

## ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ

© Микола Коркішко, 2009

Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра інформаційно-вимірювальних технологій,  
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

*Розглянуто властивості термоелектричних матеріалів, фактори впливу на термоелектричні властивості чутливих елементів, перспективи використання аморфних матеріалів у термометрії.*

*Рассмотрены свойства термоэлектрических материалов, факторы влияния на термоэлектрические свойства чувствительных элементов, перспективы использования аморфных материалов в термометрии.*

*Considered properties of thermo-electric materials, factors of influence on thermo-electric properties of pickoffs, prospects for the use of amorphous materials in a thermometry.*

**Вступ.** У сучасних технологічних процесах вимоги до точності вимірювання температури на об'єктах ставлять на дуже високому рівні, тому постійно відбувається пошук шляхів покращання метрологічних характеристик термоперетворювачів. Чутливі елементи, які використовують сьогодні у промисловості, характеризуються недостатніми стабільністю статичної характеристики перетворення та надійністю і порівняно малим ресурсом. Методи та засоби, які застосовують для стабілізації електрофізичних властивостей матеріалів чутливих елементів, нині не забезпечують на необхідному рівні метрологічних та експлуатаційних характеристик сучасних термоперетворювачів.

Здебільшого основною проблемою контактної термометрії є: втручання в температуру об'єкта, вплив елементів конструкції та захисної арматури (висока інерційність, корозія чутливих елементів і арматури, вплив способу монтажу на об'єкті, похибка від гальмування потоку).

Найважливішими властивостями матеріалів для термометрії є:

- відтворюваність та стабільність електрофізичних параметрів;
- лінійність температурної залежності;
- стійкість проти впливів зовнішнього середовища;
- надійність та довговічність термоперетворювачів у робочих умовах.

Для створення термоперетворювачів опору використовують матеріали, що мають стабільні і відтворювані електрофізичні характеристики, а також високу стійкість проти впливу зовнішнього середовища. Для

вимірювання високих температур використовують платину, вольфрам, молібден й інші важкотопкі метали, однак вони потребують залучення захисних засобів, що запобігають їх оксидуванню і виходу з ладу.

Що стосується термоелектричних перетворювачів, то треба враховувати низку факторів, які впливають на термоелектричні властивості чутливих елементів, а саме:

- вплив механічних напружень у чутливому елементі на термоелектрорушійну силу (термо-ЕРС);
- вплив тиску на термо-ЕРС;
- вплив магнетних, електричних полів і радіаційного опромінювання на термоелектричні властивості матеріалів.

У сучасній термометрії налічується близько 55 % термоелектричних термометрів від загальної кількості контактних термометрів, що використовуються на промислових підприємствах і в наукових установах. Це зумовлено низкою переваг термоелектричних термометрів, зокрема такими, як простота виготовлення і експлуатації, достатня для більшості випадків точність вимірювання, наявність великої кількості вимірювальних приладів, розрахованих на роботу з термоелектричними перетворювачами, порівняно невисока вартість термометрів, високі характеристики надійності, взаємозамінюваність, можливість автоматизації процесу вимірювання [6].

**Вплив магнетних та електричних полів на термоелектричні властивості матеріалів.** Серед відомих шести термоманетних ефектів помітний вплив на характеристики термоперетворювачів спостерігається

для чотирьох з них. Найбільше впливає ефект магнетотермо-ЕРС в повздовжньому і поперечному магнетних полях. Значний внесок у зміну величини термо-ЕРС вносить (за наявності поперечного градієнта температури) термо-ЕРС Нернста-Еттінгсгаузена, яка в загальному випадку дорівнює:

$$E_H = Q \cdot \bar{G} \cdot \bar{B},$$

де  $\bar{G}$  – градієнт температури;  $\bar{B}$  – магнетна індукція у зразку;  $Q$  – коефіцієнт Нернста-Еттінгсгаузена [19].

Зазначимо, що значення поправок до показників термометра визначаються не лише залежністю термо-ЕРС від магнетного поля, але і взаємним розташуванням зони градієнта температури і зони магнетного поля, відмінного від нуля.

Для вимірювання криогенних температур використовують термоелектричні термометри, в яких один термоелектрод виконаний із золота, легovanого невеликою часткою заліза. Вони ефективні для низькотемпературних досліджень внаслідок аномально великих термо-ЕРС, але це робить їх одночасно дуже чутливими до змін зовнішніх магнетних полів. Під час досліджень термоперетворювача ХК(L) [20] було встановлено, що в полях до 5 Тл максимальні коригування термо-ЕРС не перевищують  $\pm 0.45\%$ , а знак коригування міняється при 57 К. Цей термоперетворювач найстабільніший серед всіх стандартних термоперетворювачів в умовах дії сильних магнетних полів.

Отже, магнетні поля чинять негативний вплив на метрологічні характеристики більшості термопар. Однак найбільші похибки спостерігаються при вимірюванні температури у високочастотних індукційних уставках, оскільки електромагнетне поле викликає в термоелектронах високочастотні сигнали, амплітудою до декількох сот мілівольт (для термопар ХА (К): 500÷900 мВ), а також приводить до їх додаткового нагрівання.

Статичні електричні поля незначно впливають на метрологічні показники термоперетворювачів. При дослідженні впливу полів напруженістю до  $5 \cdot 10^5$  В/см [21] на покази термопар ХА(К): в полі напруженістю  $5 \cdot 10^5$  В/см зміна термо-ЕРС при температурі 450°C не перевищує 0.025 К.

**Термоелектричні перетворювачі на основі шляхетних і важкотопких металів.** Термоперетворювачі вольфрамений-вольфрамєнієві (ТВР) мають най-

вищий поріг довготривалого використання при температурі 2200 °С у безкисневих середовищах. На повітрі вже за температури 600 °С відбувається швидке окисдування і руйнування термоелектродів. Термоперетворювач стійкий в аргоні, гелії, сухому водні і азоті, а також у вакуумі.

У металургійному виробництві і під час термооброблення у діапазоні 1000–1600 °С найчастіше використовуються платинородій-платинові термоперетворювачі ТПП10 і ТПР. Модифікація ТПП13 широко застосовується на Заході. Термоперетворювачі ТПП10 використовуються також як еталонні засоби. За своїми властивостями платина і платинородієві стопи є унікальними матеріалами для термоперетворювачів. Їх основна властивість – висока стійкість до газової корозії, особливо на повітрі за високих температур. Вказана властивість у поєднанні з високою температурою топлення і достатньо великою термо-ЕРС, хорошою сумісністю з багатьма ізолювальними і захисними матеріалами, а також з хорошою технологічністю і відтворюваністю метрологічних характеристик, робить їх незамінними для електродів термоперетворювачів для вимірювання високих температур в окисдувальних середовищах. Ці стопи стійкі в аргоні і гелії, не розчиняють азот і водень, не утворюють нітридів і гідридів, не взаємодіють з СО і СО<sub>2</sub>. Але використовувати платинородій-платинові термоперетворювачі у відновлювальних атмосферах не рекомендується, оскільки у такому разі відбувається засмічення платини і платинородієвого стопу елементами, які відновлені із захисної або ізолювальної кераміки (зазвичай оксидної). До 1200 °С платина та її стопи з родієм майже не взаємодіють з вогнетривкими матеріалами. За вищих температур чистота вогнетривкого матеріалу впливає на стабільність термоперетворювачів. Наявність домішок SiO<sub>2</sub> (оксид кремнію) в матеріалі викликає зміни термо-ЕРС, а у відновлювальній атмосфері за температур вище за 1100 °С відбувається руйнування платини внаслідок утворення силіцидів Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> і легкотопкої (830 °С) евтектики Pt-Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>. Ця реакція можлива лише у присутності вуглецю та сірки і відбувається шляхом відновлення SiO<sub>2</sub> у Si, який в присутності СО з'єднується з сіркою з утворенням газоподібного SiS<sub>2</sub>, а останній реагує з платиною. Отже, реакція відбувається через газову фазу і не потребує контакту термоелектродів з кварцом. Оксид кремнію SiO<sub>2</sub> може бути відновлений воднем до SiO (газ), який також реагує з платиною.

Загалом кремній – основна причина крихкості і руйнування термоперетворювачів. Він, як і низка інших елементів: Zn, Sn, Sb, Pb, As, Bi, P, B, S, – належить до платинової отрути [8]. Сірка і вуглець зазвичай присутні в рештках мастильних масел й охолоджувальних емульсій, які використовуються під час виготовлення металеві захисної арматури. Пари заліза, хрому і марганцю теж становлять небезпеку для платинових термоелектродів, зокрема у вакуумі. Взаємодія з парами металів призводить до значного дрейфу термо-ЕРС і передчасного руйнування термоперетворювача. З цієї причини платинові термоперетворювачі не встановлюють безпосередньо у металеві чохла. Верхня температурна границя довготривалого використання термоперетворювача ТПП10, що дорівнює 1300 °С, обмежується ростом зерен у платиновому електроді. Для температур вище за 1400 °С цей ріст значно інтенсифікується. У вказаному діапазоні використовується термоперетворювач ТПР з меншою диференціальною чутливістю, але з границею робочих температур 1600 °С. Цей термоперетворювач механічно міцніший, менше схильний до росту зерна і крихкості, менш чутливий до забруднень. Крім того, мізерна чутливість термоперетворювача в діапазоні 0 – 100 °С уможливило застосування мідних подовжувальних провідників.

Для стійкої роботи термоперетворювачів із платини та її сплавів необхідна надійна ізоляція термоелектродів високочистою оксидною керамікою, а також захист корундовими чохлами високої якості для мінімізації дифузії газів і парів металів крізь стінку. Але такі газощільні корундові чохла мають порівняно невисоку термічну стійкість. Стійкість до термоударів підвищується у разі зменшення товщини стінки і використання кераміки зі зменшеним вмістом  $Al_2O_3$  (70–80 %) і поруватістю 5–10 %. Такі корундові чохла витримують температурний стрибок до 250 °С.

За наявності у високотемпературному газовому середовищі абразивних твердих частинок і необхідності високої термостійкості зовнішній чохол платинового термоперетворювача може бути виконаний із карбіду кремнію. Для кауперів доменних печей за наявності надлишкового тиску робочого середовища захисні чохла термоперетворювачів виконуються герметичними, вивід термоелектродів здійснюється крізь гумове ущільнення для запобігання прориву газів у головку у разі руйнування чохла. Недоліком захисної конструкції є вірогідність руйнування внутрішнього

корундового чохла від термоударів на об'єкті внаслідок істотної різниці теплопровідності та коефіцієнтів термічного розширення корунду і карбіду кремнію. В результаті відбувається швидке руйнування платинового електрода внаслідок взаємодії з кремнієм, який міститься в чистому вигляді в кількості приблизно 6 % в карбіді кремнію.

Загалом до недоліків платинородієвих ТП можна зарахувати згадану високу чутливість термоелектродів до будь-яких забруднень, які з'являються під час виготовлення, монтажу або експлуатації ТП, а також їх високу вартість.

**Термоелектричні перетворювачі на основі нешляхетних металів.** Найпоширенішими в Україні типами термоелектричних перетворювачів є хромель-копель (тип L) і хромель-алюмель (тип K).

Хромель-копелевий термоелектричний перетворювач (тип L) характеризується найвищою диференціальною чутливістю зі всіх промислових ТП, використовується для точних вимірювань температури, а також для вимірювання малих температурних різниць. ТП притаманна висока термоелектрична стабільність за нагрівання до 600 °С, зумовлена тим, що зміни термо-ЕРС хромелевого і копелевого термоелектродів скеровані в одну сторону та взаємно компенсуються. Технічний ресурс термоперетворювачів може становити декілька десятків тисяч годин. Так, у термоперетворювачів з діаметром термоелектродів від 0.5 до 3.2 мм після витримки протягом 10000 годин за 400–600 °С зміни характеристики становили 0.5–1 °С [9]. До недоліків ТХК можна віднести порівняно високу чутливість до деформації.

Хромель-алюмелевий термоелектричний перетворювач (тип K) є поширеним термоперетворювачем у промисловості і наукових дослідженнях. ТП призначений для вимірювання температури до 1100 °С (довготривало) і 1300 °С (короткочасно) в окисувальних й інертних середовищах. Термоперетворювачі широко застосовуються у печах, нагрівниках, електросиловому обладнанні. Номінальна статична характеристика ТХА близька до лінійної, диференційна термо-ЕРС становить близько 40 мкВ/°С у всьому діапазоні вимірюваних температур. Головна перевага ТХА порівняно з іншими термоперетворювачами із нешляхетних металів полягає у більшій стійкості до окисування за високих температур. Технічний ресурс термоперетворювачів для температур, нижчих за 850 °С, обмежується лише дрейфом термо-ЕРС.

До недоліків ТХА належать притаманні йому два види нестабільності термо-ЕРС: незворотна нестабільність, яка нагромаджується з часом, і зворотна циклічна нестабільність.

Зворотна нестабільність в інтервалі температур 250–550 °С зумовлена проходженням у хромелі перетворень за типом ближньої впорядкованості розчину атомів хрому в атомній ґратниці нікелю. Внаслідок цих перетворень термоперетворювачі ХА після нагрівання за 250–550 °С збільшують термо-ЕРС відносно номінальних значень. Цей приріст зникає (структура ґратниці втрачає впорядкованість) після нагрівання до вищих температур.

Зворотний дрейф залежить від попередньої історії термоелектродів: температур градування, швидкості охолодження, а також від градієнта температурного поля, в якому перебуває термоперетворювач. Зміна рідко перевищує 3–4 °С і зазвичай враховується тільки у разі прецизійних вимірювань. Зворотний дрейф зазвичай складно відокремити від безповоротної нестабільності термо-ЕРС. Для зменшення зворотного дрейфу в багатьох випадках корисно використовувати хромель, який підданий попередній термообробці «на впорядкування» за температури 425–475 °С протягом 6 годин [9], однак виключити його повністю неможливо, якщо термоперетворювачем вимірюють температуру в широкому діапазоні.

Незворотна нестабільність залежить від низки факторів, таких, як хемічний склад стопів, властивості зовнішнього середовища, захисних та ізоляційних матеріалів. Значення нестабільності великою мірою залежить від температури і часу нагрівання, а також від кількості і характеру термоциклів. Для температур до початку інтенсивного оксидування хромелю й алюмелю (нижче за 850 °С) в оксидувальній атмосфері зміна термо-ЕРС не перевищує 1 % за десятки тисяч годин і практично не залежить від діаметра термоелектродів до 800 °С. Зміни термо-ЕРС зростають зі збільшенням температури до 1000 °С. За цієї температури існує істотний дрейф, який спостерігається після 800–1000 годин, а для температури 1200 °С перевищує 1 % уже після 200 годин [10]. Основною причиною зміни термо-ЕРС в оксидувальній атмосфері є зміна хемічного вмісту термоелектродів внаслідок вибіркового оксидування компонентів стопу. Селективне оксидування призводить до зменшення частки хрому, а в алюмелі – алюмінію і марганцю. Зменшення концентрації легувальних елементів веде до зменшення термо-ЕРС електродів.

З урахуванням сказаного використовувати один перетворювач ТХА у всьому діапазоні вимірювальних температур недоцільно, оскільки це погіршує точність вимірювання. Термоперетворювач для точного вимірювання температури до 500 °С не можна застосовувати для вимірювання вищих температур, і навпаки, термоперетворювач, що використовувався для температур вище від 900 °С, недоцільно застосовувати для температур 300–600 °С. Крім того, не рекомендується змінювати глибину занурення термоперетворювача у робоче середовище, оскільки локальні неоднорідності матеріалу, що виникають за високих температур, можуть потрапити в зону градієнта температур, що призведе до додаткових змін термо-ЕРС.

На стабільність термо-ЕРС може істотно впливати вміст навколишнього середовища. У не сильно відновленій атмосфері (склад  $O_2$  менше за 2–3 %), особливо в присутності парів води або  $CO$ , селективне оксидування хрому проходить інтенсивніше ніж в оксидувальній атмосфері. Це призводить до стрімкого зниження його концентрації у стопі (на поверхні утворюються зелений оксид хрому – «зелена гниль») і зменшення термо-ЕРС. Цей процес особливо помітний для температур від 800 до 1050 °С. Зазначимо, що у відновлювальних середовищах термоперетворювачі ХА нестабільні. Експлуатація термоперетворювачів можлива лише в чохлі, конструкція якого забезпечує захист від вуглецю атмосфери. Необхідно враховувати, що відновлювальна атмосфера може утворюватися безпосередньо біля електродів, наприклад, за наявності вуглецю у матеріалі ізоляції електродів або матеріалу чохла. Чохли із неіржавійної сталі не завжди є надійним захистом у водні, оксиді вуглецю і графітовмісній атмосфері. Довготривале перебування у вакуумі за високих температур теж зменшує термо-ЕРС хромелю внаслідок випаровування хрому.

За наявності в атмосфері сірки алюмель стає крихким за 650–820 °С внаслідок інтеркристалічної корозії. За вищих температур взаємодія алюмелю з сірчаними сполуками призводить до значної корозії. Виокремити взаємодію алюмелю з сіркою непросто, оскільки її джерелами можуть бути паливо печей, рештки масла та емульсії у захисних чохлах, деякі сорти цементу й азбесту. Вплив сірки та її з'єднань на алюмель – одна з найпоширеніших причин передчасного виходу з ладу хромель-алюмелевого термоперетворювача.

Окреме місце серед причин, які впливають на стабільність показників термоперетворювачів ХА, зай-

мають термічні напруження, які виникають під впливом або довготривалих статичних навантажень на термоелектроди, або внаслідок термоциклювання. Причиною зміни термо-ЕРС є наявні залишкові мікронапруження. Вони збільшуються зі зростанням рівня деформації та ступеня статичного навантаження. Тому не рекомендується швидко виймати ТП з об'єкта, оскільки навіть одноразове забирання його зі середовища з температурою 1100 °С може викликати істотну зміну статичної характеристики.

Перераховані вище проблеми використання термоперетворювача ХА ініціювали введення і стандартизацію провідними промисловими країнами термоперетворювачів ніхросил-нісил ТНН (тип N), розроблених в лабораторії матеріалознавства міністерства оборони Австралії в 60-х роках ХХ століття. Схожий термоперетворювач сільх-сілін був розроблений в СРСР, але він не набув поширення. Матеріали термоелектродів ніхросил і нісил демонструють кращу стабільність термо-ЕРС порівняно зі стопом ХА за рахунок збільшення концентрації хрому і кремнію у нікелі, а також введення в нісил магнію, що перевело процес оксидування матеріалу термоелектродів із внутрішнього міжкристалічного у поверхневий. Захисна плівка, яка утворюється на термоелектродах, пригнічує подальше оксидування. Збільшення вмісту хрому в ніхросилі до 14.2 % фактично усунуло зворотну нестабільність, характерну для хромелю. Однак під час окремих досліджень [11] спостерігали зворотну нестабільність термоперетворювачів НН з максимумом за температури 700 °С (у хромелі – 400 °С). Ця нестабільність визначається не структурними перетвореннями малого порядку, а швидше мікроструктурою металевго зерна стопу, наявністю домішок, зокрема утворенням і розпадом в ніхросилі карбідів хрому  $Cr_{23}C_6$ , а також інтерметалідних фаз у нісилі [12]. Відпалювання термоелектродів за 1100 °С протягом 1–2 год з подальшим стрімким охолодженням на повітрі компенсує всі зворотні зміни. Абсолютне значення зворотної нестабільності загалом менше ніж у термоперетворювачі ХА. Довготривала стабільність дротяного термоперетворювача НН, як зазначали усі дослідники, істотно краща, ніж для ТХА. Зміна термо-ЕРС термоперетворювача НН з термоелектродами діаметром 3.2 мм за 1100 годин на повітрі за температури 1200 °С не перевищує 100 мкВ, тоді як у ТХА за 300 годин досягає 300 мкВ [13]. Нові стопи для термоперетворювачів також показали високу радіа-

ційну стійкість за рахунок відсутності домішок, що активуються (Mn, Co, Fe).

**Кабельні термоелектричні перетворювачі.** Сьогодні широко застосовують термоелектричні перетворювачі, які виготовлені з термопарного кабелю. Провідні світові виробники, такі, як АВВ, Агі, JUMO, Pyrotenax, Siemens, Thermocoax, TRM 90 – 95 % об'ємів термоелектричних перетворювачів виробляють з кабелю. Він являє собою гнучку металеву рурку, в якій всередині розташована одна або дві пари термоелектродів. Простір навколо термоелектродів заповнений ущільненою дрібнодисперсною мінеральною ізоляцією. Висока щільність заповнення забезпечується технологією виготовлення кабелю. Із порошку переказу методом сухого пресування виготовляють двоканальні буси, в які вставляють термоелектроди, все разом розташовують у рурці діаметром близько 20 мм і багаторазово протягують через фільтр з проміжними відпалюваннями в середовищі водню або аргону. Кабель термоперетворювача витримує згин на 180° навколо циліндра діаметром, що дорівнює п'ятикратному діаметру кабелю. Наприклад, кабель діаметром 3 мм можна навити на рурку діаметром 15 мм. При цьому не відбувається замикання електродів між собою або з оболонкою.

Одним з найскладніших і найвідповідальніших етапів в технології виготовлення термоперетворювача є зварювання робочого з'єднання, оскільки він відбувається всередині оболонки кабелю і під час його виконання можуть виникати технологічні дефекти в зварювальному шві. Дефектом робочого з'єднання термоперетворювача є наявність в ньому мікротріщин, погане зварювання, порожнини, потоншення зони зварювального шва. Вказані дефекти, як наслідок, призводять до передчасного руйнування робочого з'єднання термоперетворювача, особливо внаслідок дії теплових ударів і при експлуатації термоперетворювача в режимі термоциклювання.

Багаторічні дослідження показали вищу стабільність кабельних ТП порівняно зі звичайними дротювими. Відхилення характеристик кабельних термоперетворювачів типу ХК діаметром 4 мм (діаметр електрода 0.85 мм) за  $425 \pm 10$  °С після 10000 годин не перевищує 0.5 °С, а після 25000 годин становить +1.15 °С [14], тоді як для дротяних сягає 1 °С після 10000 годин.

Порівняльні випробування [9] термоперетворювачів типу ХА показали, що зміна термо-ЕРС

кабельного термоперетворювача зовнішнім діаметром 3 мм (діаметр термоелектродів 0.65 мм) за температури 800 °С після 10000 годин становить приблизно 2.5 °С, тоді як для звичайного термоперетворювача ТХА з термоелектродами діаметром 3.2 мм вона сягає 3 °С, а для діаметра електродів 0.7 мм перевищує 200–250 мкВ (5–6 °С) для тих самих умов [9]. Зміна термо-ЕРС кабельних термоперетворювачів в оболонці з високонікелевих стопів за 980 °С вдвічі менша, ніж для звичайних термоперетворювачів за тієї самої температури після 5000 годин. Як зазначено в [10], зміна характеристик дротяного термоперетворювача ТХА з електродами діаметром 3.2 мм сягає 11 °С після 1000 годин за температури 1093 °С, а за 1200 °С – 12.5 °С після 200 годин. Експериментальні дослідження [15] кабельних термоперетворювачів КТХА у жаростійкій оболонці також свідчать про вищу стабільність. Зміна термо-ЕРС після 250 годин за температурі 1085±10 °С не перевищило 1 °С, тоді як у дротяних термоперетворювачах діаметром 3.2 мм [9] досягає 3 °С за 1000 °С. Підвищена стабільність кабельних термоперетворювачів пояснюється меншим окисдуванням термоелектродів внаслідок обмеженої кількості кисню всередині кабелю, а також додатковим захистом термоелектродів від впливу робочого середовища металевою оболонкою та оксидом магнію.

Для кабельних термоперетворювачів КТХА також важливе використання попередньо стабілізованого кабелю, який пройшов відпалювання «на впорядкування», особливо для термоперетворювачів, які будуть використовуватися в діапазоні температур 400 ... 600 °С.

Необхідно також зазначити, що нестабільність кабельних термоперетворювачів слабко залежить від діаметра кабелю, якщо він перевищує 3 мм і більше. Для менших діаметрів (0.5–2.0 мм) вона істотно зростає зі зменшенням діаметра оболонки і, відповідно, термоелектродів. Це пов'язано з природою механізмів, які викликають зміну статичної характеристики кабельного ТП і відрізняються від аналогічних механізмів для дротяного термоперетворювача [16].

**Термоперетворювачі опору.** У термометрах опору чутливий елемент виготовляють переважно з металів, стопів і напівпровідників високої чистоти. Більшість металів мають додатний температурний коефіцієнт електричного опору, який становить 0.004–0.006 К<sup>-1</sup> для чистих металів, а це означає, що у напівпровідниках з

підвищенням температури опір зазвичай зменшується за експоненціальним законом. При цьому температурний коефіцієнт опору напівпровідників за абсолютним значенням в 5–10 разів вищий, ніж для чистих металів. Діапазон вимірювання температур термометрами опору лежить в межах від мінус 260 до +1100 °С.

Термометри опору забезпечують високу точність вимірювання температури — похибка термометрів окремих типів не перевищує сотих часток Кельвіна. Наявність великої кількості вимірювальних пристроїв для роботи з термоперетворювачами опору, порівняно невисока вартість, висока надійність і стабільність (до 0.01 К на рік) термоперетворювачів, можливість автоматизації процесу вимірювання — всі ці якості забезпечують широке використання термоперетворювачів опору в практиці температурних вимірювань.

Для термометрів опору значення температурного коефіцієнта опору  $\alpha$  (в К<sup>-1</sup>) прийнято визначати в діапазоні температур від 0 до 100 °С:

$$\alpha_{0-100} = \frac{R_{100} - R_0}{R_0 \cdot 100},$$

де  $R_{100}, R_0$  — електричний опір за температур 100 і 0 °С відповідно, Ом.

Значення температурного коефіцієнта опору для чистих металів зростає зі зростанням їх чистоти. Тому метали нормуються за значенням чистоти, яка корелює зі значенням температурного коефіцієнта опору  $\alpha_{0-100}$ .

Значення відношення  $R_{100}/R_0$  і  $\alpha_{0-100}$  — загальноприйняті показники ступеня чистоти металу і наявності в ньому механічних напружень. Для мінімізації механічних напружень застосовують спеціальний режим відпалювання.

Вимогам до металів для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів опору відповідає у широкому діапазоні температур платина, а у вузькому — мідь і нікель.

Платинові термоперетворювачі опору мають межі вимірювання температури від мінус 260 до +1100 °С; мідні від мінус 200 до +200 °С, нікелеві від мінус 10 до +180 °С.

Що стосується напівпровідникових матеріалів, то для вимірювань низьких температур (від одиниць до десятків Кельвінів) для виготовлення чутливого елемента використовують германій. Для вимірювань вищих температур застосовують суміші різних напівпровідникових речовин, зокрема суміш оксидів міді і марганцю, суміші оксидів кобальту і марганцю тощо.

Для контролю концентрації компонентів, що містяться у матеріалі, вимірюють значення електропровідності і температурного коефіцієнта електричного опору.

Серед твердих конденсованих середовищ на особливу увагу заслуговують так звані металічні стекла – аморфні металічні стопи з неупорядкованим розташуванням атомів у просторі.

До 60-х років поняття «метал» пов'язувалося з поняттям «кристал», атоми якого розташовані в просторі з визначеною впорядкованістю. Однак на початку 60-х років в науковому світі поширилось повідомлення про те, що отримані металічні стопи, які не мають кристалічної структури. Метали і стопи з хаотичним розташуванням атомів почали називати аморфними металічними стеклами.

Аморфний стан (від грецького *amorphous* – безформенний) – стан твердої речовини, в якому, на відміну від кристалічного стану, частинки (атоми, іони, молекули) розміщені безладно і речовина ізотропна, тобто має однакові фізичні властивості в усіх напрямках. Для аморфного стану характерний так званий ближній порядок, який зумовлюється взаємодією частинок на близьких відстанях. Найважливішими характеристиками ближнього порядку є кількість найближчих сусідів і тип найближчих сусідів, а також просторове розташування частинок в околі конкретного атома. Зі збільшенням віддалей закономірності у розміщенні частинок зникають. Дослідження за допомогою електронного мікроскопа, а також за допомогою рентгенівських променів свідчать, що в аморфних матеріалах спостерігається нечіткий порядок в розташуванні їх частинок. На рис. 1, а зображено розташування частинок в кристалічному кварці, а на рис. 1, б – в аморфному кварці.

Термодинамічно матеріали в аморфному стані можна поділити на склоподібні матеріали, в яких під час нагрівання спостерігається поступове розм'якшення і перехід в рідку фазу, причому цей процес має зворотний характер (наприклад, аморфний кварц, скло, смоли) й аморфні матеріали, які під час нагрівання переходять в кристалічний стан за наближення до температури топлення. Різниця між аморфним і склоподібним станами полягає в тому, що у склі існує зворотний перехід від склоподібного стану в розтоп і з розтопу в склоподібний стан. Ця властивість характерна тільки для скла. В інших типах аморфних станів під час нагрівання відбувається перехід матерії спочатку в кристалічний стан, а тільки потім у разі

підвищення температури до температури топлення – в рідкий стан. У склоутворюючих розтопах поступове зростання в'язкості розтопу перешкоджає кристалізації матеріалу, тобто переходу в термодинамічний стійкіший стан з меншою вільною енергією. Склоутворення характеризується температурним інтервалом –  $\Delta T$ , – інтервалом склоутворення. Аморфний стан має меншу упорядкованість внутрішньої будови і характеризується за однакових температур і тисків відповідно більшим об'ємом, більшою ентропією і внутрішньою енергією, ніж кристали. Тому аморфна речовина термодинамічно є нестабільною і з часом переходить у стійкіший метастабільний аморфний або кристалічний стан. За низьких температур процес кристалізації проходить доволі повільно і речовина може перебувати в аморфному стані тривалий час (скло, аморфний кварц).

Під час нагрівання речовини в склоподібному стані проходить перехід його спочатку в кристалічний стан і тільки потім – в рідкий стан, а при охолодженні розплаву необхідне створення чітко визначених умов, щоб речовина не перейшла в кристалічний стан. Речовина в аморфному металічному стані не має властивості люмінесценції, і більшість з речовин, які перебувають в такому стані, або феромагнетні, або антиферомагнетні. Наявність електромагнетного і корпускулярного опромінювання впливає на кінетику зміни метастабільних станів і кристалізацію аморфного стану.

У склоподібному стані може перебувати значна кількість простих речовин (*Se, As, P*), оксидів (*B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeO<sub>2</sub>*), водяних розчинів (*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, KOH*), халькогенідів ряду простих елементів (*As, P, Ge*), деяких галогенів і карбонатів. Існує низка фізичних властивостей, які характерні тільки для стекел. Практично всі стекла слабо люмінесціюють. Місцеві механічні напруження і неоднорідність структури зумовлюють подвійне променезаломлення. Речовини в склоподібному стані, як правило, діамагнетні; додавання до них оксидів рідкісноземельних металів робить їх парамагнетними.

Перехід з аморфного стану в кристалічний відбувається у формі фазового переходу першого роду. Для аморфного стану характерно те, що його можна отримати за швидкісного охолодження. Наприклад, шляхом конденсації молекулярних пучків на холодне підложжя або охолодженням невеликих порцій розтопленого матеріалу на масивній металевій болванці (для швид-

кого відбору тепла), яка перебуває при низькій температурі. Іноді для одержання речовини в аморфний стан вводять аморфізувальні домішки (В, С, N, F та інші).

Особливістю металічних аморфних стопів є те, що їх структура макроскопічно і мікроскопічно гомогенна і вони, на відміну від полікристалічних матеріалів, майже нечутливі до деталей структури. Їм притаманна висока корозійна стійкість і довговічність, що є характерним для матеріалів з високогомогенною структурою. Металеві стекла, які займають проміжне становище між рідкими та твердими станами речовини, поєднують у собі їх кращі властивості і мають підстави стати перспективними матеріалами для вимірювальних перетворювачів [18].

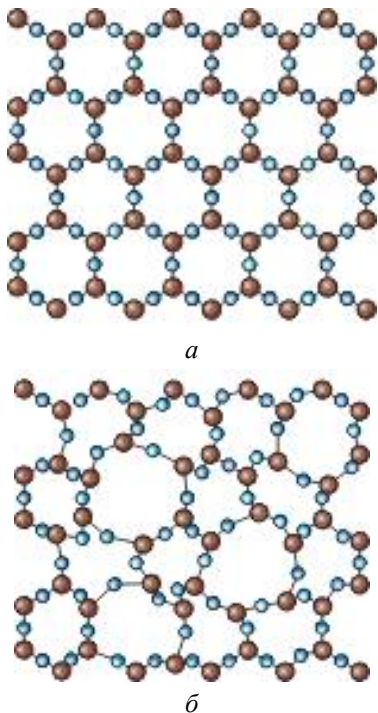


Рис. 1. Розташування частинок всередині матеріалів  
а – кристалічний матеріал; б – аморфний матеріал

Варто підкреслити, що феромагнетизм аморфних стопів зумовлений наявністю в них одного, двох або всіх трьох феромагнетних елементів: заліза, нікелю і кобальту. Подвійні феромагнетні стопи можна розділити на такі групи: стопи феромагнетних елементів з перехідними металами: Fe-Au, Co-Zr, Ni-Pt тощо; стопи феромагнетних елементів з неметалами: Fe-C, Co-B, Ni-P тощо; стопи феромагнетних елементів з одним з рідкісноземельних елементів: Co-Sm, Ni-Nd тощо.

**Висновок.** Використання аморфних матеріалів для виготовлення чутливого елемента є одним із варіантів вирішення проблеми підвищення стабільності метрологічних характеристик. Аморфні матеріали майже не взаємодіють з матеріалами арматури, їхні електрофізичні властивості подібні до властивостей розтопів; механічні властивості кращі за властивості кристалічних зразків.

Застосування металевих аморфних матеріалів у термометрії дасть змогу мінімізувати термічно активовані внутрішні механічні напруження у термоелектродах та забезпечити високу відтворюваність електрофізичних параметрів останніх.

Аморфні матеріали є перспективними для термометрії, тому доцільно дослідити електрофізичні властивості, зокрема ефект Холла, що дасть нам змогу отримати їх характеристики в магнетному полі, а саме: дослідити рухливість електронів, концентрацію носіїв заряду, поведінку матеріалу під впливом магнетних полів, критичні точки, в яких матеріал переходить з одного стану в інший.

1. Бек Г., Блэк Дж., Коут П., Дювез П. Металлические стекла: Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация. – М.: Мир, 1983.
2. Судзуки К., Худзимори Х. Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987.
3. Скоропад П.І., Гамула П.Р., Гамула Р.П. Оптимізація критеріїв термоелектричної ефективності термоперетворювачів із металевих аморфних стопів // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2001. – № 58. – С. 63 – 67.
4. Скоропад П., Яцишин С., Гамула Р. Термоструктурна стабільність термоелектродів з металевих аморфних стопів // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2002. – № 59. – С. 53 – 59.
5. Аморфные полупроводники. / Под ред. М. Бродски, пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 420 с.
6. Олейник Б.М. Приборы и методы температурных измерений. – М.: Издательство стандартов, 1987. – 61 с.
7. Burley N.A. Nicrosil/Nisil type N Thermocouple// J. Measurements&Control. – April 1989. – P. 130–133.
8. Гордов А.Н., Жагулло О.М., Иванова А.Г. Основы температурных измерений. – М., Энергоатомиздат, 1992.
9. Рогельберг И.Л., Бейлин В.М. Сплавы для термопар: Справочник. – М.: Металлургия, 1983.
10. Dahl A.I. The stability of base-metal thermocouples in air from 800 to 2200°F/Proceedings "Thermometric metals and alloys". – Washington, USA: National Bureau of Standards. – P. 1238–1266.
11. Bentley R.E. Thermoelectric Hysteresis in Nichrosil and Nisil // J.



- Physics E: Science Instrumentation*. — 1987. — Vol. 20. — P. 1368–1373. 12. Bentley R.E. *Thermoelectric Hysteresis in Nickel-based Thermocouple Alloys* // *J. Physics D: Applied Physics*. — 1989. — Vol. 22. — P. 1902–1907. 13. Burley N.A. *Nicrosil / Nisil type N Thermocouple* // *J. Measurements & Control*. — April 1989. — P. 130–133. 14. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Еремина А.К. и др. *Температурные измерения: Справочник*. — К.: Наукова думка, 1989. 15. Каржавин А.В., Коломбет С.В., Улановский А.А. *Новые методы и средства поверки термоэлектрических термометров в диапазоне температур 300–1100°C* // Сб. докладов 1-й Всероссийской конференции «Температура-2001». — Подольск, 13–15 ноября 2001 г. 16. Белевцев А., Богатов В., Каржавин А., Петров Д., Улановский А. *Термоэлектрические преобразователи температуры. Теория, практика, развитие* // Журнал «Современные технологии автоматизации», 2/2004. — С. 66. 17. Луцик Я.Т., Буняк Л.К., Рудавський Ю.К., Стадник Б.І. *Енциклопедія термометрії*. — Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2003. — 428 с. 18. Луцик Я.Т., Гук О.П., Лах О.І., Стадник Б.І. *Вимірювання температури: теорія та практика*. — Львів: Бескид Біт, 2006. — 560 с. 19. Maissner W., Kehler M. *Handbuch der Experimentalphysik*. — Zeipzig.: Akad. Verlag, 1935. — Bd. 11. — Teil 2. — S. 3111. 20. Сирота Н.Н., Петрашко В.В., Семененко Ю.А., *Влияние сильного магнитного поля на термо-э.д.с. хромель-копелевой термопары* // *Приборы и техника эксперимента*. — 1980. — №1. — С. 273–274. 21. Алферов В.И., Бушмин А.С. *Экспериментальное исследование влияния электростатического поля на показание термопары* // *Инженерно-физический журнал*. — 1964. — Е. 7. — № 6. — С. 135–136.

УДК 681.7.068

## ВОЛОКОННО-ОПТИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ ТЕМПЕРАТУРИ НА ОСНОВІ СВІТЛОВОДА ТИПУ КВАРЦ-ГЛІЦЕРИН ( $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ )

© Володимир Яремчук, Наталія Кравчук, Сергій Смішний, 2009

Вінницький державний педагогічний університет ім. М. Коцюбинського, кафедра фізики,  
вул. Острозького, 32, 21001, Вінниця, Україна

*Виконано експериментальні дослідження залежності світлових втрат у волоконному світловоді типу кварц-гліцерин ( $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) від температури. Отримані результати дають змогу запропонувати конструкцію волоконно-оптичного перетворювача температури на основі цього світловода, в якому поєднуються одночасно два ефекти: об'ємне теплове розширення та зміна показника заломлення. Розглянуто питання узгодження волоконно-оптичних сенсорів з мікропроцесором.*

*Проведены экспериментальные исследования зависимости световых потерь в волоконном световоде типа кварц-глицерин ( $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) от температуры. Полученные результаты дают возможность предложить конструкцию волоконно-оптического преобразователя температуры на основе этого световода, в котором объединяются одновременно два эффекта: объемное тепловое расширение и изменение показателя преломления. Рассмотрен вопрос согласования волоконно-оптических сенсоров с микропроцессором.*

*Experimental researches about dependence of light losses are conducted in fibre lightguide of type quartz-glycerin ( $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) from a temperature. This results give enable to offer the construction of fibre-optical transformer of temperature on the basis of this lightguide, two effects are combined in which simultaneously: by volume thermal expansion and change of index of refraction. The question of concordance of fibre optical sensors is considered with a microprocessor.*

**Постановка проблеми.** Показати, що на основі світловода типу кварц-гліцерин можна створити когерентний волоконно-оптичний давач параметрів навколишнього середовища, зокрема температури, в якому поєднуються одночасно два ефекти: об'ємне теплове розширення та зміна показника заломлення. Роз-

глянути питання узгодження волоконно-оптичних сенсорів з мікропроцесором.

**Вирішення проблеми.** Основною частиною будь-якого волоконно-оптичного давача є волокно. Як відомо, інформативним для вимірюваної величини