

АНАЛІЗ ЗМІНИ ТЕРМОЕЛЕКТРОРУШІЙНОЇ СИЛИ ТЕРМОЕЛЕКТРОДІВ ВНАСЛІДОК ЇХ ВІДНОСНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

ANALYSIS OF THE CHANGE OF THERMOELECTRONIC FORCE OF THERMOELECTRIDS BY THEIR RELATIVE DEFORMATION

*Ліхновський Ігор, А. Різник, І. Питель, П. Скоропад,
Національний університет «Львівська політехніка», Україна*

*Ihor Lihnovskyy, A.Riznyk, I.Pytel, P.Skoropad
Lviv Polytechnic National University, Ukraine*

Анотація

Проаналізовано вплив механічної деформації матеріалів термоелектродів вимірювальних термоперетворювачів на зміну їх термо-електрорушійної сили.

Ключові слова: механічна деформація, термоелектроди, термоперетворювач, термо-е.р.с.

Abstract

In order to reduce the uncertainty of the results obtained during the measuring the high temperatures with help of thermoelectric transducers in the adverse conditions of operation, particular in case of rapid temperature changes, the impact of mechanical deformation of thermoelectrodes on the value of their thermoelectric power is analyzed.

Taking into account that the energy spectrum of electrons in metals is determined by their quantity 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 electro neutrality of the metal, it becomes evident that simultaneously with the change in the lattice potential during deformation the energetic spectrum of the electrons alters, which is manifested through the change in the electrokinetic properties of the metal.

Since the thermoelectric force is determined by the electronic structure in the vicinity of the Fermi surface, its change is related with the alteration in topology of the mentioned surface. The relationship between the area of the Fermi surface and the thermoelectric force, caused by the elastic deformation of the thermoelectric substance, is considered.

If the point of contact "deformed material - the non-deformed material" is maintained at the certain gradient of temperature, then the thermoelectric force arises in this circuit. It is due to the temperature dependence of the electrochemical potentials of deformed and non-deformed materials. Dependences of thermoelectric power change are obtained for the number of thermoelectrodes in the function of relative mechanical deformation. Taking into account these dependencies at the design stage of thermoelectric transducers, we reached the enhancement of their metrological characteristics for measuring high temperatures in aggressive environments, in particular, in the coke industry and metallurgy.

Keywords: Mechanical Deformation, Thermoelectrode, Thermocouple, Thermo-Electromotive Force.

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

Інколи механічні напруження, що виникають в термоелектродах, можуть навіть перевищувати межу міцності матеріалів. Це викликано виникненням в них при швидких теплозмінах значних локальних пікових механічних мікронапружень, хоча макронапруження по всьому термоелектроду - відсутні. Так, в діапазоні температур 1000...2000 °С при швидкості зміни температури, що перевищує 5 К/с виявлено суттєві зміни термоелектрорушійної сили (термо-е.р.с.) [2] уже після перших циклів термічного впливу. Звідси можна зробити висновок, що після послідовного циклічного впливу на досліджувані термоелектроди температури з різною швидкістю її зміни, термо-е.р.с. 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 таким чином: якщо в процесі термоциклювання має місце лише пружна деформація, котра не нагромаджується, зникає після кожного циклу, то зміни термо-е.р.с., спричинені нею, виникають під час кожного (навіть першого) термоциклу та не змінюють її значення в залежності від кількості термоциклів. Проте, якщо при термоциклюванні має місце пружно - пластична деформація, що інтенсифікує процес нагромадження дефектів кристалічної структури і, як наслідок, дифузно-релаксаційні процеси в матеріалах, то в останніх мали б відбуватися зміни термо-е.р.с., починаючи з певного рівня “розупорядкування” в 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 числом термоциклів та швидкістю зміни температури. При вищій швидкості зміни температури достатньо меншій кількості термоциклів для досягнення вказаного рівня “розупорядкування” у кристалічній ґратниці, вище котрого відбуваються значні незворотні зміни термо-е.р.с. Власне різкий перехід “кількості” термоциклів у “якість” - ще один доказ пружно - пластичної післядії, або ж релаксаційної зміни термо-е.р.с.

В світлі теорії пластичної деформації, збільшення швидкості температурного навантаження як в пружній, так і в пластичній області супроводжується стрімким зростом локальних механічних напружень, котрі, в загальному, є функціями температури та швидкості її зміни. Проте, локальні механічні напруження, що суттєво перевищують середній рівень, є нестійкими 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-е.р.с., зростають з ростом швидкості навантаження (як температурного, так і механічного) та рівня самих напружень. Тому збільшення швидкості наростання температури до температури початку експлуатації вимірювального термоперетворювача термоелектричного - погіршує стабільність його метрологічних характеристик!!!

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

Аналіз впливу деформації термоелектродів на їх термо-е.р.с. Наведені вище результати змусили нас зайнятися дослідженням [5] впливу деформованого стану термоелектродів на їх термо-е.р.с. Враховуючи, що енергетичний спектр електронів в металах визначається їх кількістю та потенціалом кристалічної ґратниці, приймаємо, що у випадку пружної деформації із зміщенням іонів, змінюється і потенціал ґратниці. Виходячи з принципу збереження електронейтральності металу стає явним, що одночасно зі зміною потенціалу ґратниці при деформації має мати місце зміна енергетичного спектру електронів, що проявляється через зміну електрокінетичних властивостей металу, причому термо-е.р.с. серед них - одна з найбільш чутливих.

Відомо, що термо-е.р.с. визначається електронною структурою поблизу поверхні Фермі, а її зміна пов'язується зі зміною топології цієї поверхні. Розглянемо взаємозв'язок між площею поверхні Фермі та термо-е.р.с., спричиненої пружно-деформованим станом матеріалу термоелектроду.

Якщо місце з'єднання деформований - недеформований матеріал підтримувати при певному сталому градієнті температури, то в колі виникне термо-е.р.с., спричинена температурною залежністю хімічних потенціалів деформованого μ_1 та недеформованого μ_0 матеріалів.

В теорії явищ електропереносу температурна залежність μ описується таким чином [6]:

$$\mu = E_F - \frac{k_B^2 \pi^2 T^2}{6} \left[\frac{\partial \ln v(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F},$$

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, з'єднати якого перебувають при температурах T_1 та $T_2 = T_1 + \Delta T$, то контактну складову різниці потенціалів можемо записати як:

$$e\Delta\phi_k = \mu_0(T_2) - \mu_1(T_2) + \mu_1(T_1) - \mu_0(T_1),$$

де e - заряд електрона.

Приймаючи до уваги, що енергія Фермі недеформованого та деформованого матеріалів різняться незначним чином, тоді в рамках моделі вільних електронів матимемо [6]:

$$\Delta \varphi_k = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{6E} \frac{\Delta E_F}{E_F^2} \Delta T.$$

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

$$e\Delta \varphi_T = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T_1} + S_1 \right) dT - \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial T} + S_0 \right) dT, \quad (1)$$

де S_1 - абсолютний чинник термо-е.р.с. деформованого матеріалу; S_0 - абсолютний чинник термо-е.р.с. 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:

$$\Delta \varphi_T = \Delta \varphi_k.$$

Тоді:

$$\Delta E = \Delta \varphi_k + \Delta \varphi_T = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\Delta E_F}{E_F^2} \Delta T,$$

а отже, - термо-е.р.с. (ΔS) відповідає різниці абсолютних чинників термо-е.р.с. деформованого та недеформованого матеріалів:

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

Приймаючи під увагу, що ΔS та ΔE_F визначаються зміною тиску, отримаємо:

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

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

Проведені в [6] дослідження показали, що значення термо-е.р.с. не залежить від чинника об'ємного стиску і не має максимуму у найбільш стискуваних металів. Головним чином, термо-е.р.с. лінійно зростає з ростом тиску та температури, проте, в окремих матеріалах, при певному значенні тиску, вона може змінювати знак.

Якщо термо-е.р.с. матеріалу прямо пропорційна похідній за енергією від ефективної площі поверхні Фермі, а її форма незначним чином відрізняється від сферичної (модель вільних електронів), то з ростом енергії Фермі при об'ємному стиску сфера буде розширюватися і з ростом тиску матимемо [6]:

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

Переважаюча більшість металів характеризується складністю поверхонь Фермі котрі, за звичай, в різних площинах перетинаються з границями зони Бриллюена. Ефективна площа поверхні Фермі, зокрема для Cu та Ag , обернено пропорційна 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 Бриллюена, а $\frac{dS}{dP}$ у випадку об'ємного стиску ($\frac{1}{S_F} \frac{dS_F}{dP}$) може приймати значення як менші, так і більші

нуля. Таким чином, врахування реальної топології поверхні Фермі дає змогу пояснити знак та значення термо-е.р.с.

Враховуючи, що при всебічному стиску співчинник об'ємного стиску становить $k = \frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$, а також приймаючи під увагу залежності (2, 3), одержимо:

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

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

Таким чином, за експериментально отриманими даними $\frac{dS}{dP}$ із залежності (4) можна визначити відносну зміну поверхні Фермі, або навпаки. На рисунку 1 представлена залежність ΔS від пружної зміни об'єму при об'ємному стиску (а) [6], та при одноосному розтягу (б) [9].

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

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} = (\epsilon_{11} + 2\epsilon_{22})_{\beta=0}, \quad \beta = (\epsilon_{11} - \epsilon_{22})_{\alpha=0},$$

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

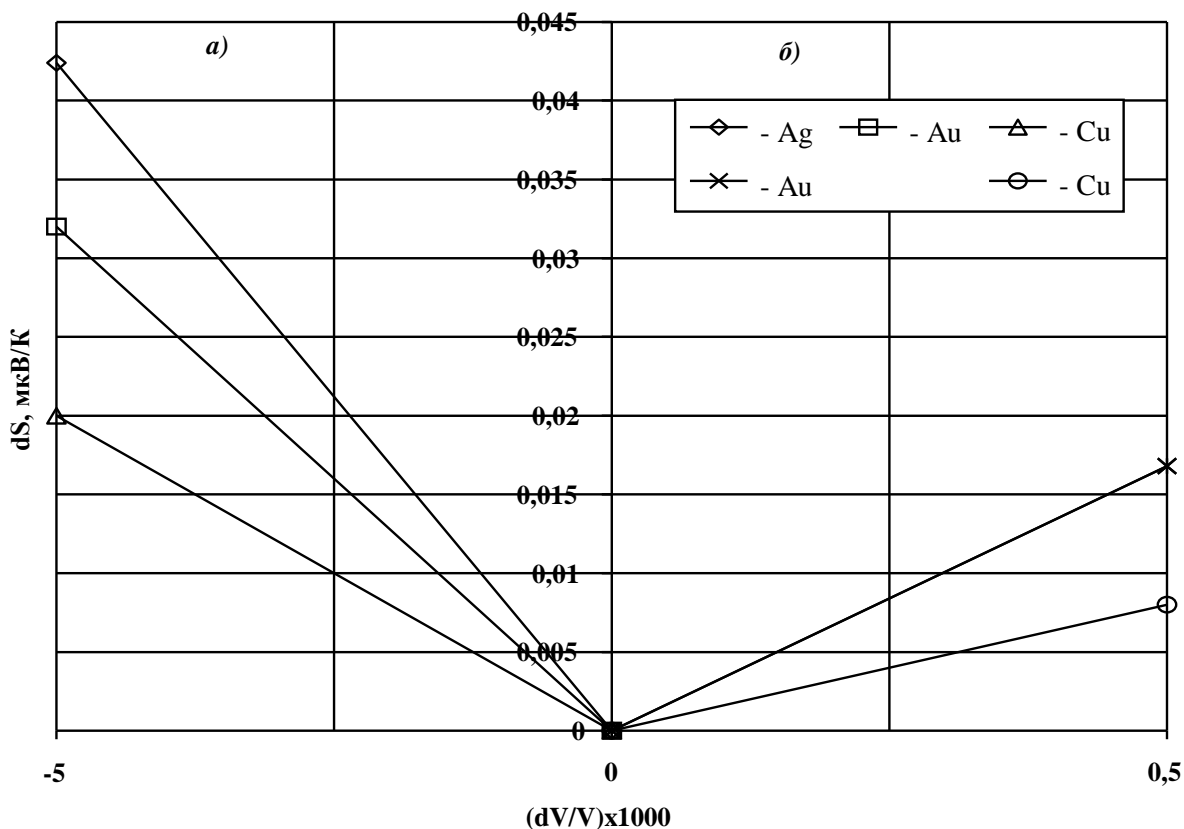


Рис. 1. Залежність ΔS від пружної зміни об'єму при об'ємному стиску (а) [6], та при одноосному розтягу (б) [9].

Figure 1. Dependencies ΔS on elastic change of volume under volume compression (а) [6], and at uniaxial tension (b) [9].

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

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

де:

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

Залежності (5, 6) дають змогу визначити зміну топології поверхні Фермі, з якою пов'язана зміна значної кількості фізичних властивостей матеріалів а, зокрема, термо-е.р.с.

Висновки. З метою зменшення значення непевності отриманого результату вимірювання при вимірюванні високих температур перетворювачами термоелектричними в несприятливих умовах експлуатації, зокрема при швидких теплозмінах, проаналізовано вплив деформації термоелектродів на зміну їх термо-е.р.с.

Отримано залежності для визначення зміни термо-е.р.с. матеріалів термоелектродів в функції відносної деформації, що, у разі врахування цих залежностей на етапі проектування термоелектричних термоперетворювачів, робить можливим підвищення їх метрологічних характеристик при вимірюванні високих температур в агресивних середовищах, зокрема, в коксохімічній промисловості та металургії.

Література

1. Процевят М.М., Брык В.М. Исследование влияния деформационных напряжений на метрологические характеристики термопреобразователей сопротивления // Респ. межвед. науч. - техн. сборник: Контрольно - измерительная техника. - Львов: Выща школа. Изд-во при Львов. ун-те. - 1982. - вып. 32. - С. 94 – 96.
2. Саноцкий Я.В., Стадник Б.И., Столярчук П.Г. Изменение термоэлектрических свойств вольфрамрениевых термоэлектродов // Респ. межвед. науч. - техн. сборник: Контрольно - измерительная техника. - Львов: Выща школа. Изд-во при Львов. ун-те. - 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. Стадник 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. - №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. Стадник 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.

References

- [1] M. Protseviat, V. Bryk, “Yssledovanye vlyianyia deformatsyonnykh napriazhenyi na metrolohycheskye kharakterystyky termopreobrazovatelei soprotyvleniya”, *Kontrolno - yzmyrnyelnaia tekhnika*, no.32, s.94–96, 1982.
- [2] Ya. Sanotskyi, B. Stadnyk, P. Stoliarchuk, “Yzmenenye termoelektrycheskykh svoistv volframrenyevykh termoelektrodov”, *Kontrolno - yzmyrnyelnaia tekhnika*, no.36, s.73-77, 1984.
- [3] K. Rusynko, V. Malynyn, “Deformatsyia tverdogo tela s uchetom vremeni”, *Prykladnaia mekhanyka*, t.11(21), vyp.2, s.123, 1975.
- [4] B. Stadnyk, Ya. Sanotskyi, “Destabylyzatsyia termo-e.d.s. termoelektrycheskykh preobrazovatelei temperatury v termodynamycheskom aspekte”, *konf. “Ynformatsyonno - yzmyrnyelnye systemy”*, Lvov, USSR, 1982, s.82–83.
- [5] F. Skoropad, B. Stadnyk, “The physical aspects of the influence of elastic-deformed condition on thermo-e.m.f.”, *Thermoelectricity*, no.2, p.41-50, 1999.
- [6] P. Brydzhmen, *Fyzyka vysokyykh davlenyi*. Mynsk, Belarus: ONTY, 1935, s. 299-310.

[7] B. Stadnyk, "Novyi kryteriy otsenky nestablylnosti t.e.d.s. termoelektrycheskykh preobrazovatelei", *Teplofyzyka vysokyykh temperatur*, no.4. s.826-833, 1980.

[8] *The Fermi Surface: Its Concept, Determination and Use in the Physics of Metals*, by A.P. Cracknell, K.C. Wong, August 16, 1973.

[9] A. Lukhvykh, "Vlyaniye defektov na elektrycheskiye svoystva metallov", Mynsk, Belarus: Nauka y tekhnika, 1976.