

УДК 669.018.57

М.Д.Мельничук¹, Л.М.Пашинський²¹Луцький національний технічний університет²Кременецький обласний гуманітарно-педагогічний інститут ім. Т.Г. Шевченка

СТАБІЛІЗАЦІЙНИЙ ВІДПАЛ ТЕРМОЕЛЕКТРОДНОГО ДРОТУ В СТАНІ ПОСТАВКИ

В роботі досліджено вплив температури відпаду в діапазоні 1000...1200 К на електроопір, термо-ЕРС та мікроструктуру термоелектродних матеріалів залізо і константан, а також на стабільність показів термопари залізо – константан (ТЗКн).

Ключові слова: термо-ЕРС, термопара, відпал, термоелектрична гомогенність

Постановка проблеми. Сучасне виробництво включає технологічні процеси, що реалізуються у вузьких температурних межах, вихід за які призводить до випуску бракованої продукції. Для врахування і зниження похибок, зумовлених нестабільністю термо-ЕРС, і для підвищення точності вимірювання та регулювання температури при використанні термопар залізо-константан (З-Кн), необхідне детальне та систематичне вивчення впливу різноманітних факторів на властивості термоелектродних матеріалів.

Термоелектричні перетворювачі (ТП) – залізо-константан (типу J) мають міжнародну стандартизацію МЕК 60584-3 та успішно застосовуються за кордоном, у нас є мало вивченими і не набули широкого застосування [1]. Це зумовлено тим, що в пострадянських країнах переважно використовували сплав копель, а тому константан та залізо не викликали наукового інтересу. Залізні термоелектродні матеріали є відносно дешевими і стабільними, за умови забезпечення структурної однорідності, про що свідчить закордонна практика [2].

Технологічним процесом виготовлення залізного термоелектродного дроту передбачені проміжні рекристалізаційні відпали за температури 900 К. Після такої термічної обробки в стані поставки дріт має нерівноважну структуру. Як свідчать, результати рентгеноструктурних досліджень фазовий склад технічно чистого термоелектродного дроту (90% фериту + 10% аустеніту), що суттєво впливає на термоелектродні властивості, зокрема на такі як стабільність інтегральної термо-ЕРС і термоелектричну гомогенність. Як наслідок, суттєво погіршується стабільність термоперетворювачів термоелектричних. Стабілізацію електрофізичних властивостей можна отримати за більш глибокого відпаду, оптимальний режим якого потрібно визначити.

Матеріали і методи досліджень. Відпал залізного термоелектродного дроту довжиною 170 мм і діаметром 0,5 мм проводили за прямого проходження стабілізованого змінного електричного струму через зразок у вакуумі. Зразки затискали у мідних клеммах у скляній колбі, ущільнення виконували з полівінілхлоридного пластиката. Атмосферу в колбі, де проводили нагрів зразків, ретельно готували шляхом багаторазового продування аргону з наступним відкачуванням, після чого об'єм ізолювався від вакуумної системи. Потім в колбі протягом 5 хвилин за температури 1300 К проводили нагрів танталового гетера, що інтенсивно поглинав залишки газів. Після цього на досліджуваній зразок подавали електричний струм, температуру нагріву виставляли за величиною електроопору зразка (з урахуванням відомої залежності його від температури). До та після нагріву проводили вимірювання термо-ЕРС дослідних зразків відносно взятих з ідентичного матеріалу "еталонних" зразків за температури спая від 293...873 К і температурі холодних кінців 273 К. Окрім того, проводили зважування зразків на аналітичних терезах ВЛА-200М та вимірювання електроопору за температур 77 К та 273 К, після чого зразки ставили на наступний відпал. В результаті отримали інтервали часу нагріву 10, 20(10+10), 30(10+10+10), 40(10+10+10+10), 50(10+10+10+10+10), 60(10+10+10+10+10+10) хвилин. Таким чином, для трьох партій зразків, взятих з однієї бухти, виконані дослідження впливу нагріву на електрофізичні властивості термоелектродів за температур 1000 К, 1070 К, 1130 К, 1200 К протягом вказаних раніше інтервалів 10, 20, 30, 40, 50, 60 хвилин. Для дослідження впливу відпаду на мікроструктуру термоелектродного заліза та електрофізичні властивості, проводили відпал інших трьох партій зразків з тієї ж бухти в тих самих умовах, після чого проводили вимірювання їх термо-ЕРС, електроопору та маси. Результати вимірювань за обох режимів відпаду приблизно співпадали.

Дифрактограми знімали на ДРОН-3, методом крокового сканування в інтервалі кутів 2 θ від 18 до 98°. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням

програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.3.

Інтегральну термо-ЕРС вимірювали між дослідним зразком та "еталонним", взятим з того ж матеріалу, що і дослідний зразок у відпаленому стані. Для вимірювання термо-ЕРС застосовували компенсаційну схему з високоомним потенціометром постійного струму типу ППТВ-1, як нуль-прилад використовували дзеркальний гальванометр типу М17.

Для градуювання термопар застосовувалася трубчаста піч. Температура в робочому об'ємі печі вимірювалася за допомогою еталонної платинородій-платинової термопари в діапазоні температур близько 273...873 К. Похибка вимірювання температури не перевищувала 0,5 градуса. Температура холодних кінців виводів подовжувальних проводів підтримувалася 273 К за допомогою льодяного термостата.

Електроопір зразків дроту діаметром 0,5 мм і довжиною 140 мм, вимірювали в ненапруженому стані при температурах 77К та 273 К під час занурення зразка відповідно в рідкий азот і льодяну ванну з допомогою моста МО-62 за чотирьохзатискною схемою (від 0,00002 Ом). Підвідні дроти, попередньо тарувалися при зануренні кінців у вказані середовища на задану глибину. Вимірювали опір, зразків попередньо підданих пластичній деформації, термічній обробці та в стані поставки. Точність вимірювання в основному лімітується точністю вимірювання площі перерізу і складає приблизно 0,5%, що менше за статистичну похибку, яка з'являється в результаті неоднорідності дроту по довжині з інших причин.

Обговорення результатів. За результатами вимірювань були побудовані графіки залежностей відносної зміни питомого електроопору $\Delta\rho/\rho$ від тривалості відпалу при температурах 1000 К, 1070 К, 1130 К, 1200 К.

Як видно з рис. 1. залежності зміни електроопору від тривалості відпалу однотипні при всіх температурах і найбільш суттєві зміни відбуваються протягом перших 30 хвилин. Різке зменшення питомого електроопору протягом цього періоду свідчить, що в процесі відпалу відбувається суттєве вивільнення від структурних дефектів.

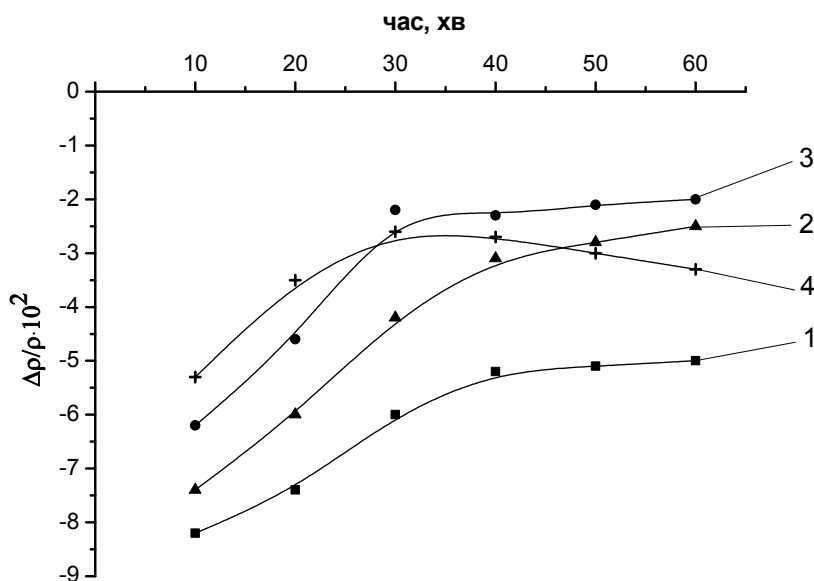


Рис. 1. Відносна зміна електроопору залізних термоелектродів відпалених за температури: 1 – 1000 К; 2 – 1070 К; 3 – 1130 К; 4 – 1200 К

У загальному випадку характер відновлення металу досить складний та не завжди піддається однозначній інтерпретації. Так, вакансії в процесі відпалу можуть утворювати скупчення, які, замикаючись утворюють призматичні дислокації. Дислокації, у свою чергу, будучи місцями скупчення точкових дефектів, за достатньо високих температур можуть переповзати, залишаючи за собою ланцюги точкових дефектів. Різке зменшення електроопору протягом перших хвилин відбувається за рахунок міграції атомів впровадження та анігіляції їх з вакансіями.

Далі проходить стадія відпалу дислокацій енергія активації якої вища. Зі зростанням температури нагріву відбувається перетворення по типу $\text{Fe}\alpha \rightarrow \text{Fe}\gamma$.

З підвищенням температури швидкість зменшення електроопору на початковій стадії відпалу збільшується. За температур понад 1070 К протягом 30 хвилин, очевидно, з початком процесу рекристалізації та зародженням нових зерен, після досягнення величиною $\Delta\rho/\rho$ мінімального значення відбувається її збільшення, що зумовлене вибіркоким випаровуванням заліза. Відповідно до залежності найпомітніше зменшення електроопору спостерігається після відпалу за температури 1130 К протягом 30 хвилин.

Результати дослідження впливу відпалу на термо-ЕРС технічно чистого заліза представлені на рис 2.

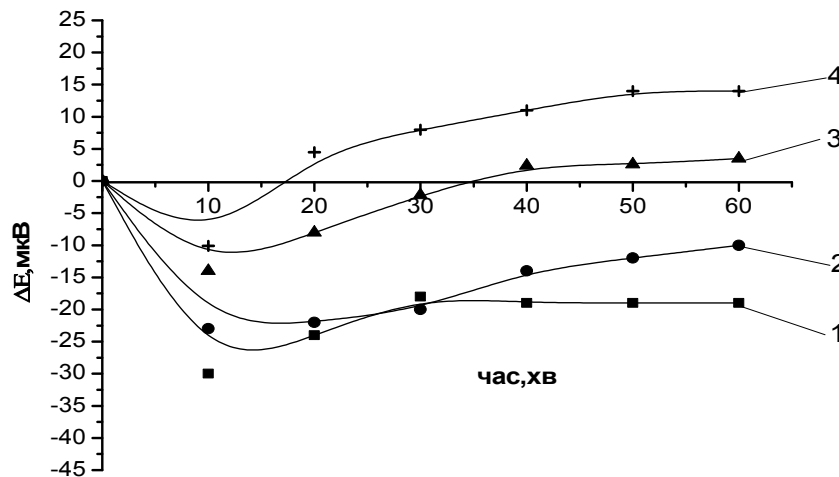


Рис. 2. Зміна термо-ЕРС залізних термоелектродів відпалених за температури : 1 – 1000 К; 2 – 1070 К; 3 – 1130 К; 4 – 1200 К

Для всіх зразків спостерігається приріст термо-ЕРС зі зростанням температури відпалу. Необхідно відзначити, що термо-ЕРС чутливіша ніж звичайні металографічні дослідження і незначні зміни структури, призводять до суттєвої зміни термоелектричних властивостей. Отримані дані підтверджують твердження [172], що вакансії знижують термо-ЕРС і підвищують електроопір.

В процесі відпалу спостерігається збільшення термо-ЕРС заліза в перші хвилини за рахунок анігіляції точкових дефектів.

Зі зростанням температури відпалу і часу відбувається зміна знаку відхилень на додатній. Найбільша стабілізація термо-ЕРС залізного термоелектрода відбувається за температури 1130 К після 30 хвилинного відпалу. Також в процесі відпалу відбувається розпад залишкового аустеніту, що, відповідно до результатів рентгеноструктурного та металографічних досліджень, міститься у залізному дроті в стані поставки.

З метою оцінки структурних змін у відпалених зразках проводили рентгеноструктурні дослідження. Керуючись попередніми результатами вимірювань електроопору та термо-ЕРС, як характеристик високочутливих до структурних змін, оптимальним вибираємо час нагріву 30 хвилин. Результати експерименту представлено у таблиці 1.

таблиця 1

Результати рентгеноструктурних досліджень

Матеріал	Температура та час відпалу	Тип ґратки/ ваг.% фази	Період ґратки, нм	D, нм	$\Delta d/d$
Fe	поставка	ОЦК(α)/90 ГЦК(γ)/10	0,2864 0,3612	104 -	$0,0003$ -
Fe	1000 К, 30хв	ОЦК(α)/92 ГЦК(γ)/8	0,2864 0,3612	102 -	$0,0003$ -
Fe	1070 К, 30хв	ОЦК(α)/94 ГЦК(γ)/6	0,2863 0,3611	102 -	$0,0003$ -
Fe	1130 К, 30хв	ОЦК(α)/98 ГЦК(γ)/2	0,2865 0,3612	100 -	$0,0004$ -
Fe	1200 К, 30хв	ОЦК(α)/99 ГЦК(γ)/1	0,2865 0,3612	99 -	$0,0004$ -

Найбільша стабілізація термо-ЕРС залізного термоелектрода відбувається при температурі 1130 К після 30-хвилинного відпалу. Дані рентгенофазних досліджень підтверджують, що в результаті відпалу при температурах вище 1130 К протягом 30 хвилин відбувається зменшення вмісту аустенітної фази до 1% і в структурі практично міститься лише ферит. Також можна відмінити незначне зростання напружень II роду, що зумовлено перетворенням $Fe\gamma \rightarrow Fe\alpha$, що супроводжується зміною об'єму при дифузійній перебудові ГЦК ґратки в ОЦК. Отже, можна рекомендувати для виробників термододатків залізо-константан проведення стабілізаційного відпалу у інертному середовищі або вакуумі при температурі 1130 К протягом 30 хвилин з наступним повільним охолодженням.

Порівнюючи мікроструктуру заліза в стані поставки (рис. 3, а) з відпаленими зразками, можна зробити висновок, що відпал при температурі 1000 К протягом 30 хвилин не призводить до суттєвих структурних змін (рис. 3, б).

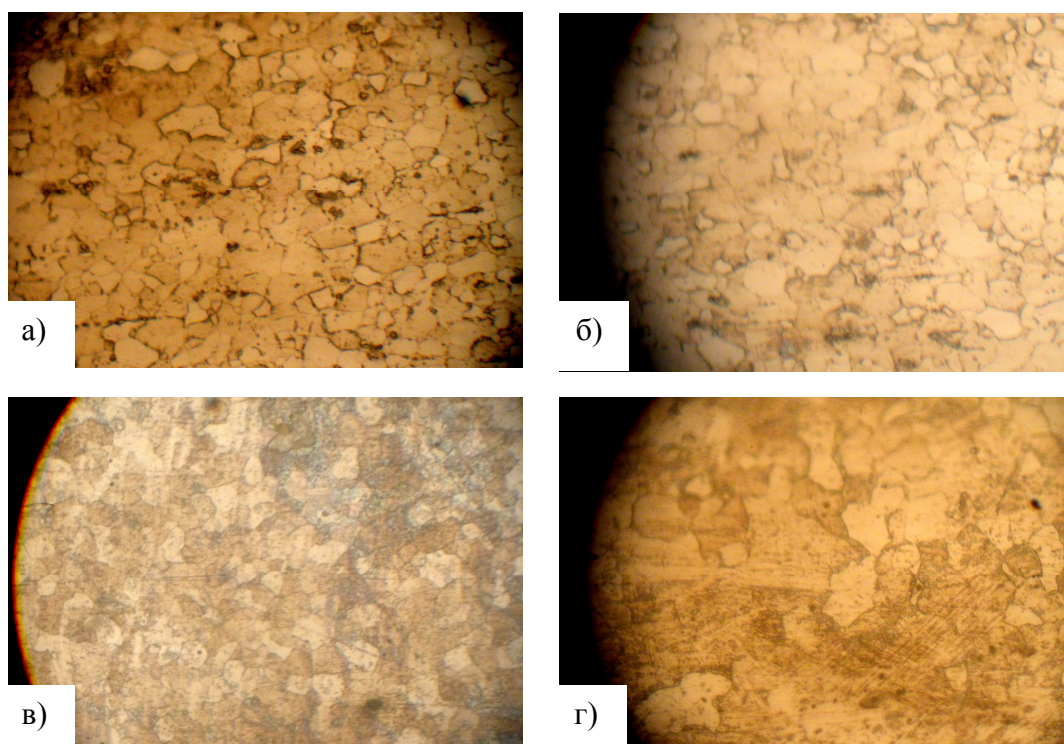


Рис. 3. Мікроструктура залізного дроту в поперечному січенні після 30 хвилин відпалу при температурах: а) поставка; б) 1000 К; в) 1130 К; г) 1200 К

Відпал при температурі 1130 К зумовлює розпад аустеніту і зникнення переважної орієнтації зерен вздовж осі дроту (рис. 3, в). Зі зростанням температури відпалу до 1200 К спостерігається укрупнення зерен та початок збірної рекристалізації (рис. 3, г).

Висновки. На основі отриманих результатів досліджень можна рекомендувати виробникам залізного термоелектродного дроту проведення додаткового стабілізуючого відпалу за температури 1130К протягом 30хв.

1. Вимірювання температурні: теорія та практика / [О.П. Гук, О.І. Лах, Б.І. Стадник та ін.]. – Л.: Бескид Біт, 2006. – 560 с.
2. Сплавы для термопар. Справочник /Рогельберг И.Л., Бейлин В.М./-М.: Металлургия,1983.- 360с.
3. Каржавин В. К вопросу о неопределенности измерений температуры термоэлектрическими термопреобразователями / В. Каржавин, А. Каржавин, А. Белевцев // Главный метролог. – 2010. – № 1. – С 87–94.
4. Прохоренко С. Моніторинг робочого стану термоелектродного матеріалу / С. Прохоренко, Т. Домініук // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2009. – № 70. – С 117–123.