

УДК 669.018.5

О. Ю. Співак

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ СИСТЕМИ НІКЕЛЬ-МОЛІБДЕН

Металеві термоелектричні пари з сумарною термо-ЕРС $100 \div 120$ мкВ/К спроможні служити елементною базою для проектування та виготовлення надійних термоелектричних генераторів струму (ТЕГ) з ККД прямого перетворення теплової енергії в електричну на рівні $3 \div 5$ % [1, 2].

Проведений пошук металевих матеріалів з аномально високими термоелектричними властивостями та виконане попереднє експериментальне вивчення диференційної термо-ЕРС сплавів нікелю з молібденом показали, що сплави Ni + (9÷17) ат%Мо для середніх та високих температур мають позитивну термо-ЕРС + (20÷40) мкВ/К. Ці сплави в парі з сплавом копель (константан) утворюють термоелектричну пару із сумарною $\alpha_{\text{пари}} = 100 \div 125$ мкВ/К в температурному інтервалі $800 \div 1300$ К.

Таким чином, термоелектрична пара, яка складається з сплавів Ni + (9÷17)ат%Мо і копелю (константану), спроможна забезпечити ККД металевого ТЕГ, який знаходиться на рівні значень ККД сучасних ТЕГ, що виготовляються з напівпровідникових матеріалів, але значно переважає напівпровідникові ТЕГ за комплексом технологічних та експлуатаційних показників. Однак для практичної реалізації цієї можливості необхідно розв'язати ряд задач, серед яких і детальне вивчення електрофізичних властивостей тонкого (≈ 100 мкм) дроту із сплавів нікель-молібден і впливу на них технології виготовлення.

Як відомо [3] нікель і молібден утворюють бінарну систему з обмеженою розчинністю і під час сплавлення цих двох *d*-перехідних металів утворюється ряд інтерметалідів типу Ni_pMo_q : (NiMo (δ); Ni_3Mo (γ), Ni_4Mo (β)). В інтервалі температур $300 \div 1500$ К на діаграмі є кілька первинних і вторинних областей з обмеженою розчинністю (твердих розчинів), а також області евтектичних сплавів. Велика різниця в температурах плавлення компонентів і в їх фізичних властивостях створює певні труднощі у виплавленні сплавів із заданим хімічним складом і у виготовленні з цих сплавів тонких дротів.

Зливи для зразків готувались у вакуумній електронно-променевої печі. Для забезпечення однорідності структури вихідних злиwkів використовувався багаторазовий переплав. Шихта для плавки готувалась з матеріалів такої чистоти: Ni — 99,98 %; Mo — 99,95 %. З різних партій нікелю і молібдену було виготовлено кілька серій зразків з концентрацією молібдену від 2,5 до 17 ат%, з кроком 0,5. Згідно з даними хімічного аналізу кількість домішок у відливках не перевищувала 0,1 %.

З відлиwkів алмазним кругом вирізались заготовки для отримання тонких дротів методом волочіння. Режими волочіння розраховувались за методикою описаною в [2, 4]. Для гомогенізації структури зразки відпалювались в вакуумній печі з залишковим тиском $2 \cdot 10^{-4}$ Па, час витримки — 10 годин.

Інтегральна термо-ЕРС визначалась методом градування термопар, складених з дротів Ni—Mo (позитивна вітка термопари) і платиновим електродом порівняння (від'ємна вітка) термопари ПП II розряду, яка водночас використовувалась для контролю температури досліду. Електроди ізолювались алундовими трубками, які попередньо обпалювались при температурі 1200 К. Для забезпечення рівномірного температурного поля гарячі спаї термопар вміщували в монолітний блок з бориду ніобію. Вимірювання проводили в вакуумі з залишковим тиском $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Піч для вимірювання виготовлена з бориду ніобію, нагрівник — з вольфраму. Для зменшення тепловіддачі і вирівнювання температури піч поміщена в подвійний екран з листового ніобію товщиною 0,2 мм. Пучки термопар зварювались графітовим електродом в середовищі інертного газу (аргон) і на повітрі.

Отримані результати оброблялись за методикою, описаною в [5]. Похибка вимірювань та обчислень не перевищувала 4 %. Результати показані на рис. 1.

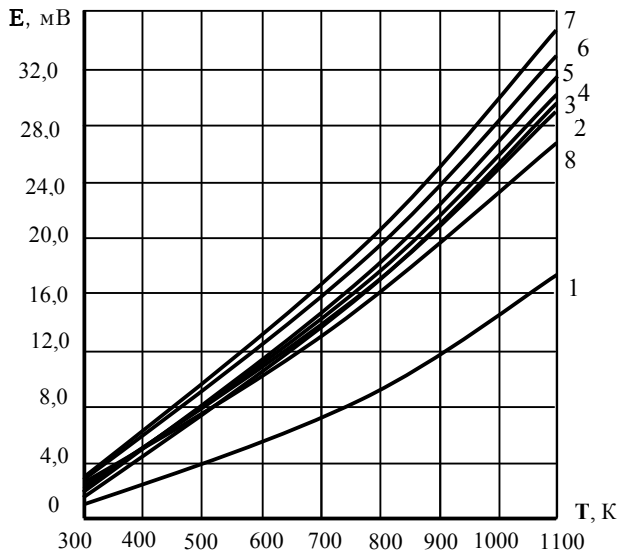


Рис. 1. Температурна залежність інтегральної термо-ЕРС сплавів системи нікель—молібден (ізоконцентрати):

- 1 — 97 %Ni + 2,8 %Mo; 2 — 96 %Ni + 4 %Mo;
- 3 — 90,5 %Ni + 9,5 %Mo; 4 — 88,1 %Ni + 11,9 %Mo;
- 5 — 87,5 %Ni + 12,5 %Mo; 6 — 83,4 %Ni + 16,6 %Mo;

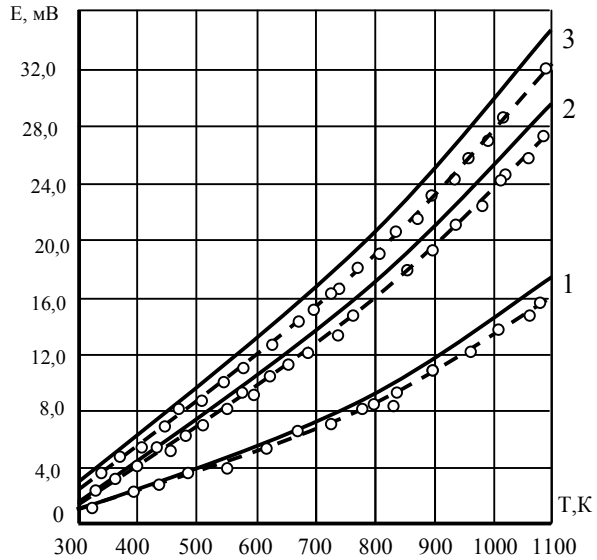


Рис. 2. Зміна інтегральної термо-ЕРС дротів із сплавів Ni—Mo в результаті їх стоншення волочінням:

- 1 — 97,2 %Ni + 2,8 %Mo; 2 — 90,5 %Ni + 9,5 %Mo;
- 3 — 83,4 %Ni + 16,6 %Mo;
- / — дроти 250 мкм; - - — дроти 100 мкм

Як видно з графіків, інтегральна залежність $E(T)$ сплавів системи нікель—молібден близька до лінійної, з перегином в інтервалі температур 700÷900 К. Починаючи з концентрації молібдену 7,5÷8 % інтегральна термо-ЕРС перевищує термо-ЕРС хромелю в інтервалі температур 650÷1200 К.

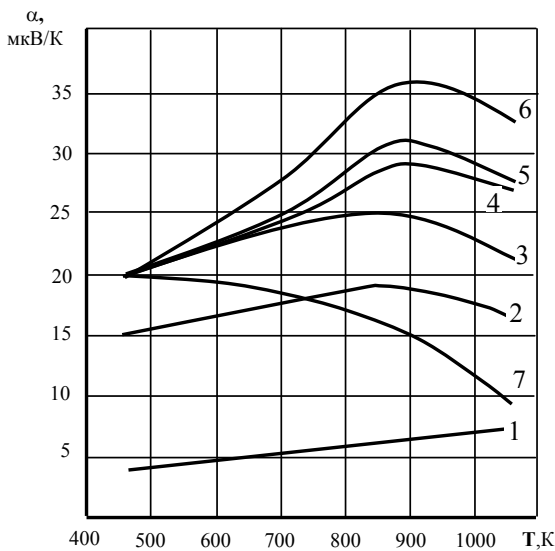


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС сплавів системи нікель—молібден (ізоконцентрати)

- 1 — 97 %Ni + 2,8 %Mo; 2 — 96 %Ni + 4 %Mo;
- 3 — 90,5 %Ni + 9,5 %Mo; 4 — 88,1 %Ni + 11,9 %Mo;
- 5 — 87,5 %Ni + 12,5 %Mo; 6 — 83,4 %Ni + 16,6 %Mo;
- 7 — хромель—Т

Термо-ЕРС сплавів Ni—Mo в процесі деформації (витяжка в результаті отримання тонких дротів) знижується в середньому на 4÷5 % (рис. 2). Підбором режимів волочіння і термообробок це зниження можна трохи скомпенсувати, але повністю уникнути його не вдається.

Диференціальна абсолютна термо-ЕРС вимірювалась стаціонарним зондовим методом [1, 6] та розраховувалась з даних градування. Розбіжність обох методів не перевищувала 0,5 %. Результати показані на рис. 3. З цих графіків залежності $\alpha(T)$ сплавів нікель—молібден видно, що вона має монотонний характер з чітко вираженим максимумом, який із підвищенням концентрації Mo зміщується в область більш високих температур. Значення $\alpha(T)$ для сплавів 12,5÷16,6 ат % Mo сягають 34—38 мкВ/К в температурному інтервалі 500÷1000 К.

Питомий електричний опір вимірювали зондовим методом [6], порівнюючи падіння напруги на еталонному опорі та зразкові. Зонди приварювались до кінців тонкого дроту, який можна вважати зразком циліндричної форми. Для зменшення впливу електричної асимет-

рії зондів та перепаду температури внаслідок виділення тепла Джоуля на окремих частинах зразка (внаслідок можливої його анізотропії), вимірювання проводилися з реверсом напрямку струму через зразок. Температура контролювалася двома термопарами типу ПП II розряду. Питомий опір зразка розраховувався за формулою

$$\rho = \frac{U_e S}{U_x I} R_e,$$

де U_e , U_x — падіння напруги на еталонному та вимірюваному зразках відповідно, S — площа поперечного перерізу зразка, I — довжина зразка, R_e — опір еталонного зразка.

Вимірювання проводились в вакуумі з залишковим тиском $5 \cdot 10^{-5}$ Па.

Піч виготовлена з пайрекскової трубки, нагрівник — з вольфраму.

Результати вимірювань і розрахунків показані на рис. 4, 5.

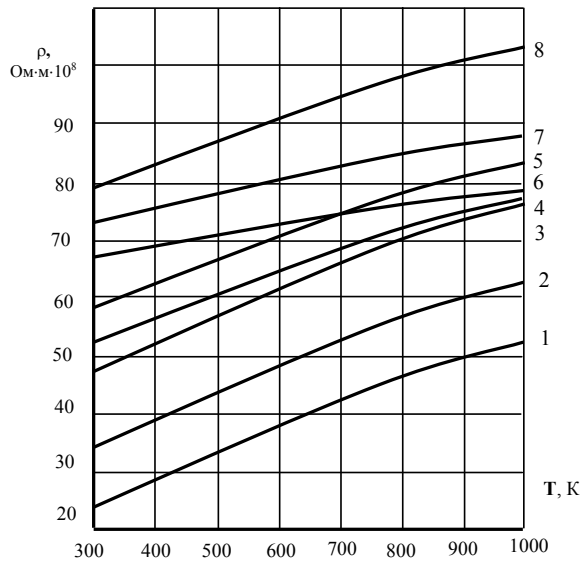


Рис. 4. Температурні залежності питомого електричного опору сплавів системи нікель—молібден

- 1 — 97 %Ni + 2,8 %Mo; 2 — 96 %Ni + 4 %Mo;
- 3 — 92 %Ni + 8 %Mo; 4 — 90,5 %Ni + 9,5 %Mo;
- 5 — 88,1 %Ni + 11,9 %Mo; 6 — 87,5 %Ni + 12,5 %Mo;
- 7 — 83,4 %Ni + 16,6 %Mo; 8 — хромель — Т

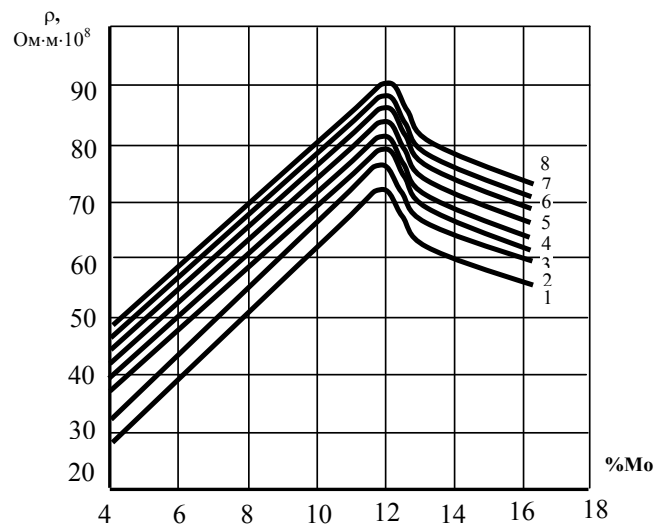


Рис. 5. Концентраційні залежності питомого електричного опору сплавів Ni—Mo (ізотерми)

- 1 — T = 300 K; 2 — T = 400 K; 3 — T = 500 K;
- 4 — T = 600 K; 5 — T = 700 K; 6 — T = 800 K;
- 7 — T = 900 K; 8 — T = 1000 K

Температурні залежності питомого електроопору (рис. 4) сплавів Ni—Mo близькі до лінійних. Залежності монотонні, питомий опір підвищується з вмістом Mo до 11÷12 ат%Mo. Температурний коефіцієнт електроопору (ТКО) у сплавів 3÷12 %Mo майже однаковий ($\beta \approx 0,46$ Ом·м/К). З подальшим ростом концентрації молібдену ТКО дещо падає (в сплавах 12,5÷16,6 ат%Mo: $\beta \approx 0,25$ Ом·м/К). На концентраційних залежностях (ізотерми) рис. 5 спостерігається чіткий максимум в інтервалі концентрацій 11÷12 ат%Mo. Вплив наклепу волочинням незначний і відчутно проявляється лише на зразках з вмістом Mo більше 11 %. Цікаво, що електроопір наклепаних зразків дещо нижчий за електроопір відпалених, що можна пояснити розсіюванням електронів на міжзеренних границях.

Висновки

1. Інтегральна термо-ЕРС сплавів Ni + 9÷17 ат%Mo відносно платини має характеристику близьку до лінійної і перевищує термо-ЕРС сплаву хромель на 20÷40 % (в залежності від хімічного складу) в температурному інтервалі 500...1200 K.

2. Диференційна абсолютна термо-ЕРС сплавів Ni + 13÷17 ат%Mo в інтервалі температур 600÷1200 K має значення 35÷38 мкВ/К і в парі з від'ємним електродом константан досягає в цьому температурному інтервалі значень 110÷120 мкВ/К.

3. Питомий електроопір тонких дротів з сплавів системи Ni—Mo має чітко виражений максимум в інтервалі концентрацій Mo 11,5÷12 ат%, ТКО таких сплавів сягає приблизно 0,46 Ом·м/К.

4. Вплив холодної деформації волочінням на електрофізичні властивості дротів із сплавів нікель-молібден незначний.

5. Сплави Ni + 9÷17 ат %Mo за своїми електрофізичними властивостями в парі з від'ємним електродом копель (константан) можна використовувати в якості матеріалів для розробки ТЕГ на основі металевих сплавів з ККД 3÷4 %.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. — К.: Наукова думка, 1979. — 761 с.
2. Співак О. Ю., Мельник І. Г. Про можливість використання металевих сплавів як матеріалів для термоелектричних генераторів // Вісник ВПІ. — 1999. — № 5. — С. 113—117.
3. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургия, 1973. — С. 759.
4. Співак О. Ю., Мельник І. Г., Гуменюк В. С. Тонкі термодарні дроти: розробка технологічних режимів волочіння та дослідження їх впливу на термоелектричні властивості сплавів хромель і копель. — Вінниця. — 1994. — Деп. в ДНТБ України 17.10.94, № 2036. — 20 с.
5. Дружинина В. И., Владимирская Т. М., Фрактовникова А. А. Термоэлектрические свойства некоторых тугоплавких металлов // Измерительная техника. — 1966. — № 4. — С. 48—50.
6. Охотин А. С., Пушкарский А. С., Боровикова Р. П., Симонов В. А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. — М.: Наука, 1974. — 167 с.

Рекомендована кафедрою теплоенергетики

Надійшла до редакції 20.11.01
Рекомендована до друку 30.01.02

Співак Олександр Юрійович — асистент кафедри теплоенергетики.
Вінницький національний технічний університет