

УДК 53.082



Лисько В.В.

Лисько В.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

**ПРО ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ
ПОХИБОК ВИМІРЮВАННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ
АБСОЛЮТНИМ МЕТОДОМ**

Наведено результати досліджень похибок при вимірюванні теплопровідності абсолютним методом в інтервалі температур від кімнатної до 900 °С. Досліджено основні джерела похибок вимірювання теплопровідності для різних температур, за яких здійснюються вимірювання. Встановлено, що найбільший внесок у похибку при вимірюваннях вносить радіаційне випромінювання з поверхні зразків та еталонного нагрівника. Розглянуто ефективність використання відомих методів зменшення таких похибок у різних інтервалах температур. Встановлено, що за температур до 550 °С найкращим варіантом є використання радіаційних екранів спеціальної конструкції, а за температур від 550 до 900 °С більш ефективним стає застосування градієнтних теплових екранів, заповнених теплоізолюючими порошками.

Ключові слова: вимірювання, абсолютний метод, теплопровідність, похибки.

The results of studying the errors in measuring thermal conductivity by the absolute method in the range from room temperature to 900 C are presented. The main sources of errors in measuring thermal conductivity are investigated for different temperatures whereby measurement is performed. It is established that the greatest contribution to measurement error is made by radiation from the surface of samples and the reference heater. The efficiency of using the existing methods for reduction of such errors in different temperature ranges is considered. It is established that at temperatures up to 550 °C the best variant is to use radiation screens of special design, and at temperatures from 550 to 900 °C it is more efficient to use gradient thermal screens filled with heat insulating powders.

Key words: measurement, absolute method, thermal conductivity, errors.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Створення термоелектричних матеріалів, ефективних у різних інтервалах температур – одне з важливих завдань термоелектрики [1–3]. Для її розв'язку необхідні високоточні методи та обладнання для вимірювань температурних залежностей термоелектричних властивостей матеріалів.

Аналіз літератури. З огляду на можливі величини похибок найбільш складним є процес вимірювання теплопровідності. У роботах [4–7] показано, що для забезпечення прийнятної точності вимірювань теплопровідності найефективнішим є абсолютний метод (рис. 1). Однак під час його використання слід приділяти особливу увагу забезпеченню умов ідеальної фізичної моделі, а саме – умов адіабатичності і одномірності потоку тепла через зразок.

У роботах [6, 7] розглянуто й побудовано реальну фізичну модель абсолютного методу, яка враховує всі основні джерела похибок абсолютного методу – радіаційне випромінювання з поверхонь зразка та еталонного нагрівника, тепловідвід через провідники термопар, струмові та потен-

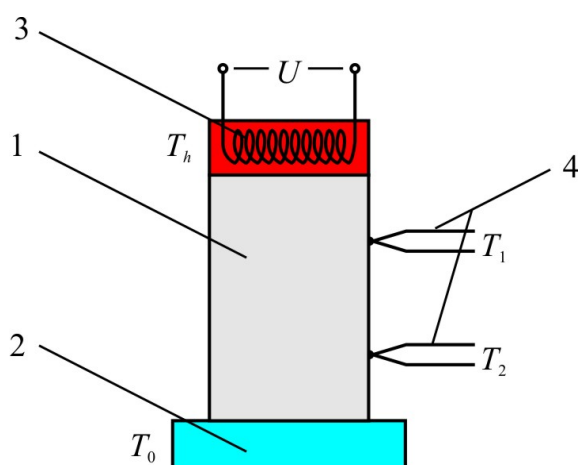


Рис. 1. Схема абсолютного методу

1 – досліджуваний зразок; 2 – термостат;
3 – еталонний нагрівник; 4 – термопари.

ціальні електроди нагрівника, неточковість вимірювальних термопар, неякісні теплові контакти зразка з нагрівником та термостатом тощо. З використанням методів об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання отримані розподіли температури у зразку і елементах конструкції вимірювальної установки і досліджені можливі похибки вимірювань. Їх можна розділити на дві основні групи. Перша пов'язана з втратами тепла зі зразка та еталонного нагрівника по притискному механізму та провідниках – термопарах, струмових і потенціальних електродах нагрівника. Для їх мінімізації запропоновано використовувати так звані теплові ключі. Вони є вузлами, виконаними з теплопровідних ізоляторів, наприклад, окису берилію, теплопровідність яких близька до теплопровідності

міді. У них вмонтовані електроди, які приводяться в тепловий контакт з керамікою. Вона в свою чергу перебуває в тепловому контакті з радіаційним екраном. У цьому випадку різниця температур на електродах значна, тепловий потік через електроди мінімізується і відповідно мінімізуються величини похибок. Комп'ютерне моделювання показало, що сумарна похибка, викликана цими втратами, буде становити $\sim 0.5\%$. Важливим фактором, який викликає похибки, є також вплив струмових і теплових контактів зразка. З використанням притискних контактів дотик нагрівача зі зразком відбувається мінімум у трьох місцях, що може спотворювати одномірність теплового і електричних потоків. Останнє буде впливати на розподіл температур і електричного потенціалу в зразку. Оптимізаційні розрахунки і комп'ютерне моделювання показали, що для вирівнювання густини теплового потоку необхідна металізація торців зразка. Було визначено оптимальний набір металевих покриттів: $Ni \sim 10$ мкм, $Cu \sim 100$ мкм, $Ni \sim 10$ мкм. Проведено також комп'ютерні моделювання спотворень теплових полів у місцях контакту зразка з вимірювальними зондами. Встановлено, що навіть з діаметрами контакту $0.1 - 0.5$ мм зонди усереднюють температуру, даючи досить точне її значення, як з точковим контактом. Похибка при цьому не перевищує 0.05% .

Друга група похибок обумовлена тепловим випромінюванням з поверхні зразка і еталонного нагрівника. Ці похибки, як показали дослідження, – найбільші і можуть досягати 75% . Запропоновано для мінімізації цих похибок використовувати спеціальні радіаційні екрани з кільцями та блискучий відбивач на поверхні термостата. Похибка вимірювання теплопровідності у цьому випадку за температур до 500°C становить не більше 2.4% . Ефективність застосування таких екранів за більш високих температурах, коли потоки тепла випромінюванням різко зростають, не вивчена.

У роботі [8] для усунення втрат тепла випромінюванням за високих температур пропонується використання порошкових теплоізолюючих матеріалів, якими заповнюється простір між зразком та термостатом, а в роботах [9, 10] – додатково використовувати ще і захисний нагрівник, температура якого повинна підтримуватись на рівні температури еталонного нагрівника.

Мета пропонованої роботи – дослідження ефективності використання різних методів зменшення похибок при вимірюванні теплопровідності абсолютним методом у широкому інтервалі температур та вибір серед них оптимальних для вимірювального обладнання, розрахованого на той чи інший робочий діапазон температур.

Використання радіаційних екранів за температур до 900 °С

Фізичну модель вимірювальної комірки для випадку використання спеціальних радіаційних екранів з кільцями наведено на рис. 2. Модель містить циліндричний зразок довжиною l і діаметром d , еталонний нагрівник, термостат і екран з нагрівником. Температура термостата – T_0 , еталонного та екранного нагрівників – T_h ; теплопровідність матеріалу зразка – κ_1 , еталонного нагрівника – κ_2 , екрана – κ_3 , нагрівника екрана – κ_4 ; коефіцієнт поглинання зразка – ε_1 , еталонного нагрівника – ε_2 , екрана – ε_3 , екранного нагрівника – ε_4 , термостата – ε_5 .

У моделі враховано: теплообмін випромінюванням між поверхнями зразка, екрана, нагрівників і термостата; перенос тепла по зразку і екрану; теплообмін випромінюванням між екраном і термостатом, потоки тепла по провідниках термопар, електродах нагрівників тощо.

Для знаходження розподілу температури у вимірювальному обладнанні необхідно розв'язати систему рівнянь теплопровідності для кожного з його елементів

$$\nabla(-\kappa_i \nabla T) = Q_i, \quad (1)$$

де Q_i – потужність внутрішніх джерел тепла.

Для розв'язання цієї задачі використано пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics.

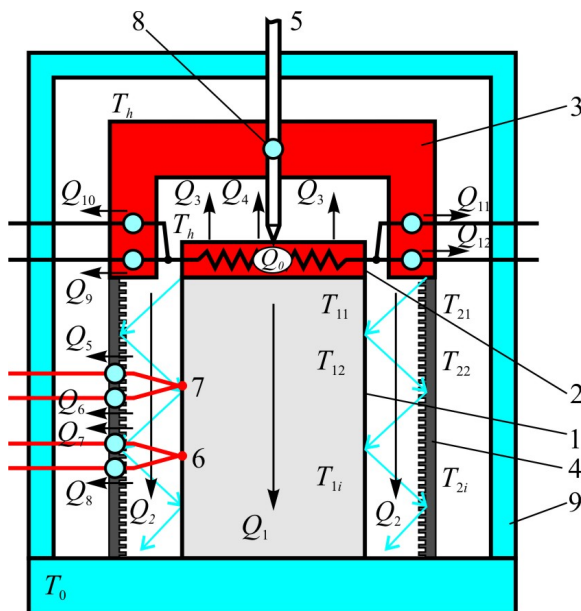


Рис. 2. Фізична модель пристрою для вимірювання теплопровідності абсолютним методом з використанням спеціального радіаційного екрана.

1 – досліджуваний зразок; 2 – еталонний нагрівач; 3 – нагрівник екрана;
4 – радіаційний екран; 5 – притисковий механізм; 6, 7 – термопари;
8 – теплові ключі; 9 – термостат.

Граничні умови, що враховують теплообмін випромінюванням між елементами вимірювальної системи

$$q = \varepsilon_i (G - \sigma T^4), \quad (2)$$

де σ – постійна Стефана-Больцмана, G – потік тепла випромінюванням

$$G = G_m + F_{amb} \sigma T_{amb}^4, \quad (3)$$

G_m – потік тепла від інших елементів пристрою, F_{amb} – фактор поля зору, що дорівнює частині поля зору, яка не підпадає під дію інших поверхонь, T_{amb} – температура в далеко віддаленій точці в напрямках,

включених в F_{amb} . Коефіцієнт G_m , який залежить від взаємного розташування поверхонь, розраховується шляхом введення в комп'ютерну модель додаткової змінної J , яка задається рівнянням

$$J = (1 - \varepsilon) \{ G_m (J) + F_{amb} \sigma T_{amb}^4 \} + \varepsilon \sigma T^4. \quad (4)$$

Результати оптимізації пристрою для вимірювання теплопровідності в інтервалі температур від кімнатної до 500 °С детально розглянуті у роботі [9]. Із розширенням робочого діапазону температур вимірювань роль випромінювання буде зростати. На рис. 3 наведено значення похибок вимірювання теплопровідності $\delta\kappa$ для різних значень теплопровідності досліджуваного зразка. Видно, що навіть з використанням радіаційних кілець на екрані та відбивача на термостаті похибки при температурах вище 600 °С сильно зростають і досягають 25 – 30 %.

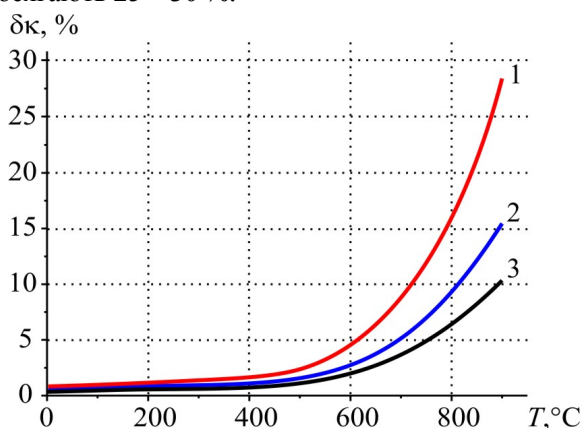


Рис. 3. Температурні залежності похибок у визначенні теплопровідності для різних значень теплопровідності зразка ($1 - \kappa_1 = 2 \text{ Вт}/(\text{мК})$; $2 - \kappa_1 = 4 \text{ Вт}/(\text{мК})$; $3 - \kappa_1 = 6 \text{ Вт}/(\text{мК})$).

Отримані результати свідчать про низьку ефективність радіаційних екранів за таких температур та необхідність вживати додаткові заходи для зменшення втрат тепла.

Використання порошкових теплоізоляційних матеріалів

Фізичну модель для такого випадку наведено на рис. 4. На відміну від попереднього, тут немає радіаційного екрана та нагрівника екрана, а простір між зразком та термостатом заповнено теплоізоляцією. Теплові ключі перенесено з екрана на корпус термостата.

На рис. 5 показано температурні залежності похибки вимірювання теплопровідності для різних значень теплопровідності досліджуваного зразка, отримані комп'ютерним моделюванням. Як видно з рисунка, використання теплоізолюючих порошкових матеріалів для зменшення втрат тепла з поверхні зразків стає ефективнішим, ніж використання радіаційних екранів тільки за температур, вищих 600 °С, однак значення похибок залишаються високими – понад 20 %.

Причинами цього є залишкові втрати теплопровідністю через теплоізоляційний порошок, а також зростаючі втрати по провідниках при переміщенні теплових ключів з екрана та екранного нагрівника на термостат.

Для зменшення втрат при використанні теплоізоляційного порошку у вимірювальну комірку доцільно ввести захисний нагрівник (рис. 6).

Залежності похибки вимірювання теплопровідності від температури для цього випадку наведено на рис. 7.

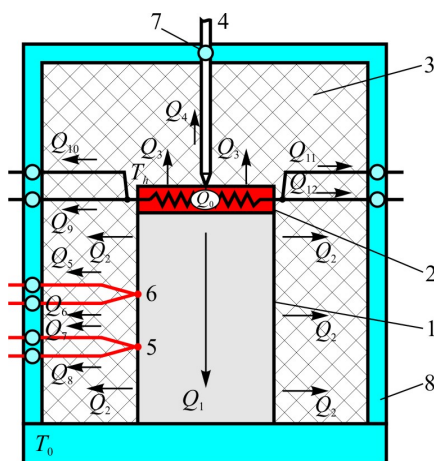


Рис. 4. Фізична модель пристрою для вимірювання теплопровідності абсолютним методом з використанням порошкових теплоізоляційних матеріалів. 1 – досліджуваний зразок, 2 – еталонний нагрівач, 3 – порошковий теплоізоляційний матеріал, 4 – притискний механізм, 5, 6 – термопар, 7 – теплові ключі, 8 – термостат.

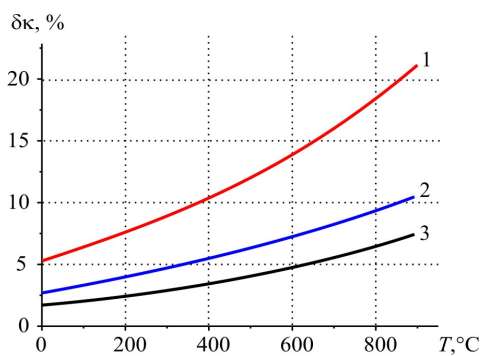


Рис. 5 Залежності похибки вимірювання теплопровідності від температури для різних значень теплопровідності досліджуваного зразка (1 – $\kappa_1 = 2 \text{ Вт}/(\text{мК})$; 2 – $\kappa_1 = 4 \text{ Вт}/(\text{мК})$; 3 – $\kappa_1 = 6 \text{ Вт}/(\text{мК})$).

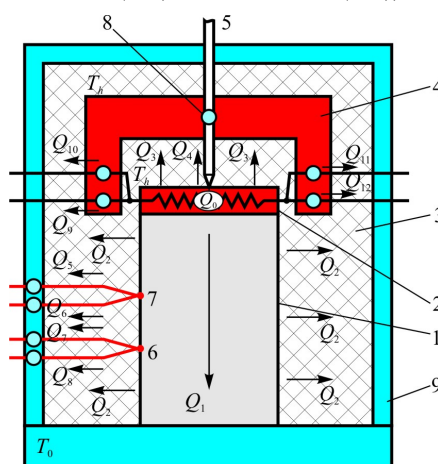


Рис. 6. Фізична модель пристрою для вимірювання теплопровідності абсолютним методом з використанням порошкових теплоізоляційних матеріалів та захисного нагрівника. 1 – досліджуваний зразок, 2 – еталонний нагрівач, 3 – порошковий теплоізоляційний матеріал, 4 – захисний нагрівник, 5 – притискний механізм, 6, 7 – термопар, 8 – теплові ключі, 9 – термостат.

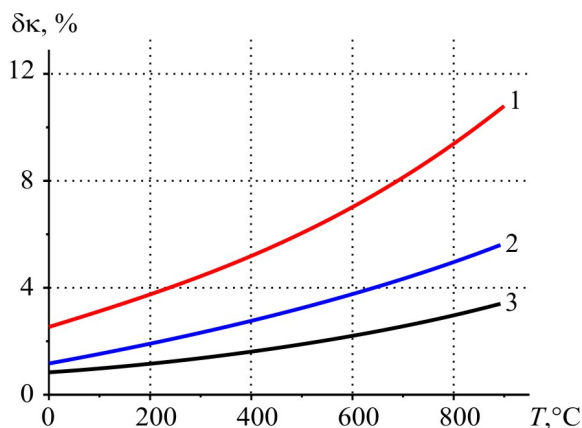


Рис. 7. Залежності похибки вимірювання теплопровідності від температури для випадку використання теплоізолюючого порошку та захисного нагрівника ($1 - \kappa_1 = 2 \text{ Вт}/(\text{мК})$; $2 - \kappa_1 = 4 \text{ Вт}/(\text{мК})$; $3 - \kappa_1 = 6 \text{ Вт}/(\text{мК})$).

Застосування додаткового захисного нагрівника дає можливість зменшити величину похибки вимірювання до величини $\sim 11\%$.

Використання градієнтних теплових екранів, заповнених теплоізоляцією

Розглянуто також випадок, коли теплоізоляційний порошок засипається у проміжок між зразком та градієнтним тепловим екраном (рис. 8).

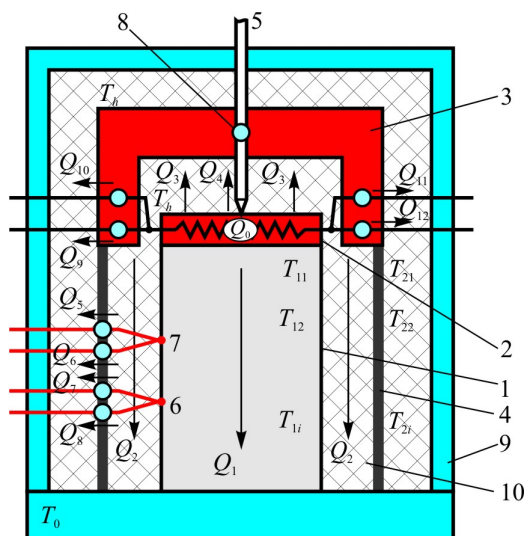


Рис. 8. Фізична модель пристрою для вимірювання теплопровідності абсолютним методом з використанням градієнтних теплових екранів, заповнених теплоізолюючими порошковими матеріалами.

1 – досліджуваний зразок, 2 – еталонний нагрівач, 3 – нагрівник екрана, 4 – градієнтний тепловий екран, 5 – притисний механізм, 6, 7 – термодари, 8 – теплові ключі, 9 – термостат, 10 – теплоізолюючий порошок.

Як видно з рисунка, за високих температур похибка вимірювання теплопровідності для зразка з теплопровідністю $2 \text{ Вт}/(\text{мК})$ не перевищує 5.5% , що являється найкращим показником серед наведених вище.

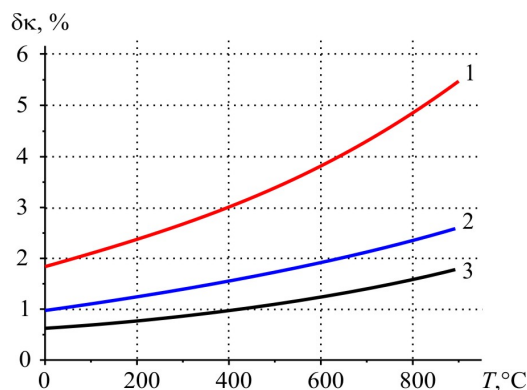


Рис. 9. Залежності похибки вимірювання теплопровідності від температури для випадку використання градієнтних теплових екранів, заповнених теплоізолюючими порошковими матеріалами (1 – $\kappa_l = 2 \text{ Вт}/(\text{мК})$; 2 – $\kappa_l = 4 \text{ Вт}/(\text{мК})$; 3 – $\kappa_l = 6 \text{ Вт}/(\text{мК})$).

На рис. 10 наведено порівняння температурних залежностей похибок вимірювання теплопровідності для двох випадків – застосування радіаційного екрана та градієнтного теплового екрана, заповненого теплоізолюючим порошком (для зразка з теплопровідністю $2 \text{ Вт}/(\text{мК})$). Як видно з рисунка, за температури понад $550 \text{ }^\circ\text{C}$ нижчі значення похибок характерні для випадку застосуванням градієнтного теплового екрана, заповненого теплоізолюючим порошком, – похибка вимірювань теплопровідності може бути зменшена до 5.5% . Однак за нижчих температур більш ефективними залишаються радіаційні екрани.

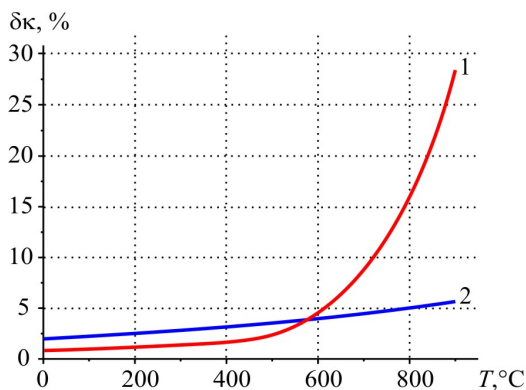


Рис. 10. Порівняння температурних залежностей похибок вимірювання теплопровідності для випадків застосування радіаційного екрана (1) та градієнтного теплового екрана, заповненого теплоізолюючим порошком (2).

Таким чином, у діапазоні температур $30 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ найкращим буде вимірювальне обладнання, у якому для зменшення втрат тепла використовуються спеціальні радіаційні екрани, а у діапазоні $550 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ – обладнання, у якому ці екрани додатково заповнюються теплоізоляцією.

Висновки

1. Досліджені похибки при вимірюваннях теплопровідності абсолютним методом за температур від кімнатної до $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Встановлено, що з використанням тільки спеціальних радіаційних екранів для мінімізації втрат тепла з поверхні зразка похибки вимірювань за температур, вищих $550 \text{ }^\circ\text{C}$, різко зростають та досягають 30% .

2. Встановлено, що використання теплоізолюючих порошкових матеріалів стає ефективним для зменшення втрат тепла з поверхні зразків тільки за температур вищих 550 °С, однак значення похибок залишаються високими – понад 20 %. Зменшити їх величину до ~ 11 % робить можливим застосування додаткового захисного нагрівника.
3. Встановлено, що за температур вище 550 °С ефективним способом зменшення теплових втрат є використання градієнтних теплових екранів, заповнених теплоізолюючими порошковими матеріалами. Похибка вимірювань теплопровідності при цьому може бути зменшена до ~ 5.5 %.

Література

1. T. Caillat, A. Borshchevsky, J.-P. Fleurial, Search for New High Temperature Thermoelectric Materials, SAE Technical Paper 929424 (1992).
2. Jin-Cheng Zheng, Recent Advances on Thermoelectric Materials, Front. Phys. China 3 (3), 269 – 279 (2008).
3. J.R. Sootsman, D.Y. Chung, and M.G. Kanatzidis, New and Old Concepts in Thermoelectric Materials, Angewandte Chemie International Edition 48 (46), 8616 – 8639(2009).
4. Анатичук Л.І. Установка для вимірювання властивостей термоелектричного матеріалу / Л.І. Анатичук, М.В. Гаврилюк, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2010. – № 3. С. 41 – 49.
5. L.I. Anatyshuk, M.V. Havryliuk, V.V. Lysko. Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials // Materials Today: Proceedings, №2, 2015, pp. 737 – 743.
6. Анатичук Л.І. Дослідження впливу випромінювання на точність вимірювання теплопровідності абсолютним методом / Л.І. Анатичук, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2012. – № 1. – С. 67 – 76.
7. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials // Journal of Electronic Materials, 2014, Volume 43, Issue 10, pp 3863-3869.
8. Петров А.В. Методики измерения теплопроводности полупроводников при высоких температурах. Термоэлектрические свойства полупроводников / А.В. Петров // Изд. АН СССР М-Л. – 1963. – I, II. – С.27-35.
9. Охотин А.С. Методы измерения характеристики термоэлектрических материалов и преобразователей / А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, Р.П. Боровикова [и. т. д.]// – М. : Наука, 1974.
10. Czichos H. Springer Handbook of Metrology and Testing / H. Czichos, T. Saito, L. Smith. – Springer, 2011. – 1500 p.

Надійшла до редакції 12.04.2016.