

УДК 669.018.57

М.Д. Мельничук

Луцький національний технічний університет

## ЗМІНИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВІВ ХРОМЕЛЬ ТА КОНСТАНТАН ЗУМОВЛЕНІ ТРИВАЛИМИ СТАТИЧНИМИ НАВАНТАЖЕННЯМИ

В роботі досліджено вплив довготривалого статичного розтягу до 1000 год. на структуру та термо-ЕРС сплавів хромелю та константану. Встановлено, що основною причиною, яка зумовлює відхилення термо-ЕРС статично деформованих сплавів, є залишкові напруження II роду. Для усунення термоелектричної нестабільності сплавів хромель-константан, викликаній тривалим статичним навантаженням, необхідно проводити відпал, який забезпечить зняття залишкових мікронапружень.

Ключові слова: термо-ЕРС, хромель, константан, статичний розтяг, відпал.

**Постановка проблеми.** Важливими є проведення досліджень для підвищення контрольованості технічних об'єктів, зокрема атомних електростанцій (особливо з уваги на кількарізкові вибухи в області реакторних залів Японії, ймовірність котрих зросла також і з огляду на те, що було понижено рівень контрольованості системи апаратного обслуговування реакторів, зокрема і внаслідок аварійної пластичної деформації термоелектродних дротів).

Серед різних факторів, які впливають на стабільність термоелектродних сплавів, особливе місце займають процеси деформації. В ряді робіт наводяться експериментальні дані, що характеризують вплив ступеня пластичної деформації, викликаного короточасним навантаженням на термоелектричні сплави з неблагородних металів. Однак, відомо, що система структури, сформованої при пластичній деформації матеріалів залежить не лише від виду і величини діючих напружень, але й від часу їх прикладення [3].

В даній статті приведено результати досліджень впливу тривалих статичних навантажень (до 1000 год.) на термоелектричні характеристики і параметри кристалічних ґраток термоелектродних сплавів хромель та константан.

У реальних умовах експлуатації неконтрольована зміна структури функціонального матеріалу термоперетворювача, найвірогідніше, викликана явищем пластичної деформації. Пластична деформація термоелектродів, зумовлена як технологічними, так і експлуатаційними факторами, може спричинити істотне відхилення функції перетворення від НСХ термопар, особливо враховуючи тривалий, понад 10000 годин, ресурс використання термопар. З огляду на випадковий характер локалізації та ступеня пошкодженості, а також невизначений розподіл температур за довжиною термопар при різних теплових режимах об'єкта вимірювання, доцільно вивчити вплив пластичної деформації на абсолютну термо-ЕРС, як фізичну величину, що характеризує ентропію  $\Delta S_{el}$  носіїв струму [1].

**Матеріали і методи досліджень.** Згідно з термодинамікою незворотних процесів [2] будь-яке спотворення атомної структури провокує зміну впорядкованості потоку носіїв струму, що виразиться через зміну термо-ЕРС  $\Delta\alpha$  :

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta S}{F} \quad (1)$$

де  $F$  – стала Фарадея

Теорія дає відомий вираз для питомого опору металу:

$$\rho = \frac{m \cdot v}{N \cdot e^2 \cdot \lambda} \quad (2)$$

де  $N$  – концентрація носіїв струму;  $m$ ,  $v$  - їх маса та швидкість відповідно;  $\lambda$  – довжина вільного пробігу.

Ввівши поняття рухливості носіїв струму  $U = \frac{e \cdot \lambda}{m \cdot v}$ , одержуємо:

$$\rho = \frac{1}{N \cdot e} \cdot U. \quad (3)$$

Згідно з електронною теорією металів  $N = \text{const}$ , а отже, залежно від зовнішніх параметрів опір буде змінюватись обернено пропорційно до відповідної зміни рухливості. Остання, своєю чергою, визначається ступенем взаємодії носіїв струму з кристалічною ґраткою. При нагріванні металу іони у вузлах кристалічної ґратки збільшують амплітуду своїх коливань, розвивається явище ангармонізму коливань, в результаті чого рухливість електронів провідності приблизно лінійно спадає з температурою. Відповідно у першому наближенні питомий опір з температурою змінюється за законом:

$$\rho = \rho_0 \cdot \left( 1 + \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{d\rho}{dT} \cdot \Delta T \right), \quad (4)$$

де  $\rho_0$  – початковий опір при температурі  $T_0$ ;

$d\rho/dT$  – температурний коефіцієнт опору;

$\Delta T = T - T_0$  – різниця температур;

У реальній структурі необхідно враховувати ефекти домішок, недосконалості структури, а також складніші механізми взаємодії електронів провідності з фононним спектром ґратки. Вплив вказаних факторів враховано в [2], в результаті чого одержано вираз для опору платинового термометра:

$$R = R_0 \cdot (1 + A \cdot T + B \cdot T^2) + D \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{d-s}}{k_A \cdot T}\right), \quad (5)$$

котрий точно відтворює термометричну характеристику до високих температур (не вище за 1200 °С). У формулі останній доданок специфічний, – він властивий лише для перехідних металів, що пояснюється особливостями енергетичного спектра електронів провідності. У сплавах перехідних металів (до яких належить і розглядуваний нижче хромель: 90 % Ni + 10 % Cr) перекриваються  $s$  – і  $d$  – зони, а рівень Фермі лежить у вузькій  $d$  – зоні (рис. 1). Енергетична віддаль між верхнім краєм заповненої  $s$  – зони і останнім заповненим рівнем незаповненої  $d$  – зони настільки мала, що під впливом зовнішніх термодинамічних параметрів (температура, тиск, концентрація компонентів) уможливується  $s$  –  $d$  – гібридизація, завдяки котрій  $d$  – електрони можуть брати участь у процесі провідності.  $s$  –  $d$  – гібридизація відіграє істотну роль лише при достатньо високих температурах; величина  $\Delta E_{d-s}$  – це енергія активації  $s \leftrightarrow d$  – переходу. Отже, енергетичний спектр електронів, а отже, і механізм провідності біля рівня Фермі у сплавів перехідних металів набагато складніший, ніж у неперехідних, що проявляється і на інших кінетичних властивостях, особливо, термо-ЕРС.

Згідно з формулою Мотта–Джонса термо-ЕРС однозначно пов'язана з питомим опором:

$$\alpha = -\frac{\pi^2 \cdot k_A^2 \cdot T}{3 \cdot e} \cdot \left( \frac{d \ln \rho}{dE} \right)_{E=E_F} = \frac{\pi^2 \cdot k_A^2 \cdot T}{3 \cdot e} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \left( \frac{d\rho}{dE} \right)_{E=E_F}, \quad (6)$$

Як впливає із порівняння формул (2) і (5), термо-ЕРС,; але на відміну від електропровідності, є функцією не концентрації носіїв струму, а першої її похідної по енергії на рівні Фермі:

$$N(E)_{E=E_f} = \left( \frac{dN}{dE} \right)_{E=E_f}, \quad (7)$$

тобто густини електронних станів.

Отже, термо-ЕРС пропорційна до густини електронних станів в околі енергії Фермі, котра, згідно з рис.1, в зв'язку з ймовірною  $s$  –  $d$  –гібридизацією може істотно змінюватись під впливом температури, тиску (деформації) чи хімічного складу (наприклад, окисненням).

Абсолютна термо-ЕРС визначається енергетичним спектром електронів провідності, найглибшим рівнем внутрішньої структури речовини. Саме в цьому полягає сенс тлумачення термо-ЕРС, як ентропії носіїв струму.

Термо-ЕРС високочутлива до значення енергії Фермі, котра, своєю чергою, визначається як хімічним чи фазовим складом, так і структурно-термодинамічним станом матеріалу. Саме стан

термоелектричного матеріалу змінюється в процесі експлуатації під впливом термопластичної деформації та корозійної дії середовища.

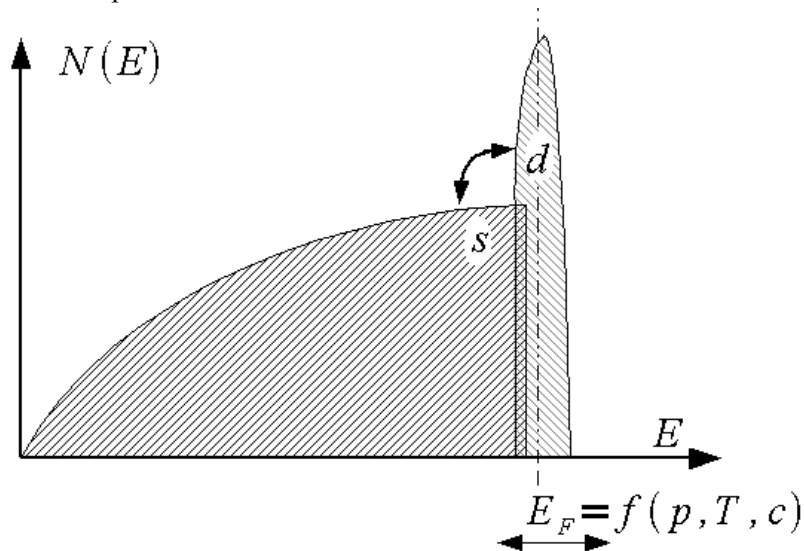


Рис. 1. Густина електронних станів навколо зони Фермі

Зразки термоелектродів діаметром 0,7 мм піддавались тривалому одновісному розтягу з постійним напруженням протягом 200, 400, 600, 800 і 1000 годин. Діючі напруження  $\sigma_g$  в процесі попереднього деформування вибирали відповідно:

$$\sigma_g = K \sigma_{\text{гнт}}^{T^{\circ}\text{C}}, \quad (8)$$

де  $1 < K < 0$  – безрозмірний коефіцієнт, що набуває послідовних значень у вказаних межах,  $\sigma_{\text{гнт}}^{T^{\circ}\text{C}}$  – умовна межа тривалої міцності досліджуваного матеріалу при заданій температурі ( $T^{\circ}\text{C}$ ) і часу  $\tau$  в  $\text{кг}/\text{мм}^2$ .

Для вимірювання термо-ЕРС застосовували компенсаційну схему з високоомним потенціометром постійного струму типу ППТВ-1, як нуль-прилад використовувався 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 273...873 К.

Дифрактограми знімали з використанням дифрактометра ДРОН-2М, методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta$  від  $18^{\circ}$ – $98^{\circ}$ . Крок сканування складав  $0,05^{\circ}$  час експозиції в точці 3-7с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.3. Аналіз дифракційних профілів і виділення дійсного фізичного розширення піків проводили методом апроксимацій. Розділення ефектів розширення дифракційних максимумів пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіяння (ОКР) і напруженнями II-го роду здійснювали в наближенні Холла-Вільямса

**Обговорення результатів.** Аналіз результатів вимірювань термоелектричної стабільності показує, що статичний розтяг хромелю зумовлює зменшення термо-ЕРС. тим інтенсивніше, чим більший ступінь і час деформації (рис. 2). Максимальне відхилення термо-ЕРС. хромелю відповідає ступеню деформації  $\varepsilon \approx 10\%$  і часу витримки 1000 год., яке за температури градуювання  $800^{\circ}\text{C}$  рівне 160 мкВ. Вплив тривалої пластичної деформації на константовий електрод менш помітний порівняно з хромелевим і є більш монотонним залежно від температури градуювання. Причому, максимальне відхилення термо-ЕРС. константану в додатну сторону становить  $\sim 96$  мкВ за температури градуювання  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $\varepsilon \approx 11\%$  протягом 1000 год.

Порівняння показує, що у константового електрода, як і у хромелевого, зі збільшенням деформації спостерігається збільшення відхилень термо-ЕРС., але лише в додатну сторону.

Аналізуючи отримані результати, варто враховувати той факт, що при градуванні в термоелектродах відбувається ряд процесів, які зумовлюють зміну початкового структурного

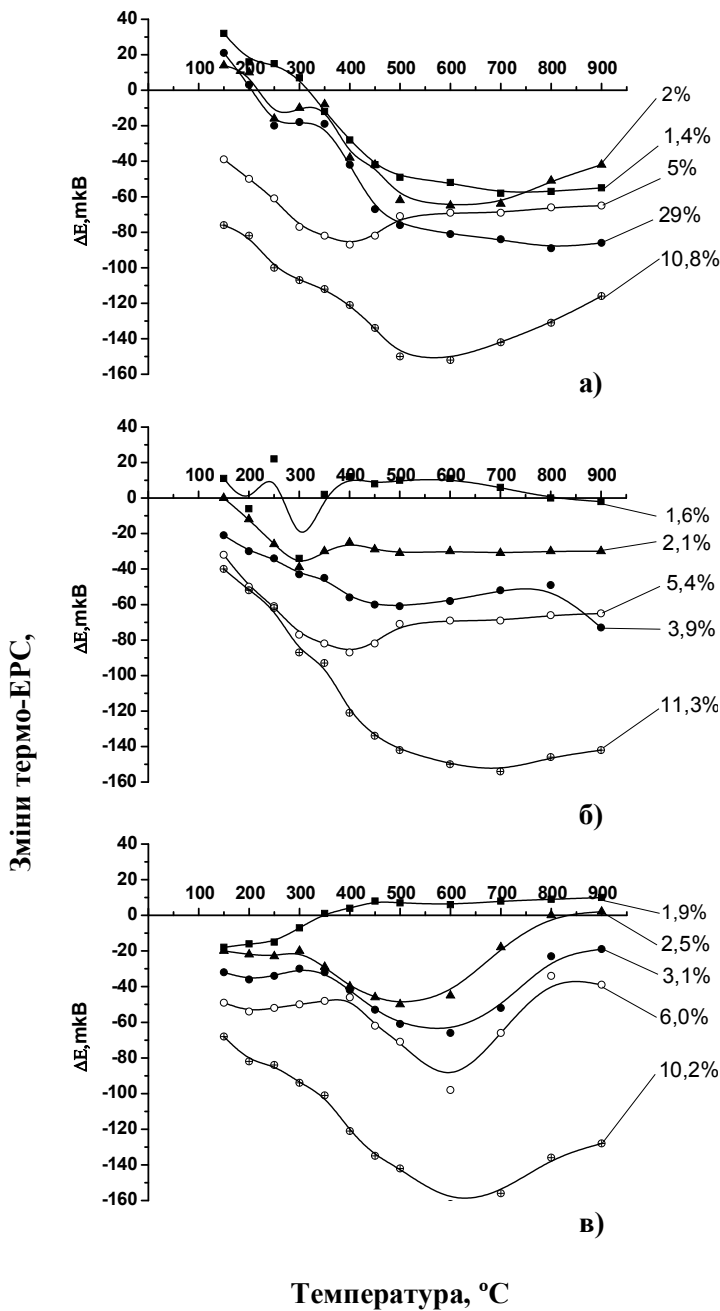


Рис. 2. Зміна термо-ЕРС хромелю за різних ступенів деформації протягом часу: а) 400 год.; б) 800 год.; в) 1000 год

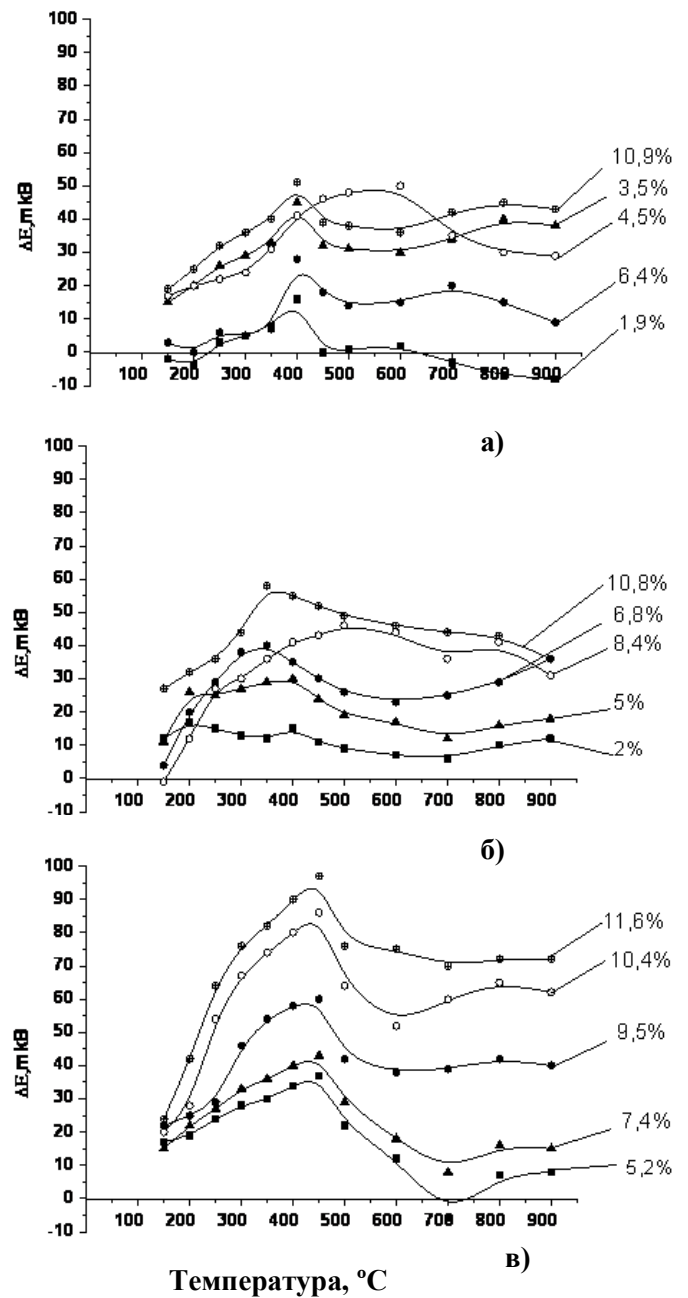


Рис. 3. Зміна термо-ЕРС константану за різних ступенів деформації протягом часу: а) 400 год.; б) 800 год.; в) 1000 год

стану після статичного деформування. Останнє в першу чергу пов'язане з відпалом, рекристалізаційними процесами і зняттям внутрішніх напружень. Причому як показано на рис.2,3 частковий відпал в процесі градування в більшій мірі здійснює вплив на константановий електрод за температури градування вище 400 °С.

Для з'ясування причин, які викликають відхилення термо-ЕРС. статично деформованих сплавів хромель, константан, був проведений рентгенографічний аналіз досліджуваних зразків до

деформації та після неї. Зйомку проводили в залізному випромінюванні із застосуванням марганцевого фільтра.

В таблиці 1 приведені результати вимірювань параметрів ґратки і залишкових мікронапружень в хромелі і константані після різних режимів тривалого статичного розтягу. Як бачимо, параметр ґратки хромелю і константану для всіх вибраних режимів відрізняється несуттєво, а, відповідно, і не може бути причиною відхилень термо-ЕРС. від початкового градування досліджуваних сплавів, які спостерігаються.

Таблиця 1

τ, час	Хромель			Константан		
	ε (%)	α ( )	σ (кг/мм <sup>2</sup> )	ε (%)	α ( )	σ (кг/мм <sup>2</sup> )
1000	2,5	3,540	2,47	2,0	3,570	2,47
	3,1	3,540	2,63	7,4	3,570	7,41
	10,2	3,540	8,23	11,6	3,570	8,96
800	2,1	3,540	2,41	2,0	3,570	2,47
	5,4	3,540	4,11	6,8	3,570	6,12
	11,3	3,540	9,06	10,8	3,570	8,96
400	1,4	3,540	2,02	1,9	3,570	2,02
	2,0	3,540	2,47	6,4	3,570	5,76
	10,8	3,540	7,59	10,9	3,570	7,75

Розрахунок залишкових мікронапружень II роду показав, що вони збільшуються як з ростом ступеня деформації, так і з ростом часу статичного навантаження. Максимальні залишкові мікронапруження відповідають: 8,23 кг/мм<sup>2</sup> при τ = 1000 год. і ε = 10,2 % для хромелю і 8,96 кг/мм<sup>2</sup> при τ = 1000 год. і ε = 11,6 % для константану.

Виходячи із залежності залишкових мікронапружень від вибраних режимів деформування, можна вважати, що основною причиною, яка зумовлює відхилення термо-ЕРС. статично деформованих сплавів, є залишкові напруження II роду.

**Висновки.** Таким чином, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що для усунення термоелектричної нестабільності сплавів хромель-константан, викликаній тривалим статичним навантаженням, необхідно проводити відпал, який забезпечить зняття залишкових мікронапружень. Причому, час і температура відпалу для кожного конкретного матеріалу термоелектроду, а також ступеня деформації повинні забезпечити превалююче зняття внутрішніх напружень порівняно з дифузійними процесами і процесами рекристалізації.

1. Прохоренко С. Моніторинг робочого стану термоелектродного матеріалу / С. Прохоренко, Т. Домінюк // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2009. – № 70. – С. 117–123.
2. Прохоренко В.Я, Прохоренко С.В. Вивчення впливу домішок, термічної обробки та пластичної деформації на електричний опір металів і сплавів // Метод.вказівки лаб. роб. курсу 3. Прохоренко С., Стадник Б.,Ковальчик А., Филоненко С. Акустическое излучение как информативный метод катастрофических изменений структуры // Materiały VII Intern. Sem. Metrologow< Metody i technika przetwarzania sygnałów w pomiarach fizycznych. – Rzeszow. – 1999. – P. 200–205.
3. Перваков В.А. Об отклонении от правила Маттисена в случае пластически деформированного никеля / В.А. Перваков, В.И. Хаткевич // Украинский физический журнал. – 1972. – т. 17. – № 8. – С. 1377–1378.
4. Рогельберг И.Л. Сплавы для термпар / И.Л. Рогельберг, В.М. Бейлин. – М.: Металлургия, 1983. – 360 с.
5. Партенский М.Б. Изменение энергии Ферми металлического кристалла, обусловленное дислокациями / М.Б. Партенский // Физика металлов и металловедение. – 1971. – т. 32. – вып. 3. – С. 510–513.
6. Вимірювання температурні: теорія та практика / [О.П. Гук, О.І. Лах, Б.І. Стадник та ін.]. – Л.: Бескид Біт, 2006. – 560 с.