

Fabrication and Characterization of $\text{NiC}_{0.1}\text{MnMgCu}$ Thermistor Material

Wei-min Guo^{1,2}, Xiong Pan^{1,2}

¹National Instrument Materials Engineering Technology Research Center, Chong Qing, 400700, China

²Chongqing Instrument Material Research Institute, Chong Qing, 400700, China)

Email: ycs_yjzx_123@sina.com

Abstract: This paper investigates the characterization of thermistor material, including composition, technology, resistance, It might be a new sensitive alloy material of sensor.

Keywords: Temperature sensor; thermistor material; resistance temperature characteristic

新型结冰信号器用 $\text{NiC}_{0.1}\text{MnMgCu}$ 热敏材料的制备及特性研究

郭卫民^{1,2}, 潘雄^{1,2}

¹国家仪表功能材料工程技术研究中心, 重庆 400700; ²重庆仪表材料研究所, 重庆 400700

Email: ycs_yjzx_123@sina.com

摘要: 本文主要探讨了一种新型温度传感器敏感材料的特性, 研究了传感器敏感合金的材质、工艺及电阻温度特性, 开发出了一种满足结冰信号器要求的新型敏感合金材料。

关键词: 温度传感器; 热敏电阻材料; 电阻温度特性

1. 前言

众所周知,当飞机在零度及以下低温条件下飞行时,如遇到潮湿的空气或带雨云层、雨水、冰雪等,特别是遇到过冷却水滴时,其迎风部位就会发生冻冰现象。比如:飞机的机翼、尾翼的前缘部分均可能发生结冰,当它们结冰时,将会导致翼形阻力增加,升力下降,临界攻角(失速攻角)减小,其操纵性和稳定性会发生恶化;发动机进气道结冰,可导致表面气动特性的恶化,速度场分布不均匀,使气流发生局部分离,压气机叶片振动等;各类传感器头部结冰,将会使高度、空速、垂直速度及各种仪表发出错误的指示。总之,飞机结冰后,不仅增加了飞机的重量,而且破坏了飞机的气动外形,因而阻力增加,其操纵性、稳定性下降,仪器、仪表结冰后,还会导致指示失常,给飞机飞行带来严重安全隐患。

据不完全统计,在全球飞机失事案例中,由于飞机结冰而导致飞行失事的约占60%以上,由此可知,飞机结冰是飞机安全稳定飞行的最大致命弱点之一,各国也因此在此领域投入了巨大的研发经费和众多的研究人员,以期解决此类问题。尽管各型飞机都有防

冰的结构设计和防冰的技术要求,但是却不尽人意,致使因飞机空中结冰导致的严重飞行事故依然时有发生,因此,开展预防飞机空中结冰新技术研究具有重要的现实意义。

2. 研究现状

目前这类飞机用结冰传感器的生产厂家主要集中在美国、俄罗斯、法国等,比如美国 Rosemount 公司、俄罗斯 Impulse 设计局和法国 Sundstrand Data Control, Inc 公司等。从传感器的探测信号来分类,大致可分为力学、电学、光学和热学等四大类型,力学类型是通过结冰后探测器敏感材料的杨氏模量发生变化来对是否结冰进行判断,其主要类型有谐振式、超声波式等;电学类型是通过结冰后探测器的导电率发生变化来对是否结冰进行判断,其主要类型有电容式、微波式等;光学类型是通过结冰后探测器的反射、折射或透射率发生变化来对是否结冰进行判断,其主要类型有光纤式、激光式等;热学类型是通过结冰后探测器的吸热系数发生变化来对是否结冰进行判断,其主要类型有双电阻式、热敏电阻式等。国内各航空企业的相关产品,大部分依赖从国外购买和引进。课题组正是了解到国内各厂家的需求,根据各厂家提出的技术要求,设计开发了热敏电阻型结冰传感器所用核

心感温元件——温度传感器，并对温度热敏材料进行了研发，本产品经检测，性能稳定可靠，与厂家提出的电阻—温度特性等产品技术要求非常接近，完全可满足实际使用要求。

3. 试验研究

3.1 热敏材料研究

目前温度传感器常用的金属敏感材料一般为纯金属铂 (Pt)、铜 (Cu)、镍 (Ni) 和铁 (Fe)，它们所使用的环境及温度范围各有不同，一般而言，铂电阻具有测温精度高、化学性能稳定可靠的特点，其测温范围为 $-200\sim+850^{\circ}\text{C}$ ，主要作为标准电阻温度计使用，也常被用在工业测量中，是目前测温复现性最好的一种；铜电阻的价格较铂电阻便宜，其测温范围为 $-50\sim+150^{\circ}\text{C}$ ，在此范围有较好的稳定性，且温度系数比较大，电阻值与温度之间接近线性关系，材料容易提纯，不足之处是测量精度较铂电阻稍低、电阻率小；铁电阻和镍电阻的电阻温度系数较高、电阻率较大，故可作成体积小、灵敏度高的电阻测温元件，其测温

范围为 $-60\sim+300^{\circ}\text{C}$ ，不足的是容易氧化，化学稳定性差，不易提纯，复制性差，与温度的线性关系稍差，目前只是在一些特定的环境下得到应用。

我们在对相关的温度传感器资料进行了搜索分析后，根据厂家提出的要求，对其敏感丝材进行了成分的设计，特别是对其中主要化学元素对温度特性的影响作用进行了研究。按照分析结果，我们在试验合金中，以纯镍为基体材料，主要添加元素为碳 (C)、锰 (Mn)、镁 (Mg)、铜 (Cu)。其中，碳元素主要起到调整敏感丝感温斜率，使其电阻—温度特性与技术要求接近；锰元素主要起到脱去合金中的氧等杂质元素，以改善合金内部结构，同时还与碳一起达到调整感温线性度的目的；镁对去除合金杂质，净化材质，改善线性度有较好的作用；铜元素可对线性度偏差起到一定的调整作用。课题组在对最终的试验合金材料进行热处理后，对其组织进行了分析，它是一种奥氏体组织，此组织性能稳定，可确保元件在高低温测量时，不发生性能的改变。

表 1 样品的化学成分 (Wt%)
Table 1 The chemical constitute of samples

重量 元素 样品	C	Mn	Mg	Cu	Ni
技术要求	0.08-0.15	≤ 0.10	≤ 0.08	≤ 0.08	基
试验合金	0.12	0.04	0.06	0.05	基

3.2 工艺及测试研究

我们所设计的试验合金材料采用了真空熔炼加电渣重熔的方式，然后对合金铸锭进行热锻方坯，对方坯进行精细打磨后，再进行热轧加工，对热轧盘圆条进行热处理后，再进行反复拉丝、热处理，直至拉到成品微细丝，再进行氢气保护热处理退火。最后将成品微细敏感丝进行绕制、焊接、封装及固化热处理等组装成敏感元件进行性能检测。

我们对温度传感器元件样品的电阻—温度特性进行了检测，以观察其分散度；通过计算单位温度阻值的变化量，以观察其灵敏度；通过计算元件样品与设计要求的偏差，以观察其感温精度。我们采用 Matlab 专业工程数据处理软件，对元件试验样品和设计要求的电阻—温度特性数据分别进行了曲线拟合，并计算其线性度。参照铂电阻的检测方法，采用 $\tau_{0.5}$ 来反映传感器的响应时间，我们对研发的样品进行了响应时间的检测，从试验结果来看，均达到了小于 3

秒，性能基本满足了设计及使用要求。

4. 试验结果与分析

4.1 传感器元件的电阻—温度特性

我们对试验元件样品进行了电阻—温度特性检测，数据见表 2 所示，由检测数据结果可知，试验元件样品的电阻—温度特性与设计要求的接近，其电阻比 W_{100} 均为 1.576，基本可以满足使用要求，但曲线在高温时均有一些上翘。我们分析，这是由于在纯镍中添加了微量化学元素后，由此杂质而产生了某种“杂质电阻”，当温度非常低时，合金的电阻率与温度无关，而与杂质浓度成正比，但当温度升高到某一温区以上时，合金的电阻率随温度的升高而增加，这时，还会出现由于电子—电子的散射而引起的电阻率随温度 (T^2) 的变化；当温度继续升高，还会出现电子被声子的散射，对许多金属而言，这种效应与温度 (T) 呈线性关系，但这种关系也会随着合金纯度的不同而发生变化，电阻—温度特性还可能出现高次多项式。

表 2 温度传感器元件样品的电阻—温度 (R-T) 特性
Table 2 Resistance temperature characteristic of the samples

测试温度 (°C)	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0	10	20
技术要求 (Ω)	23.615	24.558	25.551	26.624	27.786	29.014	30.331	31.701	33.142
试验元件 (Ω)	23.598	24.524	25.538	26.632	27.777	29.021	30.356	31.726	33.146
测试温度 (°C)	30	40	50	60	70	80	90	100	110
技术要求 (Ω)	34.712	36.352	38.062	39.868	41.725	43.676	45.703	47.798	50.013
试验元件 (Ω)	34.749	36.383	38.098	39.902	41.766	43.721	45.745	47.845	50.054
测试温度 (°C)	120	130	140	150	160	170	180	—	—
技术要求 (Ω)	52.302	54.656	57.092	59.603	62.195	64.855	67.626	—	—
试验元件 (Ω)	52.338	54.683	57.127	59.642	62.236	64.956	67.686	—	—

4.2 传感器元件的感温精度

我们将技术要求与试验元件样品的电阻—温度特性数据进行了对比分析, 见下表 3, 从二者的比较来看, 在-60~180°C 的温度范围内, 除个别温度点 (-50°C、170°C) 的感温精度在±0.4°C 左右外, 其它的温度点均在±0.2°C 左右, 总体上试验元件样品与技术要求相比, 感温精度基本可控制在±0.4°C 范围内, 符合铂热电阻元件 B 级精度标准 (允差 $\Delta_t = \pm (0.30 + 0.005|t|)$), 能够满足元件的设计及使用的要求。

4.3 温度传感器元件的灵敏度

根据温度传感器试验元件样品的电阻—温度特性数据, 我们对其灵敏度特性进行了分析, 见下表 4 所示, 从数据分析结果来看, 试验元件样品的灵敏度基

本上可控制在 $0.2 \pm 0.05 \Omega / ^\circ\text{C}$ 左右, 但在高温区域稍微有些偏大, 这与技术要求有相似之处, 能够满足元件的设计和使用要求。

4.4 温度传感器元件的线性度

我们采用了最小二乘法的方法, 运用 Matlab 专业工程数据处理软件对温度传感器元件试验样品和技术要求的电阻—温度特性 (R-T) 数据分别进行了曲线拟合, 其函数关系为: $R(t) = 0.0004t^2 + 0.1356t + 30.3146$ (试验元件), $R(t) = 0.0004t^2 + 0.1352t + 30.3052$ (技术要求), 见下图 1 所示, 并根据拟合曲线计算其拟合数据, 然后根据其拟合数据与技术要求的拟合数据相对比, 对其线性度进行了分析计算, 其线性度为 0.12%, 能够满足元件的设计和使用要求。

表 3 温度传感器元件试验样品的感温精度 (Δ_t)
Table 3 Accuracy of the sample

测试温度 (°C)	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0	10	20
阻值偏差 (Ω)	-0.017	-0.034	-0.013	0.008	-0.009	0.007	0.025	0.025	0.004
感温精度 (°C)	-0.184	-0.335	-0.119	0.070	-0.072	0.052	0.182	0.176	0.025
测试温度 (°C)	30	40	50	60	70	80	90	100	110
阻值偏差 (Ω)	0.037	0.031	0.036	0.034	0.041	0.045	0.042	0.047	0.041
感温精度 (°C)	0.226	0.181	0.200	0.182	0.210	0.222	0.200	0.213	0.180
测试温度 (°C)	120	130	140	150	160	170	180	—	—
阻值偏差 (Ω)	0.036	0.027	0.035	0.039	0.041	0.101	0.060	—	—
感温精度 (°C)	0.154	0.110	0.139	0.150	0.151	0.370	0.220	—	—

表 4 温度传感器元件试验样品的灵敏度 (K)
Table 4 Sensitivity of the sample

测试温度 (°C)	-60~-50	-50~-40	-40~-30	-30~-20	-20~-10	-10~0	0~10	10~20
灵敏度 K (Ω/°C)	0.093	0.101	0.109	0.115	0.124	0.134	0.137	0.142
测试温度 (°C)	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70	70~80	80~90	90~100
灵敏度 K (Ω/°C)	0.160	0.163	0.172	0.180	0.186	0.196	0.202	0.210
测试温度 (°C)	100~110	110~120	120~130	130~140	140~150	150~160	160~170	170~180
灵敏度 K (Ω/°C)	0.221	0.228	0.235	0.244	0.252	0.259	0.272	0.273

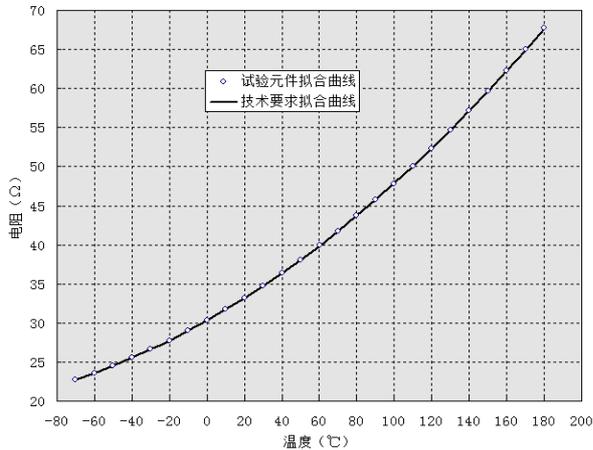


Fig 1 Matlab curve of the samples
图 1 试验元件与技术要求的拟合曲线

5. 结论

(1) 通过大量试验证明, 使用我们研制的 $\text{NiCo}_{0.1}\text{MnMgCu}$ 热敏合金材料而制作的温度传感器元件, 其性能与技术要求基本相当。

(2) 温度传感器试验元件的电阻—温度特性、灵敏度、线性度、感温精度、响应时间、绝缘电阻与技术要求基本相当

(3) 温度传感器试验元件与技术要求的电阻比基本相同, 均为 $W_{100}=1.576$ 。

(4) 温度传感器试验元件经用户使用, 达到了用户的设计及使用要求。

References (参考文献)

- [1] 《Manual of Functional Materials and its Application》.Beijing.CHINA MACHINE PRESS.1991.
《功能材料及其应用手册》编写组 功能材料及其应用手册 北京 机械工业出版社 1991.
- [2] 《China Aeronautical Materials Handbook》.Vol 4. Beijing.STANDARDS PRESS OF CHINA.2002.
《中国航空材料手册》编辑委员会编.中国航空材料手册 第四卷.北京: 中国标准出版社, 2002.
- [3] Samples of wire and cable products.Beijing.CHINA MACHINE PRESS.1973.
第一机械工业部编.电线电缆产品样本.北京: 机械工业出版社, 1973.
- [4] DONG Jun-guo.Manual of Practical Materials. Beijing.Metallurgical Industry Press.2000.
董均果编.实用材料手册.北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [5] ZHU Zhong-ping.et.《booklet of Electrical materials'new information》Beijing.China Logistics Publishing House.2002.
朱中平等编《机电材料新资料手册》北京 中国物资出版社 2002.
- [6] P. A. Kinzie.《Thermocouple's measuring temperature》.Beijing.Atomic Energy Press.1980.
[美]P.A.金齐著《热电偶测温》北京 原子能出版社 1980.
- [7] Quinn.T.J.《Temperature measurement》Beijing.CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE.1986.
[英]T.J.奎恩著《温度测量》北京 中国计量出版社 1986.