1 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vazquez M., Chiriac H., Zhukov A. [et al.]. Magnetic microwires for sensor applications // *Physica Status Solidi (A)*. – 2011. – Vol. 208, № 3. – P. 493–501.
2. Gudoshnikov S., Usov N., Nozdrin A. [et al.]. On the temperature dependence of the magnetic field sensitivity of a GMI sensor // *Physica Status Solidi (A)*. – 2014. – Vol. 211, № 5. – P. 980–985.
3. Салем М. М., Неъматов М. Г., Уддин А. [и др.]. Влияние температурного воздействия на магнитные свойства аморфных и нанокристаллических микропроводов // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук*. – 2016. – № 4. – С. 98–103.
4. Popova A. V., Odintsov V. I., Kozlov I. V. [et al.]. Research of Thermal Stability of Amorphous Magnetic Microwires for Temperature Sensors // *KnE Materials Science*. – 2018. – Vol. 3, № 4. – P. 323–329.
5. Popova A. V., Odintsov V. I., Menshov S. A. [et al.]. Crystalline magnetic microwires for temperature sensors // *Intermetallics*. – 2018. – Vol. 99. – P. 39–43.
6. Varga R., Klein P., Sabol R. [et al.]. Magnetically Bistable Microwires: Properties and Applications for Magnetic Field, Temperature, and Stress Sensing // *High Performance Soft Magnetic Materials. Springer Series in Materials Science*. – 2017. – Vol. 252. – P. 169–189.
7. Джумъзода А. Разработка методов оптимизации термомагнитных свойств аморфных микропроводов и построение миниатюрных сенсоров на их основе : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.27.06 / Джумъзода Абдукарим. – Москва, 2019. – 24 с.
8. Elmanov G. N., Kozlov I. V., Kutuzov L. V., Mashera V. S., Sarakueva A. E., Churyukanova M. N., Odintsov V. I., Gudoshnikov S. A. Nature of anomalous electrical resistance in $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ amorphous microwires // *Intermetallics*. – 2024. – Vol. 164. – Art. 108151. – DOI: 10.1016/j.intermet.2023.108151.
9. Белозеров В., Стародубцев Ю. Аморфные металлические материалы // *Силовая электроника*. – 2009. – № 2. – С. 68–73.
10. Стародубцев Ю. Н., Белозеров В. А. Нанокристаллические магнитомягкие материалы // *Компоненты и технологии*. – 2007. – № 6. – С. 14–19.
11. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // *Российский химический журнал*. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 57–63.
12. Panina L., Dzhumazoda A., Nematov M., Alam J. Soft magnetic amorphous microwires for stress and temperature sensory applications // *Sensors*. – 2019. – Vol. 19, № 23. – P. 5089. – DOI: 10.3390/s19235089.
13. Taylor G. F. A method of drawing metallic filaments and a discussion of

their properties and uses // *Physical Review*. – 1924. – Vol. 23, № 5. – P. 655.

14.А. с. СССР. Способ непрерывного изготовления микроволокон в стеклянной изоляции / А. И. Авраменко, И. М. Маянский, А. В. Улитовский. – 1960.

15.Chiriac H. Preparation and characterization of glass covered magnetic wires // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – Vol. 304–306. – P. 166–171.

16.Larin V. S., Torcunov A. V., Zhukov A., González J., Vazquez M., Panina L. Preparation and properties of glass-coated microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 249, № 1–2. – P. 39–45.

17.Козлов И. В. Разработка методов формирования и контроля структурно-фазовых состояний аморфных микропроводов для применений в магнитных сенсорах на основе эффекта гигантского магнитоимпеданса : дис. ... канд. физ.-мат. наук / И. В. Козлов. – Москва, 2015. – 161 с.

18.Baranov S. A., Larin V. S., Torcunov A. V. Technology, preparation and properties of the cast glass-coated magnetic microwires // *Crystals*. – 2017. – Vol. 7, № 6. – P. 136. – DOI: 10.3390/cryst7060136.

19.Zhukova V., Corte-Leon P., Blanco J. M. [et al.]. Development of Soft Magnetic Amorphous Microwires for Technological Applications // *Chemosensors*. – 2022. – Vol. 10, iss. 1. – Art. 26. – DOI: 10.3390/chemosensors10010026.

20.Тарасов В. П., Криволапова О. Н., Дубынина Л. В. Свойства аморфных ферромагнитных микропроводов. – М. : Издательский Дом НИТУ «МИСиС», 2011. – 25 с.

21.Panina L. V., Mohri K., Uchiyama T., Noda M. Giant magneto-impedance in Co-rich amorphous wires and films // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1995. – Vol. 31, № 2. – P. 1249–1260.

22.Phan M. H., Peng H. X. Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications // *Progress in Materials Science*. – 2008. – Vol. 53, № 2. – P. 323–420.

23.Данилов Г. Е. Разработка методов и средств сканирующей ГМИ-магнитометрии для исследования локальных магнитных свойств материалов и изделий : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 1.3.8 / Г. Е. Данилов. – Москва, 2024. – 96 с.

24.Elmanov G. N., Kozlov I. V., Kutuzov L. V., Mashera V. S., Sarakueva A. E., Churyukanova M. N., Odintsov V. I., Gudoshnikov S. A. Nature of anomalous electrical resistance in $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ amorphous microwires // *Intermetallics*. – 2024. – Vol. 164. – Art. 108151. – DOI: 10.1016/j.intermet.2023.108151.

25.Das A., Majumdar A. K. High-temperature resistivity minima in Co-rich amorphous ferromagnets // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 43. – P. 6042–6048. – DOI: 10.1103/physrevb.43.6042.

26. Banerjee M., Chakraborty S., Majumdar A. K. Electrical resistivity in Co-rich pseudobinary Ni–Cr ferromagnetic metallic glasses from 1.5 to 300 K // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103. – P. 123702. – DOI: 10.1063/1.2942399.

27. Babich N. G., Zakharenko N. I., Eremenko G. V., Semen'ko M. P. On the Nature of Anomalies of the Electrical Resistivity of Low-Alloyed CoSiB Amorphous Alloys // *Physics of Metals and Metallography*. – 2006. – Vol. 102. – P. 253–258. – DOI: 10.1134/s0031918x06090031.

28. Gudoshnikov S. A., Odintsov V. I., Popova A. V., Menshov S. A., Liubimov B. Ya., Grebenshchikov Yu. B., Mashera V. S., Tarasov V. P. Influence of Joule heating on electrical resistivity in Co-rich amorphous microwires // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – Vol. 271. – P. 115310. – DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115310.

29. Gudoshnikov S. A., Odintsov V. I., Liubimov B. Ya., Menshov S. A., Popova A. V., Tarasov V. P. Correlation of electrical and magnetic properties of Co-rich amorphous ferromagnetic microwires after DC Joule heating treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 845. – P. 156220. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156220.

30. Srinivas S., Kaul S. N., Kane S. N. Enhanced electron-electron interaction, weak localization and electron-magnon scattering contributions to electrical resistivity in Fe- and Co-based metallic glass wires // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – Vol. 248. – P. 211–223. – DOI: 10.1016/s0022-3093(99)00144-1.

31. Thummes G., Kötzler J., Ranganathan R., Krishnan R. Electron-Electron Interaction and Magnon Scattering in the d-Electron Dominated Resistivity of $\text{Ni}_{180-x}\text{Fe}_x\text{Si}_8\text{B}_{12}$ Glasses // *Zeitschrift für Physik B – Condensed Matter*. – 1988. – Vol. 69. – P. 489–499. – DOI: 10.1007/BF01312511.

32. Mooij J. H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys // *Physica Status Solidi (a)*. – 1973. – Vol. 17. – P. 521–530. – DOI: 10.1002/pssa.2210170217.

33. Suzuki K., Fujimori H., Hashimoto K. *Amorphous Metals*. – London : Butterworths, 1983. – 326 p. ; пер. с англ.: *Аморфные металлы* / под ред. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М. : Metallurgia, 1987. – 328 с.

34. ГОСТ 6651-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Термопреобразователи сопротивления из платины, меди и никеля. Общие технические требования и методы испытаний. – Введ. 2011-01-01. – М. : Стандартинформ, 2010. – 28 с.

35. Valdes L. B. Resistivity measurements on germanium for transistors // *Proceedings of the IRE*. – 1954. – Vol. 42, № 2. – P. 420–427.

36. Павлов П. В., Хохлов А. Ф. *Физика твердого тела : учебник*. – Москва : Высшая школа, 2000. – 494 с.

37. Schroder D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*. – 3rd ed. – Hoboken : Wiley-IEEE Press, 2006. – 800 p.

38. Заявка 2024123363 Российская Федерация, МПК G01N 25/02, G01A 7/1, C21D 9/52, C22F 1/16. Установка для отжига аморфных ферромагнитных микропроводов / С. А. Гудошников, В. И. Одинцов, А. Э. Саракуева, А. С. Амиантов, В. Г. Петров; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИЗМИРАН. – № 2024123363; заявл. 13.08.2024; опубл. 13.02.2026, Бюл. № 5.

39. Gudoshnikov S. A., Odintsov V. I., Liubimov V. Y., Menshov S. A., Churukanova M. N., Kaloshkin S. D., Elmanov G. N. Method for evaluating the temperature of amorphous ferromagnetic microwires under Joule heating // *Measurement*. – 2021. – Vol. 182. – Art. 109659.

40. Данилов Г. Е., Гудошников С. А. Измерение остаточных магнитных полей слабомагнитных материалов, содержащих магнитные наночастицы // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2022. – № 12 (126). – DOI: 10.23670/IRJ.2022.126.104.

41. Изучение магнитного поля прямого постоянного тока с помощью сканирующего магнитометра : лабораторная работа. – Москва : НИТУ МИСИС, 2024. – 20 с.

42. Elmanov G. N., Kozlov I. V., Sarakueva A. E., Churyukanova M. N., Odintsov V. I., Gudoshnikov S. A. The influence of chromium on the changes in phase constitution and electrical properties of amorphous $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires during crystallization // *Intermetallics*. – 2025. – Vol. 176. – Art. 108848. – DOI: 10.1016/j.intermet.2024.108848.

43. Rho I. C., Yoon C. S., Kim C. K., Byun T. Y., Hong K. S. Crystallization of amorphous alloy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ // *Materials Science and Engineering A*. – 2002. – Vol. 96, № 1. – P. 48–52.

44. Okamoto H. *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*. – 2nd ed. – Materials Park : ASM International, 2010. – 900 p.

45. Gudoshnikov S., Usov N., Nozdrin A., Ipatov M., Zhukov A., Zhukova V. Highly sensitive magnetometer based on the off-diagonal GMI effect in Co-rich glass-coated microwire // *Physica Status Solidi A*. – 2014. – Vol. 211, № 5. – P. 980–985. – DOI: 10.1002/pssa.201300717.

46. Matusita K., Komatsu T., Yokota R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials // *Journal of Materials Science*. – 1984. – Vol. 19, № 1. – P. 291–296. – DOI: 10.1007/BF02403137.

47. Elmanov G. N., Kozlov I. V., Irmagambetova S. M., Prikhodko K. E., Svetogorov R. D., Chernavskii P. A., Lukyanchuk A. A., Shutov A. M., Raznitsyn O. A., Tarasov V. P., Gudoshnikov S. A. Advanced structure research methods of

amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 1 – Crystallization kinetics and crystal growth // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 872. – Art. 159710. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159710.

48. Mooij J. H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys // *Physica Status Solidi A*. – 1973. – Vol. 17, № 2. – P. 521–530. – DOI: 10.1002/pssa.2210170217.

49. Qu Y., Bai J., Liao L., Cheng R., Lin Y.-C., Huang Y., Guo T., Duan X. Synthesis and electric properties of dicobalt silicide nanobelts // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47, № 4. – P. 1255–1257. – DOI: 10.1039/c0cc03922e.

50. Jin Ge, Wu Wei, Li Shanling, Chen Lu, Shi Junqin, He Yixuan, Fan Xiaoli. Mechanical, thermal and electronic properties of Co_xB_y alloys: a first-principles study // *Journal of Materials Engineering*. – 2024. – Vol. 52, № 4. – P. 192–199. – DOI: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000324.

51. Пат. 2840821 Российская Федерация. Электронный терморегулятор на основе ферромагнитных микропроводов / С. А. Гудошников, В. И. Одинцов, А. Э. Саракуева; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИЗМИРАН. – № 2024113418; заявл. 17.05.2024; опубл. 28.05.2025.

52. Удельное электрическое сопротивление и ТКС материалов : справочные таблицы. – URL: <https://tel-spb.ru/current/udelnoe-soprotivlenie.html> (дата обращения: 13.02.2026).

53. LM235 Precision Temperature Sensor : [datasheet] / Texas Instruments. – URL: <https://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm235.pdf> (дата обращения: 13.02.2026).

54. Датчик измерения температуры ТМ-232 // Приборпоставка. – URL: <https://priborpostavka.ru/item/datchik-izmereniya-temperature-tm-232> (дата обращения: 11.02.2026).

55. Датчик измерения температуры ТП-110А // Прибор поставка. – URL: <https://priborpostavka.ru/item/datchik-izmereniya-temperature-tp-110a> (дата обращения: 11.02.2026).

56. Churyukanova M., Stepashkin A., Sarakueva A., Mashera V., Grebenshchikov Y., Odintsov V., Petrov V., Gudoshnikov S. The application of ferromagnetic microwires as temperature sensors for measuring the thermal conductivity of materials // *Metals*. – 2023. – Vol. 12, No. 12. – Art. 2137.

57. Popova A. V., Odintsov V. I., Menshov S. A., Kostitsyna E. V., Tarasov V. P., Zhukova V., Zhukov A., Gudoshnikov S. A. Continuous Monitoring of Resistance in Co-Rich Amorphous Ferromagnetic Microwires During DC Joule Heating // *Intermetallics*. 2018. Vol. 99. P. 39–45. DOI: 10.1016/j.intermet.2018.05.012.

58. Gudoshnikov S. A., Venediktov S. N., Gorbunov S. A., Kozlov A. N.,

Prokhorova Yu. V., Serebryakova O. N., Sitnov Yu. S., Skomarovskiy V. S. A Setup for the Study of the Magnetic Properties of Amorphous Ferromagnetic Microwires in the Temperature Range 4.2–800 K // *Measurement Techniques*. 2010. Vol. 53, iss. 1. P. 88–92. DOI: 10.1007/s11018-010-9463-4.

59. Gudoshnikov S., Tarasov V., Liubimov B., Odintsov V., Venediktov S., Nozdrin A. Scanning Magnetic Microscope Based on Magnetoimpedance Sensor for Measurement of Local Magnetic Fields // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. Vol. 510. Art. 166938. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166938.

60. Sarakueva A.E., Danilov G.E., Grebenschikov Yu.B., Odintsov V.I., Popova A.V., Gudoshnikov S.A. Magnetic Properties of $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ Ferromagnetic Microwires in Amorphous and Crystalline State // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2024. – Vol. 88, Suppl. 1. – P. S64–S69.

61. Danilov G., Grebenschikov Yu., Odintsov V., Churyukanova M., Gudoshnikov S. Measurement of Stray Magnetic Fields of Iron-Rich Amorphous Microwires Using a GMI Scanning Magnetometer // *Metals*. 2023. Vol. 13, iss. 4. Art. 800. DOI: 10.3390/met13040800.

62. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 01-341-2026 ОИС. Способ взаимного размещения температурного и магнитоимпедансного датчиков для компенсации температурной погрешности / С.А. Гудошников, И.В. Козлов, Г.Н. Елманов, Ю.Б. Гребенщиков, В.И. Одинцов, А.Э. Саракуева; правообладатель НИТУ МИСИС. – Зарег. 03.03.2026.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

(АКТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИИ
САРАКУЕВОЙ А.Э. В ООО «МАКРИЭЛ СИСТЕМС»)



Общество с ограниченной ответственностью
«Магнитные и криоэлектронные системы»
(ООО «МаКриЭл системс»)

ИНН 7731270083 КПП 775101001
108840, г. Москва, г. Троицк, Шоссе Калужское, дом 4, стр. ИЗМИРАН
тел. 8(916)262-54-15 E-mail: macry@izmiran.ru, http://www.macryel.com

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «МаКриЭл системс»

О. А. Красновский



АКТ

ООО «МаКриЭл системс»

о внедрении результатов кандидатской диссертации Саракуевой Аиды Эюповны
по теме: «Физико-технологические характеристики микропроводов на основе Co и
их использование в температурных датчиках сопротивления».

Настоящий акт подтверждает изготовление малой серии опытных образцов температурных датчиков сопротивления (ТДС) на основе кристаллизованного ферромагнитного микропровода состава $Co_{73}Fe_4Si_{12}B_{11}$, а также их применение для контроля температуры и компенсации температурной нестабильности магнитоимпедансных (ГМИ) датчиков.

В ходе проведенных работ выполнено:

- изготовлены опытные образцы ТДС в количестве 3 шт.;
- проведена калибровка изготовленных ТДС в диапазоне температур от 20 °С до 80 °С
- с использованием изготовленных ТДС проведены долговременные, более 1 недели, измерения температуры в лабораторных условиях;
- с применением ТДС предложена и испытана методика компенсации температурной нестабильности ГМИ датчиков.

Получены следующие результаты:

1. Основные характеристики ТДС, измеренные в диапазоне температур 20 - 80 °С:
 - номинальное сопротивление ТДС $\sim 30 \pm 2$ Ом;
 - температурный коэффициент сопротивления, не ниже 1350 ppm/°С;
 - погрешность измерения температуры, не более $\pm 0,5$ °С.
2. С использованием изготовленных ТДС, разработан алгоритм измерения температуры и компенсации температурной нестабильности ГМИ-датчиков, обеспечивающий ослабление влияния температурных воздействий более чем в 50 раз.

Ответственный исполнитель,
ведущий инженер ООО «МаКриЭл системс»

 Н.В. Попова

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

(АКТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИИ
САРАКУЕВОЙ А.Э. В АО «МЗСС»)



«МОСКОВСКИЙ ЗАВОД ПО ОБРАБОТКЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СПЛАВОВ»
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО



МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
НИТУ МИСИС



АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертации Саракуевой Аяды Эюповны по теме: «Физико-технологические характеристики микропроводов на основе Co и их использование в температурных датчиках сопротивления»

Настоящий акт подтверждает изготовление опытных образцов температурных датчиков сопротивления (ТДС) на основе кристаллизованного ферромагнитного микропровода состава $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, а также их применение для экспериментального определения коэффициента теплопроводности полимерных композиционных материалов.

В ходе работ было выполнено:

- изготовлен миниатюрный ТДС на основе кристаллизованного микропровода (длина ≈ 10 мм, диаметр 18 мкм). Датчик характеризуется быстродействием и высокой локальностью измерений;
- создана экспериментальная измерительная ячейка на основе композиционного образца ($8 \times 8 \times 2$ мм) с тремя встроенными микропроводами. Центральный аморфный микропровод выполняет функцию нагревателя, два боковых кристаллизованных – функцию датчиков температуры.
- разработана математическая модель на основе уравнения стационарной теплопроводности с применением метода изображений. Модель позволяет рассчитывать коэффициент теплопроводности на основе данных о локальной температуре и линейной плотности мощности нагревателя;

- проведена верификация методики путем сравнительного исследования образцов стандартным методом лазерной вспышки (LFA) на установке NETZSCH LFA447 NanoFlash (согласно ASTM E1461-07).

Результаты внедрения:

Разработанная методика позволила определить коэффициент теплопроводности композитов на основе каучука BNKS-18 AMN с нитридом бора (40,48; 55,56 и 63,64 масс. %) в диапазоне 1,05–1,80 Вт/(м·К). Отклонение от эталонного метода лазерной вспышки (LFA) не превышает 4 %, что подтверждает точность измерений.

Внедренные результаты обеспечивают возможность определения коэффициента теплопроводности полимерных материалов с использованием миниатюрных ТДС на основе ферромагнитных микропроводов.

АО «Московский завод по обработке
специальных сплавов»

Зам. директора по развитию

Рогов С.И.

АО «МЗСС»



Федеральное государственное
автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
технологический университет
«МИСИС»

Заведующий кафедрой ЦМиЗ
НИТУ МИСИС, д.т.н., профессор

В.П. Тарасов

Соискатель

А.Э. Саракуева

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

(ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ РФ № 2024123363)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11) **2024 123 363** (13) **A**

(51) МПК
[G01N 25/02 \(2006.01\)](#)
[G01K 7/22 \(2006.01\)](#)
[C21D 9/52 \(2006.01\)](#)
[C22F 1/16 \(2006.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

Состояние делопроизводства:

Экспертиза по существу завершена (последнее изменение статуса:
21.02.2026)

(21)(22) Заявка: [2024123363](#), 13.08.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.08.2024

(43) Дата публикации заявки: [13.02.2026](#) Бюл. № 5

Адрес для переписки:

108840, Москва, г. Троицк, Калужское ш., 4,
ИЗМИРАН, Ружинной Л.Н.

(71) Заявитель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт земного
магнетизма, ионосферы и
распространения радиоволн им. Н.В.
Пушкова Российской академии наук
(ИЗМИРАН) (RU)

(72) Автор(ы):

Гудошников Сергей Александрович (RU),
Одинцов Владимир Иванович (RU),
Саракуева Анда Эюповна (RU),
Амнантов Александр Сергеевич (RU),
Петров Валерий Григорьевич (RU)

(54) Установка для отжига аморфных ферромагнитных микропроводов

Формула изобретения

Установка для отжига аморфных ферромагнитных микропроводов, включающая образец аморфного ферромагнитного микропровода (АФМ), усилитель тока отжига, эталонный резистор, компьютер и специализированное программное обеспечение, отличающаяся тем, что в нее введены многоканальный модуль АЦП/ЦАП, содержащий три аналого-цифровых преобразователя АЦП и один цифроаналоговый преобразователь ЦАП, предварительный усилитель, а также первый, второй, третий и четвертый резисторы, объединенные в измерительный мост, при этом образец АФМ подключен к контактам измерительного моста и усилителю тока отжига по четырехпроводной линии связи, вывод с образца АФМ соединен с первым выводом третьего резистора, вывод d образца АФМ подключен к точке соединения первых выводов четвертого и эталонного резисторов и соединен с входом АЦП II модуля АЦП/ЦАП, при этом вторые выводы четвертого и третьего резисторов связаны вместе и соединены с одним из входов предварительного усилителя, другой вход предварительного усилителя подключен к точке соединения первых выводов первого и второго резисторов, а выход предварительного усилителя связан с входом АЦП I модуля АЦП/ЦАП, при этом вторые выводы второго и эталонного резисторов соединены и заземлены, выход ЦАП модуля АЦП/ЦАП связан с входом усилителя тока отжига, выход которого через контакт а подключен к образцу АФМ, контакт b образца АФМ соединен со вторым выводом первого резистора и входом АЦП III модуля АЦП/ЦАП, связанного с персональным компьютером через последовательный интерфейс USB.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

(ПАТЕНТ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ № 2840821)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2840821

Электронный терморегулятор на основе ферромагнитных микропроводов

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова Российской академии наук (ИЗМИРАН) (RU)*

Авторы: *Гудошников Сергей Александрович (RU), Одинцов Владимир Иванович (RU), Саракужева Аида Эюповна (RU)*

Заявка № 2024113418

Приоритет изобретения 17 мая 2024 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 28 мая 2025 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 17 мая 2044 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ 5
(СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ
НИТУ «МИСИС» № 01-341-2026 ОИС)



СВИДЕТЕЛЬСТВО
О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», стратегического проекта СП1 «Материалы будущего»:

***Способ взаимного размещения температурного
и магнитоимпедансного датчиков для
компенсации температурной погрешности***

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: **Гудошников Сергей Александрович,**
Козлов Илья Владимирович,
Елманов Геннадий Николаевич,
Гребенщиков Юрий Борисович,
Одинцов Владимир Иванович,
Саракуева Аида Эюповна

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 01-341-2026 ОИС от “ 03” марта 2026г



Проректор по науке и инновациям

/М.Р. Филонов/