

О. Ю. Співак; І. Г. Мельник, к. ф.-м. н. доц.

СПЛАВИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ЯК МАТЕРІАЛ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ

Основи фізики термоелектричного способу перетворення енергії, головні етапи розвитку і сучасні проблеми термоелектричного приладобудування досить повно висвітлені в науковій літературі. Як показує накопичений досвід, широке енергетичне використання термоелектричних ефектів стримується, перш за все, технологічними труднощами роботи з напівпровідниковими термоелектричними матеріалами, які часто мають принциповий характер, як під час виробництва багатокомпонентних напівпровідникових матеріалів з високою термо-е.р.с., так і під час проектування та виготовлення конкретних пристроїв. Крім того, специфіка напівпровідників не дозволяє використовувати їх в деяких умовах, наприклад з високими температурами, чи імпульсними діями радіоактивного випромінювання.

Пошук шляхів для подолання цих труднощів в рамках напівпровідникового матеріалознавства поки що не дав достатньо відчутних результатів.

Проведені розрахунки [1, 2] показали, що металічні термоелектричні пари з сумарною термо-е.р.с. 100...120 мкВ/К повністю можуть служити елементною базою для проектування і виготовлення надійних термоелектричних генераторів струму (ТЕГ) з к.к.д. прямого перетворення теплової енергії в електричну на рівні 3...4 %. Їх відносно нижчий к.к.д., в порівнянні з напівпровідниковими ТЕГ, компенсується простотою виготовлення ТЕГ на металевій основі, стійкістю в різноманітних умовах і технологічністю металічних матеріалів. Так, наприклад, проблема комутації віток в напівпровідникових ТЕГ у металевих вирішується простим і надійним зварюванням. Проблеми і можливості використання металів і їх сплавів як матеріалів для ТЕГ проаналізовані і описані в [1].

Проаналізуємо відомі експериментальні дані за високотемпературною термо-е.р.с. металів та сплавів з метою встановлення доцільності їх використання як робочих матеріалів для віток ТЕГ, зауваживши при цьому, що систематизація та аналіз численних експериментальних літературних даних за температурними і концентраційними залежностями термо-е.р.с. металічних сплавів в області високих температур має значний самостійний інтерес, який безпосередньо не входить в задачі даної роботи. Для нашої мети в основному цікаві металічні матеріали з аномально високими значеннями термоелектричних параметрів, які можуть суттєво розширити використання металів в термоелектричному приладобудуванні. Разом з тим лід час пояснення та прогнозування аномальних властивостей можна надійно перевірити придатність та область використання тих чи інших теоретичних моделей електронної будови металів та сплавів, механізмів розсіяння носіїв заряду, енергії тощо.

В таблицях 1 і 2 показані дані літературних джерел зі значеннями коефіцієнта термо-е.р.с. металів і сплавів при температурах, при яких спостерігаються максимальні (екстремальні) їх величини, або, якщо залежність $\alpha(T)$ має монотонний характер, то наводяться значення коефіцієнта термо-е.р.с. в температурному інтервалі.

При ньому універсальним матеріалом для від'ємної вітки можуть служити стандартизовані сплави міді з нікелем: копель і константан. За величиною коефіцієнта термо-е.р.с. вони практично не поступаються сплаву паладій +30 % срібла, який має найбільшу від'ємну термо-е.р.с. з відомих металічних сплавів, однак вигідно відрізняються від нього дешевизною, мають високі технологічність і експлуатаційні якості.

Для позитивної вітки, замість стандартизованого сплаву нікелю з хромом (хромель) доцільно брати сплави нікель +9... 11 % молібдену, або нікель +11 % ванадію, які мають вищі значення коефіцієнта термо-е.р.с. в порівнянні з хромелем, однак для цього потріб-

но провести систематичні дослідження як термоелектричних властивостей, так і технології їх сплавлення та механічної обробки сплавів.

Таблиця 1

Металічні матеріали з аномально високим від'ємним значенням коефіцієнта термо-е.р.с.

α , мкВ/К	Температурний інтервал, К	Хімічний склад	Літературне джерело
-80	1300	Pd + 40 ат % Ag	3
-75...-77	1200...1300	Cu + (45...50) ат % Ni	4,5
-70...-75	900...1200	Cu + (45...50) ат % Ni	4,5
-65...-70	700...900	Cu + (45...50) ат % Ni	4,5
-62...-65	600...700	Cu + (45...50) ат % Ni	4,5
-57...-62	500...600	Cu + (45...50) ат % Ni	4,5
-52...-57	400...500	Cu + (45...50) ат % Ni	4,5
-50...-53	200...330	Ni + 50 ат % Fe	6
-47...-48	600...700	Co	7
-39...-40	1350	Ni	7
-41	1300	Pd	7
-23,2	1200	Pt	7

Аналіз таблиць 1 і 2 показує, що на базі вже відомих сплавів можна скласти неперервний ряд металічних термоелектричних пар для перетворювачів теплової енергії в електричну з сумарною термо-е.р.с. 100...120 мкВ/К, гарячі спаї яких можуть працювати в досить широкому інтервалі температур: 600... 1400 К (таблиця 3). Розрахунки [1] показують, що такі значення термо-е.р.с. металевих пар створюють принципову можливість реалізації ТЕГ з к.к.д. перетворення 2...5 %, що відповідає к.к.д. напівпровідникового ТЕГ, які випускаються промисловістю.

Як об'єкт дослідження нами обрано сплави системи нікель-молібден.

Таблиця 2

Металічні матеріали з аномально високим позитивним значенням коефіцієнта термо-е.р.с.

α , мкВ/К	Температурний інтервал, К	Хімічний склад	Літературне джерело
+30	1300	U + 3 ат % Nb	8
+40	1250	U + (4,5...5,5) ат % Mo	8
+44	1200	U + 1,25 ат % Cr	8
+39...+40	1300	Ni + 11 ат % Mo	4
+37...+38	1300	Ni + 11 ат % V	4
+33...+35	1300	Ni + (2...8) ат % Cr	4
+28...+29	1300	Ni + 14 ат % W	4
+28...+30	1300	Ni + (20...25) ат % Fe	4
+26...+28	650...1100	Ni + 9,7 ат % Mo	4
+26...+27	500...550	Ni + (9...12) ат % Mo	4
+38	700...750	Ba	7
+45...+47	450...550	Eu	7
+21...+22	260...310	Cr	7

Згідно з діаграмою стану [9] нікель з молібденом утворюють неперервний твердий розчин в області концентрацій молібдену 0...20 ат %. Для виготовлення дослідних зразків була підготовлена шихта з концентрацією молібдену від 3 до 15 ат % з кроком 0,5 %.

Щоб зменшити кількість домішок поверхня вихідних металів оброблялась 10 % розчином соляної кислоти з подальшим промиванням дистильованою водою. Чистота вихідних металів: Ni – 99,98 %; Mo – 99,95 %. Шихта плавилась в електронно-променевої печі. Як показали спектральний і хімічний аналізи, кількість домішок у відливках не перевищувала 0,1 %.

Вимірювання термо-е.р.с. виконувалось стаціонарним зондовим методом [10, 11], на зразках прямокутної форми (стовпчики 5x5x25 мм). Перепад температур в 15 К під час нагріву підтримувався на зразках двома печами з бориду ніобію, нагрівник – вольфрамовий дріт товщиною 0,5 мм. В якості зондів використовувались термопари типу ПП II – розряду. Дослідження проводились в вакуумі з залишковим тиском 2- 10⁻⁴ Па. Детально прин-

ципова схема установки і спосіб вимірювання описаний в [2]. Дані вимірювань оброблялись за допомогою методу найменших квадратів.

Таблиця 3

Металічні пари з сумарною термо-е.р.с. більше 100мкВ/К

Температурний інтервал, К	Позитивна вітка	Від'ємна вітка	Термо-е.р.с. пари, мкВ/К
1300	Ni+11%Mo	Pd+40%Ag	120
1300	Ni+11%V	Cu+45%Ni	115...120
1300	Ni+11%Mo	Cu+45%Ni	115...120
1300	Ni+(2...8)%Cr	Cu+45%Ni	110...115
1300	Ni+14%Re	Cu+45%Ni	105...110
1300	Ni+(20...25)%Fe	Cu+45%Ni	105...110
1200	U+1,25%Cr	Cu+45%Ni	115...120
1200	U+5%Mo	Cu+45%Ni	110...115
1200	U+(4...5)%Nb	Cu+45%Ni	105...110
1000...1100	Pd+11,1%U	Cu+45%Ni	120...125
1000...1100	Ni+9,7%Mo	Cu+45%Ni	100
600...650	Cr+10%Mn	Cu+45%Ni	100...105

Результати вимірювань і розрахунків показані на рис. 1, 2.

α , мкВ/К

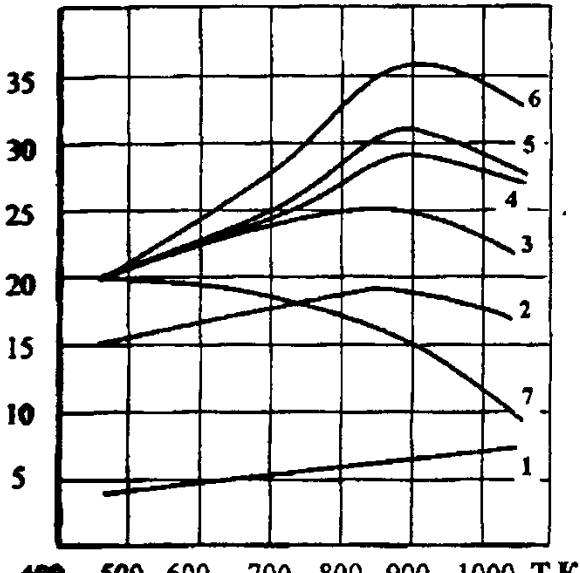


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта термо-е.р.с. сплавів системи нікель-молібден (ізотопцентрати): 1 – 97,2 %Ni+2,8 %Mo; 2 – 96 %Ni+4 %Mo; 3 – 90,5 %Ni+9,5 %Mo; 4 – 88,1 %Ni+11,9 %Mo; 5 – 87,5 %Ni+12,5 %Mo; 6 – 83,4 %Ni+16,6 %Mo; 7 – хромель – Т

α , мкВ/К

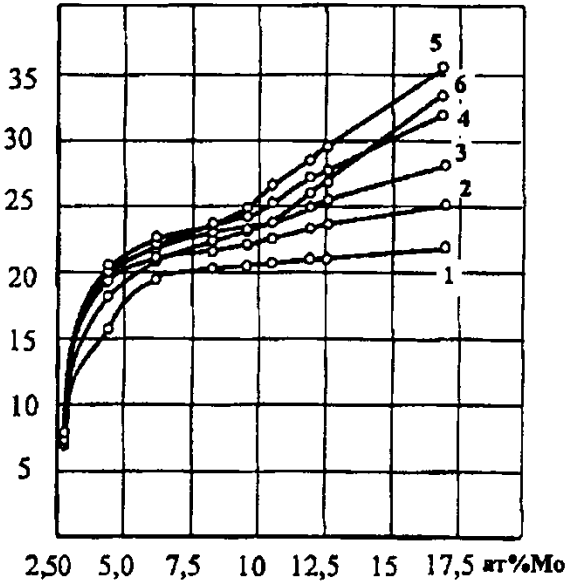


Рис. 2. Концентраційні залежності абсолютної диференційної термо-е.р.с. сплавів системи Ni-Mo (ізотерми): 1 – Т = 500К; 2 – Т = 600К; 3 – Т = 700К; 4 – Т = 800К; 5 – Т = 900К; 6 – Т = 1000К

Результати вимірювань і розрахунків показані на рис. 1, 2.

З графіків залежності абсолютної термо-е.р.с. сплавів нікель-молібден від температури (рис. 1) видно, що вона має монотонний характер з чітко вираженим максимумом. При цьому максимум на кривих $\alpha(T)$ із збільшенням концентрації молібдену зміщується в область вищих температур. Так, для сплаву 96 ат % Ni + 4 ат % Mo максимум $\alpha(T)$ знаходиться при $T = 830...840$ К, для сплаву 90,5 ат % Ni + 9,5 ат % Mo при $T = 860...880$ К, а для сплаву 83,4 ат % Ni + 16,6 ат % Mo при $T = 880...920$ К.

Концентраційна залежність абсолютної термо-е.р.с. досліджених нами сплавів нікелю з

молібдену (рис. 2) в області концентрації молібдену від 0 до 17 ат % також має монотонний характер і майже не залежить від температури в інтервалі концентрацій 6...10,5 ат% Мо. На цьому участку термо-е.р.с. сплавів нікель-молібден вищезазначених концентрацій знаходиться в межах 20,5...23 мкВ/К. Найбільше значення термо-е.р.с. мають сплави з вмістом молібдену 14...17 % в температурному інтервалі 880...920К. В цьому інтервалі, наприклад, термо-е.р.с. сплаву 83,4 ат% Ni + 16,6 ат % Мо сягає значень 36,5...37 мкВ/К. Показані на рис. 1 ізоконцентрації та на рис. 2 ізотерми вказують на зміщення максимуму термо-е.р.с. в бік вищої температури. При цьому сплави з вмістом молібдену від 9,5 до 17 ат % мають $\alpha(T)$ більшу ніж в хромелю при температурах починаючи з 500 К. Досить цінним на нашу думку є те, що максимуми залежності $\alpha(T)$ для сплавів нікель-молібден мають не стрімкий, а досить розмитий характер і знаходяться з температурою 800...1100 К. В цьому температурному інтервалі термо-е.р.с. від'ємної вітки з копелью (константану) має значення близько (-75) мкВ/К [4, 5]. Тобто така пара Ni-Мо - копель має сумарну термо-е.р.с. 110...115 мкВ/К, що цілком достатньо для конструювання і виготовлення ТЕГ з к.к.д. перетворення 3...4 %.

Таким чином, з аналізу літературних даних щодо можливості використання металів і сплавів як матеріалів для термоелектричних генераторів струму та проведення експериментальних досліджень сплавів нікелю з молібдену можна зробити такі висновки:

1. З відомих металевих сплавів можна скласти неперервний ряд термоелектричних пар з сумарною термо-е.р.с. 100...120 мкВ/К, здатних забезпечити пряме перетворення теплової енергії в електричну з к.к.д. 3...4 %, при температурах джерел тепла від 600 до 1400 К;

2. Ефективним матеріалом для від'ємної вітки металеві термоелектричної пари в температурному діапазоні 650...1300К можуть служити добре вивчені сплави копель і константан з $a(T) = -65...-75$ мкВ/К;

3. Для позитивної вітки металеві термоелектричної пари рекомендуються сплави нікель + 9...17 ат % молібдену, абсолютна термо-е.р.с. яких в температурному інтервалі 650...1200 К перевищує термо-е.р.с. хромелю і, в залежності від хімічного складу сплаву, досягає значень +30...+40 мкВ/К.

4. Для конструкторської розробки ТЕГ на металевій парі сплав Ni-Мо – копель необхідно відпрацювати технологію обробки тиском сплавів Ni-Мо та впливу її на електрофізичні і механічні властивості даних сплавів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Співак О. Ю., Мельник І. Г. Про можливість використання металевих сплавів як матеріалів для термоелектричних генераторів струму // Вісник ВПІ. — 1999. — № 5. — С. 113—117.
2. Співак О. Ю., Мельник І. Г. Метали і сплави як матеріали для термоелектричних генераторів // Деп. в ДНТБ України 15.08.94, — № 1613, — Ук94. — 15 с.
3. Рудницький А. А. Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — 148 с.
4. Стадник Б. И., Куритный И. П., Столярчук П. Г. и др. Термоэлектрические свойства тугоплавких металлов и сплавов. // В сб. Теплофизические свойства твёрдых веществ. — М.: Наука 1976. — С. 89—92.
5. Roberts R.B. Absolute scale for thermoelectricity // Measurement. — 1986. — V. 4. — 3. — P. 101—103.
6. Ricker T., Shaumann G. Phys. Condens. Mater. — 1966. — V. 5. — P. 31—37.
7. Landolt-Bornstein. Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology // Neu Series. Group III: Crystal and Solid State Physics. — V. 15. — 1985. — 209 pp
8. Терехов Г. И., Синякова С. И., Иванов О. С. Термоэлектрические свойства у-твёрдых растворов урана // В сб. Физикохимический анализ сплавов урана тория и циркония. — М.: Наука 1974. — С. 200—207.
9. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургия, 1973. — С. 759.
10. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. — К.: Наукова думка 1979. — 766 с.
11. Охотин А. С., Пушкарский А. С., Боровикова Р. П., Симонов В. А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. — М.: Наука 1974. — 165 с.

Рекомендована кафедрою теплоенергетики

Надійшла до редакції 19.02.01 р.
Рекомендована до опублікування 23.03.01 р.

Співак Олександр Юрійович — асистент кафедри теплоенергетики, *Мельник Іван Григорович* — директор тов. «Технопром — Україна».

Вінницький державний технічний університет