

ЗАСОБИ ВИМІРЮВАНЬ ТЕПЛОВИХ ВЕЛИЧИН

УДК 536.532

АНАЛІЗ ЗМІНИ ТЕРМОЕЛЕКТРОРУШІЙНОЇ СИЛИ ТЕРМОЕЛЕКТРОДІВ ВНАСЛІДОК ЇХ ВІДНОСНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

© Ліхновський Ігор, Різник Анастасія, Питель Іван, Скоропад Пилип, 2017

Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра інформаційно-вимірювальних технологій,
вул. С. Бандери, 28а, 79013, Львів, Україна

Проаналізовано вплив механічної деформації матеріалів термоелектродів вимірювальних термоперетворювачів на зміну їх термоелектрорушійної сили.

Ключові слова: механічна деформація, термоелектроди, термоперетворювач, термо-ЕРС.

Проанализировано влияние механической деформации материалов термоэлектродов измерительных термопреобразователей на изменение их термоэлектродвижущей силы.

Ключевые слова: механическая деформация, термоэлектроды, термопреобразователь, термо-ЭДС.

In order to reduce the uncertainty of the result obtained during the measurement of high temperatures by thermoelectric transducers in the adverse conditions of operation, particularly in case of rapid thermal changes, the influence of mechanical deformation of thermoelectrodes on the change of their thermoelectric power is analyzed.

Taking into account that the energy spectrum of electrons in metals is determined by their number and potential of a crystalline lattice, we assume that in the case of elastic deformation with displacement of ions, the lattice potential also varies. Proceeding from the principle of preserving the electroneutrality of the metal, it becomes evident that simultaneously with the change in the lattice potential during deformation there should be a change in the energy spectrum of the electrons, which is manifested through the change in the electrokinetic properties of the metal.

It is known that thermoelectric power is determined by the electronic structure near the Fermi surface, and its change is related with the change in topology of this surface. The relationship between the area of the Fermi surface and the thermoelectric power source, caused by the elastically deformed state of the thermoelectric material, is considered.

If the point of contact is deformed – the undeformed material is maintained at a certain constant gradient of temperature, then in the circle there will be thermoelectric power, caused by the temperature dependence of the electrochemical potentials of deformed and non-deformed materials.

Dependences are obtained for the determination of thermoelectric power change. materials of thermoelectrodes in the function of relative mechanical deformation, which, in the case of taking into account these dependencies at the design stage of thermoelectric thermal converters, makes it possible to increase their metrological characteristics when measuring high temperatures in aggressive environments, particularly, in the coke industry and metallurgy.

Key words: mechanical deformation, thermoelectrode, thermocouples, thermo-electromotive force.

Вступ. У результаті досліджень, проведених у [1], встановлено, що рівень внутрішніх напружень, які виникають у платиновій дротині чутливого елемента (ЧЕ) низькотемпературного термоперетворювача опору під час його виготовлення, після 20-кратного термоциклювання зменшується до 23,5 МПа із початкового 56,0 МПа. У цьому випадку відтворюваність R_0 досліджуваних термоперетворювачів зростає з $\pm 0,3$ до $\pm 0,015$ К.

Інколи механічні напруження, що виникають у термоелектродах, можуть навіть перевищувати межу міцності матеріалів. Це зумовило виникнення в них за швидких тепломінів значних локальних пікових механічних мікронапружень, хоча макронапруження по всьому термоелектроді відсутні. Так, у діапазоні температур 1000...2000 °С за швидкості зміни температури, що перевищує 5 К/с, виявлено істотні зміни термоелектрорушійної сили (термо-ЕРС) [2] уже після пер-

ших циклів термічного впливу. Звідси можна зробити висновок, що після послідовного циклічного впливу на досліджувані термоелектроди температури з різною швидкістю її зміни термо-ЕРС останніх змінюється тим інтенсивніше, чим вища температура та швидкість її зміни з явно вираженим максимумом в діапазоні 1450...1550 °С, що відповідає інтервалу температур рекристалізації досліджуваних матеріалів.

Сучасний стан проблеми. Отримані результати можна інтерпретувати так: якщо під час термоциклювання виникає лише пружна деформація, котра, не нагромаджуючись, зникає після кожного циклу, то зміни термо-ЕРС, спричинені нею, виникають під час кожного (навіть першого) термоциклу та не змінюють її значення залежно від кількості термоциклів. Проте, якщо під час термоциклювання спостерігається пружно-пластична деформація, що інтенсифікує нагромадження дефектів кристалічної структури і, як наслідок, дифузно-релаксаційні процеси в матеріалах, то в останніх мали б відбуватися зміни термо-ЕРС, починаючи з певного рівня “розупорядкування” у кристалічній ґратниці. Звичайно, цей рівень безпосередньо залежний від температурних характеристик термоциклювання, кількості термоциклів, їх інтенсивності, швидкості зміни температури та часу між термоциклами. Для сталого періоду часу між циклами та сталих умов термоциклювання залежність граничного рівня цього “розупорядкування” визначається кількістю термоциклів та швидкістю зміни температури. За вищої швидкості зміни температури достатньо меншої кількості термоциклів для досягнення вказаного рівня “розупорядкування” у кристалічній ґратниці, вище від котрого відбуваються значні незворотні зміни термо-ЕРС. Власне різкий перехід “кількості” термоциклів у “якість” – ще один доказ пружно-пластичної післядії, або ж релаксаційної зміни термо-ЕРС.

Відповідно до теорії пластичної деформації, збільшення швидкості температурного навантаження як у пружній, так і в пластичній області супроводжується стрімким зростанням локальних механічних напружень, котрі, загалом, є функціями температури та швидкості її зміни. Проте, локальні механічні напруження, що суттєво перевищують середній рівень, нестійкі та здатні до релаксації за рахунок переходу пружної деформації в пластичну, що підтверджується результатами досліджень [3, 4]. В реальних термоелектродах піки механічних напружень, а отже, і зміна термо-ЕРС,

зростають зі збільшенням швидкості навантаження (як температурного, так і механічного) та рівня самих напружень. Тому збільшення швидкості зростання температури до температури початку експлуатації вимірювального термоелектричного термоперетворювача погіршує стабільність його метрологічних характеристик!!!

Мета роботи. Пошук шляхів поліпшення метрологічних характеристик термоелектричних термоперетворювачів для вимірювання високих температур в агресивних середовищах на етапі їх проектування.

Аналіз впливу деформації термоелектродів на їх термо-ЕРС. Наведені вище результати змусили нас зайнятися дослідженням [5] впливу деформованого стану термоелектродів на їх термо-ЕРС. Враховуючи, що енергетичний спектр електронів у металах визначається їх кількістю та потенціалом кристалічної ґратниці, приймаємо, що у випадку пружної деформації зі зміщенням іонів змінюється і потенціал ґратниці. З урахуванням принципу збереження електронейтральності металу стає явним, що одночасно зі зміною потенціалу ґратниці під час деформації має відбуватися зміна енергетичного спектра електронів, що проявляється через зміну електрокінетичних властивостей металу, причому термо-ЕРС серед них – одна з найчутливіших.

Відомо, що термо-ЕРС визначається електронною структурою поблизу поверхні Фермі, а її зміна пов’язана зі зміною топології цієї поверхні. Розглянемо взаємозв’язок між площею поверхні Фермі та термо-ЕРС, спричиненої пружно-деформованим станом матеріалу термоелектрода.

Якщо місце злоти деформованого – недеформованого матеріалу підтримувати за певного сталого градієнта температури, то в колі виникне термо-ЕРС, спричинена температурною залежністю хімічних потенціалів деформованого μ_1 та недеформованого μ_0 матеріалів.

У теорії явищ електроперенесення температурна залежність μ описується так [6]:

$$m = E_F - \frac{k_B^2 p^2 T^2}{6} \left[\frac{1}{E} \ln(E) \right]_{E=E_F},$$

де E_F – значення енергії Фермі; k_B – стала Больцмана; E – енергія електрона; $v(E)$ – функція густини станів.

Якщо ж скомплектувати перетворювач термоелектричний із пружно-деформованого та недеформованого матеріалів, злоти якого перебувають за

температур T_1 та $T_2 = T_1 + \Delta T$, то контактну складову різниці потенціалів можемо записати як:

$$e\Delta j_k = m_0(T_2) - m_1(T_2) + m_1(T_1) - m_0(T_1),$$

де e – заряд електрона.

Оскільки енергія Фермі недеформованого та деформованого матеріалів різняться незначно, у межах моделі вільних електронів матимемо [6]:

$$\Delta j_k = \frac{p^2 k_B^2 T}{6E} \frac{\Delta E_F}{E_F^2} \Delta T.$$

Друга складова різниці потенціалів визначається градієнтом температури, відповідно, і градієнтом електрохімічного потенціалу вздовж обох електродів [7]:

$$e\Delta j_T = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial m_1}{\partial T_1} + S_1 \right) dT - \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial m_0}{\partial T} + S_0 \right) dT, \quad (1)$$

де S_1 – абсолютний чинник термо-ЕРС деформованого матеріалу; S_0 – абсолютний чинник термо-ЕРС недеформованого матеріалу; S_F – площа поверхні Фермі; l – довжина вільного пробігу електрона.

Якщо прийняти, що довжина вільного пробігу електрона не залежить від енергії, то з (1) випливає:

$$\Delta j_T = \Delta j_k.$$

Тоді:

$$\Delta E = \Delta j_k + \Delta j_T = \frac{p^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\Delta E_F}{E_F^2} \Delta T,$$

а отже, термо-ЕРС (ΔS) відповідає різниці абсолютних чинників термо-ЕРС деформованого та недеформованого матеріалів:

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{\Delta T} = S_1 - S_0.$$

Ураховуючи, що ΔS та ΔE_F визначаються зміною тиску, отримаємо:

$$\frac{dS}{dP} = \frac{p^2 k_B^2 T}{3e} \frac{1}{E_F^2} \frac{dE_F}{dP}. \quad (2)$$

Отже, із залежності (2) видно, що $\frac{dS}{dP}$ зростає обернено пропорційно до E_F^2 , а отже, за малих та середніх рівнів тиску значення $\frac{dS}{dP}$ є більшим у матеріалів з малою E_F .

Проведені в [6] дослідження показали, що значення термо-ЕРС не залежить від чинника об'ємного стиску і не має максимуму у найстискуваніших металів. Термо-ЕРС переважно лінійно зростає з підвищенням тиску та

температури, проте в окремих матеріалах, за певного значення тиску, вона може змінювати знак.

Якщо термо-ЕРС матеріалу прямо пропорційна до похідної за енергією від ефективної площі поверхні Фермі, а її форма незначно відрізняється від сферичної (модель вільних електронів), то зі збільшенням енергії Фермі за об'ємного стискання сфера буде розширюватися і з підвищенням тиску матимемо [6]:

$$\frac{1}{S_F} \frac{dS_F}{dP} = \frac{1}{E_F} \frac{dE_F}{dP}.$$

Переважна більшість металів характеризується складністю поверхонь Фермі, котрі, зазвичай, у різних площинах перетинаються з границями зони Бріллюена. Ефективна площа поверхні Фермі, зокрема для *Cu* та *Ag*, обернено пропорційна до енергії [8]:

$$S_F = \frac{a}{E_F}. \quad (3)$$

Співчинник a для різних металів має різне значення та характеризує ступінь перетину поверхні з границями зони Бріллюена, а $\frac{dS}{dP}$ у випадку об'ємного стискання

($\frac{1}{S_F} \frac{dS_F}{dP}$) може набувати значень як менших, так і більших від нуля. Отже, врахування реальної топології поверхні Фермі дає змогу пояснити знак та значення термо-ЕРС.

Враховуючи, що у разі всебічного стискання співчинник об'ємного стиску становить $k = \frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$, а також залежності (2), (3), одержимо:

$$\frac{1}{S_F} \frac{dS_F}{da} = - \frac{3eE_F}{p^2 k_B^2 T} \frac{dS}{da}, \quad (4)$$

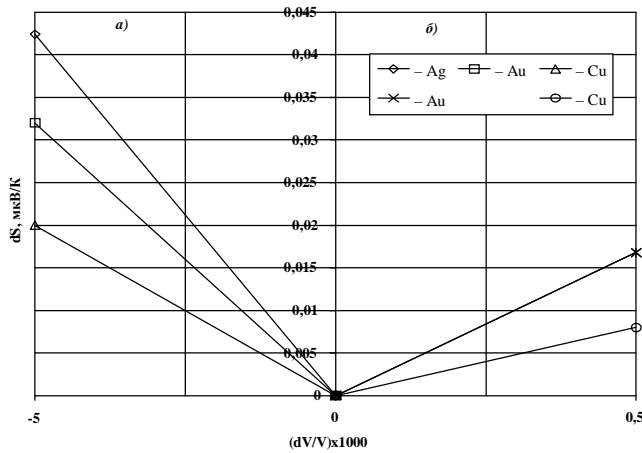
де $\alpha = \Delta V/V$ (V – об'єм елемента недеформованого зразка).

Отже, за експериментально отриманими даними $\frac{dS}{dP}$ із залежності (4) можна визначити відносну зміну поверхні Фермі або навпаки. На рисунку подано залежність ΔS від пружної зміни об'єму за об'ємного стискання (a) [6] та одновісного розтягу (b) [9].

На одиницю зміни об'єму значно більше значення ΔS є за одновісного розтягу. В першому наближенні всі характеристики поверхні Фермі під час деформації отримують прирости, котрі є лінійною функцією зміни об'єму α та форми елементарної комірки β :

$$a = \frac{V - V_0}{V_0} = (e_{11} + 2e_{22})_{b=0}, \quad b = (e_{11} - e_{22})_{a=0},$$

де ϵ_{11} та ϵ_{22} – відносна деформація, відповідно, в поздовжньому та поперечному напрямках.



Залежність DS від пружної зміни об'єму за об'ємного стискування (а) [6], та за одновісного розтягу (б) [9]

Dependencies DS on elastic change of volume under volume compression (a) [6], and at uniaxial tension (b) [9]

Тоді для відносної зміни площі поверхні Фермі, площі “шийок (A)” та для приросту термо-ЕРС запишемо:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{A} &= a_1(\epsilon_{11} + 2\epsilon_{22}) + a_2(\epsilon_{11} - \epsilon_{22}), \\ \frac{dS_F}{S_F} &= b_1(\epsilon_{11} + 2\epsilon_{22}) + b_2(\epsilon_{11} - \epsilon_{22}), \\ dS &= c_1(\epsilon_{11} + 2\epsilon_{22}) + c_2(\epsilon_{11} - \epsilon_{22}), \end{aligned} \quad (5)$$

де:

$$\begin{aligned} a_1 &= \left(\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial a} \right)_{b=0}, \quad a_2 = \left(\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial b} \right)_{a=0}, \\ b_1 &= \left(\frac{1}{S_F} \frac{\partial S_F}{\partial a} \right)_{b=0}, \quad b_2 = \left(\frac{1}{S_F} \frac{\partial S_F}{\partial b} \right)_{a=0}, \\ c_1 &= \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_{b=0}, \quad c_2 = \left(\frac{\partial S}{\partial b} \right)_{a=0}. \end{aligned} \quad (6)$$

Залежності (5), (6) дають змогу визначати зміну топології поверхні Фермі, з якою пов'язана зміна значної кількості фізичних властивостей матеріалів, зокрема, термо-ЕРС.

Висновки. Щоб зменшити значення непевності результату вимірювання у разі вимірювання високих температур перетворювачами термоелектричними в

несприятливих умовах експлуатації, зокрема за швидких тепломінів, проаналізовано вплив деформації термоелектродів на зміну їх термо-ЕРС.

Отримано залежності для визначення зміни термо-ЕРС матеріалів термоелектродів у функції відносної деформації, що, у разі врахування цих залежностей на етапі проектування термоелектричних термоперетворювачів, уможливило підвищення їх метрологічних характеристик у разі вимірювання високих температур в агресивних середовищах, зокрема, в коксохімічній промисловості та металургії.

1. Процевят М. М., Брык В. М. Исследование влияния деформационных напряжений на метрологические характеристики термопреобразователей сопротивления // Контрольно-измерительная техника. Респ. межвед. науч.-техн. сборник: – Львов: Выща школа. Изд-во при Львов. ун-те. – 1982. – Вып. 32. – С. 94–96. 2. Саноцкий Я. В., Стаднык Б. И., Столярчук П. Г. Изменение термоэлектрических свойств вольфрамениевых термоэлектродов // Контрольно-измерительная техника. Респ. межвед. науч.-техн. сборник: – Львов: Выща школа, 1984. – Вып. 36. – С. 73–77. 3. Русинко К. Н., Малинин В. Г. Деформация твердого тела с учетом времени // Прикладная механика. – 1975. – Т. XI(XXI). Вып. 2. – 123 с. 4. Стаднык Б. И., Саноцкий Я. В. Дестабилизация термо-э.д.с. термоэлектрических преобразователей температуры в термодинамическом аспекте // Тез. докл. науч.-техн. конф. “Информационно – измерительные системы”. – Ч. II. – Львов. – 1982. – С. 82–83. 5. Skoropad F., Stadnyk B. The physical aspects of the influence of elastic-deformed condition on thermo-e.m.f. // Journal of Thermoelectricity. – 1999. – No. 2. – P. 41–50. 6. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. – М.: ОНТИ, 1935. – С. 299–310. 7. Лухвич А. А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов. – Минск: Наука и техника, 1976. – 104 с. 7. Стаднык Б. И. Новый критерий оценки нестабильности т.э.д.с. термоэлектрических преобразователей // Теплофизика высоких температур. – 1980. – № 4. – С. 826–833. 8. Крэкнелл А., Уонг К. Поверхность Ферми / пер. с англ. – М., 1978. 9. Лухвич А. А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов. – Минск: Наука и техника, 1976. – 104 с.