

Міністерство освіти і науки України

Луцький національний технічний університет  
Факультет митної справи, матеріалів та технологій  
Кафедра матеріалознавства

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «МАГІСТР»

**Вплив термоциклування на структуру та  
властивості термоелектродних матеріалів/  
The influence of thermal cycling on the structure and  
properties of thermoelectric materials**

спеціальність 132 Матеріалознавство

освітня програма «Матеріалознавство»

Виконав: здобувач вищої освіти  
групи ПМм – 21

**Павлюковець Іван Сергійович**

\_\_\_\_\_ (підпис)

Керівник:

к.т.н., доцент

**Мельничук Микола Дмитрович**

Кваліфікаційну роботу

допущено до захисту

«03» 12 2024 р.

к.т.н., доцент

Гарант освітньої програми:

**Мельничук Микола Дмитрович**

Луцьк – 2024 року

# ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів та технологій  
Кафедра матеріалознавства  
Ступінь вищої освіти: магістр  
Галузь знань: 13 Механічна інженерія  
Спеціальність: 132 Матеріалознавство  
Освітня програма: Матеріалознавство

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри

Мельничук М.Д.

" 02 " 12 2024 року

## ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Табличевський Іван Сергійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи "Вплив термоцикування на структуру та властивості термоелектричних матеріалів"

керівник роботи Мельничук Микола Якович, к.т.н., доцент  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "30" грудня 2024 року № 443/01-0

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи "10" 12 2024 р.

3. Вихідні дані до роботи термоелектричні матеріали нікросил та нісел

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1. Аналіз сучасних досліджень термоелектричних матеріалів;

2. Методика і характеристики аґену дослідження;

3. Аналіз впливу термоцикування на структуру та властивості електрофізичні;

4. Визначення пошкоджень термопар нікросил-нісел зумовлених циклічною зміною температури

5. Висновки

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1 слайд: мета роботи; 2 слайд: схема технології виготовлення

пелі; 3 слайд: схема умовних умов виготовлення термоцикування;

схема виготовлення електропар; 4 слайд: мікратури

сліву нікросил до і після термоцикування; 5 слайд: мікро

структура сліву нісел до і після термоцикування; 6 слайд:

залежності зміни термо-ЕРС нікросилу і ніселу від кіль-

кості циклів; 7 слайд: зміна електропару термопар нікросил-

нісел від кількості термоциклів, залежність мікротвердості по товщині

ніселу від кількості термоциклів; 8 слайд: кореляція мікротвердості та

50, 100, 500 термоциклів; слайд 9: кореляція мікротвердості та

шкловидності від кількості термоциклів; слайд 10: висновки

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1, 2, 3, 4	Мельничук М.Я.	03.09.2024	03.09.2024
Н.кохтр	Мисковець С.В.	02.09.24	02.10.24
		✓	✓

7. Дата видачі завдання «03» вересня 2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1	Вступ, а також структурні розміри термоелектричних матеріалів; слайд 1, 2, 3.	03.10.2024	виконано
2	Методика і характеристика об'єкту дослідження; слайд 4, 5, 6.	24.10.2024	виконано
3	Закономірності та сутність впливу термоциклування на структуру та електричні властивості; слайд 7, 8.	19.11.2024	виконано
4	Вивчення поведінки термопар широким діапазоном умов. Чисельною функцією температури виводки; слайд 9, 10.	03.12.2024	виконано

Здобувач вищої освіти

(підпис)

І.С.Товбонько  
(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

М.Я. Мельничук  
(прізвище та ініціали)

## АНОТАЦІЯ

Павлюковець І. С. Вплив термоциклування на структуру та властивості термоелектродних матеріалів

Кваліфікаційна робота магістра ОП «Матеріалознавство» спеціальності 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2024.

Кваліфікаційна робота магістра складається з таких розділів аналіз сучасних досліджень термоелектродних, методика і характеристика об'єкту дослідження, закономірності та оцінка впливу термоциклування на структуру та електрофізичні властивості, величина похибок термопар ніхросилнісил, зумовлена циклічною зміною температури, висновки.

В даній роботі досліджували вплив циклічної зміни температури на структуру та електрофізичні властивості термоелектродного дроту, з якого виготовляються термопари ніхросил-нісил. Матеріали термоелектродів, такі як ніхросил і нісил, демонструють значно вищу стабільність термо-ЕРС порівняно зі сплавом хромель-алюмель, тому широко використовуються у всіх галузях промисловості.

В роботі проведений аналіз структури термоелектродних сплавів (ніхросилу, нісилу); здійснено оцінку термо-ЕРС та мікроструктури після термоциклування, проведено аналіз мікротвердості зразків, вимірювання електричного опору термоелектродів.

Ключові слова: термопара, ніхросил, нісил, термоелектроди, термоциклування, термо-ЕРС

MP 0324.00.00.000 ПЗ

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Вплив термоциклування на структуру та властивості термоелектродних матеріалів	Літ.	Арк.	Акрушів
Розробила		Павлюковець		20.11				
Перевірив		Мельничук		00.12		3	56	
Н. Контр		Мисковець		12.22		Луцький НТУ, каф. М, гр. ПМм-21		
Затв.		Мельничук		10.11				

## Зміст

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕРМОЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ .....	7
1.1. Сфера застосування термопар.....	7
1.2. Термоелектричні ефекти матеріалів .....	9
1.3. Вплив циклічної зміни температури на покази термоелектричних перетворювачів .....	12
1.4. Висновки та постановка завдань досліджень.....	14
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	16
2.1. Характеристика об'єкту дослідження.....	16
2.2. Методика проведення мікроструктурних досліджень .....	17
2.3. Методика вимірювання термо-ЕРС термоелектродних матеріалів .....	19
2.4. Методика термоциклування термоелектродного дроту.....	21
2.5. Вимірювання електроопору.....	23
2.6. Методика вимірювання мікротвердості.....	25
РОЗДІЛ 3 ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА ОЦІНКА ВПЛИВУ ТЕРМОЦИКЛУВАННЯ НА СТРУКТУРУ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.....	27
3.1. Аналіз структури термоелектродних матеріалів після термоциклування.....	27
3.2. Аналіз зміни термоелектричних властивостей термоелектродів, яка зумовлена термоударами.....	30
3.3. Визначення електричного опору зразків після термоциклування .....	39
3.4. Оцінка зміни мікротвердості термоциклованих зразків.....	41
РОЗДІЛ 4 ВЕЛИЧИНА ПОХИБОК ТЕРМОПАР НІХРОСИЛ-НІСИЛ ЗУМОВЛЕНА ЦИКЛІЧНОЮ ЗМІНОЮ ТЕМПЕРАТУРИ.....	43

					МР 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						4
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

4.1. Аналіз відхилень від номінальної статичної характеристики термопари ніхросил-нісил після циклічної зміни температури.....	43
4.2. Рекомендації для корегування показів під час експлуатації термопари ТНН..	49
ВИСНОВКИ.....	51
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	53
ДОДАТКИ	

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

## ВСТУП

Термопары є одними з найбільш часто використовуваних приладів для термометрії при підвищених температурах. На сьогодні існує лише кілька типів термопар, які витримують температуру вище 1600 °С, однак вони зазвичай мають похибку вимірювання температури близько 1% при таких високих температурах.

За межами температурного діапазону 1600 °С більшість високотемпературних термопар мають тенденцію до похибки у вимірюваннях, в результаті чого вони видають помилкове та неточне значення фактичної температури.

Досягнення термометрії на сьогодні визначається детальним вивченням електрофізичних властивостей і структури термоелектродних матеріалів, а також встановленням взаємозв'язку між умовами експлуатації та похибкою у вимірюваннях температури.

У цій роботі досліджується вплив циклічної зміни температури на структуру та властивості термоелектродного дроту, і, як наслідок, на точність показів термопар.

Підприємства України, які виготовляють термоелектродну продукцію, інтегруючись у світовий ринок, змушені приводити технологічний процес у відповідність до міжнародних стандартів, тобу дослідження впливу різних факторів на термоелектродні матеріали набуває все більшої актуальності.

Термоелектродні матеріали ніхросил і нісил демонструють кращу стабільність термо-ЕРС в порівнянні зі сплавом хромель-алюмель за рахунок збільшення концентрації хрому і кремнію у нікелі, а також введення в нісил магнію, які призвели до перенесення окислення матеріалу в поверхневий шар з внутрішнього міжкристалічного.

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕРМОЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 1.1. Сфера застосування термопар

Термопари широко використовуються в промисловості: металургійні заводи, електродугові печі, вихлопи газових турбін, двигуни транспортних засобів, де використовується висока температура або середовище шкідливих речовин [4]. Найпростіше розуміння конструкції термопари – це з'єднання двох різнорідних електропровідних матеріалів у розімкненому ланцюзі, який вимірює залежну від температури напругу. Схему базової установки термопари можна побачити на рисунку 1.1

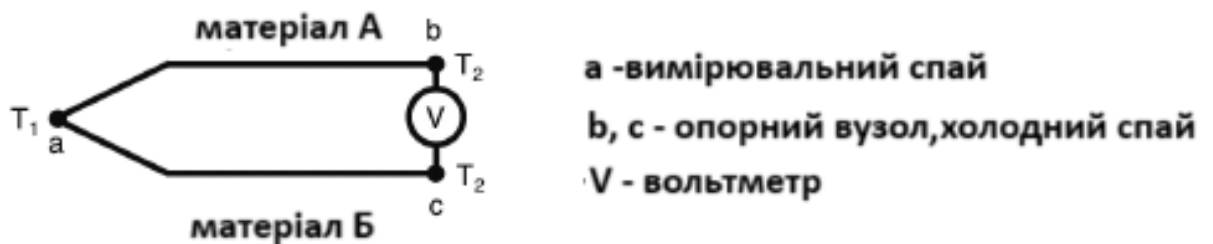


Рисунок 1.1 – Схема базової установки термопари

Визначення температури за допомогою термопари не є безпосереднім вимірюванням температури на вимірювальному з'єднанні, а представляє собою різницю температур між вимірювальним і еталонним з'єднанням, яка видає чисту напругу залежно від того, наскільки велика різниця температур. Іншими словами, термопара – це прилад для вимірювання різниці температур. Існує кілька різних типів термопар, які класифікуються за максимальною температурою, яку вони можуть витримати, типом роботи, у якій вони використовуються, і їх довговічністю чи ефективністю. Класифікація різноманітних найбільш часто використовуваних термопар

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

базується на типі матеріалів, з'єднаних у термопарі. Існує три основні групи, одна з яких відома як термопары з нікелевих сплавів (тип E, J, K, M, N, T).

Термопары з платинового/родієвого сплаву типу B, R, S і термопары з вольфрамового/ренієвого сплаву також відомі як тип C, D і G [2]. Існують також інші типи термопар, але ці три основні групи є найбільш поширеними та найбільш широко використовуваними в промисловості. Для дуже високих температур понад 2000 °C переважно використовуються термопары зі сплаву вольфраму/ренію через їх високу температуру плавлення. [3] Хоча відомо, що ці термопары варіюють в електрорушійній силі (ЕРС) при високих температурах понад 2000 °C через зміни матеріалу, які відбуваються в сплавах вольфрам/реній. Ці дрейфи ЕРС викликають похибку приблизно 1% у вимірюваннях температури [4].

Термопары є одним із найпоширеніших пристроїв для вимірювання температури завдяки їхній універсальності та простоті. Проте їх використання має як переваги, так і недоліки.

#### Переваги термопар:

- широкий діапазон вимірюваних температур. Термопары можуть працювати в діапазоні від дуже низьких температур (-200°C) до надвисоких (до +2300°C залежно від типу термопары, наприклад, типу R чи S);
- завдяки простій конструкції термопары швидко реагують на зміни температури, що є критично важливим у динамічних процесах;
- стійкість до екстремальних умов: можуть працювати в агресивному середовищі (корозія, високий тиск), стійкі до вібрацій і механічних впливів;
- простота конструкції: термопары є компактними, мають невелику вагу і просту конструкцію, що полегшує їх установку;
- незалежність від зовнішнього середовища, адже вони генерують термоелектрорушійну силу безпосередньо, тому не потребують джерела живлення для своєї роботи;

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

– низька вартість, оскільки деякі типи термопар (наприклад, тип К або J) є економічно вигідними, особливо для масового застосування;

–універсальність, адже використовуються в багатьох галузях, включаючи промисловість, медицину, дослідження, автомобілебудування тощо.

Недоліки термопар:

– не достатня точність вимірювання порівняно з іншими датчиками: типова похибка вимірювання становить від  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  до  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , що менше, ніж у платинових термометрів опору (RTD);

– похибка може збільшуватися при довготривалому використанні;

– залежність від компенсації холодного спаю;

– для точних вимірювань необхідно враховувати температуру холодного спаю, що ускладнює калібрування;

– дрейф термоелектричної сили: з часом покази можуть змінюватися через деградацію матеріалів, окислення або хімічні реакції.

– висока чутливість до електромагнітних полів і шумів, що може впливати на точність вимірювань у промислових умовах;

– обмежений термін служби термопар (можуть швидко зношуватися при роботі у високотемпературних або агресивних середовищах);

– необхідність регулярного калібрування для збереження точності, особливо в умовах частих температурних змін.

– деякі термопари (типу R, S) виготовляються з дорогоцінних металів (платина, родій), що підвищує їх вартість.

– обмеження у виборі матеріалів для певних середовищ.

## 1.2. Термоелектричні ефекти матеріалів

Для функціонування термопари необхідно, щоб два з'єднаних різнорідних матеріалу мали термоелектричні властивості. Термоелектричні

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ефекти можна коротко описати як оборотне перетворення теплової енергії в електричну або навпаки [5]. Три ефекти, які утворюють термоелектричні ефекти, відомі як ефект Зеебека, ефект Пельтьє та ефект Томсона.

Ефект Зеебека — це перетворення різниці температур в електричну енергію [6]. На практиці це означає, що якщо металевий матеріал має неоднорідну різницю температур, тепла дифузія носіїв заряду (електронів) дифундує від гарячого до холодного кінця. Ця дифузія електронів від одного кінця до іншого викликає генерацію електричного потенціалу в металевому зразку [7]. Ефект Зеебека є єдиним термоелектричним ефектом із трьох, який створює напругу, безпосередньо пов'язану з різницею температур у матеріалі, і це єдиний термоелектричний ефект із цих трьох, який враховується в термопарах для вимірювання температури. Слід зазначити, що електрорушійну силу Зеебека не треба розглядати як струм, це явище, спричинена тепловою енергією, і вона може виникати в будь-якому окремому електропровідному матеріалі, і це не ефект з'єднання двох різнорідних матеріалів [7].

Ефект Пельтьє можна описати як оборотний ефект ефекту Зеебека. Якщо електричний струм вводиться між з'єднаннями двох різнорідних провідних матеріалів, це викликає ефект нагрівання або охолодження. Нагрівання або охолодження поверхні поділу між двома матеріалами залежить від напрямку електричного струму. Прикладами ефекту Пельтьє на практиці є, наприклад, термоелектричні блоки охолодження, які використовуються в холодильниках та інших охолоджуючих пристроях, які вимагають тихої роботи або високої точності [8].

Ефект Томпсона – це термоелектричний ефект пов'язує як ефект Пельтьє, так і ефект Зеебека, і він описує, як джерело тепла пропорційне електричному струму, а також градієнту температури. Цей теплообмін, який відбувається, коли струм пропускається через однорідний матеріал з

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

градієнтом температури, може поглинатися або виділятися, що означає, що він є оборотним [9].

Термоелектричні ефекти Зеєбека, Пельтьє і Томсона є досить чутливими до зміни структури металів. Вони визначаються інтегральною термоелектронующою силою (E), абсолютною диференціальною термоелектронующою силою (Q), а також коефіцієнтами Пельтьє (Π) і Томсона (σ). Для термоелектричних ефектів може бути визначена абсолютна диференціальна термо-ЕРС.

Переваги використання термопари полягають у тому, що для її роботи не потрібне зовнішнє джерело живлення та вона має добру надійність у певному встановленому діапазоні температур [9,11] Простота конструкції термопари зумовлена тим, що вона утворена лише з'єднанням двох електропровідних різнорідних матеріалів на з'єднанні, яке називається вимірювальним з'єднанням, з вольтметром на двох відкритих кінцях. Коли джерело тепла прикладається до вимірювального спаю, генерується неоднорідна температура між вимірювальним і еталонним спаями, як показано на рисунку 1.1. Температурний градієнт у «ніжках» термопари призводить до дифузії носіїв заряду та опору фононів, що спричиняє електрони рухаються до холодної сторони «термоніжок» [10]. Це те, що раніше було описано як ефект Зеєбека, або електрорушійна сила Зеєбека (термо-ЕРС), яка є різницею електричних потенціалів між двома з'єднаними матеріалами. Напруга між двома різними матеріалами залежить від температури, можна використовувати для визначення температури [11]. Термічний градієнт у ніжках термопари спричинить, як уже згадувалося, дифузію носія. Ця теплова дифузія буде заряджати високоенергетичні носії і, таким чином, створювати вищий хімічний потенціал на цьому кінці, і оскільки носії мають тенденцію дифундувати до стану з нижчим хімічним потенціалом, де високоенергетичні носії почнуть дрейфувати до холодного кінця. У той же час на гарячому кінці генерується низький хімічний

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						11
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

потенціал, і це призведе до дрейфу носіїв низької енергії до гарячого кінця. Ця різниця між носіями високої та низької енергії є причиною електричного потенціалу, іншими словами, вона показує, наскільки провідними є носії високої енергії відносно носіїв низької енергії.

Насправді не можна розглядати лише дифузію носіїв заряду як єдиний механізм термоелектричного ефекту в матеріалі. У матеріалі атоми розташовані відповідно до їх кристалічної решітки, і вони коливаються у своєму фіксованому положенні. Це явище відоме як фононний спектр, і при підвищенні температури коливання решітки посилюються. Коли ці фонони рухаються від гарячого кінця до холодного, вони допомагатимуть носіям заряду, коли вони також рухаються до холодного кінця, що називається фононним перетягуванням. Таким чином, сумарна ЕРС є сумою дифузії носіїв заряду та фононного опору носіїв. За низьких температур, нижче температури Дебая, фононним опором носіїв можна знехтувати через дуже слабкі коливання [12].

Коефіцієнт Зеєбека може бути позитивним або негативним. Якщо значення коефіцієнта Зеєбека від'ємне, це означає, що провідність відбувається між електронами. У той час як якщо коефіцієнт Зеєбека додатний – провідність відбувається через електрон до дірки [13].

### 1.3. Вплив циклічної зміни температури на покази термоелектричних перетворювачів

З метою визначення впливу циклічної зміни температури на властивості термоелектродного дроту проводяться випробування, які ґрунтуються на дії швидкозмінних граничних (максимальних, мінімальних) значень температури.

Випробування складається у три етапи зміни температур. Кожен етап (цикл) в свою чергу складається з двох підциклів. На першому етапі

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						12
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

термоелектронний дріт розміщують в спеціальній холодильній камері, а потім – в камері з підвищеною температурою. Переміщення виробів між камерами здійснюють протягом 5 хвилин, а витримують в камерах орієнтовно 4 години. Після проведеного термоциклування зразки залишають за кімнатної температури на кілька годин, а згодом здійснюють вимірювання всіх параметрів [14].

При збільшенні кількості термоциклів суттєво змінюється структура і фізико-механічні властивості сплавів, це залежить від хімічного складу, а також швидкостей охолодження та нагріву.

В результаті термоциклування термоелектродного дроту відбувається деградація матеріалу. При багаторазовому термоциклуванні відбуваються зміни в структурі матеріалу, які можуть знижувати його працездатність. До основних механізмів деградації належать:

- рекристалізація – це зміна мікроструктури матеріалу, яка суттєво впливає на електропровідність та інші електрофізичні властивості;
- розсіяння домішок – виникає через високу температуру і впливає на стабільність термоелектричних характеристик [15].

При високих температурах матеріали термопар (особливо хромель і алюмель) можуть окислюватися. Це призводить до утворення оксидів на поверхні металу, які суттєво погіршують електричну провідність і термоелектричні властивості.

Через зміни у матеріалах термоелектродів під впливом термоциклів термо-ЕРС може почати змінюватися, що впливає на точність вимірювань.

Постійні цикли нагрівання та охолодження створюють механічні напруження в матеріалі через різницю в термічному розширенні. Це може викликати мікротріщини термоелектродного дроту та відшаровування матеріалів у місцях з'єднань.

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						13
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

При термоциклуванні термоелектродні матеріали можуть втрачати початкові властивості через процеси штучного старіння, яке викликане тривалим впливом високих температур і механічних напружень.

Термоциклування часто використовується для визначення строку служби термопар і оптимального вибору матеріалів. Для тестування застосовують:

- контрольовані цикли нагрівання та охолодження з фіксацією змін у термо-ЕРС;
- мікроскопію для оцінки змін у структурі матеріалів;
- калібрування для виявлення відхилень у точності вимірювань [8,15].

Зміна термо-ЕРС спостерігається, після досягнення кристалічною ґраткою певного рівня дефектів, який залежить від наступних факторів:

- температурні характеристики термоциклування;
- кількість термоударів;
- інтенсивність термоударів(швидкість зміни температури за за термоудару і часу між термоударами) [16].

#### 1.4. Висновки та постановка завдань досліджень

В наш час актуальним є питання розширення застосування термоелектричних перетворювачів і контролю якості термоелектродного дроту, що активно використовується в металургії.

Термопарні є досить міцними та економічними пристроями, оскільки їх точність базується на еталонних значеннях температури, які не потребують надзвичайно високих вимог до відтворення.

Матеріали термоелектродів, такі як ніхросил і нісил, демонструють значно вищу стабільність термо-ЕРС порівняно зі сплавом хромель-алюмель. Це досягається завдяки підвищенню вмісту хрому і кремнію в нікелі та

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						14
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

введенню магнію в нісил. Такий склад переводить процес окислення матеріалу з внутрішнього міжкристалічного типу в поверхневий [17].

Термопари ніхросил-нісил широко застосовуються для вимірювання температур у різних об'єктах і автоматизованих системах управління та контролю. Вони отримали популярність завдяки своїй надійності, здатності працювати в широкому діапазоні температур, низькій вартості, простоті монтажу та можливості вимірювати локальні температури. Крім того, термопари мають високу лінійність у порівнянні з багатьма іншими датчиками, низьку інерційність та здатність вимірювати невеликі перепади температур.

Їх використання є незамінним при роботі у високотемпературних середовищах (до 2200°C) та в агресивних умовах. Термопари забезпечують високу точність вимірювань (до  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ ) і генерують термо-ЕРС у діапазоні від мікрвольт до мілівольт, хоча для подальшої обробки сигналу потрібне стабільне підсилення.

Основні завдання досліджень:

1. Аналіз структури термоелектродних сплавів (ніхросилу, нісилу).
2. Оцінка термо-ЕРС після термоцикування та його впливу на властивості термоелектродного дроту.
3. Аналіз мікротвердості зразків після термоцикування.
4. Вимірювання електричного опору термоелектродів.
5. Вивчення мікроструктури термоелектродів після циклування.

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						15
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА І ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Характеристика об'єкту дослідження

В цьому дослідженні використовувався термоелектродний дріт із сплавів нісилу та ніхросилу.

Термоелектродний сплав нісилу має наступний хімічний склад: 94,98% Ni, 0,02% Cr, 4,2% Si, 0,15% Fe, 0,05% C, 0,05% Mg. Сплав ніхросилу включає 83,49% Ni, 13,7% Cr, 1,2% Si, 0,15% Fe, 0,05% C і 0,01% Mg.

Ці сплави використовуються для виробництва термопар типу ніхросил-нісил, які позначаються маркуванням ТНН (тип N).

Механічні та фізичні властивості досліджуваних матеріалів представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Механічні та фізичні властивості ніхросилу та нісилу

Властивість	Нісил	Ніхросил
Напруга при 20 °С, мВ · см	34	98
Межа міцності при розтягу, Н/мм <sup>2</sup>	>1200	>1300
Коефіцієнт теплового розширення в діапазоні 20...100 °С, 10 <sup>-6</sup> /К	12,70	13,10
Температура плавлення, °С	1341	1394
Питома теплоємність, Вт/(кг · К)	0,50	0,46
Теплопровідність при 20 °С, Вт/(м · К)	23,00	0,13
Твердість по Віккерсу, HV10	450	400
Густина, г/см <sup>3</sup>	8,55	8,53

Захисна плівка, що утворюється на термоелектродах, ефективно пригнічує подальше окислення. Підвищення вмісту хрому в складі ніхросилу

до 13,8 % практично усунуло зворотну нестабільність, яка характерна для хромелю. Однак у деяких дослідженнях [8,12] була зафіксована зворотна нестабільність термоперетворювачів НН, яка досягає максимуму при температурі 700°C (для хромелю – 400°C). Така нестабільність зумовлена не стільки структурними перетвореннями малого порядку, скільки мікроструктурою зерен металу, наявністю домішок, формуванням і розпадом карбідів хрому в ніхросилі, а також утворенням інтерметалідних фаз у нісилі [15].

Відпалювання термоелектродів при температурі 1100°C протягом 1–2 годин із подальшим швидким охолодженням на повітрі усуває всі зворотні зміни. Абсолютна величина зворотної нестабільності у термоперетворювачів НН загалом є нижчою, ніж у перетворювачів типу хромель-алюмель. Довготривала стабільність дротяних термоперетворювачів НН, за висновками дослідників, значно перевищує стабільність ТХА [13].

Термоелектродні матеріали ніхросил і нісил значно перевершують сплав хромель-алюмель за стабільністю термо-ЕРС. Це досягається завдяки підвищенню вмісту хрому і кремнію в складі нікелю, а також додаванню магнію до нісилу, що зміщує процес окислення матеріалів із внутрішнього міжкристалічного типу на поверхневий.

Крім того, нові сплави, розроблені для термоперетворювачів, демонструють високу радіаційну стійкість завдяки відсутності активованих домішок, таких як Mn, Co і Fe.

## 2.2. Методика проведення мікроструктурних досліджень

Мікроструктурні дослідження передбачають аналіз матеріалів на мікроскопічному рівні з використанням спеціалізованого обладнання. Методика проведення таких досліджень складається з кількох основних

					МР 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						17
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

етапів, які забезпечують якісну підготовку зразка та отримання точних результатів.

На першому етапі відбирають зразок, який відповідає цілям дослідження. Зразок повинен мати розміри, які дозволяють його обробку і подальший аналіз. Якщо зразок є крихким або має малі розміри (як у випадку термоелектродного дроту), його закріплюють у епоксидній смолі, що забезпечує зручність у роботі.

Для отримання рівної поверхні зразок піддають шліфуванню. Процес виконують у кілька етапів, використовуючи наждачний папір різної зернистості, починаючи від грубого і закінчуючи дрібнозернистим. Це дозволяє видалити грубі нерівності та підготувати поверхню для наступного полірування.

Полірування забезпечує отримання дзеркально-гладкої поверхні, що є необхідним чинником для якісного дослідження структури. Для цього використовують полірувальні пасти (наприклад, алмазні) і полірувальні круги. Полірування усуває залишкові нерівності після шліфування і робить поверхню придатною для травлення.

При травленні поверхню зразка обробляють спеціальним травильним розчином, який дозволяє виділити мікроструктурні елементи. Розчин вибирають залежно від матеріалу: для сталей часто використовують азотну кислоту, розбавлену спиртом, а для кольорових металів підбирають інші реагенти. Травлення акцентує межі зерен, фази та дефекти структури.

Після травлення зразок досліджують за допомогою мікроскопа.

- оптична мікроскопія використовується для аналізу загальної структури, включаючи межі зерен, фази і дефекти;
- скануюча електронна мікроскопія (SEM) дозволяє отримувати високоякісні зображення поверхні та аналізувати її у великому збільшенні.
- трансмісійна електронна мікроскопія (TEM) застосовується для детального вивчення внутрішньої структури матеріалів на атомному рівні;

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						18
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

– для фазового аналізу може використовуватися рентгенівська мікроскопія.

Отримані мікроструктурні зображення фіксуються за допомогою мікроскопа і зберігаються у вигляді цифрових файлів або фотоматеріалів. Ці дані використовуються для подальшого аналізу і документування.

На заключному етапі результати досліджень аналізують. Вивчають розмір, форму та розташування зерен, характер дефектів (мікротріщини, пори), фазові включення, а також можливі структурні зміни після обробки. Отримані дані порівнюють з еталонними характеристиками матеріалу або використовують для визначення його властивостей.

Методика мікроструктурних досліджень забезпечує детальне вивчення внутрішньої структури матеріалів. Це дозволяє оцінити якість, виявити дефекти, дослідити вплив зовнішніх факторів та прогнозувати властивості матеріалів у різних умовах експлуатації.

### 2.3. Методика вимірювання термо-ЕРС термоелектродних матеріалів

Для вимірювання термо-ЕРС використовували термопари, виготовлені з дроту ніхросилу та нісилу. Термопари під час експерименту підключали до еталонної платинородій-платинової термопари так, щоб на одному рівні розміщені були їх гарячі спаї. Робочі кінці термопар розміщували у каналі трубчастої нагрівальної електропечі, де їх витримували при однаковій температурі (рисунок 2.1). Вільні кінці термопар через подовжуючі дроти, пропущені через ванну з льодом, з'єднували з потенціометром, з якого зчитували показники.

Для вимірювання термо-ЕРС використовували компенсаційну схему із застосуванням високоомного потенціометра постійного струму. Як нуль-прилад застосовувався дзеркальний гальванометр.

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						19
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Формула для визначення інтегральної термо-ЕРС термопари виглядає наступним чином:

$$E = -\pi_2 - \pi_1 - \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_e - \sigma_a) \cdot dT,$$

де  $\sigma_a, \sigma_e$  – електрорушійна сила Томсона;

$\pi_1, \pi_2$  – електрорушійна сила Пельтьє в спаях термопари;

У піч були встановлені подовжувальні дроти з того ж матеріалу термоелектродів, що й досліджувані зразки, щоб забезпечити стабільність температури холодних кінців під час вимірювань. У середині печі кінці цих подовжувальних проводів були обладнані затискачами, до яких приєднувалися кінці досліджуваних термопар. Температура холодних кінців подовжувальних проводів підтримувалася на рівні 273 К за допомогою льодяного термостата.

Максимальна довжина досліджуваних зразків становила 310 мм при діаметрі 0,16 мм, що впливало на стабільність температури холодних кінців у процесі експерименту.

Похибка градування залежала від кількох факторів: використання подовжувального кабелю, коливань температури гарячого та холодного спаїв

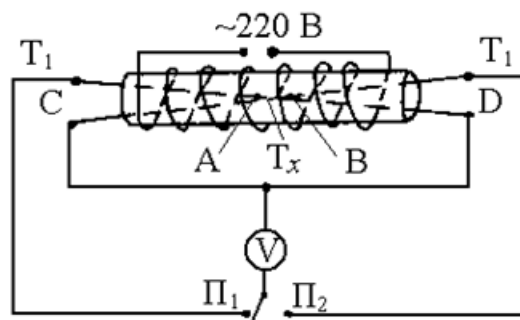


Рисунок 2.1 – Схема трубчастої градувальної печі

досліджуваної термопари, а також неточностей у вимірюванні термо-ЕРС як досліджуваної, так і еталонної термопар.

Таблиця 2.2 – Чинники, які впливають на похибку вимірювання термо-ЕРС

№ з/п	Фактор	Похибка, %
1	Похибка вимірювання термо-ЕРС термопари ПП-1	0,02
2	Похибка вимірювання термо-ЕРС термопар “дослідний зразок-еталон”	0,1...1
3	Похибка, обумовлена зміною температури гарячого спаю в процесі вимірювання	0,09
4	Похибка термостатичності холодних кінців	0,02
5	Максимальна похибка компенсації дослідних сплавів	0,07

#### 2.4. Методика термоцикування термоелектродного дроту

Термоцикування термоелектродного дроту проводиться для дослідження змін його властивостей при багаторазовому нагріванні та охолодженні. Ця методика дозволяє оцінити стабільність термоелектрорушійної сили (термо-ЕРС), структурні зміни, електричний опір і інші параметри матеріалу.

Вплив процесу термоцикування на структуру та електрофізичні властивості ніхросилу та нісилу досліджували на зразках довжиною 140 мм діаметром 2 ...3 мм. Здійснювали нагрів електричним струмом в установці, схема якої представлена на рисунку 2.2. Середовище для термоцикування: повітря, аргон. Температуру нагріву встановлювали за електроопором R зразка з врахуванням залежності опору від температури з допомогою амперметра та вольтметра. Зразок витримували 25 с при температурі 600 °С,

в результаті отримували рівномірно розподілені дефекти, потім занурювали в охолоджуюче середовище (після вимкнення струму).

Охолоджуюче середовище – це водний розчин хлориду натрію (10%), що знижує температуру ці швидкістю 10000 К/с. В експерименті ніхросил та нісил піддавали термічним ударам в кількості від 50 до 500 циклів.

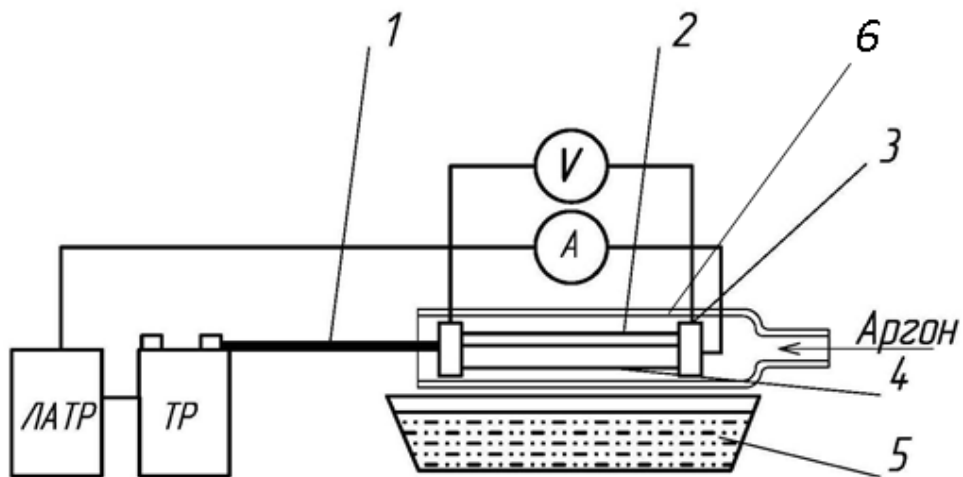


Рисунок 2.2 – Схема установки для проведення термоцикування:

1 – пружинний дріт; 2 – державка; 3 – клемма; 4 – 10-відсотковий розчин NaCl; 5 – термоелектродний дріт; 6 – скляна колба

Процес термоцикування здійснює значний вплив на механічні та електрофізичні властивості матеріалів через повторювані цикли нагрівання і охолодження, які викликають зміни у структурі та складі матеріалу. Цей вплив зумовлений низкою фізичних і хімічних явищ, що відбуваються під час термоциклів.

Причинами впливу термоцикування на механічні властивості є термомеханічні напруження, оскільки постійні зміни температури створюють термічні напруження в матеріалі через нерівномірне термічне розширення або стискання. Також в результаті термоцикування

відбувається рекристалізація зерен, коли високотемпературні цикли сприяють змінам у кристалічній структурі, зокрема утворенню нових зерен або зростанню існуючих, що впливає на твердість і міцність матеріалу.

Також під впливом температурних циклів може відбуватися зміцнення матеріалу за рахунок накопичення дислокацій, так зване, механічне старіння. Однак із часом матеріал втрачає свою початкову міцність через розвиток дефектів.

## 2.5. Вимірювання електроопору

Для вимірювання електроопору зразків, попередньо підданих термоциклуванню, а також у стані поставки, використовували міст за чотириохватискою схемою, який зображений на рисунку 2.3. Зразки термоелектродного дроту з ніхросилу та нісилу діаметром 2 і 3 мм та довжиною 150 мм занурювали у відповідні середовища: рідкий азот (при 78 К) та льодяну ванну (при 274 К). Перед початком вимірювань підвідні дроти тарували шляхом занурення їхніх кінців у відповідне середовище на задану глибину.

Точність вимірювання електроопору залежала здебільшого від точності визначення площі перерізу зразків, що становила близько 0,5%. Ця похибка була меншою за статистичну похибку, обумовлену неоднорідністю матеріалу дроту по його довжині.

Складність вимірювання електроопору дротяних матеріалів в широкому діапазоні температур зумовлена рядом факторів.

Вони викликані, в першу чергу, складністю утворення стабільного температурного поля по довжині зразка, неточністю у визначенні високих температур, впливом термо-ЕРС у вимірювальному колі.

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



або порушенням меж зерен та збільшує опір матеріалу. Зміна зернистої структури впливає на здатність електронів проходити через матеріал.

Дифузія домішок в структурі також при високих температурах атоми домішок можуть переміщуватися в межах матеріалу, створюючи локальні області зі зміненими властивостями. Це впливає на термоелектрорушійну силу (термо-ЕРС). Нагрівання в умовах повітряного або агресивного середовища може спричинити утворення оксидів на поверхні, які знижують електропровідність.

Під час термоциклів у матеріалі можуть виникати нові фази або відбуватися розпад існуючих, що змінює електрофізичні властивості, зокрема термо-ЕРС.

## 2.6. Методика вимірювання мікротвердості

Мікротвердістю називають характеристику матеріалу, яка визначає його здатність протистояти локальному механічному впливу, зокрема втискуванню індентора. Вимірювання проводять за допомогою мікротвердомірів, що дозволяють визначити цю властивість з високою точністю. Процес вимірювання включає кілька етапів, кожен з яких важливий для отримання достовірних результатів.

Першим етапом є підготовка зразка. Для цього його поверхню шліфують і полірують до отримання гладкої та рівної поверхні, що забезпечує точний контакт індентора зі зразком. Після цього зразок очищують від сторонніх часток та забруднень. Наступним кроком є вибір навантаження, яке залежить від типу матеріалу, його товщини та цілей дослідження. Навантаження на індентор зазвичай варіюється в межах від 0,01 Н до 2 Н, залежно від стандартів і методики.

Для проведення вимірювання використовується алмазний індентор, який може мати пірамідальну форму (метод Віккерса) або сферичну (метод

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						25
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Кнупа). Вибір типу індентора залежить від властивостей досліджуваного матеріалу. Зразок закріплюється на платформі мікротвердоміра так, щоб його поверхня була строго горизонтальною. Індентор опускається на поверхню зразка під заданим навантаженням, яке прикладається протягом визначеного часу (зазвичай 10–15 секунд). Після зняття навантаження під мікроскопом вимірюють параметри відбитка, такі як довжина діагоналей у методі Віккерса.

Величину мікротвердості обчислюють за формулою, яка залежить від методу вимірювання. Наприклад, для методу Віккерса мікротвердість розраховується як відношення навантаження до площі відбитка, що визначається за середньою довжиною діагоналей. Отримані значення мікротвердості виражаються у стандартних одиницях, наприклад, HV (мікротвердість за Віккерсом).

Результати вимірювань аналізуються шляхом порівняння отриманих даних із еталонними значеннями або характеристиками інших зразків. Для підвищення точності вимірювання проводяться кілька тестів у різних точках зразка, після чого результати усереднюють. Температурний режим і зовнішні умови під час вимірювання повинні бути стабільними, щоб уникнути впливу сторонніх факторів.

Таким чином, методика вимірювання мікротвердості є важливим інструментом у дослідженнях матеріалів, оскільки дозволяє визначати їх локальні механічні властивості, вивчати вплив обробки на структуру та прогнозувати поведінку матеріалів в умовах експлуатації.

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						26
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 3  
ВПЛИВ ТЕРМОЦИКЛУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ТА  
МІКРОСТРУКТУРУ ТЕРМОЕЛЕКТРОДІВ

3.1. Аналіз структури термоелектродних матеріалів після термоциклування

Для дослідження впливу циклічних змін температури на структуру термоелектродів у ніхросилі та нісилі використовувалася методика, описана в розділі 2.2. Зразки різної кількості термоударів занурювались в епоксидний клей, після чого піддавались шліфуванню на абразивних паперах з градацією зернистості P240, P500, P800, P1000, P1500 та P2000. Після шліфування зразки оброблялись травильним розчином, а їх структура досліджувалась за допомогою мікроскопа МИМ10. Структура ніхросилу в стані поставки зображена на рисунку 3.1.

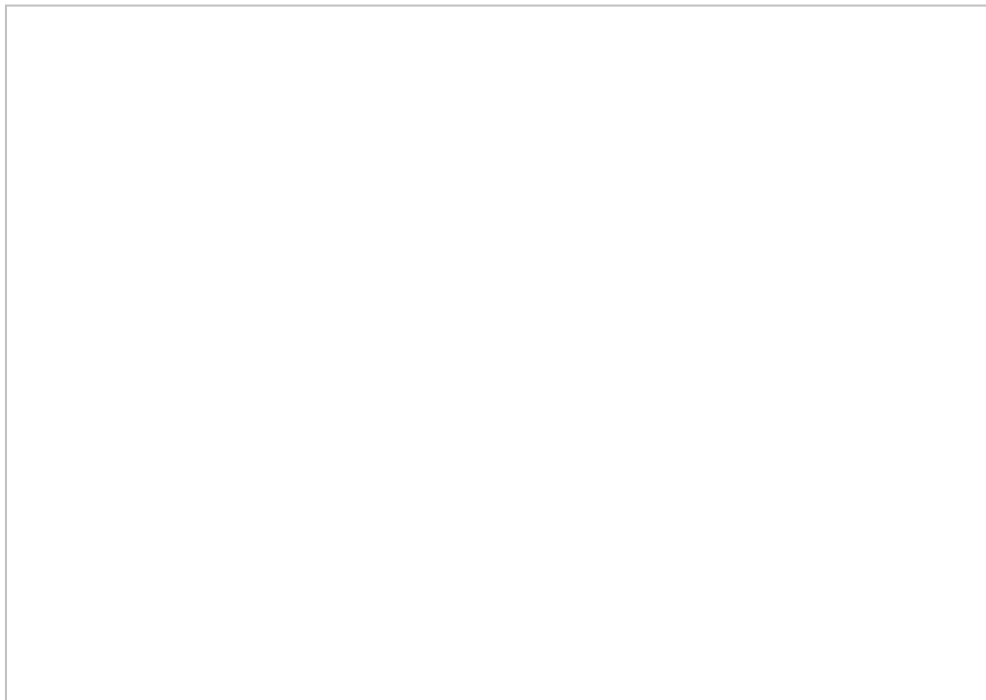


Рисунок 3.1 – Мікроструктура сплаву ніхросилу в стані поставки. Травлено реактивом Васильєва.  $\times 635$

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						27
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Структура ніхросилу за кількості ударів 50 зображена на рисунку 3.2.

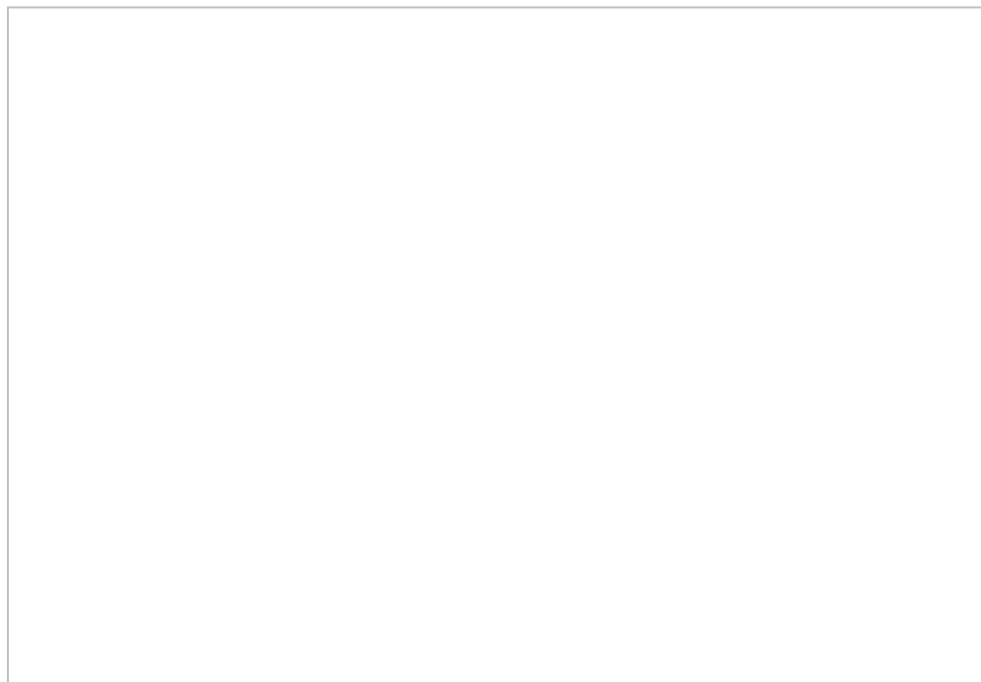


Рисунок 3.3 – Мікроструктура сплаву ніхросилу за 500 термоударів. Травлено реактивом Васильєва.×635

Структура ніхросилу за кількості циклів 500 зображена на рисунку 3.3.

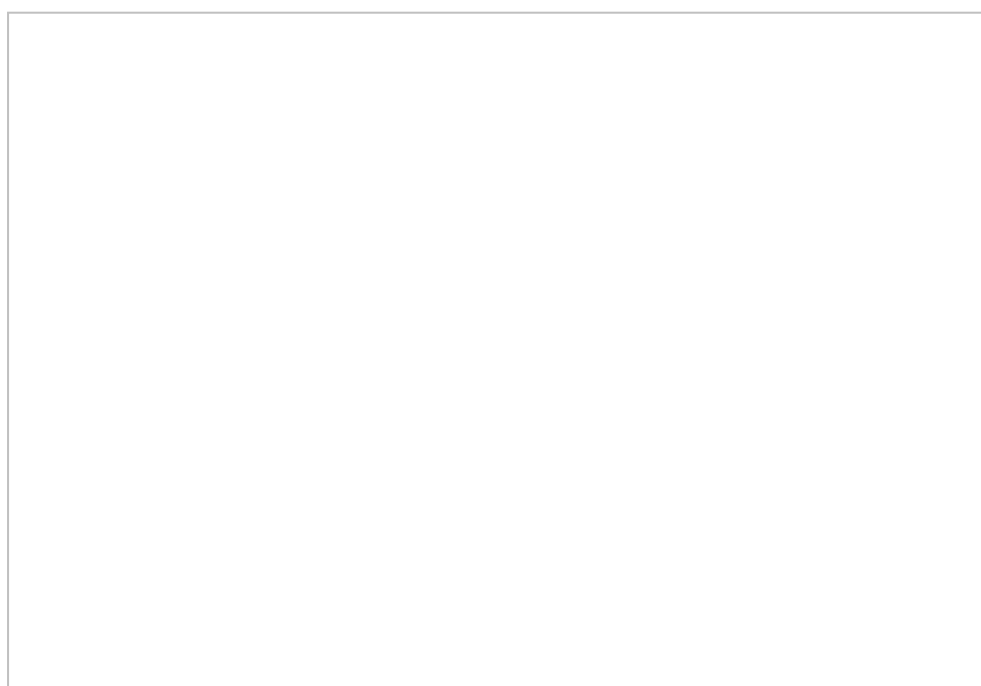
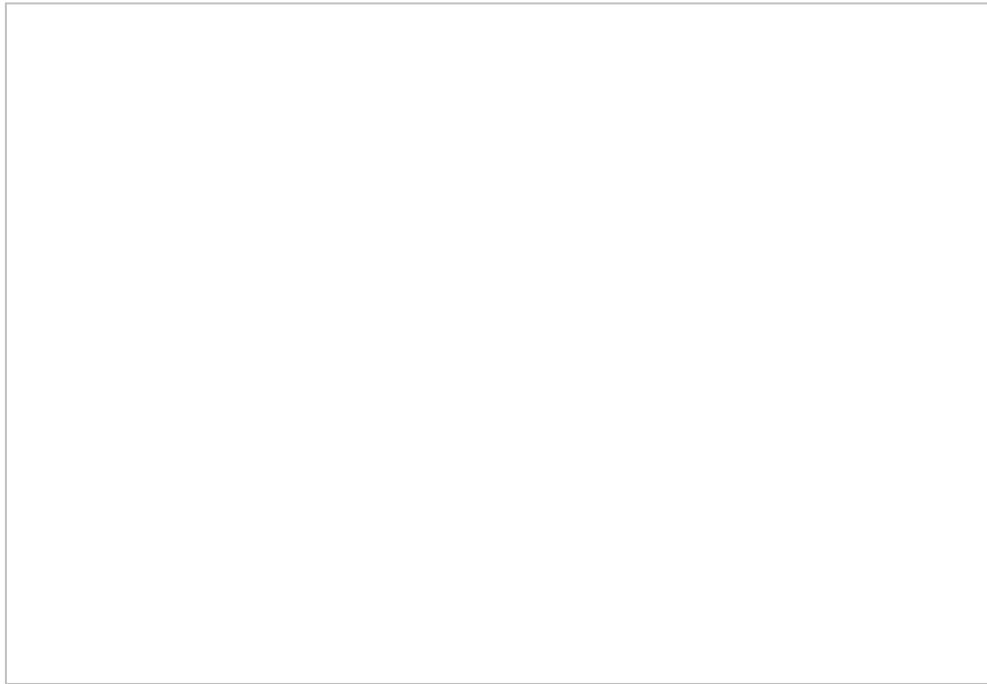


Рисунок 3.3 – Мікроструктура сплаву ніхросилу за 500 термоударів. Травлено реактивом Васильєва.×635

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

MP 0324.00.00.000 ПЗ

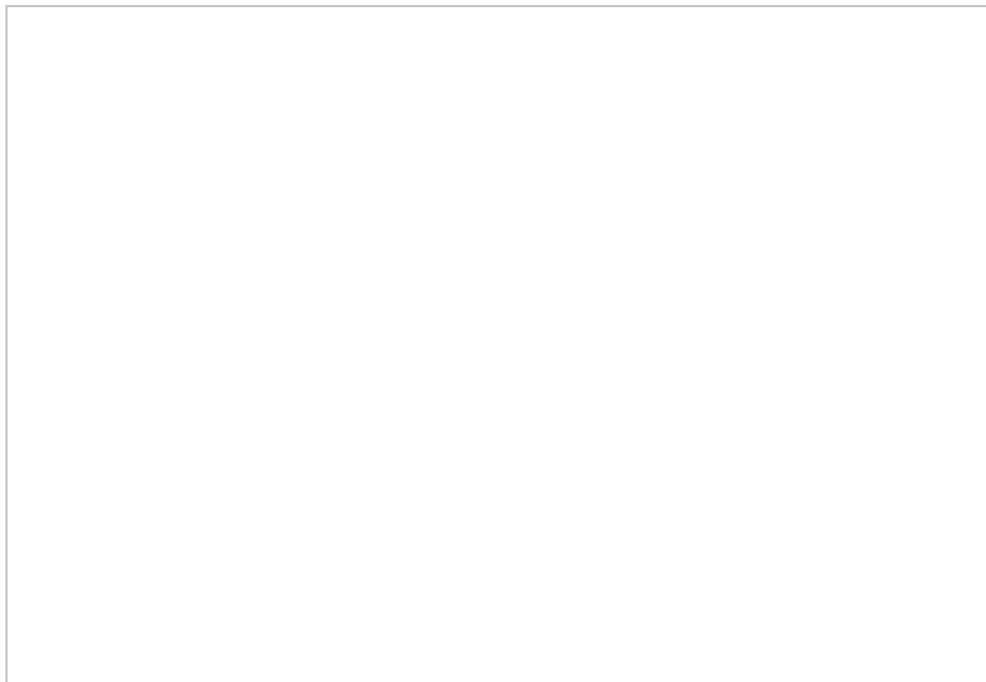
Арк.  
28



**Рисунок 3.4 – Мікроструктура сплаву нісилу в стані поставки. Травлено реактивом Васильєва.×635**

Структура сплаву нісил в стані поставки дроту зображена на рисунку 3.4.

Структура нісил після 50 термоударів зображена на рисунку 3.5.



**Рисунок 3.6 – Мікроструктура сплаву нісилу після 50 термоударів. Травлено реактивом Васильєва.×794**

Структура сплаву нісилу за кількості циклів 500 зображена на рисунку 3.6.

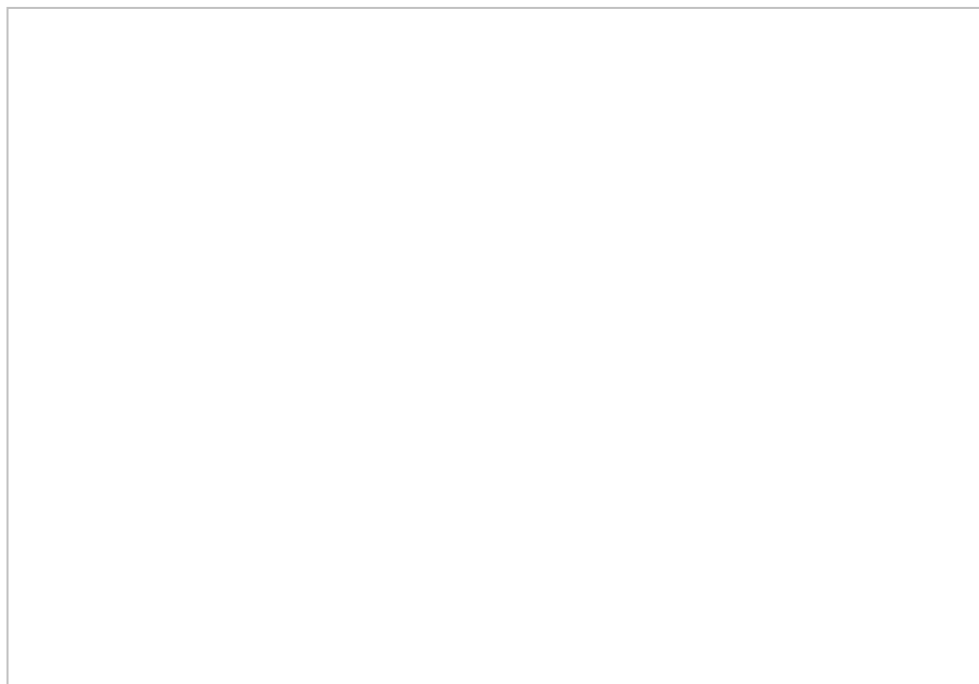


Рисунок 3.6 – Мікроструктура сплаву нісилу після 50 термоударів. Травлено реактивом Васильєва.×794

Як можна побачити на рисунках 3.1 і 3.4, сплави ніхросилу та нісилу в початковому стані мають чітко виражену структуру. Рисунки 3.2 і 3.5 наочно демонструють, що циклічні температурні зміни спричиняють інтенсивне окислення поверхні термоелектродів і формування мікротріщин у поверхневих шарах. На рисунках 3.3 і 3.6 видно, що в процесі термоциклювання виникають лінійні та точкові дефекти, а також пластичне деформування окремих зерен під впливом циклічної зміни температури.

3.2. Аналіз зміни термоелектричних властивостей термоелектродів, яка зумовлена термоударами

Термоелектричні властивості досліджених матеріалів оцінювались за інтегральною термо-ЕРС, яку вимірювали між термоциклованим зразком

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						30
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

діаметром 3 мм і "еталонним", що виготовлявся з того ж матеріалу, але в відпаленому стані.

Таблиця 3.1 – Вплив термоциклювання на величину термо-ЕРС нісилу діаметром 3 мм

№ циклів		373 К	473 К	573 К	673 К	773 К
500	$\Delta E$ , мкВ	10	-5	-13	14	25
300		-15	-20	-20	-34	-37
200		-20	-34	-25	-38	-43
100		-45	-41	-37	-42	-54
50		-54	-57	-60	-57	-64

Таблиця 3.2 – Вплив термоциклювання на величину термо-ЕРС ніхросилу діаметром 3 мм

№ циклів		373 К	473 К	573 К	673 К	773 К
500	$\Delta E$ , мкВ	-22	5	12	20	10
300		14	24	29	31	26
200		32	35	34	34	34
100		38	41	43	39	39
50		41	52	57	42	43

Вплив циклічної зміни температури на термо-ЕРС сплавів ніхросилу та нісилу оцінювався за результатами експерименту, які наведені в таблицях 3.1 і 3.2. Після термоциклювання на повітрі термоелектричні властивості дроту зазнали значних змін, що обумовлено впливом дислокацій і точкових дефектів, що виникають під час різких коливань температури.

З'ясовано, що термоциклювання має складний вплив на характер змін термо-ЕРС. Так, при 500 термоударах спостерігаються негативні відхилення,

а зі зменшенням кількості термоударів ці відхилення змінюються на електропозитивні. З графіка на рисунку 3.8 можна зробити висновок, що зі збільшенням температури відхилення термо-ЕРС зростають до максимуму, тобто спостерігається лінійна залежність. Для меншої кількості циклів фіксуються найбільші відхилення термо-ЕРС, що, ймовірно, пов'язано зі складною електронно-енергетичною структурою сплаву ніхросилу.

Відхилення термо-ЕРС варіюють від -22 до 10 мкВ після 500 ударів і від 41 до 57 мкВ після 50 ударів.

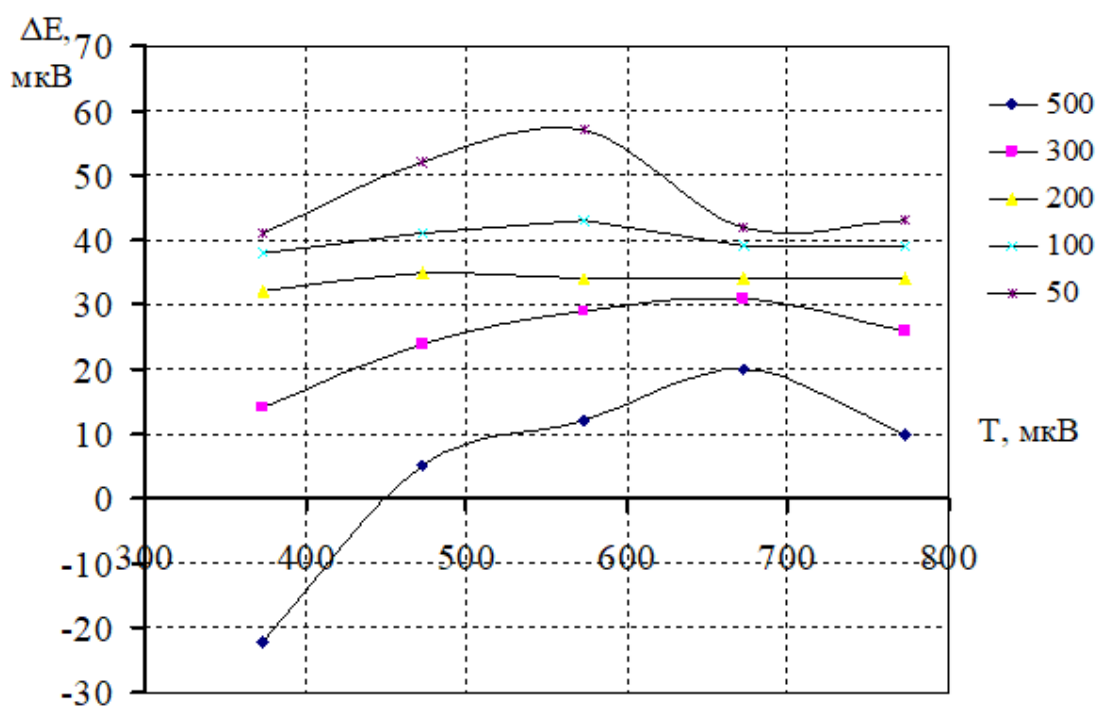


Рисунок 3.8 – Температурна залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС ніхросилу від кількості циклів

Рисунок 3.9 показує температурну залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС нісилу при циклічній зміні температури.

Можна зробити висновок, що дана залежність має складний характер, значення термо-ЕРС від додатніх переходять у від'ємні. Аналізуючи результати, відзначимо, що відхилення нісилу при 500 ударів становить близько мінус 54 мкВ, а при 50 ударах – близько мінус 60 мкВ.

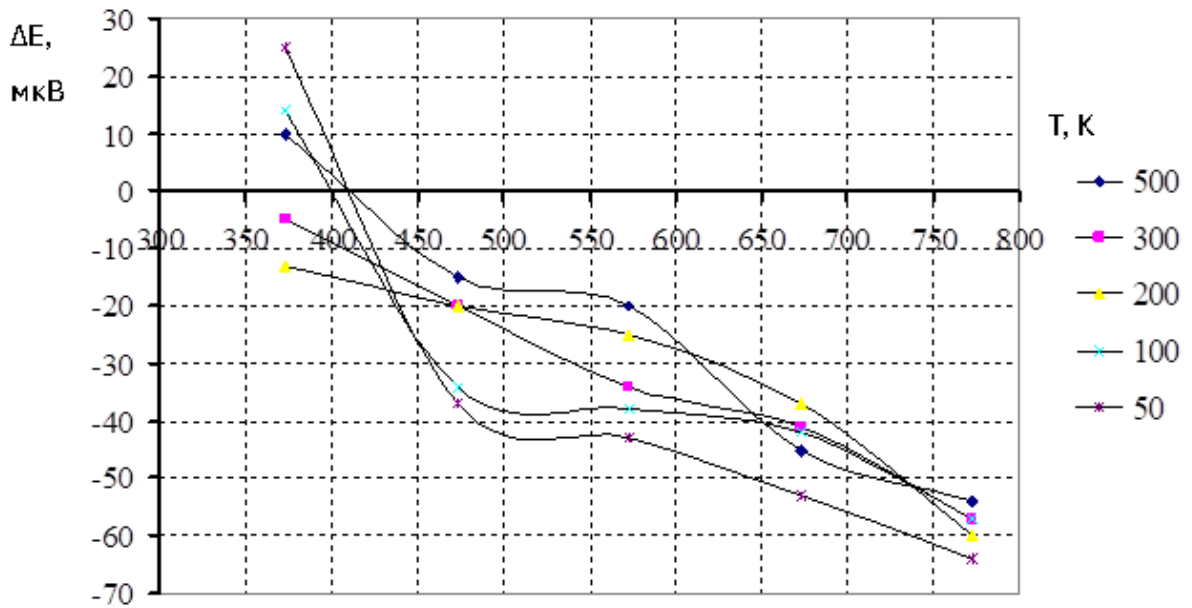


Рисунок 3.9 – Температурна залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС нісилю від кількості циклів

Дана залежність на нашу думку пояснюється тим, що за 500 і 50 термічних ударів відбувається інтенсивний ріст кількості структурних дефектів, в тому числі і точкових (вакансій), що зумовлює зменшення термо-ЕРС за рахунок розсіювання фононів при меншій кількості ударів. Термоциклювання на повітрі спричиняє значні зміни термо-ЕРС через інтенсивне окислення електродів ніхросилу та нісилю і зміни хімічного складу.

На рисунку 3.10 зображено залежність зміни термо-ЕРС ніхросилу від кількості циклів.

За результатами, можна зробити висновок, що за температур 773 К і 673 К спостерігаються найбільші відхилення термо-ЕРС. Аналізуючи результати, відзначимо, що відхилення ніхросилу після 50 ударів змінюються від -10 мкВ до 45 мкВ, а після 500 ударах - від -22 мкВ до 41 мкВ.

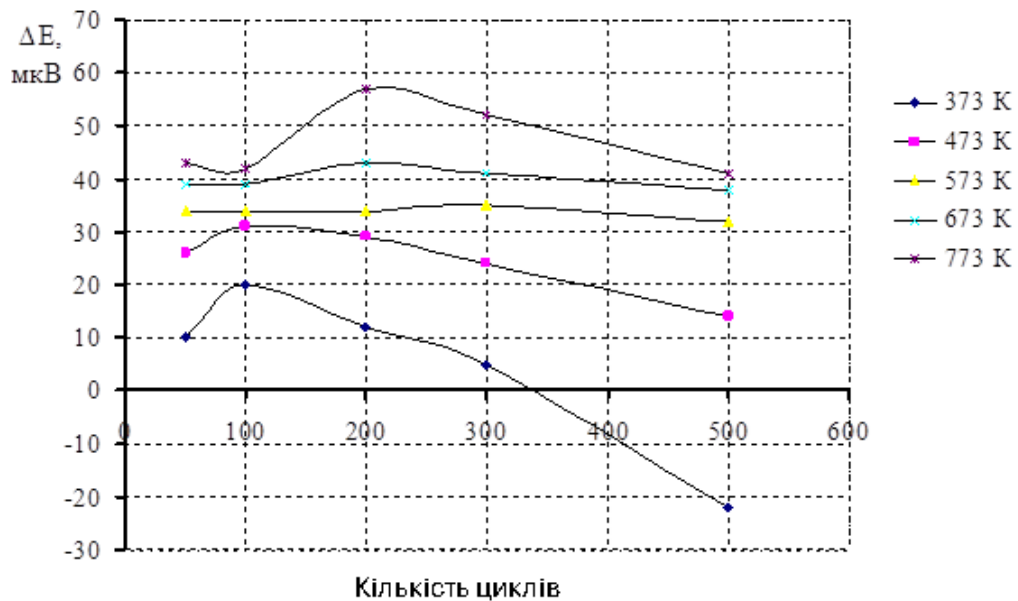


Рисунок 3.10 – Залежність зміни термо-ЕРС ніхросилу від кількості циклів

Рисунок 3.11 демонструє залежність зміни термо-ЕРС нісилу від кількості циклів. З графіка видно, що відхилення термо-ЕРС для нісилу змінюються від негативних значень до позитивних із збільшенням кількості термоударів. Представлені залежності пояснюються зростанням кількості структурних дефектів, після чого частина з них анігілює.

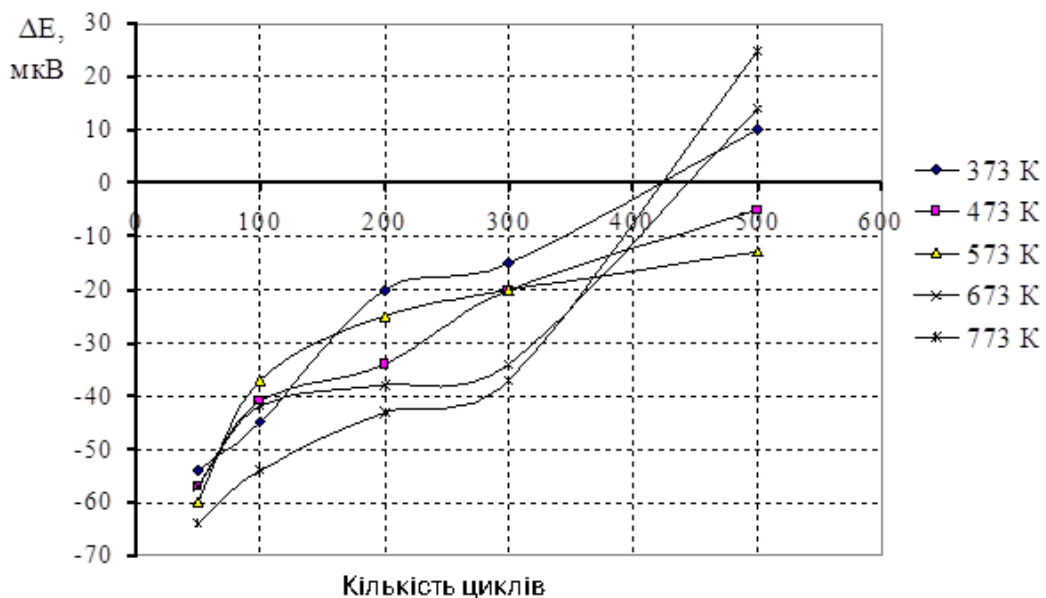


Рисунок 3.11 – Залежність зміни термо-ЕРС нісилу від кількості циклів

Також були оцінені термоелектричні властивості матеріалів діаметром 2 мм за інтегральною термо-ЕРС, яка вимірювалась між термоциклованим зразком і "еталонним", виготовленим з того ж матеріалу в відпаленому стані. Вплив циклічної зміни температури на термо-ЕРС сплавів ніхросилу та нісилу діаметром 2 мм оцінювався за результатами експерименту, які наведені в таблицях 3.3 і 3.4. Термоелектричні властивості дроту зазнають значних змін після термоциклювання на повітрі, що обумовлено впливом дислокацій і точкових дефектів, які виникають за різких змін температури.

Таблиця 3.3 – Вплив термоциклювання на величину термо-ЕРС нісилу діаметром 2 мм

№ циклів		373 К	473 К	573 К	673 К	773 К
500	$\Delta E$ , мкВ	10	5	-10	-5	15
300		-13	-19	-23	-30	-35
200		-24	-34	-27	-38	-46
100		-44	-47	-40	-42	-53
50		-53	-59	-65	-57	-60

Таблиця 3.4 – Вплив термоциклювання на величину термо-ЕРС ніхросилу діаметром 2 мм

№ циклів		373 К	473 К	573 К	673 К	773 К
500	$\Delta E$ , мкВ	-22	-4	10	20	13
300		10	21	29	33	29
200		34	36	39	42	45
100		39	40	42	46	49
50		45	49	57	60	63

Рисунок 3.12 показує температурну залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС нісиду діаметром 2 мм під час циклічної зміни температури.

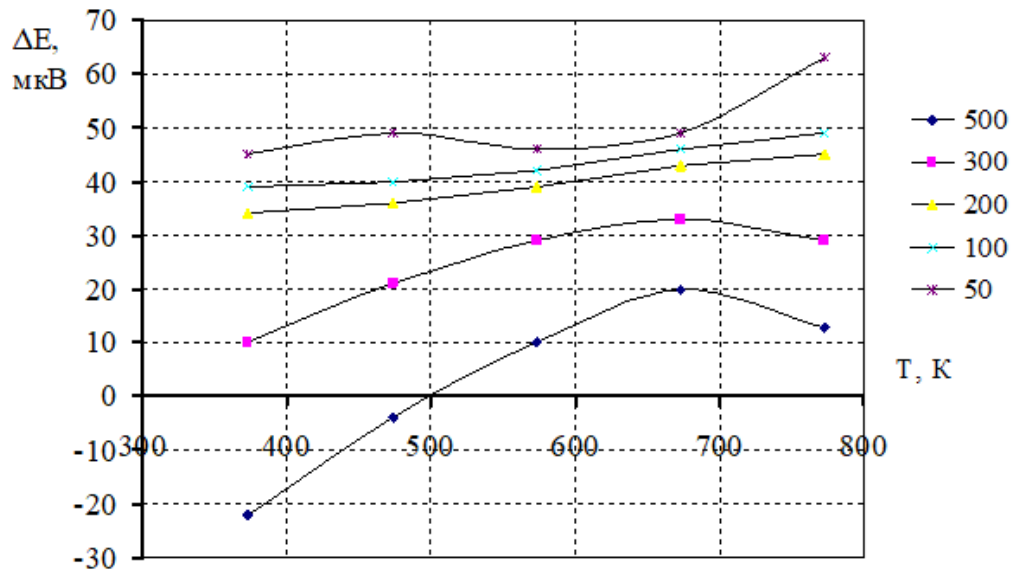


Рисунок 3.12 – Температурна залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС ніхросилу від кількості циклів

Знову можна зробити висновок, що залежність має складний характер, і значення термо-ЕРС змінюються від позитивних до негативних. Аналізуючи результати, можна зазначити, що відхилення для нісиду після 50 ударів мають більші значення, ніж за 500 ударів, що пов'язано із зростанням кількості структурних дефектів.

На рисунку 3.12 представлена температурна залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС нісиду діаметром 2 мм при циклічній зміні температури.

Можна зробити висновок, що дана залежність має складний характер, значення термо-ЕРС від додатніх переходять у від'ємні. Аналізуючи результати, відзначимо, що відхилення нісиду при 50 ударів має більші значення, ніж при 500. Такий характер залежностей можна пояснити зростанням кількості структурних дефектів.

На рисунку 3.13 зображено температурну залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС ніхросилу під час циклічної зміни температури.

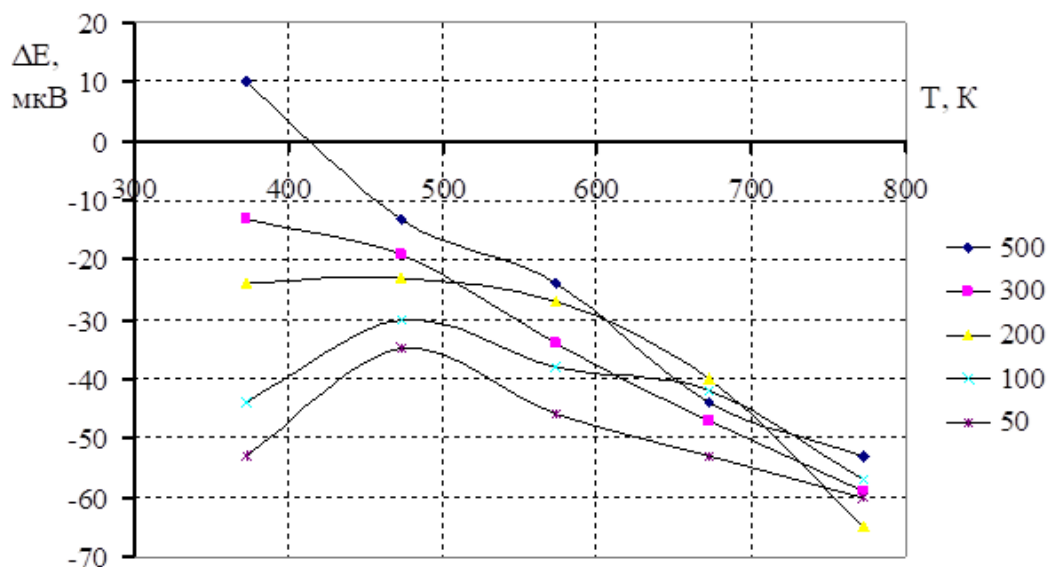


Рисунок 3.13 – Температурна залежність наведеної інтегральної термо-ЕРС нісилю від кількості циклів

З аналізу цієї залежності видно, що вона має складний характер, причому значення термо-ЕРС змінюються від додатних до від’ємних. Зокрема, відзначимо, що відхилення термо-ЕРС для ніхросилу становить приблизно мінус 64 мкВ після 50 ударів і близько мінус 56 мкВ після 500 ударів.

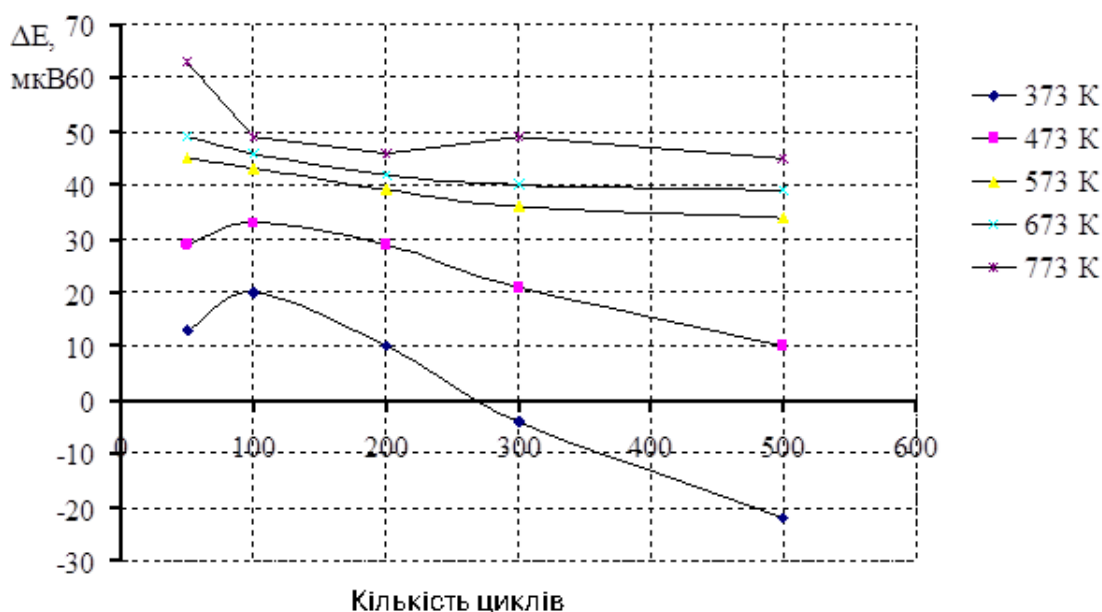


Рисунок 3.14 – Залежність зміни термо-ЕРС нісилю від кількості циклів

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

На рисунку 3.14 наведено залежність змін термо-ЕРС нісилу від кількості циклів, тоді як на рисунку 3.15 представлено аналогічну залежність для ніхросилу.

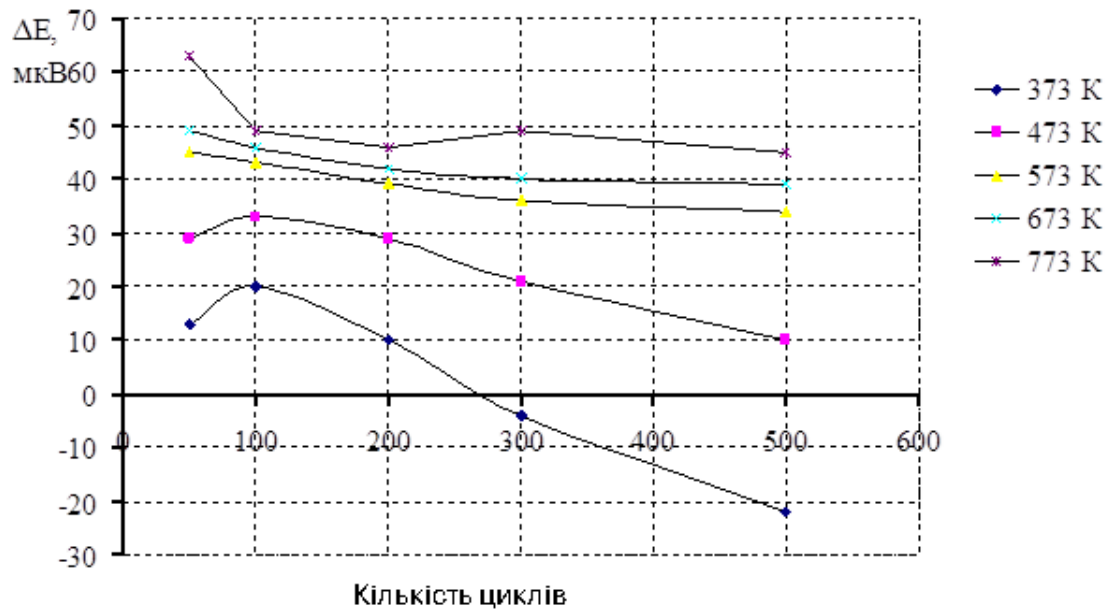


Рисунок 3.14 – Залежність зміни термо-ЕРС нісилу від кількості циклів

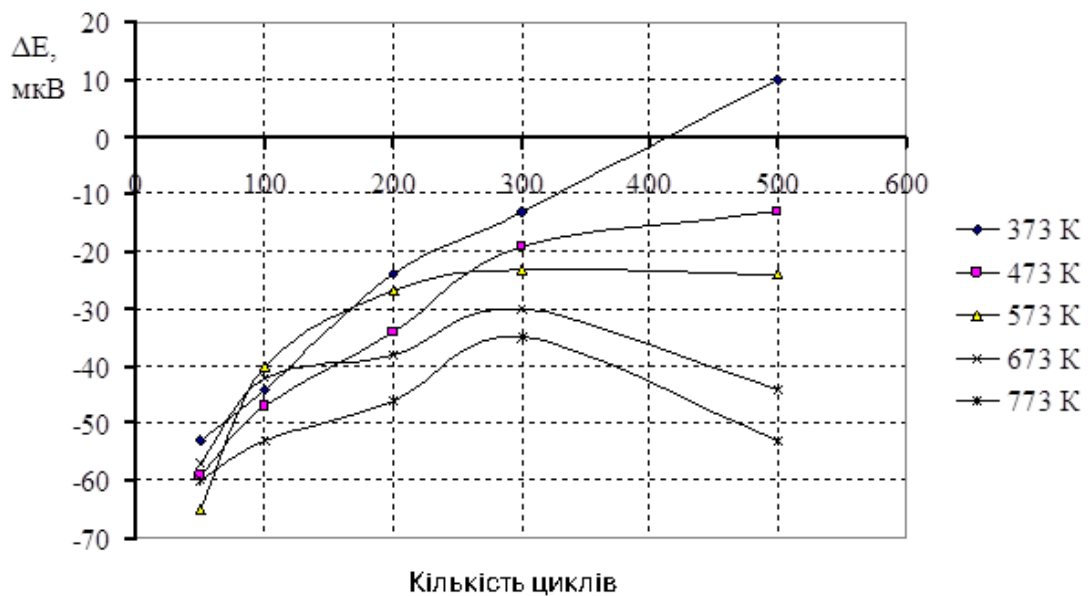


Рисунок 3.15 – Залежність зміни термо-ЕРС ніхросилу від кількості циклів

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що зразки матеріалів діаметром 2 мм демонструють більші відхилення термо-ЕРС порівняно із зразками діаметром 3 мм.

Можна зробити висновок, що досліджувані матеріали діаметром 2 мм мають більші відхилення термо-ЕРС, ніж зразки діаметром 3 мм. Отже, на основі отриманих даних, можна припустити, що зі зростанням кількості структурних дефектів та накопичення певної «критичної маси» вакансій, відбувається часткова їх анігіляція.

### 3.3. Визначення електричного опору зразків після термоцикування

Вплив термоцикування на структуру та електрофізичні властивості термоелектродних матеріалів ніхросилу та нісилу використовували дроти діаметром 2 мм і 3 мм, довжиною 150 мм. Досліджувані зразки протягом 30 секунд нагрівали електричним струмом до температури 823 К за допомогою спеціальної установки. Під час нагрівання зразки обдували аргоном, що створювало захисне середовище та знижувало інтенсивність окислення. Для визначення впливу окисного середовища також проводили нагрівання без використання аргону, себто на повітрі.

Вимірювання електроопору зразків проводили до і після термоцикування, використовуючи фіксовану довжину між клемми (100 мм). Вимірювання виконували за температур 77 К та 273 К за допомогою низькоомного мосту МО-62, який працює за чотирьохзатискною схемою з точністю до 0,00002 Ом. Зразки охолоджували в льодяній ванні та рідкому азоті, при цьому підвідні дроти попередньо тарували шляхом занурення на задану глибину згідно з методикою.

Оскільки зміни електроопору під час термоцикування були незначними (в межах 0,1–3%), вимірювання проводили з особливою точністю. Фіксована довжина забезпечувала мінімізацію похибок, а обчислення питомого

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						39
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

електроопору враховувало три основні компоненти, розкладені за степенями  $\Delta m/m$ . Похибка у визначенні площі поперечного перерізу не перевищувала 0,01%, що дозволило забезпечити загальну похибку вимірювань на рівні 0,1%.

На основі отриманих результатів побудували графік, який демонструє зміну електроопору термопари ніхросил-нісил залежно від кількості циклів (рисунок 3.16). Маса зразків до і після термоцикування визначалась за допомогою аналітичних терезів із точністю до 0,0001 г.

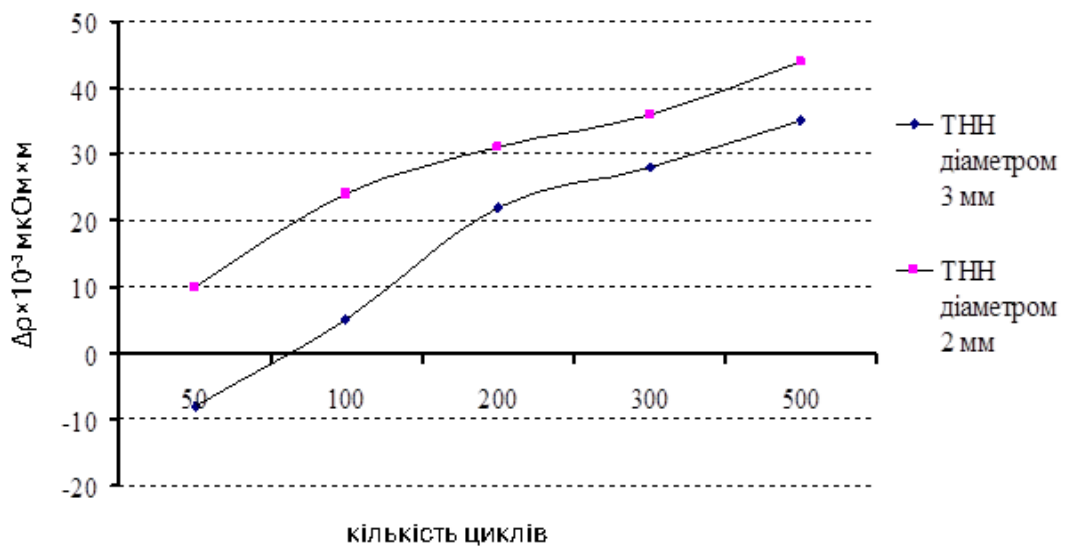


Рисунок 3.16 – Зміна електроопору термопари ніхросил-нісил від кількості термоциклів на повітрі

За умови зростання термоударів у кристалічній структурі матеріалу накопичуються дефекти, що призводить до руйнування впорядкованого стану, що проявляється у поступовому зростанні електроопору. На початкових етапах спостерігається різке підвищення електроопору, яке можна пояснити як наслідок релаксації внутрішніх напружень. Подальше, менш інтенсивне збільшення опору із зростанням кількості циклів пов'язане з процесами повернення матеріалу до більш стабільного стану за високих температур.

Таким чином, підвищення електроопору після термоцикування свідчить про зростання концентрації дефектів вище рівноважного рівня.

Відомо, що під час швидкого охолодження у металі переважно утворюються вакансії та їхні комплекси, оскільки об'єднання вакансій є енергетично вигідним. За високих температур відбувається утворення скупчень дефектів, оскільки вакансії мають можливість здійснювати значну кількість переміщень.

### 3.4. Оцінка зміни мікротвердості термоциклованих зразків

Дослідження мікротвердості термопари ніхросил-нісил проводили в трьох поперечних перерізах: на відстані 50 мм, 150 мм і 600 мм від робочого кінця термопари. Вимірювання виконували методом Віккерса з використанням індентора і навантаженням 50 г

Таблиця 3.5 - Мікротвердість термоелектродів ніхросилу та нісилу

Переріз,мм	Мікротвердість, HV			
	d=2 мм	d=3 мм	d=2 мм	d=3 мм
	Ніхросил	Нісил	Ніхросил	Нісил
50	150	159	138	146
150	157	170	138	153
400	163	182	142	163
600	165	180	145	167

Отримані результати демонструють взаємозв'язок між мікротвердістю термоелектродів і змінами термо-ЕРС. Для термопари ніхросил-нісил діаметром 2 мм зменшення мікротвердості по довжині термоелектродів є менш вираженим порівняно з термопарою діаметром 3 мм.

У процесі термоциклювання спостерігається зниження мікротвердості термоелектродів ніхросилу і нісилу, що супроводжується збільшенням термо-ЕРС. Як видно з графіка на рисунку 3.17, у перерізі на відстані 50 мм мікротвердість є меншою, ніж у перерізі на відстані 600 мм. При цьому для термопари діаметром 2 мм падіння мікротвердості є меншим, ніж для термопари діаметром 3 мм.

Зміни мікротвердості зумовлені впливом високих температур, пластичною деформацією та напруженнями, що виникають під час термоциклювання.

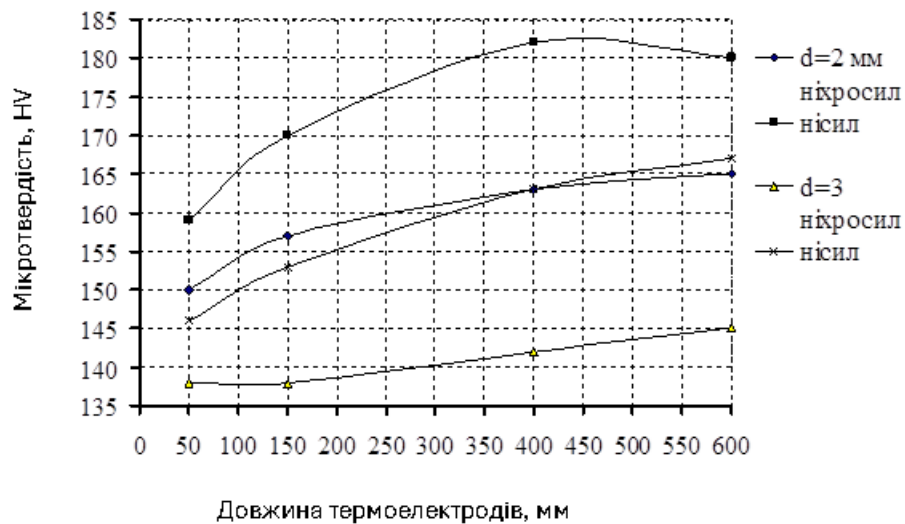


Рисунок 3.17 – Залежність мікротвердості від довжини термоелектродів

Підвищення мікротвердості відбувається пропорційно зростанню напружень. У випадку напружень стиску мікротвердість може знижуватися до 25%, що пояснюється зменшенням сумарних напружень зсуву. Навпаки, під впливом розтягувальних напружень сумарні напруження зсуву зростають, що зумовлює зменшення мікротвердості.

## РОЗДІЛ 4. ВЕЛИЧИНА ПОХИБОК ТЕРМОПАР НІХРОСИЛ-НІСИЛ ЗУМОВЛЕНА ЦИКЛІЧНОЮ ЗМІНОЮ ТЕМПЕРАТУРИ

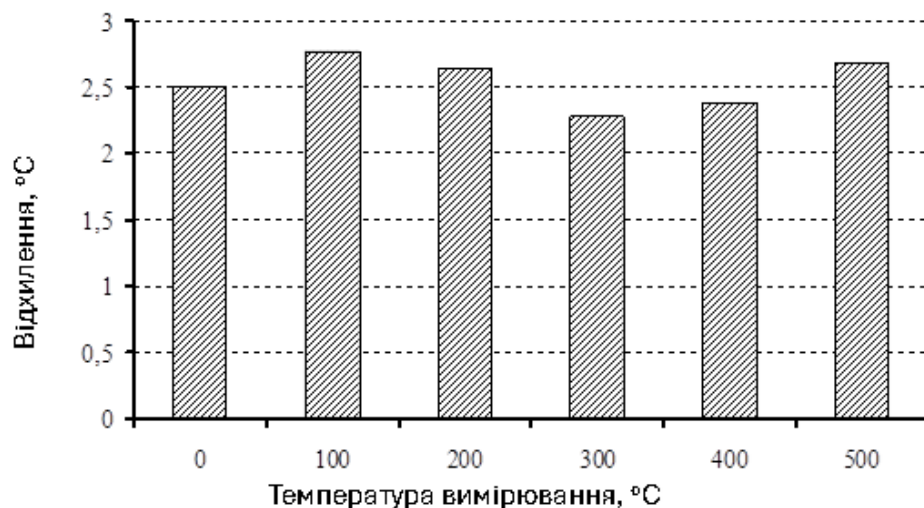
4.1. Аналіз відхилень від номінальної статичної характеристики термопарі ніхросил-нісил після циклічної зміни температури

Під час швидкого охолодження в термоелектродному дроті утворюються точкові дефекти, які змінюють термо-ЕРС матеріалів. Нагрівання сприяє формуванню стійких комплексів дефектів і мікропор, що викликають незворотні зміни в структурі матеріалу, призводячи до похибок у показах термопарі.



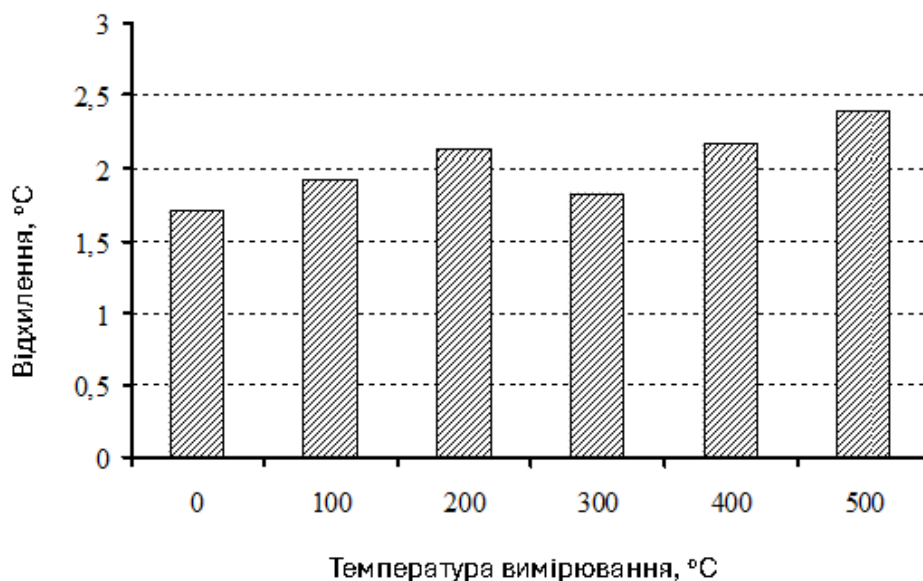
Рисунок 4.1 – Відхилення в показах термопарі  
ніхросил-нісил за кількості циклів 50

За результатами отриманих даних термо-ЕРС ніхросилу та нісилу після термоциклювання та беручи до уваги чутливість термопарі ніхросил-нісил, 26...40 мкВ/°С в інтервалі температур 0...500 °С, здійснено оцінку відхилень показів термопарі від НГХ під час вимірювання температури до 500 °С. Результати отриманих відхилень температури для термопарі ніхросил-нісил діаметром 2 мм за кількості циклів: 50, 100, 200, 300 і 500 показано на рисунках 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 та 4.5.



**Рисунок 4.2 – Відхилення в показах термопар  
ніхросил-нісил за кількості циклів 100**

Отже, навіть за умови незначної кількості термоударів, можуть виникти відхилення у показах термопар від 2,5 до 3,6 С у діапазоні вимірювання температури від 100...500 °С. Також, встановлено, що подальше зростання температури вимірювання до 500 °С спричиняє відхилення термо-ЕРС у сторону додатніх значень, тобто термопара буде завищувати реальне значення температури.



**Рисунок 4.3 – Відхилення в показах термопар  
ніхросил-нісил за кількості циклів 200**

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

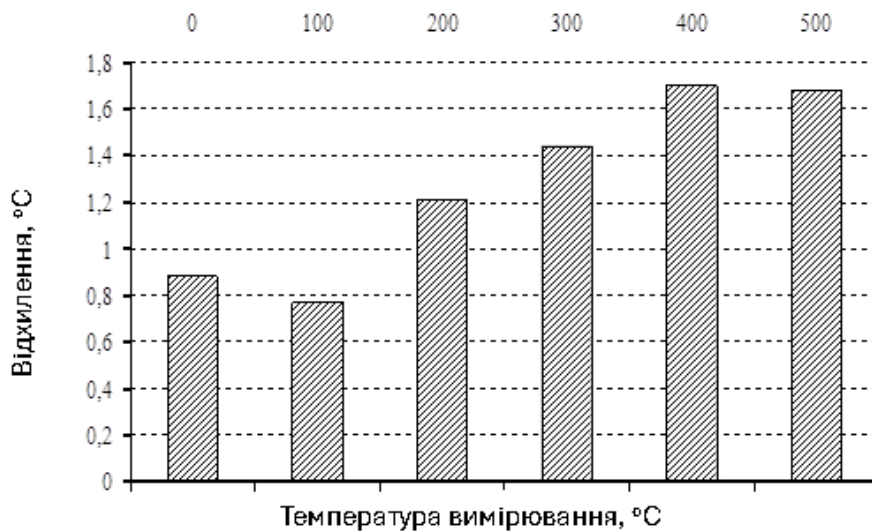


Рисунок 4.4 – Відхилення в показах термометри ніхросил-нісил за кількості циклів 300

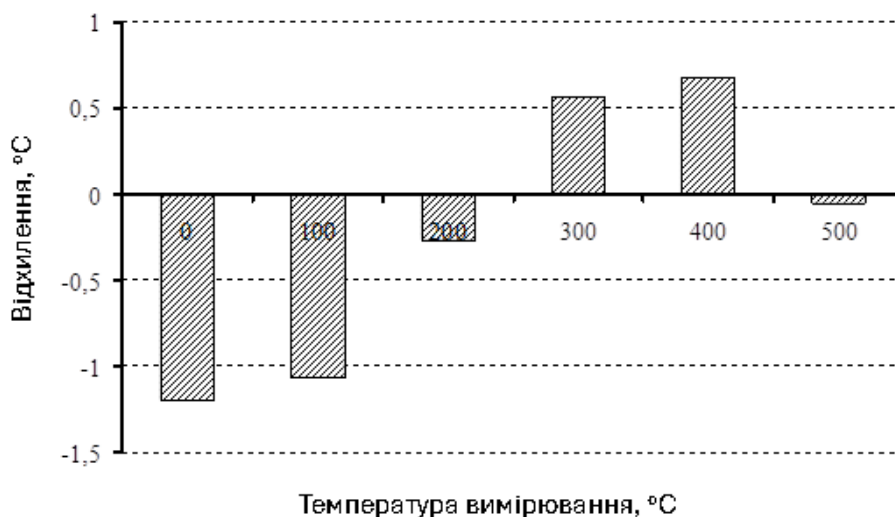


Рисунок 4.5 – Відхилення в показах термометри ніхросил-нісил за кількості циклів 500

Окрім цього, у роботі визначено величину ймовірних відхилень термометри ніхросил-нісил діаметром 3 мм від НГХ за умови вимірювань температури в діапазоні до 500 С. Величина похибок термометри діаметром 3 мм після термоударів 50, 100, 200, 300 і 500 представлено на рисунку 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 та 4.10 відповідно.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

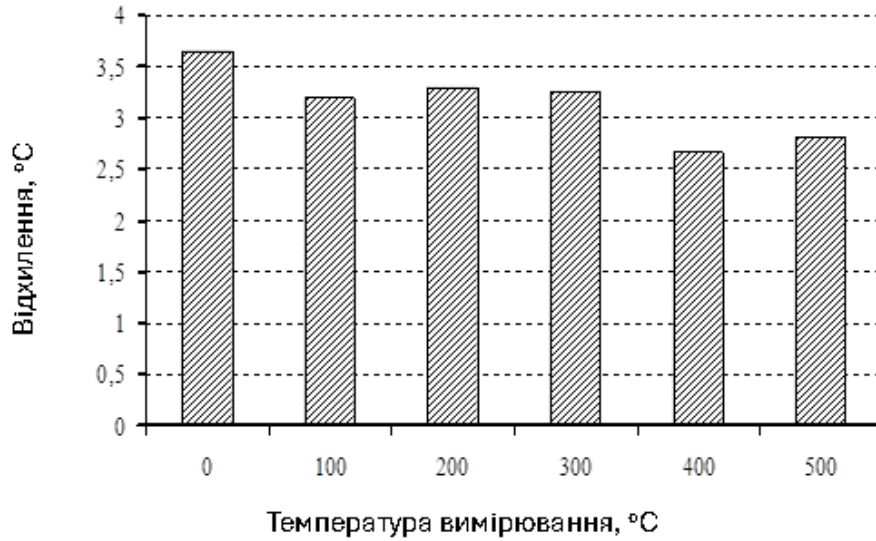


Рисунок 4.6 – Відхилення в показах термометри ніхросил-нісил за кількості циклів 50

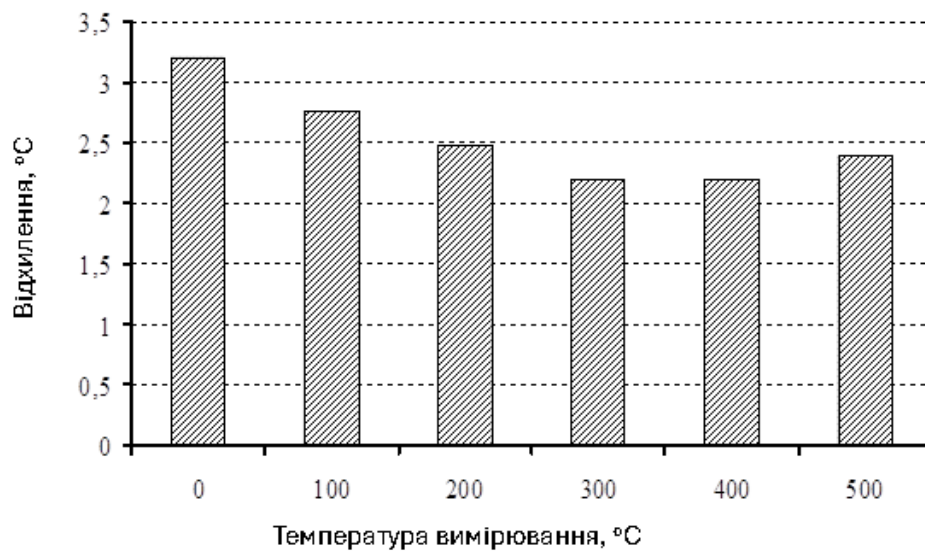


Рисунок 4.7 – Відхилення в показах термометри ніхросил-нісил за кількості циклів 100

Відповідно, згідно отриманих результатів можна констатувати, що зі зростанням циклів до 300, відхилення в показах термометри становитиме до 3,6 °C під час вимірювання у діапазоні 100...500 °C.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

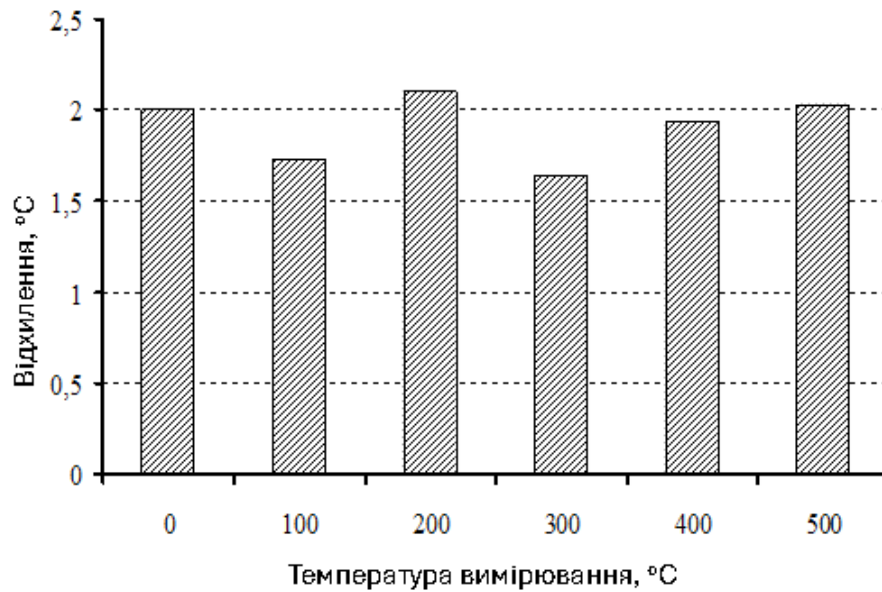


Рисунок 4.8 – Відхилення в показах термопарі ніхросил-нісил за кількості циклів 200

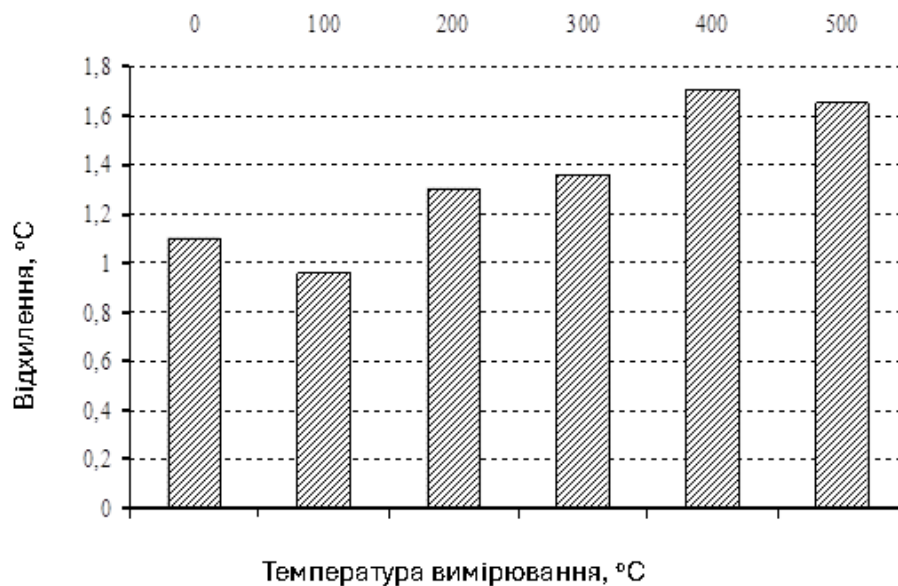


Рисунок 4.9 – Відхилення в показах термопарі ніхросил-нісил за кількості циклів 300

Залежність термо-ЕРС можна пояснити через особливості зонної теорії провідності. Для перехідних металів форма поверхні Фермі значно відхиляється від сферичної, а в одновалентній міді вона досягає меж зони Бріллюена, що може зумовлювати від'ємне значення похідної  $ds/d\varepsilon$ .

Врахування впливу N- і U-процесів, форми поверхні Фермі та фононної дисперсії дозволяє пояснити зміну термо-ЕРС.

При N-розсіянні фонони спрямовують електрони в одному напрямку, створюючи негативний внесок у термо-ЕРС. Натомість U-процеси сприяють позитивному впливу через фононне захоплення. Після осереднення цих впливів термо-ЕРС може набувати як від'ємного, так і додатного значення залежно від домінуючого механізму.



Рисунок 4.10 – Відхилення в показах термопарі ніхросил-нісил за кількості циклів 500

Дослідження показали, що підвищення електричного опору після термоциклювання обумовлене змінами в електронній структурі, які виникають через локальні зміни порядку або неоднорідності в матеріалі. Нагрівання призводить до втрати впорядкованості структури сплаву, а різка зміна температури викликає зсув атомних площин, порушуючи кристалічний порядок. Це супроводжується значним збільшенням електроопору — від десятків до сотень відсотків. Такий структурний стан сплавів називають К-станом.

## 4.2. Рекомендації для корегування показів під час експлуатації термопари ТНН

У сучасній промисловості зростають вимоги до точності контролю параметрів технологічних процесів, зокрема температури. Оскільки термоелектричні перетворювачі, основу яких складають термопари, займають значну частку у вимірювальних системах промисловості та науки, актуальність питання достовірності їх показів постійно зростає.

Стандартний метод перевірки, викладений у ГОСТ 8.338-2002, передбачає розміщення робочого та еталонного термоелектричних перетворювачів (ТП) у рівномірному температурному полі з контрольованими параметрами. Обидва ТП занурюють у піч на однакову фіксовану глибину, зазвичай 250 мм, незалежно від умов їх фактичного використання. Проте температурний профіль у печі відрізняється від реальних умов експлуатації, оскільки залежить від характеристик конкретної печі.

Таблиця 4.1 – Кореляція відхилень в показах термопари ніхросил-нісил від зміни питомого опору

Кількість циклів	$\rho \times 10^{-3} \text{ мкОм} \times \text{м}$	T, °C
50	10	-0,39
100	24	1,65
200	31	2,03
300	36	2,39
500	44	2,82

Методика базується на припущенні, що термо-ЕРС залежить лише від різниці температур між гарячим і холодним спаями і не впливає на температурний розподіл вздовж термоелектродів. Це твердження справедливе лише за умови однорідності матеріалу термоелектродів як для еталонного, так і для вивіреного.

Залежність наведеної похибки в процесі циклічної зміни температури від зміни питомого опору представлена на рисунку 4.1.

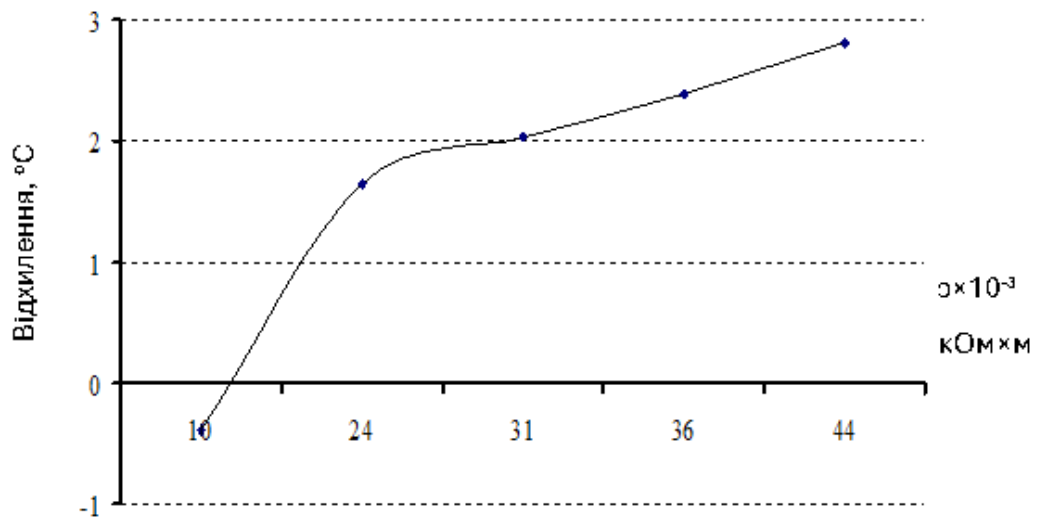


Рисунок 4.1 – Залежність наведеної похибки в процесі циклічної зміни температури від зміни питомого опору

Вважається, що найбільш надійним способом підвищення точності вимірювань є пряме порівняння показань робочої термопари з еталонним засобом вимірювання температури, за умови проведення звірення в реальних робочих умовах. Однак цей підхід є досить трудомістким і потребує значного часу.

З метою покращення методики та отримання більшої точності вимірювань в умовах точних, прецензійних процесів, пропонується використовувати авторську методику, що базується на співставленні змін електричного опору зі змінами температури, розроблену на основі експериментальних досліджень.

Для перевірки показань робочої термопари рекомендується вимірювати її опір до початку експлуатації та після певної кількості термоударів, використовуючи низькоомний омметр М419.

## ВИСНОВКИ

Термопари ніхросил-нісил набули широкого застосування завдяки простоті конструкції, зручності монтажу та здатності вимірювати локальну температуру. Вони забезпечують високу точність вимірювання до  $\pm 0,01$  °С, працюють у широкому температурному діапазоні, витримують агресивні середовища і мають високу лінійність порівняно з іншими типами датчиків.

Особливістю термопар є їхня мала інерційність та можливість реєструвати незначні перепади температур, що робить їх незамінними для вимірювання температур до 2200 °С. Вихідний сигнал термопар – термо-ЕРС – варіюється від мікрвольт до мілівольт, проте для його обробки потрібне стабільне підсилення.

В ході досліджень було проведено аналіз впливу термо-ЕРС на термопару ніхросил-нісил після термоцикування в діапазоні температур 100...500 °С.

Встановлено, що динаміка зміни термо-ЕРС має складний характер: її значення змінюються від додатних до від'ємних. Так, після 50 термоударів відхилення нісилу становить близько мінус 64 мкВ, а після 500 – близько мінус 56 мкВ. Також виявлено залежність термо-ЕРС від мікротвердості матеріалу термоелектродів.

Аналіз результатів показав, що термоцикування викликає похибки у термопарах. Для термопари діаметром 2 мм після 50 циклів похибка становить близько 3,5 °С, а після 500 циклів – приблизно мінус 1,3 °С. У термопар діаметром 3 мм відхилення після 50 циклів досягають мінус 1,6 °С. При цьому згідно з ДСТУ 2837-94, допустимі відхилення для термопар 1-го класу точності становлять 1,5 °С, що означає перевищення норми навіть за невеликої кількості термоциклів.

Для перевірки точності та корекції показів термопар ніхросил-нісил рекомендується методика, що базується на співставленні змін опору зі

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						51
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

зміною температури. Крім того, для перевірки показів робочої термопари пропонується вимірювати опір до і після термоударів за допомогою низькоомного омметра М419.

					MP 0324.00.00.000 ПЗ	Арк.
						52
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		