

УДК 669.018.57

**М. Мельничук, канд. техн. наук**

*Луцький національний технічний університет*

## **ВПЛИВ ТЕРМОЦИКУВАННЯ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗАЛІЗО- КОНСТАНТАН І СТАБІЛЬНІСТЬ ТЕРМОПАРИ З-Кн**

**Резюме.** Досліджено вплив циклічної зміни температури при нагріванні до 400...800 К і охолодженні зі швидкістю  $10^4$  К/с до кімнатної температури на електроопір, термо-ЕРС та мікроструктуру термоелектродних матеріалів залізо і константан, а також на стабільність показів термопари залізо-константан (ТЗ-Кн). Похибка вимірювання, викликана термоцикуванням, представлена залежно від вимірюваної температури і числа термоциклів. При температурах вище 500°C вона може перевищувати допустимі значення, що вимагає переградування термопари ТЗ-Кн.

**Ключові слова:** термо-ЕРС, термопара, похибка вимірювань, термоцикування.

**N. Melnuchyk**

## **THERMO CYCLING INFLUENCE ON THE ELECTRO-PHYSIC PROPERTIES OF THERMO-ELECTRODE MATERIALS IRON- CONSTANTAN AND THEIR THERMOCOUPLE STABILITY**

**Summary.** Investigations concerning the improvement of the engineering units operation control, nuclear power plants in particular, have become of great importance especially after the repeated explosions in the reactor halls in Japan, which are likely to be caused by the decrease of the reactors hardware maintenance system control, thermoshock damages in the thermo-electrode wires in particular.

In the paper the effect of cyclic temperature changes on electrical resistance, thermal electromotive force and microstructure of the thermocouple materials iron and constantan (TIC), as well as on the stability of thermocouple iron – constantan when heated to 400 ... 800 K and cooled at a rate  $10^4$  K/s to the room temperature has been investigated. It is found that thermal cycling (50 cycles) in an inert environment during cooling from temperatures (873 K) increases the constant electric resistance by 3,5 % and that of iron by 29 %. Structural changes of the thermocouple wire after thermoshocks in the air testify the formation of microcracks of thermal origin on the surface of electrodes and increase of grain size. While cycling in the argon only slight growth of grains and partial decomposition of austenite in the iron thermal electrodes was observed.

The dependencies of the deviations of thermal electromotive force of the thermal electrodes on the number of cycles in the environment (argon, air) during calibration in the range of 293 ... 900 K are presented. According to the results an alloy constantan (-100 mV) is more sensitive to thermal cycling (heating in argon 50 cycles), for technically pure iron complex dependencies are observed: up to 15 cycles electronegative deviations that with the increase to 50 cycles are transformed into electropositive (+50 mV), are recorded. Thermal cycling of thermal electrodes in the air causes deviation of thermal electromotive force in 2 – 6 times higher, than after heating in argon.

It is shown that thermal cycling (50 cycles, heating in argon) will cause the deviation of iron – constantan values in minus 2,6° C, similar number of cycles while heating in the air will change iron – constantan values relatively NSC in minus 6,5° C.

**Key words:** thermo electro motive power (thermo-EMP), thermocouple, measurement error, thermocycling.

**Постановка проблеми.** Статистичні дані свідчать, що на температурні вимірювання припадає до 40 % усіх вимірювань у наукових дослідженнях та

промисловості, а в деяких галузях – до 70 %. Точність дотримання температурного режиму у більшості технологічних процесів визначає якість кінцевого продукту [1].

Широке застосування знайшли такі термопари, як хромель-копель, хромель-алюмель, платина-платинородій, а ось використання термопари залізо-константан в країнах пострадянського простору обмежене у зв'язку з недостатнім вивченням.

Відомо, що всі термопари, й у тому числі залізо-константан, у процесі експлуатації змінюють свою термоелектрорушійну силу (термо-ЕРС). Відхилення термо-ЕРС від початкової величини (термоелектрична нестабільність) є основним джерелом зниження точності й об'єктивності вимірювання температури. Для обліку і зменшення похибок, викликаних нестабільністю термо-ЕРС, тобто для підвищення точності вимірювання й регулювання температури за допомогою термопар, необхідне вивчення стабільності їхніх термоелектричних властивостей. Таке дослідження особливо важливе для термоелектродних матеріалів на основі недорогих металів, тому що процеси, які призводять до зміни термоелектричних характеристик, протікають інтенсивніше ніж, наприклад, у сплавах дорогоцінних металів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Ряд іноземних учених, зокрема такі, як Бенлі, Джонс та інші, вивчали вищезазначені термопари, але інформація в літературі є недостатньою і вона досить суперечлива. Більше того, константан, який виготовляють на теренах колишнього Радянського Союзу, близький, але не ідентичний за хімічним складом до константану європейських виробників, тому напрацювання закордонних науковців не є для нас актуальними [2, 3].

**Мета роботи** – дослідження циклічної дії температури на термопару ТЗ-Кн та аналіз зміни термоелектричних характеристик.

**Постановка задачі.** При зростанні вимог до точності вимірювання в умовах циклічної зміни температури вивчення дестабілізації термо-ЕРС, викликаної термонавантаженнями, набуває актуальності [3]. Змодуємо термоудари та проаналізуємо характер впливу на електрофізичні властивості термоелектродних матеріалів залізо та константан.

**Матеріали й методи досліджень.** Для дослідження впливу термоцикування на електрофізичні властивості термоелектродних матеріалів заліза та константану зразки стандартизованого дроту з цих матеріалів діаметром 0,5 мм та довжиною 270 мм нагрівали струмом на спеціально сконструйованій установці (рис. 1) до температури 773К протягом 30 с. Температура нагрівання виставлялась за електроопором R зразка з урахуванням відомої залежності R(t) з допомогою амперметра та вольтметра.

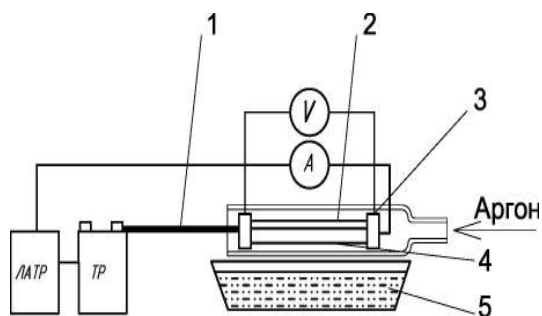


Рисунок 1. Схема установки для проведення термоцикування: 1 – пружинний дріт; 2 – державка; 3 – клемма; 4 – термоелектродний дріт; 5 – 10% розчин NaCl

Figure 1. Apparatus for thermal cycling: 1 – spring wire; 2 – holder; 3 – clamp; 4 – thermocouple wire; 5 – 10% solution of NaCl

Термоцикування константану проводили в середовищі аргону, а заліза, з метою порівняння, – і на повітрі, і в захисному середовищі.

Після 30 сек. після досягнення рівноважної концентрації дефектів при встановленій температурі нагрівання, зразок занурювався в охолоджувальне середовище в момент виключення струму нагрівання. В якості охолоджуючої рідини використовували

10 % розчин NaCl у воді. Швидкість охолодження в розчині NaCl оцінюється як  $10^4$  К/с, вона є достатньою для фіксації точкових дефектів при циклуванні зразків діаметром 0,5 мм. Крім того, у випадку охолодження термоелектродів у розчині NaCl мало місце вимкнення струму нагрівання зразка в момент занурення його в розчин унаслідок замикання електричного струму на провідне середовище, що створювало добрі умови для різкого охолодження. Час охолодження зразка від температури нагрівання 773К до температури 273К можна оцінити як 0,05 с. Кількість термоударів складала 5, 10, 20, 40 циклів.

До та після термоцикування проводили вимірювання електроопору зразків на строго фіксованій довжині між клемми, що становила 250 мм при температурах 77К та 273К за допомогою лабораторного низькоомного моста МО-62 за чотиризонною схемою. Зразки занурювали в льодяну ванну та рідкий азот. Підвідні дроти попередньо тарували при зануренні кінців у вказані середовища на певну глибину.

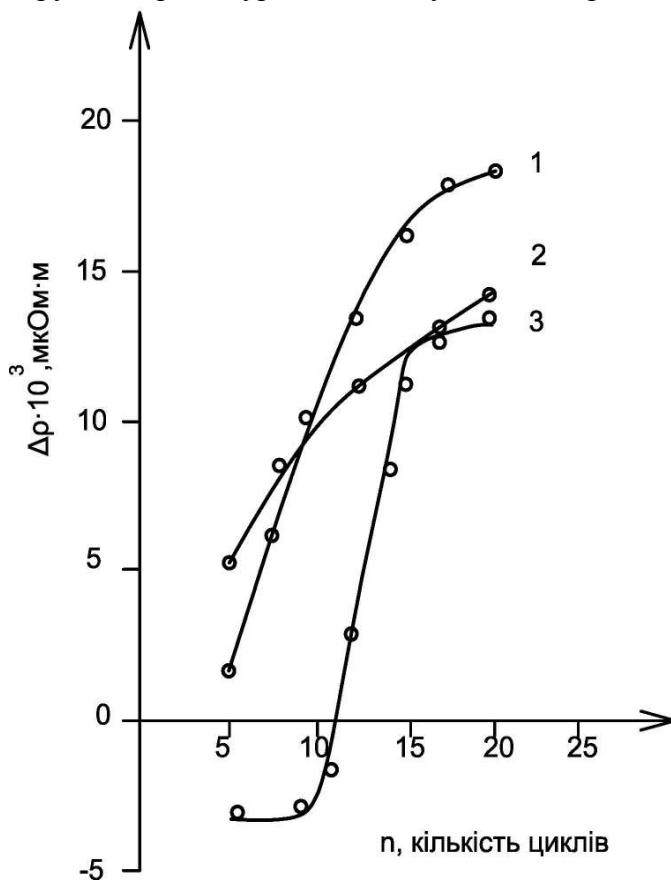


Рисунок 2. Залежність відносної зміни електроопору термоелектродних матеріалів залізо та константан від кількості циклів: 1 – залізо (на повітрі); 2 – залізо (в аргоні); 3 – константан

Figure 2. Dependence of relative thermoresistance change of thermoelectrode materials iron and constantan on the number of cycles: 1 – iron (in the air); 2 – iron (in argon), 3 – constantan

До та після термоцикування зразки зважували на лабораторних аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г.

**Результати досліджень.** На рис. 2 показана абсолютна зміна електроопору  $\Delta\rho$ , заміряного при температурах  $\rho$  (77К) та  $\rho_0$  (273К), від кількості термоударів.

Відомо, що електроопір – структурночутлива характеристика. Як бачимо з рис. 2 відбувається різке зростання електроопору термоелектродів заліза вже при невеликій кількості термоударів, викликане накопиченням точкових дефектів – переважно вакансій та їх комплексів. У термоелектродах, циклованих на повітрі (крива 1, рис. 2) електроопір зростає стрімкіше за рахунок інтенсивного окислення поверхневих шарів, про що свідчить втрата маси зразків та результати мікроструктурного аналізу. Для константану

спостерігається незначне зменшення електроопору при невеликій кількості (до 10) термоударів. Це, очевидно, пов'язано з набуттям певного впорядкування ближнього порядку (так званого К-стану), що характерно для сплавів системи Ni-Cu. Подальше зростання електроопору свідчить про протікання деформації всередині зерна і релаксації внутрішніх напружень, а наступне незначне зростання електроопору й різке

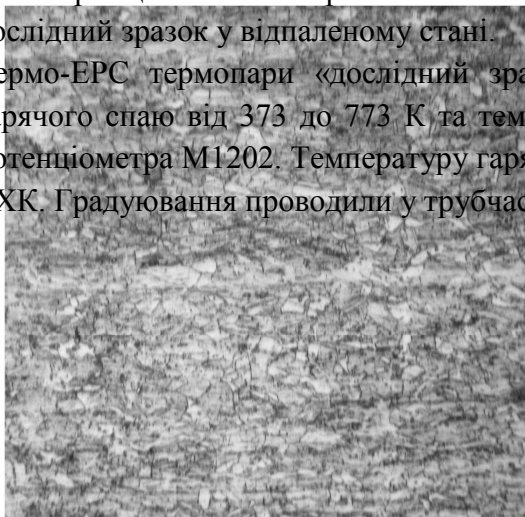
падіння значення ТКЕО зі збільшенням кількості циклів зумовлене протікаючими при верхніх температурах процесами повернення і деякої стабілізації.

З метою оцінювання структурних змін, викликаних термоцикуванням, проводили мікроструктурний аналіз зразків у поперечному січенні, результати якого представлено на рис. 3. та 4.

Як бачимо з рис. 3, зі збільшенням кількості циклів в окремих зернах відбувається зростання, спостерігаються тонкі деформаційні лінії, що свідчить про розвиток пластичної деформації в процесі термоцикування. Це зумовлено мікронапруженнями термічного походження, що виникають при різких змінах температури в процесі теплосмін і сумуються з внутрішніми мікронапруженнями, релаксація яких зумовлює деформації безпосередньо всередині зерна константану. На рис. 4б бачимо, що циклування на повітрі заліза призводить до вигорання поверхневих шарів – утворюється окалина.

Вплив термоцикування на термоелектричні властивості термоелектродного дроту заліза та константану оцінювали за інтегральною термо-ЕРС, яку вимірювали між термоцикованим зразком та еталонним, взятим з того ж матеріалу, що й дослідний зразок у відпаленому стані.

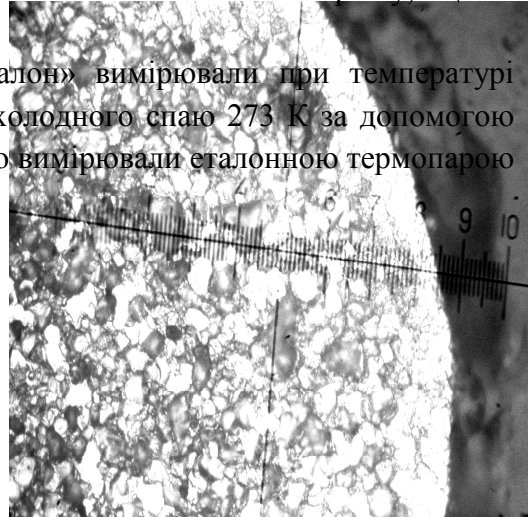
Термо-ЕРС термопари «дослідний зразок – еталон» вимірювали при температурі гарячого спаю від 373 до 773 К та температурі холодного спаю 273 К за допомогою потенціометра М1202. Температуру гарячого спаю вимірювали еталонною термопарою ТХК. Градування проводили у трубчастій печі.



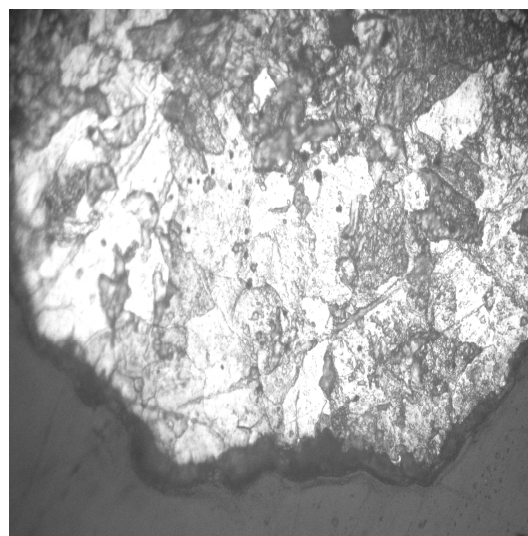
а)



б)



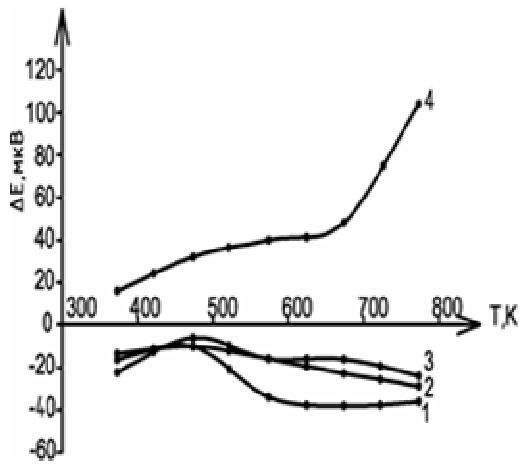
а)



б)

Залежність зумовленої термоцикуванням зміни термо-ЕРС від кількості термоударів для заліза та константану представлена на рис. 5 та 6 відповідно.

З рис. 5 а та б бачимо, що при незначній кількості циклів крива 1 має максимальне відхилення термо-ЕРС у від'ємний бік. Зі збільшенням кількості термоударів до 40 знаків відхилень змінюється на додатний, що можна пояснити інтенсивним накопиченням вакансій на початку, енергія активації яких менша від енергії активації міжвузлових атомів. Далі, з утворенням певної кількості вакансій,



а)

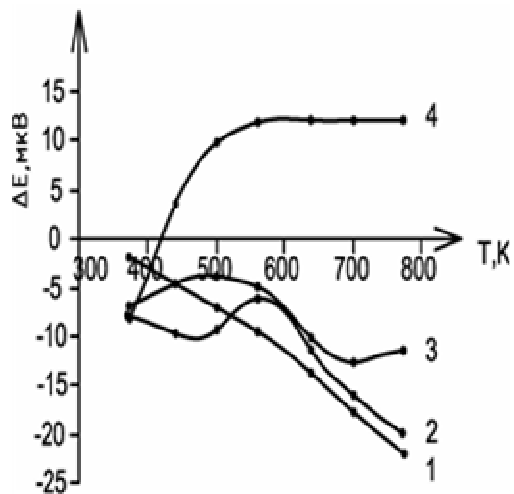


Рисунок 5. Температурна залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС заліза від кількості циклів (а – на повітрі; б – в середовищі аргону): 1 – 5 циклів; 2 – 10 циклів; 3 – 20 циклів; 4 – 40 циклів

Figure 5. Temperature dependence of the reduced integral thermopower of iron on the number of cycles (a – air and b – argon): 1 – 5 cycles; 2 – 10 cycles, 3 – 20 cycles, 4 – 40 cycles

відбувається часткова анігіляція структурних дефектів. Зі зростанням кількості термоударів вакансії накопичуються та утворюють комплекси. Моновакансії та їх комплекси служать розсіювачами електронів, що призводить до зміни електронної складової термо-ЕРС.

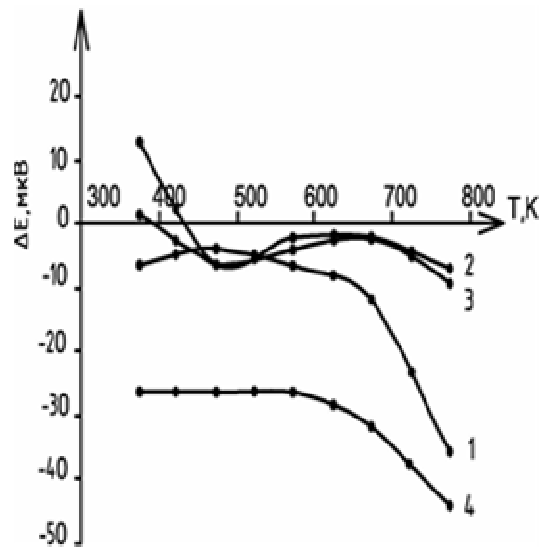


Рисунок 6. Температурна залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС константану від кількості циклів (в аргоні): 1 – 5 циклів; 2 – 10 циклів; 3 – 20 циклів; 4 – 20 циклів

Figure 6. Temperature dependence of the reduced integral constantan thermo-emf of the number of cycles (in argon): 1 – 5 cycles, 2 – 10 cycles, 3 – 20 cycles, 4 – 20 cycles

На основі отриманих даних зі зміни термо-ЕРС термоелектродів заліза та константану в процесі термоцикування з урахуванням чутливості термопари залізо – константан, що становить 49 мкВ/°С, проведено оцінювання відхилень у показках термопари від номінальної градувальної характеристики при вимірюванні температури до 500°С.

З метою порівняння проаналізуємо похибку у вимірюваннях термопари З-Кн, в якій залізний термоелектрод піддавався циклічним змінам температури в середовищі аргону та на повітрі.

Результати наведено в таблиці 1, де показано відхилення при мінімальній та максимальній кількості термоциклів залежно від температури вимірювань.

Отримані результати стануть у нагоді для врахування впливу термоцикування при експлуатації термопар ТЗ-Кн в умовах, де має місце циклічна зміна температури.

**Таблиця 1**  
**Відхилення показів термопари З-Кн за різної кількості термоциклів**

Температура вимірювання, °С	Похибка вимірювання			
	Термо-ЕРС, мкВ		Температура, °С	
	Мінімальна к-сть циклів	Максимальна к-сть циклів	Мінімальна к-сть циклів	Максимальна к-сть циклів
Циклування на повітрі				
100	32	42	0,7	0,9
200	14	58	0,3	1,2
300	40	66	0,8	1,3
400	50	80	1,0	1,6
500	72	148	1,5	3,0
Циклування в середовищі аргону				
100	8	34	0,2	0,7
200	10	34	0,5	0,7
300	16	38	0,9	0,8
400	28	50	1,2	1,0
500	58	48	1,6	1,4

**Висновки.** Вивчено вплив циклічної зміни температури на структуру та електрофізичні властивості термоелектродних матеріалів залізо – константан.

Встановлено, що термоцикування заліза і константану призводить до збільшення термо-ЕРС порівняно з її значенням у рекристалізованому стані. Отримано залежність між електроопором та кількістю циклів. Слід відзначити, що електроопір усіх досліджуваних зразків збільшується.

Проаналізовано вплив циклічної зміни температури на стабільність показів термопари З-Кн. Відхилення показів термопари, циклованої на повітрі, складає близько 0,7 % або 3,0 °С, та близько 0,5 % або 2,0 °С при температурах спаїв 0 °С і 500 °С.

**Conclusions.** Influence of cyclic temperature changes on the structure and electrical properties of iron constantan thermal electrode materials is studied.

It is found that thermal cycling of iron and constantan leads to an increase in thermal electromotive force as to its value in recrystalline state. The dependence between the

electrical resistance and the number of cycles is found, it should be noted that the resistance of all the samples increases.

Influence of cyclic temperature changes on the stability of iron – constantan values of the thermocouple is analysed. Deviations of hits thermocouple values cycled in the air is about 0,7 % or 3,0 °C, and about 0,5 % or 2,0 °C at the solder temperatures 0 °C and 500 °C.

### Список використаної літератури

1. Вимірювання температурні: теорія та практика [Текст] / Я.Т. Луцик, О.П. Гук, О.І. Лях, Б.І. Стадник. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 560 с.
2. Куритный, І.П. Материалы высокотемпературной термометрии [Текст] / І.П. Куритный, Г.С. Бурханов, Б.І. Стадник. – М.: Металургия, 1986. – 204 с.
3. Рогельберг, И.Л. Сплавы для термопар [Текст] / И.Л. Рогельберг, В.М. Бейлин. – М.: Металургия, 1983. – 360 с.
4. Лухвич, А.А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов [Текст] / А.А. Лухвич. – Минск: Наука и техника, 1976. – 104 с.
5. Дослідження похибки вимірювання температури від набутої термоелектричної неоднорідності електродів термопар [Текст] / Н. Васильків, О. Кочан, В. Кочан та ін. // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2009. – № 70. – С. 110 – 116.
6. Прохоренко, С. Моніторинг робочого стану термоелектродного матеріалу [Текст] / С. Прохоренко, Т. Домінюк // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2009. – № 70. – С. 117 – 123.
7. Каржавин, В. К вопросу о неопределенности измерений температуры термоэлектрическими термопреобразователями [Текст] / В. Каржавин, А. Каржавин, А. Белевцев // Главный метролог. – 2010. – № 1. – С. 87 – 94.

*Отримано 22.02.2013*