

ВИМІРЮВАЛЬНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО І НАНОТЕХНОЛОГІЇ. ПРАКТИКА ТА ТЕОРІЯ

THERMOELECTRIC MATERIALS SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY. PRACTICE AND THEORY

Стадник Б., Яцишин С., Луцик Я., Бубела Т.

Національний університет "Львівська політехніка", Україна;

Фрөліх Т.,

Технічний університет м. Ільменау, Німеччина

Bohdan Stadnik, Svyatoslav Yatsyshyn, Yaroslav Lutsyk, Tetiana Bubela

Lviv Polytechnic National University, Ukraine;

T. Frohlich

Technical University of Ilmenau, Germany

<https://doi.org/>

Анотація. Прогрес у галузі термоелектрики вимагає подальшого розвитку матеріалознавства углиб речовини завдяки використанню прикладних і теоретичних здобутків нанотехнологій, зокрема нанотермодинаміки. Це дає змогу розширити спектр чинних термодинамічних сил з урахуванням сил, притаманних наноструктурованим речовинам, та підвищити ефективність залучення концепції вихрових термоелектричних струмів для точнішого вимірювання температури термоелектричними сенсорами. Проведені дослідження матеріалів термоелектричних сенсорів охоплюють не лише вивчення стабільності термо-ЕРС, але й вивчення їх методами неруйнівного акустичного контролю. Це дає змогу оцінити й розвинути роль специфічних механізмів формування вихрових термоелектричних струмів у дрейфі термо-ЕРС.

Ключові слова: термоелектричне матеріалознавство, стабільність термо-ЕРС, акустичні методи досліджень, локальні вихрові термоелектричні струми.

Abstract. Progress in the field of thermoelectricity requires the further development of material science deep into the substance through the use of the achievements of applied and theoretical advances in nanotechnologies, including nanothermodynamics. This enables to expand the range of current thermodynamic forces, taking into account the forces inherent in nanostructured substances, and to increase the efficiency of attracting the concept of eddy thermoelectric currents in order to increase the accuracy of temperature measurement by thermoelectric sensors. The researches of materials of thermoelectric sensors have not only included not only the study of the stability of thermoelectric sensors, but their study by their methods of non-destructive acoustic control. This makes it possible to assess and develop the role of specific mechanisms for the formation of eddy thermoelectric currents in the drift of thermoelectric power.

According to the results of acoustic studies of thermometric materials of thermoelectric sensors, the possibilities of their characterization were revealed in a non-destructive way. The influence of micro and nanostructural effects on the formation of local eddy thermoelectric currents as the source of thermoelectric power is evaluated. Taking into account thermodynamic forces and flows inherent in nanostructured thermoelectric materials, it becomes possible to modify the concept of local eddy thermoelectric currents concerning the enhancement of the accuracy of temperature measurement. The mechanism of currents formation due to the effect of coherence in nanostructured materials is studied. Here minimal temperature changes lead to the appearance of currents. On the other hand, the similar mechanism caused by the gradient of mechanical stresses raises. The latter permits the modification of thermoelectric materials by forming multidimensional fields of elastic micro stresses that can be especially effective for nanostructured thermoelectric materials.

Eddy thermoelectric currents, for which a temperature gradient is required, can be considered a partial case of a much broader class of eddy electrical currents occurring in an electrically conducting substance under the influence of fluctuations in thermodynamic parameters. The stability of thermoelectric power, as well as its magnitude, can be substantially enhanced in nanostructured materials by the direct formation of gradients of thermodynamic parameters, different from the temperature gradient.

Key words: Thermoelectric materials science, Drift of thermoelectric power, Acoustic research methods, Local eddy thermoelectric currents.

Вступ. Електронні елементи та нанотехнології

На точність вимірювання температури термопарами істотно впливає рівень шумів, що виникають у термометричному колі й зумовлені термоелектричною неоднорідністю матеріалу в змінних темпера-

турних полях. Внутрішні механічні напруження відповідальні за виникнення локальних механічних неоднорідностей, а, відтак, термоелектричних шумів. Якщо зазначені процеси і фактори детально вивчено на масивних зразках, то в нанотехнологіях такі дослідження не проводились на належному рівні.

Водночас розвиток нанотехнологій (для прикладу, створення конструкцій мультизатворних польових транзисторів на основі технологій 3D пружного деформування [1]) привів до появи ускладнених технологій дослідження наноелементів [2] мікросхем, зокрема нанодротів [3]. Близькі результати формування квантових точок у термофотовольтаїчних перетворювачах та світлоemisійних діодах тощо свідчать про винятково важливу роль механічних напружень. Їх вважають рушійною силою цих точок, оскільки вони змінюють геометрію та структуру зон і ефективну масу електрона всередині квантової точки [4]. Надалі зосередимось на нанодротах, позаяк саме вони формують конструктивну основу нанотермопар. Нанорозмірні об'єкти власне відрізняються від макрооб'єктів тим, що значна частина атомів циліндричного зразка діаметром 5 нм містяться на поверхні, крім того що її радіус згину малий. Очевидно, внаслідок цього зусилля розтягу приповерхневих шарів дуже високі, як і в результаті суттєво підвищений модуль Юнга, що визначає винятково пружний характер деформування зразків.

Значні еластичні напруження, до $\sim 10\%$, можуть генеруватися епітаксією або зовнішнім навантаженням у малооб'ємних наноматеріалах або в наноструктурованих масивних зразках. Це приводить до появи нових можливостей щодо регулювання фізичних та хімічних властивостей матеріалу, таких як електронні, оптичні, магнітні, фононні та каталітичні властивості, зміною шестивимірних еластичних напружень як безперервних змінних. За умови контролю полів еластичних напружень відкривається набагато більший простір для оптимізації функціональних властивостей матеріалів. [1]. Зауважимо, що, хоча вже досягнуто неймовірного прогресу в галузі інженерії пружної деформації нанодротів та атомних аркушів, у цьому напрямку залишається багато проблем. Перш ніж мрія про нові концепції деформаційно-модульованих нанопристроїв (термоелектричних сенсорів) реалізується і змінить повсякденне життя, потрібні інноваційні ідеї, нові означення характеристик та потужніші й ефективніші методи теоретичних розрахунків та моделювань [3].

Проблематично зв'язати результати досліджень матеріалів термоелектричного матеріалознавства із фундаментальними засадами термоелектрики, до яких зарахуємо, передусім, механізм локальних вихрових термоелектричних струмів [5], особливо корисний для термоелектричної енергетики. Проте остання через спрямованість на суто енергетичні характеристики звертає недостатньо уваги на порівняно тонкі ефекти стабільності термоелектричних характеристик.

Мета роботи

На основі неруйнівних досліджень акустичних характеристик та подальшого розвитку концепції локальних вихрових термоелектричних струмів, причому із залученням положень нанотермодинаміки, вивчити можливість підвищення стабільності термо-ЕРС термоелектричних матеріалів.

Термоелектричні перетворювачі температури та їхня метрологічна надійність. Стабільність показів ТП

Термоелектричні перетворювачі температури (надалі – ТП) домінують в ядерній енергетиці (переважно це ТП типу КТМС із чутливими елементами ХА та ХК). Особливо важливе значення для їх ефективного застосування має стабільність метрологічних характеристик, а саме стабільність термо-ЕРС у кожній точці температурної шкали. Зазначені проблеми розглянуто у низці праць, у яких детально вивчено зв'язок вказаної характеристики з іншими електричними параметрами, а також із металографічною структурою термометричних матеріалів. Стабільність показів термоелектричних сенсорів, виготовлених з кабелю діаметром 4 мм, за температури 698 ± 10 К можна оцінити з рис. 1 [6].

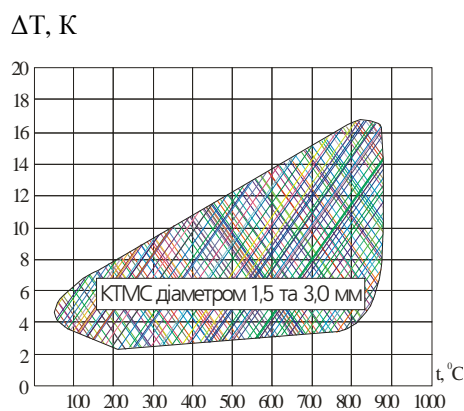


Рис. 1. Зміни термо-ЕРС кабельних термоелектричних термометрів градування ХА

Figure 1. Drift of thermoelectric power of K-type cable thermoelectric transducers

Паралельно виконували дослідження методами рентгеноструктурного, спектрального й електронно-мікроскопічного аналізу процесів, які відбувались у термометричних матеріалах (хромелі й алюмелі). Встановлено, що істотним чинником впливу на стрімку зміну метрологічних параметрів є виникнення структурних і хімічних мікронеоднорідностей на границях зерен.

Зміни термо-ЕРС термометричних матеріалів пояснюються:

- зовнішніми причинами, які ефективно усуваються коректно проведеними заходами на етапі виготовлення ТП: а) взаємодією термоелектродів із довкіллям (ізоляційними або захисними матеріалами, а також матеріалами елементів об'єктів, температура яких вимірюється); в) взаємодією термоелектродів між собою;

- внутрішніми причинами – змінами стану термометричних матеріалів внаслідок здійснення процесів рекристалізації, фазових перетворень або під впливом таких факторів, як електромагнітне поле, високий тиск, ударні хвилі тощо.

Нестабільність термо-ЕРС термометричних матеріалів істотно залежить від температури і часу нагрівання, а також від кількості й характеру термоциклів. Для вивчення внутрішніх причин змін метрологічних характеристик попередньо необхідно виокремити і мінімізувати фактори, здатні безпосередньо впливати на згадані характеристики.

Вивчення термометричних матеріалів акустичними методами

Для уточнення дії факторів впливу проведено дослідження термометричних матеріалів, зокрема хромелю та алюмелю, структурно чутливими методами неруйнівного контролю, а саме методами акустичного контролю. Зауважимо, що аномалії швидкості поширення звуку в металевих стеклах, які є добрими термометричними матеріалами, можна пояснити резонансним або релаксаційним поглинанням у дворівневій системі. Внесок релаксаційного процесу зростає із підвищенням температури, що зумовлює виникнення за певних температур мінімуму внутрішнього тертя, зміну характеру електричних шумів (перехід від теплових шумів до $1/f$ шумів). Це питання близьке до проблем нанотехнології, де чимало ефектів мезорівня багато у чому зумовлені полями значних механічних мезонапружень.

Для глибшого з'ясування картини виникнення і впливу вихрових термоелектричних струмів такі термометричні матеріали, як хромель, алюмель та копель, досліджено методами внутрішнього тертя. Зокрема, вивчено температурні залежності швидкості проходження ультразвукового сигналу крізь згадані матеріали та залежності амплітуди сигналу від температури, тобто визначено рівень втрат сигналу (згасання).

Дослідження залежності часу проходження ультразвукового сигналу від температури здійснювали так: досліджувані зразки розташовували у печі з початковою температурою ≈ 20 °С відтак піч нагрівали до максимальної для досліджуваного зразка температури. Максимальною вважали

температуру, до якої досліджувані матеріали використовують у термоелектричній термометрії, зокрема для хромелю та алюмелю – 1000–1200 °С, для копелю – 800–1000 °С. Після нагрівання піч охолоджували до початкового значення температури. За один такий цикл досліджень, який тривав приблизно чотири години, отримано 12–15 тисяч результатів вимірювань, поданих на рис. 2 у вигляді температурної залежності відносної зміни часового міжімпульсного інтервалу.

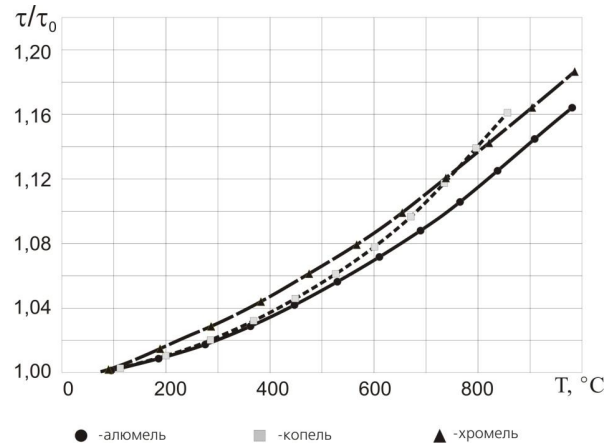


Рис. 2. Температурні залежності часового інтервалу проходження акустичного сигналу крізь циліндричні зразки

Figure 2. Temperature dependences of time interval of an acoustic signal passing through cylindrical specimens

Як бачимо, залежностям притаманний нелінійний характер, явно виражений для копелю. Під час досліджень також відзначено зменшення амплітуди сигналу в разі нагрівання вище від ~ 700 °С для алюмелю та хромелю і понад ~ 550 °С для копелю. Ці відмінності можна пояснити на підставі реологічної теорії процесами переходу за зазначених температур від нерелаксованого модуля пружності до релаксованого модуля внаслідок ефекту зернограничного проковзування за підвищених температур. Такий перехід спостерігається у більшості металів та сплавів у разі їх нагрівання до температур, вищих від ~ 50 % температури топлення.

Аналіз температурної залежності внутрішніх втрат у досліджуваних матеріалах дає змогу за згасанням акустичного сигналу в матеріалі вивчати процеси, які відбуваються у них. Втрати енергії, які посилюють внутрішнє тертя, можуть виникати за таких умов: тертя під час взаємодії з ядром дислокації, у якому напруження значне; тертя, спричинене локальним впорядкуванням структури; тертя за рахунок внутрішніх напружень, які виникають унаслідок розчинення атомів, розміри яких не відповідають матричним.

Під час досліджень вимірювали залежність амплітуди сигналу від температури (рис. 3), що відображає зміну внутрішнього тертя у матеріалі.

На початковому етапі нагрівання амплітуда дещо збільшується, що свідчить про повільне зниження рівня внутрішнього тертя. У діапазоні температур 200–400 °С спостерігається незначне

зменшення амплітуди; це може означати, що дефекти кристалічної ґратки почали рівномірно розподілятися, посилюючи напруження у матеріалі. На момент досягнення температури, що відповідає приблизно половині температури топлення, у всіх матеріалів спостерігається стрімке зменшення амплітуди, що свідчить про зростання внутрішніх втрат.

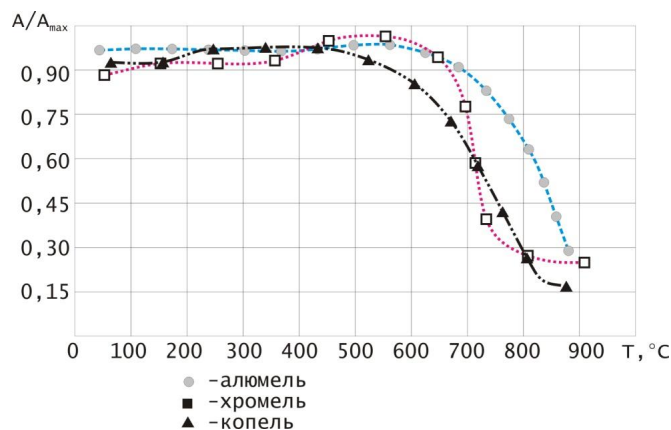


Рис. 3. Температурні залежності рівня втрат у зразках термоелектричних матеріалів

Figure 3. Temperature dependences of the losses in samples of thermoelectric materials

Якщо зіставити криві на рис. 2 із графіком температурної залежності внутрішніх втрат на рис. 3, бачимо різкий злам для внутрішнього тертя, коли температура досягає $0,5 T_{\text{топл}}$.

Скористаємось графіками отриманих залежностей акустичних втрат (рис. 3) у хромелі, алюмелі та копелі та оцінімо їх можливий вплив на зміни термо-ЕРС термопар типу ХА і ХК, перетворивши належно дані рис. 3. Оскільки умови експлуатації термопар передбачають одночасне використання в тих самих температурно-часових умовах двох різних термоелектродів, наприклад, хромелевого та алюмелевого електродів термопарі ХА, то на рис. 4 наведено відносні зміни рівня втрат,

притаманні термопарі ХА. Подібно оцінено відносні зміни рівня втрат термопар типу ХК.

Отже, втрати у хромелі та алюмелі починають відрізнятися, починаючи від температури 650 °С. Коли втрати в обох термоелектродах термопарі змінюються однаково за характером, то, швидше за все, вони призводять до взаємоскомпенсованих змін термо-ЕРС цих електродів ΔU_1 та ΔU_2 , тому до мінімальних змін нестабільності термо-ЕРС термопарі ΔU_{th} . Тобто до температури 650 °С, коли температурні залежності відносних змін втрат рівня втрат (див. рис. 4) нульові або мінімальні, зміни термо-ЕРС термопарі малі або ж незначно зростають залежно від тривалості температурної витримки (див. рис. 1).

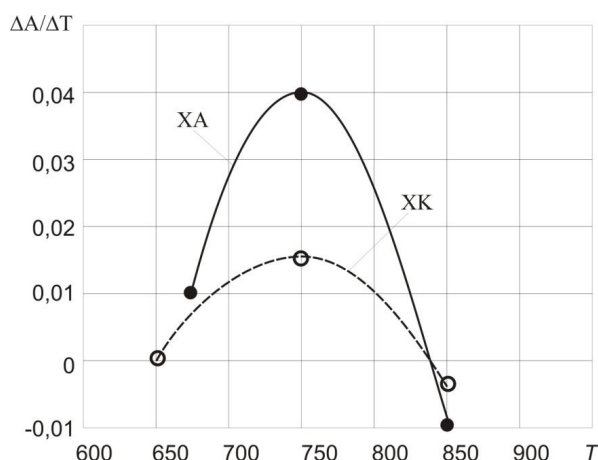


Рис. 4. Температурні залежності відносних змін рівня втрат термопар типів ХА і ХК

Figure 4. Temperature dependences of relative changes in the losses of thermoelectric T- and Chromel-Copel types transducer

Це пояснюється доволі просто: коли $\Delta U_{th} = \Delta U_1 - \Delta U_2 = [\Delta\alpha_1(T) - \Delta\alpha_2(T)]\Delta T$, де $\Delta\alpha$ – зміни абсолютних термо-ЕРС кожного термоелектрода, то: а) за умови рівності змін абсолютних термо-ЕРС цих електродів, внаслідок подібних структурних процесів, зміни термо-ЕРС термопари мінімальні; б) за умови пропорційності змін абсолютних термо-ЕРС обох електродів внаслідок подібних структурних процесів зміни термо-ЕРС термопари наростають із температурою, причому доволі рівномірно, якщо в обох електродах відбуваються близькі за сутністю металоструктурні процеси, для прикладу, перехід від нерелаксованого модуля пружності до релаксованого модуля внаслідок ефекту зернограничного проковзування за підвищених температур ($0,5 T_{mолл}$). Тому і дрейф термо-ЕРС термопари типу ХА зростає від зазначеної температури, досягаючи максимуму за 750°C . Такий характер пояснюється різним рівнем механічних напружень та їх градієнтів у двох термометричних матеріалах (рівень градієнтів температури в обох матеріалах можна вважати однаковим, оскільки два термоелектроди трасують паралельно).

Зауважимо, що згідно з рис. 3 рівень механічних напружень термометричних матеріалах зростає у два–чотири рази з підвищенням температури їх використання від 550°C до 850°C , чим і пояснюється зниження практично до нуля відносних змін рівня втрат (рис. 4), але водночас і зниження нестабільності термо-ЕРС за температури 850°C . Аналогічно змінюються характеристики термопари типу ХК, хоча металоструктурні процеси у вказаних термоелектродах ближчі, а відносні зміни рівня втрат (рис. 4) у термопари ХК значно менші.

Перехід від рівня механічних напружень у термоелектронному матеріалі до абсолютної термо-ЕРС та її змін природно пов'язують з елементарними вихровими термоелектричними струмами, що пронизують кожний елементарний мікрооб'єм матеріалу, формуючи абсолютну та інтегральну термо-ЕРС матеріалу.

Модель вихрових струмів та прогнозування стабільності термо-ЕРС

Випадок вихрових термоелектричних струмів (градієнт температури)

Підкреслимо, що нас цікавить як можливість реєстрації вихрових, не завжди термоелектричних, струмів, так і вивчення їх впливу на термо-ЕРС термоелектричних матеріалів. Вказане зіставлення уможлиблюється за умови використання та подальшого розвитку теорії виникнення термо-ЕРС, побудованої на засадах локальних вихрових термоелектричних струмів [7]. Тобто кожний елементарний об'єм термометричної речовини

генерує у своїх межах вихори термоелектричного струму, які, накладаючись, формують сумарне значення термо-ЕРС.

У негомогенному термометричному матеріалі локальні термо-ЕРС і локальні електричні провідності змінюються по перерізу, формуючи так звані вихрові струми, близькі до струмів, зазначених у [8]. Результуюче відкрите термометричне коло термопари неможливо отримати без підсумування локальних термо-ЕРС поперек і поздовж циліндричного термоелектрода. За умови існування еквівалентного електричного кола для згаданого термоелектрода, що складається із двох складових відповідно до змін як радіального, так і аксіального хімічного складу, їх можна підсумувати. Сумарна термо-ЕРС U_S отримана як середньозважена величина, як фактор зважування вибрані нормалізовані електричні провідності. Тоді зміни інтегральної термо-ЕРС визначені як:

$$U_S = \frac{U_1 s_1 + U_2 s_2}{s_1 + s_2}, \quad (1)$$

де $s = \frac{RA}{l}$, R – електричний опір; A – площа

поперечного перерізу; l – довжина термоелектрода. Для прикладу, за незначної тривалості відпалювання зміни інтегральної термо-ЕРС обернено пропорційні до діаметра. За умови тривалого відпалу за високих температур зміни відбуваються по всій товщині термоелектрода, проте нас цікавить саме зв'язок цих змін (рівня втрат) зі змінами інтегральної термо-ЕРС.

Наприклад, прийемо, що вихідний термоелектричний матеріал характеризується інтегральною термо-ЕРС $U_1=U_0$ та провідністю $\sigma_1=\sigma_0$. Тоді відповідні характеристики поверхневого зміненого шару будуть: $U_2=U_0 + \Delta U$; $\sigma_2=\sigma_0 + \Delta\sigma$. Відповідно (1) змінюється до:

$$U_S = \frac{2U_0 s_0 + U_0 \Delta s + \Delta U \cdot s_0 + \Delta U \cdot \Delta s}{2s_0 + \Delta s}, \quad (2)$$

де $\Delta U \cdot \Delta\sigma \rightarrow 0$, як величина другого порядку малості порівняно з іншими величинами цього виразу. Проаналізуємо цей вираз: а) за умови, що $\Delta\sigma \rightarrow 0$ і $\Delta U \rightarrow 0$, отримаємо $U_S=U_0$; б) коли $\Delta U \rightarrow 0$, а $\Delta\sigma \rightarrow \Delta\sigma_c$, одержимо $U_S=U_0$; в) коли $\Delta\sigma \rightarrow 0$, а $\Delta U = \Delta U_c$, то отримуємо: $U_S = U_0 + \Delta U_c/2$. Звідси випливає, що тільки зміна термоелектричних властивостей матеріалу здатна привести (у граничних випадках) до зміни результуючої термо-ЕРС U_S .

Далі, повертаючись до нанотехнології з її технологічно зумовленими значними механічними напруженнями та поверхнями, врахуємо залежність термо-ЕРС від механічних напружень, виражену в

розглядуваному підході локальних вихрових термоелектричних струмів:

$$U_S = U_0 + DU = \frac{S}{2e} \int_{T_c}^{T_h} \int_{s_c}^{s_h} dedT / 2. (3)$$

Для лінійної динамічної задачі термопружності, реальної для наноструктурованих матеріалів, цей вираз необхідно розглядати у часі, оскільки нас цікавлять саме такі зміни, які порівняно легко встановити експериментально. Для цих матеріалів незначні зміни температури у часі призводять до сплеску термо-ЕРС через доволі істотні зміни рельєфу механічних напружень. Інакше, внаслідок відмінностей наноструктурованих матеріалів від традиційних, їм притаманні суттєві відмінності, що стосуються виникнення і дії локальних вихрових термоелектричних струмів: останні посилюються на порядок і більше внаслідок дії значно сильніших (за тих самих змін температури) градієнтів механічних напружень, спричинених технологічними чинниками виготовлення.

Термометричний матеріал, який доцільніше розглядати, як сукупність n елементарних кластерів, що радіально і поздовжньо заповнюють циліндричний термоелектрод, краще описується виразом:

$$U_S = \frac{\sum_{i=1}^n U_i s_i}{\sum_{j=1}^k s_j}. (4)$$

Результуюча інтегральна термо-ЕРС U_S визначається сумою локальних вихрових термоелектричних струмів певних зон, поділеною на сумарну електропровідність вказаних зон. Коли окремі складові чисельника, тобто окремі вихрові термоелектричні струми, тотожні між собою, описуючи хімічно однорідний матеріал без істотних перепадів механічних напружень, то $\sum U_i \sigma_i = U_i \sum \sigma_i$ і термо-ЕРС за (4) становить U_i . Тобто сумарне значення термо-ЕРС не змінюється, незалежно від електропровідності цих кластерів. За умови тотожності цих струмів у об'ємі речовини результуючий струм концентрується на поверхні, формуючи поверхневу складову термо-ЕРС. У разі відмінності зазначених струмів виникає додаткова складова результуючого струму, причетна до формування об'ємної складової інтегральної термо-ЕРС.

Випадок вихрових термоелектричних струмів (градієнт температури) за наявності градієнта механічних напружень

Далі розглянемо результати вивчення внутрішнього тертя у зразках. Зростання рівня тертя означає посилення акустичного розсіювання,

пов'язаного із виникненням неоднорідностей, дислокаційних ансамблів тощо, що приводить до зменшення електропровідності. Одночасно ці процеси проявляються у зміні локальних вихрових термоелектричних струмів і, тим самим, у зміні інтегральної термо-ЕРС. Якщо вихровий термоелектричний струм певного кластера $U_i \sigma_i$ зростає у два рази за незмінної електропровідності σ_i , то за наявності 100 таких кластерів у об'єкті, згідно з виразом (4), інтегральна термо-ЕРС зразка U зміниться на 1 %.

Для прикладу, під час поверхневої карбідизації вольфраму, коли виникають поверхневі мікротріщини зразка, пошкоджується незначний мікрооб'єм термометричної речовини. Проте, внаслідок дії інтенсивних полів механічних мікронапружень, значення яких можуть досягати 100 МПа, змінюються одночасно як локальна термо-ЕРС, так і питома електропровідність цього кластера, остання стрімко знижується, хоча сумарна електропровідність знижується (для 100 кластерів) всього на 1 %. Інтегральна термо-ЕРС може, загалом, незначно зростати або зменшуватись, проте катастрофічно знижується середній термін служби перетворювача за незмінного напруження на відмову.

Нанотермодинаміка, поля механічних напружень та стабільність показів термоелектричних термометрів

Оскільки за основою наноматеріали, за рідкісними винятками, можна вважати квазінерівноважними речовинами, то до них цілком правочинно застосувати флуктуаційно-дисипаційну теорему, що зв'яже рівноважну і нерівноважну термодинаміку. За підходом І. Пригожина [9], будь-який з макроскопічних процесів є результатом багатьох більш чи менш когерентних мікроскопічних процесів. Мікроскопічні ступені вільності проявляються як флуктуації, що можна описати, вводячи додаткові адитивні членів рівняння для макроскопічних величин. Саме так ми робили, вивчаючи дрейф функції перетворення термоелектричного перетворювача. А для уникнення кореляційних ефектів різних чинників впливу, що вельми важливо для забезпечення точності у метрології, застосовано термодинамічний підхід, згідно з яким відомі термодинамічні величини формують експериментально обґрунтовану систему не зв'язаних між собою (некорельованих) чинників впливу [10].

Термодинамічні підходи до підвищення метрологічної стабільності термометричних матеріалів

Зменшення нестабільності термо-ЕРС термічною обробкою досягається, переважно,

максимальним наближенням термодинамічного стану матеріалів до стану рівноваги, тобто відпалюванням за високих температур, що забезпечує завершення процесу рекристалізації. Проте відпалювання не завжди можливе і причини цього для різних матеріалів можуть бути різними. Термоелектрод зі сплаву неблагородних металів не може бути відпалений за високих температур, оскільки інтенсивно оксидується й стає неоднорідним. Наприклад, дріт із хромелю необхідно відпалювати або за температури, яка незначно перевищує температуру початку рекристалізації, або за високої температури, проте пізніше додатково відпалювати за 650...730 К.

Під час високотемпературної експлуатації температура в термопарах змінюється від максимального значення до мінімального (температури довкілля), тому термодинамічні параметри (термодинамічний стан) вважають плавно розподіленими вздовж термоелектродів. Головна мета стабілізації метрологічних характеристик термометрів вбачається в цілеспрямованому створенні у термометричних матеріалах саме такого стану, який би максимально відповідав умовам майбутньої експлуатації. Отже, можна підвищити два показники надійності термометрів: середнє напрацювання на відмову та середній термін служби. Критерієм відмови вважають вихід основної похибки за встановлені межі, а критерієм гранично допустимого стану – механічне руйнування конструктивних елементів.

Розгляд феноменології термоелектричних явищ зосереджує увагу на двох основних для термометрії складових рівняння термодинамічного стану. До них належать електрична й теплова складові, які спільно формують спектр простих термоелектричних явищ. Коли до них долучається хімічна складова, яка визначає масоперенесення, феноменологія ускладнюється за наявності поздовжнього градієнта температури: формується компонент нестабільності термо-ЕРС хімічного походження. Аналогічним вважається вплив механічної складової рівняння, яка відповідає за інший компонент нестабільності (жорсткі умови використання зумовлюють механічні напруження в термоелектродах і погіршують метрологічні характеристики).

Термометричний матеріал розглядається як виокремлена термодинамічна система, яка описується основним рівнянням термодинаміки:

$$dE_{int} = TdS + \sum_k m_k dn_k - pdV, \text{ де } E_{int} - \text{внутрішня}$$

енергія; S – ентропія; m_k – рівень хімічного потенціалу k -го компонента системи вмістом n_k ; p – тиск; V – об'єм. За сталого значення внутрішньої енергії $dE_{int} \approx 0$ для квазірівноважних процесів, коли

$$dS \approx 0 \quad (\text{для } 1 \text{ г-молю речовини})$$

$$TdS + \sum_k m_k dn_k = pdV. \text{ З урахуванням цього, зміни}$$

інтегральної термо-ЕРС DU термопар, зумовлені фізико-хімічними чинниками, за наявності градієнта температури $\tilde{N}T$ і, відповідно, градієнта хімічного потенціалу $\tilde{N}m$, визначаються залежністю:

$$DU = \frac{1}{e} \int_0^x \nabla m dx = \frac{1}{e} \int_{T_c}^{T_h} \nabla m dT = \\ = \frac{1}{e} \int_{T_c}^{T_h} \sum_k \nabla m_k n_k dT = \frac{p}{e} \int_{T_c}^{T_h} \int_{V_1}^{V_2} dV dT, \quad (5)$$

де T_c та T_h – відповідно температури холодного та гарячого злутів, тобто в умовах пружного деформування існує пропорційність між прикладеним тиском та змінами термо-ЕРС (див. рис. 5). Зафіксовано зниження температури у пружній області деформування. З переходом у область пластичного деформування зміни температури у локальних об'ємах деформованої речовини набували тенденції до змін за знаком; тоді як зміни термо-ЕРС складніші за характером і прогнозами.

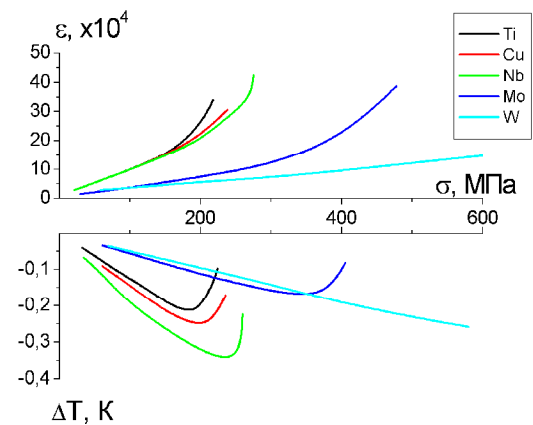


Рис. 5. Зв'язок механічних напружень та деформацій у пружній області зі зміною температури зразка, фіксованою за допомогою термоелектричного термометра

Figure 5. Connection of mechanical stresses and deformations in an elastic region with temperature changes of specimens fixed with a thermoelectric thermotransducer

Вельми цікавий вплив ударних навантажень на термо-ЕРС [11] мідь-константанової термопари. Під дією тиску 30 ГПа її термо-ЕРС становила 250 мВ за температури ~ 200 °С і характеризувались оборотністю, що свідчить саме про пружну деформацію, прикладену до термометричних матеріалів термопари. Проте, згідно з [12], термо-ЕРС повинна досягати ~ 1100 мВ (див. рис. 6) за

вказаної температури. Тобто зміни термо-ЕРС, зумовлені пружною деформацією, становлять -850 мВ, практично на 80 % зменшуючи вихідний сигнал термопару.

Не виключено, що саме тут, у момент дії ударного навантаження, проявляється *ефект зв'язності*, що формує додаткове розуміння механізмів творення та дії вихрових струмів. Згідно з ним у моменти істотних відхилень від стану термодинамічної рівноваги об'єктів виникає взаємодія незалежних складових основного рівняння термодинаміки.

У такому разі, згідно з класичною теорією теплопровідності, єдиною причиною виникнення теплового потоку в тілі вважається наявний градієнт температури, відмінний від нуля. Проте під час теплового деформування тіла з коефіцієнтом \mathcal{E} , якщо швидкість теплового потоку велика, виникає ефект, який полягає у взаємодії полів деформацій та поля температури. Оцінювали його впливу на зразках зі скла та сталі, коефіцієнти температуропровідності χ яких приблизно однакові.

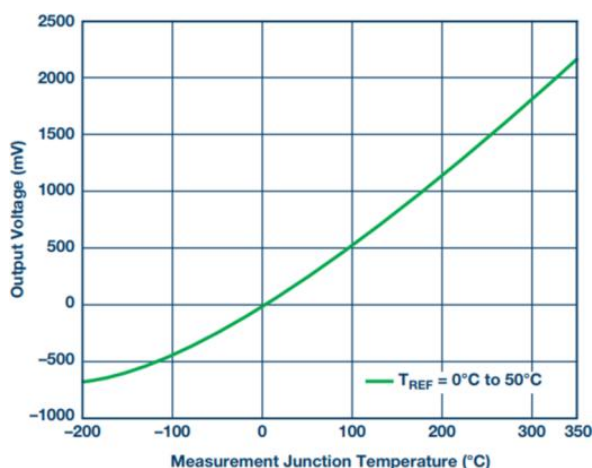


Рис. 6. Градувальна характеристика мідь-константанової термопару [12]

Figure 6. The calibration characteristic of T-type thermoelectric transducer [12]

Однак скла, як і інші подібні матеріали – пластик, кераміка, характеризуються високими значеннями параметрів зв'язності: $e/cT \ll 400$, тоді як для сталі цей параметр $\ll 20$. Тобто незначний перепад температури призводить до істотних деформаційних змін кераміки, на відміну від сталей, для яких аналогічні зміни температури у часі призводять до менших у 20 разів деформаційних змін.

Вплив наноструктурних факторів на термо-ЕРС

Прогрес у технологіях пов'язаний із розумінням суті процесів, що відбуваються, тобто із залученням нанотехнологічних підходів. Зокрема, нанотермодинаміка [13], що формулює методологічні підстави нанотехнологій, зосереджує увагу на двох додаткових ступенях вільності, притаманних наноматеріалам. Це – ступінь вільності, спричинений наявністю нанофаз значної поверхні з істотним поверхневим натягом, та ступінь вільності, зумовлений наявністю передвиділених других фаз із високими локальними механічними напруженнями. Саме до таких матеріалів належать металеві скла: в межах їх двофазної моделі у матриці існують включення, до прикладу, псевдофаз, якими є мікрооб'єми з відмінною густиною; тому властивості матеріалу залежать від технологічних особливостей його виготовлення. Аналіз за допомогою програми “CurveExpert” температурних залежностей електричного опору металевих стекол системи $Fe_{40}Ni_{38}P_{13}B_9$ та залучення підходів нанотермодинаміки дали змогу пояснити унікальність металевих стекол, а саме: близькі до нуля значення температурного коефіцієнта електричного опору (завдяки цьому скла придатні для виготовлення прецизійних резисторів, тензорезисторів, а також термоелектродів ТП). Останні характеризуються винятковою стабільністю термо-ЕРС – 10 нВ за 100 годин експлуатації за температури 800 К – внаслідок існування локальних полів механічних напружень у матеріалі (рис. 7).

Останнім притаманні значні перепади напружень за відсутності їх градієнта в межах довжини термоелектродів. Якщо наявні істотні локальні вихрові термоелектричні струми, за умови їх ідентичності, інтегральна термо-ЕРС встановлюється на певному рівні, що відповідає оптимальній характеристиці, а сформований мікрорельєф напружень дуже успішно стабілізує зазначену характеристику. Незначні зміни термоелектричних властивостей підтверджують визначальну роль градієнта механічних напружень, як і концентраторів механічних напружень, у виникненні змін функцій перетворення. У досліджуваних матеріалів завдяки їх специфічній структурі – відсутності границь зерен, рекристалізованих чи нерекристалізованих областей, – немає підстав для виникнення вказаного градієнта та зв'язаної з ним термодинамічної сили.

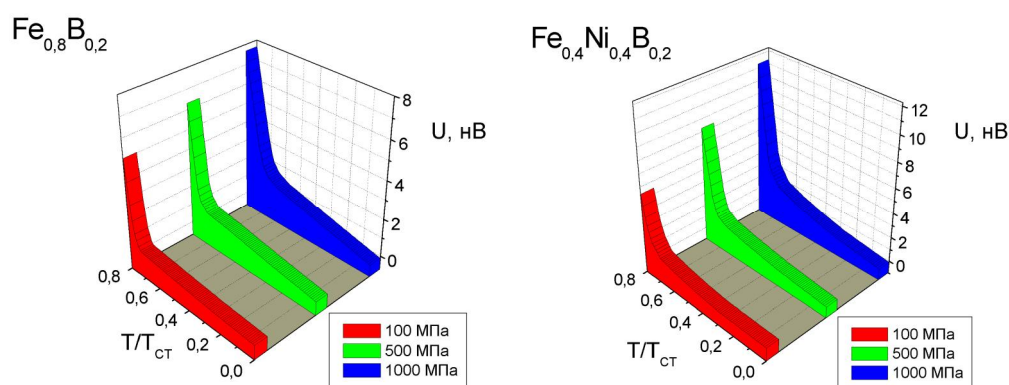


Рис. 7. Температурні залежності змін інтегральної термо-ЕРС металевих стекол за різних зусиль розтягу

Figure 7. Temperature dependences of the changes of the integral thermo-emf of metallic glasses on tensile forces

Засади формування вихрових струмів за відсутності градієнта температури, прикладеного до субстанції

Викладене вище означає, що для вивчення внутрішніх причин нестабільності термо-ЕРС вже недостатньо термодинамічного підходу, позаяк бажано розуміти феноменологію явища термо-ЕРС на мікро- і нанорівнях, тобто необхідно реалізовувати нанотермодинамічний підхід. Це потрібно і у спорідненій галузі термоелектричного матеріалознавства, а саме у термоелектричній енергетиці, де прогрес у підвищенні термоелектричної добротності пов'язують із досягненнями у нанотехнологіях [14]. З одного боку, необхідно розвивати нанотермодинаміку, а, з іншого боку, феноменологію явища термо-ЕРС на мікро- і нанорівнях (підхід локальних вихрових струмів [5]). Для прикладу, в [15] розвинено модель вихрових термоелектричних струмів під час лазерного розтоплення двох різних металів, яка ґрунтується на термодинаміці нерівноважних процесів.

Оскільки переважно у наноструктурованих матеріалах термопар напрямком градієнта температури є поздовжнім і не збігається з напрямками градієнта механічних властивостей (∇S), що переважно орієнтований радіально стосовно нанозерен, то виникає низка прикладних завдань, спричинених різним характером протікання **вихрових термоелектричних струмів** (для прикладу, завдання підвищення коефіцієнта термоелектричної добротності направленою механічно-термічною модифікацією наноструктурованих матеріалів [16]). Роль градієнтів у формуванні сигналів сенсорів підкреслено у [17], де розвинено термоелектричний метод детектування різного виду дефектів матеріалів за градієнтами фізичних величин.

Логічний розвиток підходу, який ґрунтується на вихрових термоелектричних струмах, привів до створення термоелементів у формі спіралей [18], тобто, по суті, обмежився макрозразками. Навіть робота [19], у якій повідомлено про успіхи у нанорозмірному діапазоні, реалізує суто формальний підхід до описання термоелектричних матеріалів на основі концепції вихрових струмів. Значно далі пішли у [20], автори якої застосували метод магнітного детектування вихрових термоелектричних струмів для вивчення залишкових механічних мікронапружень у шарах металу, розташованих близько до поверхні зразка (за наявності локальної текстури, підвищеної густини дислокацій, дефектів зміцнення тощо). Ще далі пішли автори [7], які проаналізували можливості згаданого методу генерування термоелектричних струмів у анізотропних і негомогенних термоелектричних матеріалах для різних конфігурацій термоелектродів і створили нові типи 3D-термоелементів.

Висновки

1. За результатами акустичних досліджень термометричних матеріалів термоелектричних термометрів виявлено можливості їх характеризації неруйнівним методом.
2. Оцінено вплив мікро- і наноструктурних ефектів на формування локальних вихрових термоелектричних струмів як джерела виникнення термо-ЕРС.
3. Урахування термодинамічних сил і потоків, притаманних наноструктурованим термоелектричним матеріалам, дає змогу видозмінити концепцію локальних вихрових термоелектричних струмів стосовно підвищення точності вимірювання температури. Ефективним може виявитись механізм формування струмів унаслідок ефекту когерентності

в наноструктурованих матеріалах, де мінімальні зміни температури призводять до появи струмів, зумовлених не стільки градієнтом температури, скільки градієнтом механічних напружень. Це дає змогу модифікувати термоелектричні матеріали, формуючи в них багатовимірні поля пружних мікронапружень.

4. Вихрові термоелектричні струми, для виникнення яких необхідний градієнт температури, можна вважати частковим випадком значно ширшого класу вихрових електричних струмів, що виникають у електропровідній субстанції під дією флуктуацій термодинамічних параметрів. Стабільність термоЕРС, як і її значення, можна істотно підвищити у наноструктурованих матеріалах направленим формуванням градієнтів термодинамічних параметрів, відмінних від градієнта температури.

Подяка

Автори висловлюють глибоку вдячність колективу кафедри інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету “Львівська політехніка” за посильну допомогу в здійсненні досліджень.

Конфлікт інтересів

Конфлікт інтересів під час написання, підготовки та опублікування статті відсутній, як і взаємні претензії співавторів.

Література

- [1] Ju Li, Z. Shan, E. Ma, “Elastic strain engineering for unprecedented materials properties”, *MRS Bull.*, vol. 39, pp. 108–114, Feb. 2014, www.mrs.org/bulletin
- [2] M. Hÿtch, A. Minor, “Observing and measuring strain in nanostructures and devices with transmission electron microscopy”, *MRS Bull.*, vol. 39, pp. 138–146, Feb. 2014, www.mrs.org/bulletin
- [3] D. Yu, Ji Feng, J. Hone, “Elastically strained nanowires and atomic sheets”, *MRS Bull.*, vol. 39, pp. 157–166, Feb. 2014, www.mrs.org/bulletin
- [4] В. Курилюк, О. Коротченко, З. Цибрій, А. Ніколенко, В. Стрельчук, “Особенности напряженного stanu германиевых нанокристаллов в матрице SiO_x”, *Journ. of Nano- and Electronic Physics*, vol. 7, no. 1, 01029(5pp), 2015.
- [5] О. Лусте, *Фізика вихрових термоелементів і вимірювальних приладів на їх основі*, автореф. дис., Ін-т термоелектрики, Чернівці, Україна, 2003.
- [6] О. Huk, В. Stadnyk, S. Yatsyshyn, “Long life cable thermoelectric temperature converters. Reliability problems”, *Journ. of Thermoelectricity*, no. 2, pp. 70–75, 2004.
- [7] L. Anatyshuk, O. Luste, R. Kuz, M. Strutinsky, “Inverse problems of thermoelectricity”, *Journal of Electronic Mat.*, vol. 80, is. 5, pp. 856–861, May 2011.
- [8] И. Рогельберг, В. Бейлин, *Сплавы для термонапар*, справочник, Москва, СССР: Metallurgy, 1983.
- [9] С. Де Гроот, *Термодинамика необратимых процессов*, Москва, СССР: ИЛ, 1962, с. 146–177.

[10] Н. Булатов, А. Лундин, *Термодинамика необратимых физико-химических процессов*, Москва, СССР: Химия, 1984.

[11] R. Hanneman, H. Strong, “Pressure dependence of EMF of the thermocouples to 1300 °C and 50 kBar”, *Journ. Appl. Phys.*, vol. 6, pp. 1052–1056, 1973.

[12] S. Hunt, “AD8495 Interface to type T thermocouples”, Analog Device. <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/tech-articles/AD8495-Interface-to-Type-T-Thermocouples.pdf>

[13] H. Hofmann, *Advanced nanomaterials*, Course support, Powder Technology Laboratory, IMX, EPFL, Version 1, Sept. 2009.

[14] Z. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, J. Zou, “Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge”, *Progress in Natural Science: Mat. Internat.*, vol. 22, iss. 6, pp. 535–549, Dec. 2012.

[15] J. Paulini, G. Simon, I. Decker, “Beam deflection in electron beam welding by thermoelectric eddy currents”, *Journ. of Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 23, no. 5, pp. 486, 1990.

[16] Pr. Jood et al. “Al-Doped Zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties”, *Nano Lett.*, vol. 11 (10), pp. 4337–4342, 2011.

[17] H. Carreon, B. Lakshminarayan, W. I. Faidi, A. H. Nayfeh, P. B. Nagy, On the role of material property gradients in noncontacting thermoelectric NDE, *NDT & E International*, vol. 36, pp. 339–348, 2003.

[18] Л. Анагичук, “Про фізичні моделі термоелементів”, *Термоелектрика*, no. 1, с. 5–17, 2003.

[19] E. Savary, F. Gascoin, S. Marinela, “Fast synthesis of nanocrystalline Mg₂Si by microwave heating: a new route to nano-structured thermoelectric materials”, *Dalton Transactions*, iss. 45, 2010.

[20] H. Carreon, P. Nagy, M. Blodgett, “Thermoelectric nondestructive evaluation of residual stress in shot-peened metals”, *Journ. Res. in Nondestructive Evaluation*, vol. 14, iss. 2, pp. 59–80, 2002, orig.article 2009.

References

- [1] Ju Li, Z. Shan, E. Ma, “Elastic strain engineering for unprecedented materials properties”, *MRS Bull.*, vol. 39, pp. 108–114, Feb. 2014, www.mrs.org/bulletin
- [2] M. Hÿtch, A. Minor, “Observing and measuring strain in nanostructures and devices with transmission electron microscopy”, *MRS Bull.*, vol. 39, pp. 138–146, Feb. 2014, www.mrs.org/bulletin
- [3] D. Yu, Ji Feng, J. Hone, “Elastically strained nanowires and atomic sheets”, *MRS Bull.*, vol. 39, pp. 157–166, Feb. 2014, www.mrs.org/bulletin
- [4] V. Kurylyuk, A. Korotchenkov, Z. Tsibriy, A. Nikolenko, V. Strelchuk, “Features of the stressed state of germanium nanocrystals in the SiO_x matrix”, *Journ. of Nano- and Electronic Physics*, vol. 7, no. 1, 01029 (5pp), 2015.
- [5] O. Luste, *Physics of vortex thermocouples and measuring instruments on their basis*, Autoref. dis., Chernivtsi, Ukraine: Institute of Thermoelectricity, 2003.
- [6] O. Huk, В. Stadnyk, S. Yatsyshyn, “Long life cable thermoelectric temperature converters. Reliability problems”, *Journ. of Thermoelectricity*, no. 2, pp. 70–75, 2004.
- [7] L. Anatyshuk, O. Luste, R. Kuz, M. Strutinsky, “Inverse problems of thermoelectricity”, *Journal of Electronic Mat.*, vol. 80, is. 5, pp. 856–861, May 2011.
- [8] I. Rogelberg, V. Beylin, *Alloys for thermocouples*, Moscow, USSR: Metallurgy, 1983.

- [9] S. R. De Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, 1952.
- [10] N. Bulatov, A. Lundin. *Thermodynamics of irreversible physical and chemical processes*, Moscow, USSR: Chemistry, 1984.
- [11] R. Hanneman, H. Strong, "Pressure dependence of EMF of the thermocouples to 1300 °C and 50 kBar", *Journ. Appl. Phys.*, vol. 6, pp. 1052–1056, 1973.
- [12] S. Hunt, "AD8495 Interface to type T thermocouples", Analog Device. <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/tech-articles/AD8495-Interface-to-Type-T-Thermocouples.pdf>
- [13] H. Hofmann, *Advanced nanomaterials*, Course support, Powder Technology Laboratory, IMX, EPFL, Version 1, Sept. 2009.
- [14] Z. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, J. Zou, "Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge", *Progress in Natural Science: Mat. Internat.*, vol. 22, iss. 6, pp. 535–549, Dec. 2012.
- [15] J. Paulini, G. Simon, I. Decker, "Beam deflection in electron beam welding by thermoelectric eddy currents", *Journ. of Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 23, no. 5, pp. 486, 1990.
- [16] Pr. Jood et al. "Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties", *Nano Lett.*, vol. 11 (10), pp. 4337–4342, 2011.
- [17] H. Carreon, B. Lakshminarayan, W. I. Faidi, A. H. Nayfeh, P. B. Nagy, On the role of material property gradients in noncontacting thermoelectric *NDE, NDT & E International*, vol. 36, pp. 339–348, 2003.
- [18] L. Anatyckuk, "On physical models of thermoelements", *Thermoelectricity*, no. 1, pp. 5–17, 2003.
- [19] E. Savary, F. Gascoin, S. Marinela, "Fast synthesis of nanocrystalline Mg₂Si by microwave heating: a new route to nano-structured thermoelectric materials", *Dalton Transactions*, iss. 45, 2010.
- [20] H. Carreon, P. Nagy, M. Blodgett, "Thermoelectric nondestructive evaluation of residual stress in shot-peened metals", *Journ. Res. in Nondestructive Evaluation*, vol. 14, iss. 2, pp. 59–80, 2002, orig.article 2009.