

ПРО МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ ЯК МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ СТРУМУ

Співак О. Ю., канд. фіз.-мат. наук, доц. Мельник І. Г.

Металеві термоелектричні матеріали мають цінний комплекс фізико-хімічних та технологічних властивостей: жаростійкість та жароміцність, стійкість проти дії агресивних середовищ, радіаційного опромінення, різких перепадів температури та механічного навантаження, просто обробляються за допомогою традиційних технологій кування, волочіння та зварювання. Та, незважаючи на перераховані вище переваги, металеві матеріали не отримали широкого поширення в термоелектричному приладобудуванні і використовуються в основному як термопари для вимірювання температури.

Такий стан речей традиційно прийнято пояснювати невисокими значеннями коефіцієнта термо-е.р.с. металів, який, як правило, не перевищує ± 10 мкВ/К та їх високою теплопровідністю, що викликає деякі труднощі в забезпеченні значного перепаду температур між гарячим і холодним спаями термоелемента.

Традиційні термопарні металеві матеріали відносяться до сплавів, що важко деформуються і поширення металевих ТЕГ стримувалось ще й відсутністю технологій, які б дозволяли отримувати металеві дроти з цих сплавів малого діаметра (50–70 мкм) з високою якістю поверхні і оптимальними електрофізичними властивостями, що ускладнювало можливості мініатюризації ТЕГ і, як наслідок, впливало на такі параметри як компактність, швидкодія, потужність.

Однак, як вказують дослідники, за умови досягнення к.к.д. ТЕГ на металевій основі 2–4 %, такі пристрої, завдяки високій технологічності металевих матеріалів, можна з успіхом використовувати в різних галузях науки і промисловості.

За А. Ф. Йоффе [1], максимальний к.к.д. термоелемента визначається виразом:

$$\eta_{\max} = \frac{T_{\Gamma} - T_{\text{X}}}{T_{\Gamma}} \frac{\sqrt{1 + zT_{\text{CP}}} - 1}{\sqrt{1 + zT_{\text{CP}}} + \frac{T_{\text{X}}}{T_{\Gamma}}}, \quad (1)$$

де T_{Γ} , T_{X} — температура гарячого та холодного спаїв термоелемента; $z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$ параметр добротності матеріалу; α — термо-е.р.с. пари; σ , κ — електро- та теплопровідність віток термоелемента.

Як видно з формули (1), підвищення к.к.д. можна досягти шляхом підвищення температури гарячого спаю T_{Γ} , зниженням температури холодного T_{X} та забезпеченням макси-

муму так званого критерію Йоффе $I_0 = zT_{\text{CP}} = \frac{\alpha^2 \sigma T_{\text{CP}}}{\kappa}$. Розглянемо реальні можливості

управління цими параметрами в металевих ТЕГ. Максимальна температура гарячого спаю залежить від виду використовуваного джерела нагріву, фізичних, хімічних і механічних властивостей термоелектричного матеріалу, конструкції генератора. Аналіз довідкових даних [2, 3] показує, що більшість перехідних металів та сплавів на їх основі мають фізико-хімічні та механічні властивості, які задовольняють умови експлуатації ТЕГ, якщо температура гарячого спаю 1000–1700 К і вище.

Таким чином, на відміну від напівпровідникових матеріалів, для металевих немає ніяких поважних причин, які б обмежували їх використання в середніх (600–900 К) і високих (більше 1000 К) температурах.

Через високу теплопровідність металів деякі труднощі в процесі конструювання ТЕГ виникають під час забезпечення максимального перепаду температур між гарячим і холодним спаями термоелементів. Але, крім традиційних способів відводу тепла, таких як випромінювання з ребристої поверхні, обмивання їх рідким чи газоподібним теплоносієм, не так давно випробувана конструкція металевих термоелементів з продувом [4, 5], яка показала технічну можливість реалізації перепадів температури порядку 10^3 К/см. Таким чином, можна вважати, що труднощі в підтриманні значної різниці температур гарячого та холодного спайів металевих термоелементів носять не принциповий характер.

Спалювання органічного палива, використання тепла від ядерних джерел, утилізація тепла двигунів внутрішнього згоряння тощо, — це можливість одержати недороге джерело нагріву з температурою від 600 до 1700 К і вище. Тому проблема підвищення к.к.д. перетворення теплової енергії в електричну в металевих термоелементах зводиться до підвищення значення критерію Йоффе I_0 .

Аналіз цієї задачі показує, що під час використання металевих матеріалів умову досягнення високих значень I_0 можна замінити простішою умовою — підвищенням термо-е.р.с. металевої пари. Цей висновок впливає з таких міркувань. Запишемо критерій Йоффе так:

$$I_0 = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T_{\text{ср}} = \frac{\alpha^2}{\kappa / \sigma T_{\text{ср}}} \approx \frac{\alpha^2}{L_0}, \quad (2)$$

де $L_0 = \frac{\kappa}{\sigma T_{\text{ср}}}$ — число Лоренца, отримане з класичної електронної теорії металів:

$L_0 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$. Для більшості металів і сплавів при високих температурах число (функція) Лоренца прямує до свого класичного значення, що підтверджується багаточисельними експериментальними даними, наприклад [6]. Тому в інженерних розрахунках можна з достатнім ступенем точності прийняти $\frac{\kappa}{\sigma T_{\text{ср}}} = L_0$. З урахуванням цього заува-

ження формулу (1), за умови оптимізації геометрії віток термоелемента, можна записати так:

$$\eta_{\text{max}} = \frac{T_{\text{Г}} - T_{\text{Х}}}{T_{\text{Г}}} \times \frac{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{L_0} - 1}}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{L_0} + \frac{T_{\text{Х}}}{T_{\text{Г}}}}. \quad (3)$$

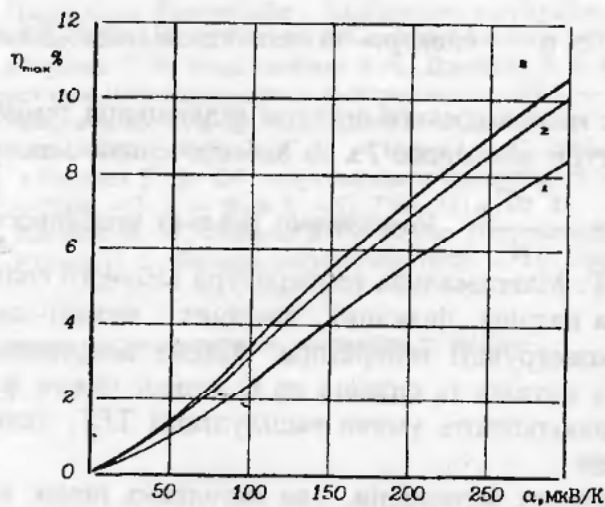


Рис. 1. Залежність к.к.д. металевих термоелементів від термо-е.р.с. пари, якщо $T_{\text{ХК}} = 300$ К.
1 — $T_{\text{Г}} = 100$ К; 2 — $T_{\text{Г}} = 1500$ К; 3 — $T_{\text{Г}} = 2000$ К

Звідси видно, що задача підвищення к.к.д. перетворення зводиться до пошуку металевих матеріалів з максимальним коефіцієнтом термо-е.р.с. пари та реалізації в конструкції ТЕГ мінімального співвідношення $T_{\text{Х}}/T_{\text{Г}}$.

На рис. 1, 2 показані розраховані за формулою (3) залежності максимального к.к.д. перетворення від коефіцієнта термо-е.р.с. металевої пари та від відношення температур холодного і гарячого спайів. З цих графіків видно, що к.к.д. перетворення величиною 2 % може бути реально досягнутий на традиційних металевих термопарних матеріалах, таких як пара хромель-копель.

Термоелектричні сплави хромель і копель з температурою гарячого спаю 800–1200 К здатні забезпечити термо-е.р.с. пари 100–105 мкВ/К. Однак в літературі немає опису технології отримання тонких (70–100 мкм) дротів з таких сплавів, а відповідний ДЕСТ поширюється на дроти діаметром 200 мкм і вище. Використовуючи підхід Деля-Огороднікова до напружено-деформованого стану металу і теорію деформування, яка дозволяє оцінити ступінь пошкодження металу під час пластичного формозмінення, та враховуючи залишковий ресурс пластичності під час холодного волочіння дротів, нам вдалося розробити технологічні режими волочіння тонкого (200–70) мкм дроту з термопарних сплавів хромель, копель, алюмель. Кількість переходів для досягнення заданого обтиснення без проміжних термообробок розраховувалась, виходячи з заданого ступеню використаного ресурсу пластичності $\Psi_p^{(n)}$. Діаметр калібрувальної зони волоки можна розрахувати в залежності від $\Psi_p^{(n)}$:

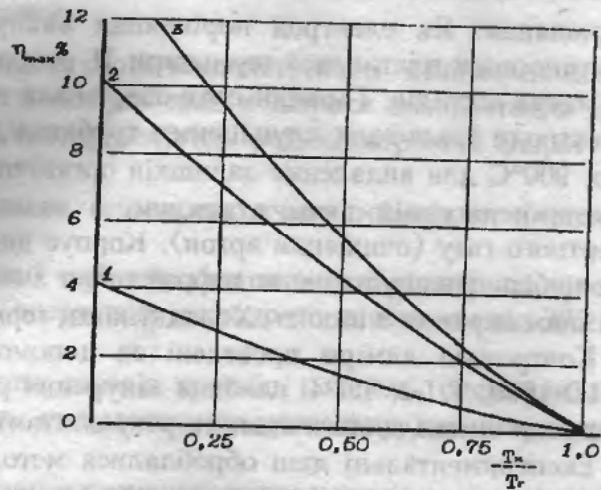


Рис. 2. Залежність к.к.д. металевого термоелемента від відношення температури холодного і гарячого спаїв для $\alpha_{\text{пари}} = 100, 200, 300$ мкВ/К відповідно

$$d^{(n)} = D^{(n)} \exp\left(\frac{e_p^{(n)}}{2} \left(\Psi_p^{(n)} / (0,2C_\alpha^{(n)} + 1)\right)\right), \quad (4)$$

де $d^{(n)}$ та $D^{(n)}$ – початковий і кінцевий діаметри заготовки на n -му етапі волочіння; $e_p^{(n)}$ – значення граничних деформацій на n -му переході; $\Psi_p^{(n)}$ – ступінь використаного ресурсу пластичності; $C_\alpha^{(n)}$ – кут на n -му переході деформування.

Оскільки під час волочіння з обтисненням $\delta < 25\%$ різниця між експериментальними і розрахунковими значеннями незначна, то $e_p^{(n)}$, $\Psi_p^{(n)}$, $C_\alpha^{(n)}$ визначались таким чином:

1. Зразки доводили до руйнування в умовах одноосного розтягнення і знаходили початкову деформацію: $e_p = \ln(l_k/l_{\text{ш}})$, де l_k і $l_{\text{ш}}$ – початкова і кінцева довжини зразка відповідно.

2. Проводили пробне волочіння з обтисненням $\delta < 25\%$, дроти деформували волочінням до накопичення інтенсивності деформацій $e_n < e_p$, потім зразки доводили до руйнування і визначали граничну деформацію e_p' .

3. За формулою $\Psi_p' = 1 - \frac{e_p'}{e_p}$ визначали використаний ресурс пластичності на даному етапі волочіння.

4. Кут на n -му переході визначали за формулою

$$C_\alpha^{(n)} = 5 \left(\frac{\ln(1 - e_p/e_p^{(n)})}{\ln(-\ln(1 - \delta/100)/e_p^{(n)})} - 1 \right). \quad (5)$$

Детально технологія описана в [7]. Отриманий нами тонкий дріт має високу якість поверхні без оксидних і карбідних включень, що підтверджують результати їх оптичних досліджень [7].

Для вивчення зміни інтегральної термо-е.р.с. тонких дротів в процесі волочіння використовувалась методика, описана в [8]. Інтегральну термо-е.р.с. визначали градуванням термопар, які склались з дротів, отриманих нами в процесі волочіння, та електрода

порівняння. Як електрод порівняння використовували платиновий електрод зразкової платинородій-платинової термопари II розряду, за допомогою якої контролювалась температура дослідів. Гарячий спай зварювали на повітрі та в середовищі очищеного аргону. Електроди ізолювали алундовими трубками, які попередньо обпалювались при температурі 900°C для видалення залишків органічних речовин. Градування проводилось в високотемпературній печі, в вакуумі з залишковим тиском $2 \cdot 10^{-5}$ Па та в середовищі інертного газу (очищений аргон). Корпус високотемпературної печі виготовлений з бориду ніобію, нагрівник — вольфрам. Для зменшення розсіювання тепла піч захищена подвійним екраном з ніобію. Холодні кінці термостатувались при температурі 0°C.

Контрольні виміри проведені за допомогою зразкових засобів вимірювань Р-3003, ППО-1600, ТЛ-2, ТЛ-4, глибина занурення робочого кінця термопар 250 мм. Дані виміри повністю співпадають з нашими результатами.

Експериментальні дані оброблялися методом найменших квадратів. Результати дослідження впливу режимів волочіння та термообробки на інтегральну термо-е.р.с. мікродротів з сплавів хромель і копель показані на рис. 3.

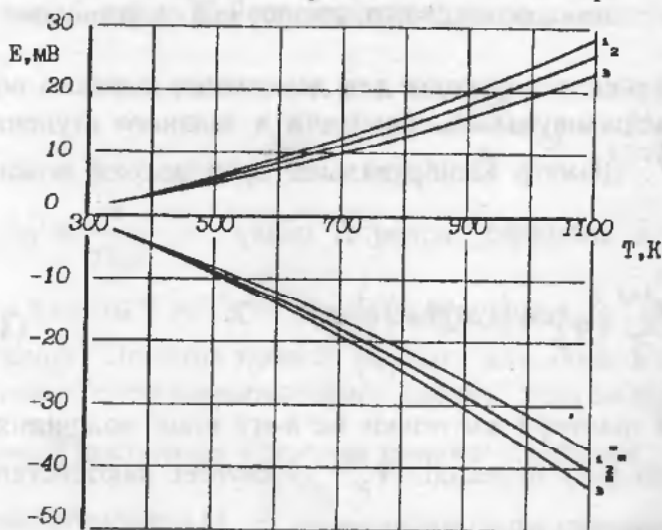


Рис. 3. Температурна залежність впливу деформації волочінням та термо-е.р.с. термопарних сплавів хромель і копель відносно платини
1, 2, 3 — дроти 300, 180, 70 мкм з сплаву хромель;
1*, 2*, 3* — дроти 300, 180, 70 мкм з сплаву копель

Як видно з рисунка, термо-е.р.с. хромелю в процесі деформації знижується в середньому на 6 %. Підбором режимів термообробки можна трохи скомпенсувати це зниження, але повністю уникнути його не вдається. Для копелю вплив деформації зворотний: в процесі волочіння термо-е.р.с. пари копель-платина зростає на 7–8 %. Таким чином, термо-е.р.с. пари хромель-копелю в процесі волочіння залишається практично постійною.

Питомий електроопір вимірювали двозондовим методом. До зразка приварювали мідні струмопідводи, по яких пропускали струм. В двох точках до зразка приварювались платинородій-платинові термопари II розряду, платинові вітки яких використовували як зонди, а самі термопари — для конт-

ролю температури зразка. Різниця потенціалів на зондах визначалась компенсаційним методом. Для виключення впливу електричної асиметрії зондів та впливу ефекту Пельтьє виміри проводились з двома напрямками струму через зразок [8].

Результати дослідження впливу режимів волочіння на питомий опір мікродротів з сплавів хромель та копель показані на рис. 4. Зміна питомого опору в процесі волочіння, згідно наших даних, значно менша ніж зміна термо-е.р.с. як для хромелю, так і для копелю. Ці результати підтверджують також і літературні дані, наприклад [9].

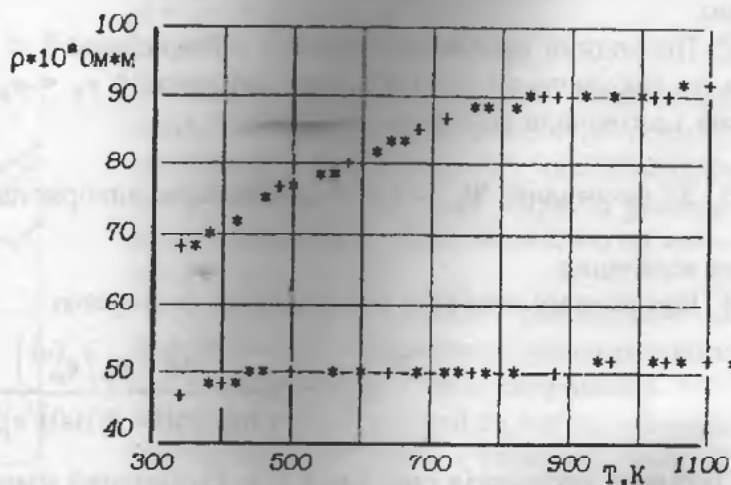


Рис. 4. Зміна питомого опору сплавів хромель і копель в результаті волочіння • — літературні дані, + — результати експерименту 1 — копель; 2 — хромель

Висновки

1. Металеві термоелектричні матеріали завдяки своїй технологічності, цінному комплексу фізико-хімічних та механічних властивостей можуть знайти широке використання для виготовлення малопотужних джерел живлення електроенергією радіоелектронної апаратури та різноманітних автономних об'єктів.

2. Основним критерієм ефективності металевих термоелектричних матеріалів є термо-е.р.с. пари.

3. Розроблено технологічні режими волочіння і термообробки тонких термопарних дротів із сплавів хромель та копель, які забезпечують одержання мікродротів діаметром від 300 до 70 мкм.

4. Термопари, які виготовлено з тонких дротів сплавів хромель і копель, одержаних за розробленою нами технологією, задовольняють стандартну градувальну характеристику пари ХК з похибкою, що не перевищує 2 %.

5. Якість поверхні, електрофізичні та механічні властивості тонких дротів із сплавів хромель і копель, задовольняють вимоги до матеріалів для термоелектричних генераторів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Йоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. — М., Л.: Изд-во АН СССР, 1960. — 188 с.
2. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. — Киев: Наукова думка, 1979. — 766 с.
3. Свойства элементов. Справочник. Под редакцией Самсонова Г. В. Часть 1. — М.: Металлургия, 1976. — 383 с.
4. Котырло Г. К., Козлов В. Н., Лобунец Ю. Н. Применение металлических термоэлектрических материалов для создания термоэлектродгенераторов // Энергетика и электрификация. Научно-производственный сборник. — 1973. — № 2 (67). — С. 30—33.
5. Агабаев Ч., Котырло Г. К., Стягов А. С., Хандовлетов С., Шалопов В. Г. Металлические термоэлектрические материалы в солнечных термоэлектрических генераторах // Гелиотехника. — 1979. — № 6. — С. 8—11.
6. Klemans P. G. and Williams R. K. Thermal conductivity of metals and alloys // International Metal Reviews. — 1986. — V. 31. — N 5. — P. 197—215.
7. Співак О. Ю., Мельник І. Г., Гуменик В. С. Тонкі термопарні дроти: розробка технологічних режимів волочіння та дослідження їх впливу на термоелектричні властивості сплавів хромель та копель. Деп. в ДНТБ України 17.10.94, №2036-Ук94. 20 с.
8. Охотин А. С., Пушкарский А. С., Боровикова Р. П., Симонов В. А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. — М.: Наука, 1974. — 165 с.
9. Роговберг И. Л., Бейлин В. М. Сплавы для термопар. Справочник. — М.: Металлургия, 1983. — 360 с.