ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

P 33(4182

MECHANIKA

Z. 74 GLIWICE 1982 KREEVTV MARKOWS POLITECHMUNI SLAGMUL



ZESZYTY NAUKOWE Nr 727

JAN MARCINIAK

GLIWICE

WPŁYW ZJAWISK STRUKTURALNYCH NA STABILNOŚĆ WŁASNOŚCI TERMOELEKTRYCZNYCH STOPÓW NA OSNOWIE NIKLU

> Datal Wydawnuras Politiceindd Stanidal m. Russweirs A. el-tho Offeria

> > 1982

Z XA DUMUCE NGG2

MECHANNKA

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Łucja Cieślak Prof. dr hab. Jerzy Moroń

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław Gabzdyl (redaktor naczelny), Jan Darlewski (redaktor działu), Elżbieta Stinzing (sekretarz redakcji)

SADADADA IN ADAD

WPATW ZIAWISE STRUKTURALNYCH

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

IVA OSNOWIE NIKLU

PL ISSN 0434-0817

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Naki. 150+85 Ark. wyd. 5,8 Ark. druk. 6,125 Papier piśmienny kl. III 70x100, 70 g Oddano do druku 14.06 1982 Podpis. do druku 12.17,1982 Druk ukończ. w sierpniu 1982 Zamowienie 579/82 B-24 Cena zl 18.-

Skład, fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

P 301

SPIS TREŚCI

		Str.
1.	WSTĘP	5
2.	ZJAWISKA TERMOELEKTRYCZNE W METALACH I STOPACH	7
3.	ODDZIAŁYWANIE SKŁADU CHEMICZNEGO NA WŁASNOŚCI TERMOELEKTRYCZNE STOPÓW NA OSNOWIE NIKLU	12
4.	WPŁYW OBRÓBKI PLASTYCZNEJ I CIEPLNEJ NA WŁASNOŚCI TERMOELEK- TRYCZNE STOPÓW NA OSNOWIE NIKLU	18
5.	ZJAWISKA STRUKTURALNE ZACHODZĄCE W STOPACH CHROMEL I ALUMEL POD- CZAS DŁUGOTRWAŁEJ EKSPLOATACJI W ATMOSFERZE POWIETRZA	19
6.	BADANIA WŁASNE	29
	6.1. Cel i zakres pracy	29
	6.2. Materiał do badań	31
	6.2.1. Dobór składu chemicznego stopów	31
	6.2.2. Dobór gniotu i warunków wyżarzania	32
	6.2.3. Materiał do badań stabilności STE po długotrwałym wy-	
	żarzaniu	44
	6.3. Metodyka badań	44
	6.4. Wyniki badań i ich dyskusja	47
7.	WNIOSKI	73
8.	LITERATURA	75
At	las struktur	po 78
Sti	reszczenia	79

tale and a set and a set of a

interiord participation in a second property of a participation of a p

a second provide the second se

1. WSTĘP

Stopy żarotrwałe o określonych własnościach termoelektrycznych stanowia szczególną grupę tworzyw metalicznych o specjalnych "własnościach fizycznych. Stosowane są na termometry termoelektryczne. Powinna je więc cechować określona zależność siły termoelektrycznej od temperatury, stabilność własności termoelektrycznych, niska rezystywność i żaroodporność.

Stopy na termometry termoelektryczne produkowane sa zasadniczo w małych ilościach przez nielicznych, wyspecjalizowanych producentów. Z teco tez względu w literaturze niewiele miejsca poświęcono ich problematyce. Jednak od stabilności własności termoelektrycznych tych stopów zależy przebieg i sterowanie wieloma skomplikowanymi procesami technologicznymi. Rosna także wymagania w zakresie precyzji i niezawodności pomiarów temperatury. Z tego też względu konieczne jest prowadzenie systematycznych badań, które umożliwiają poznanie zjawisk strukturalnych zachodzących w tych stopach oraz ich oddziaływania na własności termoelektryczne.

Spośród stopów z metali nieszlachetnych, stosowanych na termometry termoelektryczne, najszersze zastosowanie znalazły stopy na osnowie niklu, z których wytwarza się termcelementy typu K. O powszechności ich stosowania zdecydowały: szeroki zakres mierzenia temperatury od 273 do 1573 K, liniowa zależność siły termoelektrycznej od temperatury i zadowalajaca żarotrwałość. Termoelementy typu K najczęściej wykorzystywane sa do urządzeń kontrolno-pomiarowych pieców stosowanych do obróbki cieplnej metali i stopów.

Termoelementy typu K powinny posiadać określoną zależność siły termoelektrycznej (STE) od temperatury, zwanej charakterystyką termometryczna. Wartości nominalne siły termoelektrycznej w poszczególnych temperaturach, jak i dopuszczalne odchylenia siły od wartości nominalnych ustalone zostały odpowiednimi postanowieniami Międzynarodowej Praktycznej Skali Temperatur z roku 1968. Stabilność wartości siły termoelektrycznej termoelementów typu K po długotrwałej eksploatacji nie została dotychczas sprecyzowana.

Określoną charakterystykę termometryczną tych stopów można uzyskać głównie przez dobór odpowiedniego składu chemicznego, dla którego należy zastosować także właściwe warunki obróbki plastycznej i cieplnei.

W chwili obecnej poszczególni wytwórcy produkują termoelementy typu K o różniących sie składach chemicznych i technologiach ich wytwarzania, które zostały ustalone na podstawie własnych badań często niepublikowanych, lecz ujętych jedynie w opracowania patentowe.

the Annual Annual Superior

-

second distribution and the ballotter of the best of

The second secon

the Constantion Processing Statements of Street

Termoelementy typu K o zadowalającej jakości nie były dotychczas produkowane w kraju. Dlatego też zagadnienie ustalenia odpowiedniego składu chemicznego stopów na bazie niklu oraz odpowiedniej technologii wytwarzania drutów na termoelementy jest nadal aktualne. Rozwiązanie tego zagadnienia wymaga przeprowadzenia wielu badań, które umożliwiłyby poznanie przede wszystkim zjawisk zachodzących w strukturze tych stopów i ich oddziaływania na własności termoelektryczne, a w szczególności ustalenia odpowiedniego składu chemicznego stopów oraz zbadania wpływu warunków odkształcania, obróbki cieplnej i eksploatacji na zmianę struktury i stabilność siły termoelektrycznej.

Przystępując do rozwiązania zagadnienia przyjęto tezę, że na własności termoelektryczne i ich stabilność w zasadniczy sposób wpływa struktura stopu oraz zjawiska prowadzące do jej zmian w trakcie eksploatacji termoelementów.

Dla racjonalnego rozwiązania tego zagadnienia przyjęto odpowiedni program badań, które umożliwiłyby pełne ujawnienie i poznanie współzależności pomiędzy strukturą a własnościami termoelektrycznymi badanych stopów. Ponadto poznanie zjawisk zachodzących w strukturze pod wpływem odkształcenia plastycznego i wyżarzania pozwoliłoby równocześnie ustalić optymalne warunki technologii wytwarzania i eksploatacji termoelementów typu K.

Podjęte badania mają nie tylko charakter poznawczy nie rozwiązanego dotychczas problemu współzależności struktury i własności termoelektrycznych stopów na osnowie niklu, lecz posiadają także duże znaczenie dla praktyki przemysłowej.

The second secon

And a second provide a second of the provide a state of the provide and the second sec

2. ZJAWISKA TERMOELEKTRYCZNE W METALACH I STOPACH

Na zjawiska termoelektryczne składaja się zasadniczo trzy efekty: Seebecka [1]. Peltiera [2] i Thomsona [3]. Jeżeli przez przewodnik przepływa prad elektryczny, to zawsze następuje wydzielanie się ciepła Joule'a. Jeżeli wzdłuż przewodnika występuje gradient temperatury, to wydziela się dodatkowa ilość ciepła. Jest to tzw. efekt Thomsona. Proces ten jest odwracalny, tzn. jeżeli kierunek przepływu pradu i gradient temperatury sa zgodne, to ma miejsce wytwarzanie ciepła, jeżeli natomiast nastapi odwrócenie kierunku pradu lub gradientu temperatury ale nie równoczesne', wówczas ciepło pochłaniane jest z otoczenia. Ciepło wytworzone w jednostce objętości i czasu nazywane jest ciepłem Thomsona, które określone jest wzorem [3]:

 $\Theta_{T} = \mu \cdot J \Delta T$ 1)

gdzie:

- θ_T ciepło Thomsona, μ - współczynnik Thomsona.
- 6" Haporezynnik momoona,
- J gęstość przepływajacego pradu.

∆T - różnica temperatury.

Współczynnik Thomsona przyjmuje się za dodatni, ody ciebło jest wydzielane, tzn. gdy prąd płynie w kierunku od cieplejszego do chłodniejszego końca przewodnika.

Efekt Peltiera związany jest z ciepłem wydzielanym lub pochłanianym) w sposób odwracalny przez prad, płynący przez złącze dwóch różnych przewodników. Proces wyrażony jest za pomoca współczynnika Peltiera Π_{AB} , który określamy jako ciepło wydzielone w jednostce czasu przez jednostkowy prąd płynący z przewodnika A do przewodnika B.

Efekt Seebecka związany jest z siłą elektromotoryczną, powstającą w obwodzie złożonym z dwóch różnych przewodników, których złącza znajdują się w różnych temperaturach. Napięcie $V_{AB}^{(To,T)}$, które pojawia się między końcówkami obwodu A i B, jest funkcją temperatur T_o i T oraz rodzaju przewodników A i B. Siłę termoelektryczną S_{AB} takiego obwodu można wyrazić zależnością:

 $S_{AB}(T_0) = \begin{bmatrix} \frac{\partial V_{AB}(T_0,T)}{\partial T} \end{bmatrix}_{T_0}$

- 6 -

Siła termoelektryczna S_{AB} obwodu jest dodatnia, jeżeli związany z nią notencjał końcówki, połączonej ze złączem o temperaturze T, wzrasta monotonicznie z temperatura.

Wymienione efekty są ściśle ze sobą powiązane zależnościami Kelvina [3, 4] :

$$\mu_{A} = T \frac{\partial S_{A}}{\partial T}; \quad S_{A} = \int_{T}^{T} \frac{\mu_{A}}{T} dT'; \quad \Pi_{AU} = T(S_{B} - S_{A}) \quad (3)$$

gdzie:

µ_A - współczynnik Thomsona przewodnika A,

SA.SB - bezwzgledna siła termoelektryczna przewodników A 1 B,

 Π_{AB} - współczynnik Peltiera,

T, T' - temperatury.

Rezwzględna siła termoelektryczna S danego przewodnika jest uzależniona od właściwości materiału i jest jego cecha charakterystyczną. Nie można jej na ogół zmierzyć bezpośrednie. Pomiary efektów Seebecka i Peltiera dotyczą w zasadzie zjawisk zachodzących w dwóch różnych przewodnikach. W substancjach określonych jako jednorodne pod względem własności termoelektrycznych można zmierzyć efekt Thomsona, z którego następnie wylicza się S i I w oparciu o związki Kelvina [3].

Z punktu widzenia teorii elektronowej na występowanie siły termoelektrycznej S składają się zasadniczo dwa efekty: dyfuzja gazu elektronowego oraz unoszenie fonomowe. Dyfuzja gazu elektronowego uzależniona jest od oddziaływania nieuporządkowanych centrów rozpraszających na elektrony. Zjawisko to zależy zarówno od temperatury, jak i gęstości elektronów oraz ciepła właściwego elektronowego. Składową siły termoelektrycznej S_d wywołana przez dyfuzję można określić następującym wzorem [5, 6]:

$$= \frac{\Re^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln G(\ell)}{\partial \ell} \right]_{\gamma} = \frac{2C_e}{3n_e} \left[\frac{\partial \ln G'(\ell)}{\partial \ln \ell} \right]_{\gamma}$$
(4)

gdzie:

8

e

- energia stanu,

S

- Ce ciepło właściwe elektronowe,
 - gestość elektronów,
 - ładunek elektronu.

Zależność (4) wskazuje, że przyczyną małej wartości bezwzględnej siły termoelektrycznej metali (rzędu iµV/K) jest degeneracja gazu elektronowego. Oznacza to, że tylko mała część elektronów przewodnictwa ulega wpływowi oradientu temperatury. Porownanie teorii z eksperymentem wykazało, ze zmierzona eksperymentalnie siła termoelektryczna nawet w metalach jednowartościowych jest inna od obliczonej teoretycznie. Siła termoelektryczna jest bardzo czesto dodatnia, podczas ody obliczana jest ujemna. Oprócz teoo wyznaczona ecświadczalnie zalezność wartości. S. od temperatury, zwłaszcza w temperaturach niskich, wyraźnie różni sie od teoretycznej. Często i jest ujemno i proporcjonalna do T w temperaturach wysokich, zaś w niskich, jest dodatnia. Proporcjonalność siły termoelektrycznej do temperatury ma ponownie miejsce tylko w bardzo niskich temperaturach poniżej 4K. Niwieksze rozbiezności występuję w pobliżu i poniżej temperatury BCK. Efekt ten częściowo można wyjaśnić tym, że przyjmuje się założenia teorij Blacha, wedłuc której fonony znajduja się w równowadze nawet wtedy, ody w próbce występuje gradient temperatury.

- 9 -

" zjawiskach termoelektrycznych ciał stałych dominująca rolę odorywa rozpraszanie fononów w efekcie rozpraszania fonon-elektron. W każdym akcie rozpraszania pochłaniany lub wytwarzany jest fonon, przy czym elektron zyskuje lub traci odpowiednia iloše energii i pradu. W przewodniku metalowym, ktorego końce znajdują się w temperaturach. T₁ i T₂, przy czym $T_2 > T_1$, strumleń fononów płynie pod woływem pradientu temperatury w kierunku od T2 do T1. Liczba fononów płynacych w kierunku końca o temperaturze T, jest większa niż płynących w kierunku końca o temperaturze To. Prawdopodobieństwo tego że elektron zaabsorbuje fonon przemieszczalacy się w kierunku temperatury T., jest wieksze. Elektron przyjmuje pod fononu pochłanianego i dzieki temu test unoszony przez fonony w sposób podobny do unoszenia cieczy lepkiej. Efekt ten nazwano unoszeniem fononowym. W wyniku takiego unoszenia elektrony gromadza sie w chłodnietszym korcu próbki, co powoduje powstanie wewnętrznego pola elektrycznego, które hamuje przepływ elektronów do momentu uzyskania stanu równowaci. Unoszenie fononowe wpływa także na wartość siły termoelektrycznei, powodując jej wzrost. Siłę termoelektryczną wywołana unoszeniem fononowym S_ można określić reguła [5]:

gdzie:

C - ciepło właściwe sieci,
 n_o - gęstość elektronów,
 e - ładunek elektronów,

Całkowita siła termoelektryczna wypadkowa jest rowna sumie 5 1 5 d.

So = 3n e

Z zależności (4) i 5) wynika, że 5 jest proporcjonalna do elektronowego ciepła właściwego, natomiast 5 jest proporcjonalna do sieciowego ciepła właściwego, które w niskich temperaturach zmienia sie proporcjonalnie do T³. Z tego względu wypadkowa siła termoelektryczna w niskich temperaturach wykazuje nieliniową zależność od temperatury. Ponadto warto podkreślić, że degeneracja gazu elektronowego nie wpływa na wartości C_o.

Dodatkowo w rozważaniach o sile termoelektrycznej w metalach czystych, szczególnie w wyższych temperaturach (T> , adzie 0 jest temperaturą Debye'a), uwzględnić należy także rozpraszanie fonon-fonon, które jest wynikiem nieharmoniczności potencjału oddziaływania między jonami metalu. Rzeczywista wartość siły 5 jest proporcjonalna do względnego udziału rozpraszania fonon-elektron oraz do sumarycznych efektów rozpraszania. Poprawna zależność na siłe termoelektryczna wynikająca z unoszenia fononwego ma więc postać [5]:

=
$$S_g^{max}(\tau) = \frac{\vec{c}_f}{\vec{c}_f + \vec{c}_{fe}}$$

(6)

qdzie:

ĉ,

Ũf.

- czas relaksacji w rozpraszaniu fonon-elektron,

 łączny czas relaksacji dla pozostałych rodzajów rozproszenia fononów,

 $S_{q}^{max}(T)$ - sile termoelektryczna unoszenia fononowego.

S

Czas \vec{e}_{fe} nie zależy od temperatury. Zmiany T nie powodują istotnych zmian w rozkładzie elektronów i wielkości sprzężenia fonon-elektron. Z zależności (6) można wnioskować o zmianach wartości siły S w wysokich temperaturach, w których dominującym mechanizmem relaksacyjnym jest rozpraszanie fonon-fonon. Siła S w wysokich temperaturach jest odwrotnie proporcjonalna do T.

W zjawiskach termoelektrycznych obok procesów rozproszenia normalnego występują procesy przerzutu, które związane są Z przejściem elektronów z danej strefy do strefy sąsiedniej. Unoszeniu fononowemu Doprzez procesy przerzutu sprzyja także gromadzenie się elektronów w cieplejszym końcu przewodnika.

Zjawiska rozpraszania normalnego i przerzutowego w unoszeniu fononowym występują w metalach jednowartościowych. Wypadkowa siła termoelektryczna unoszenia fononowego jest więc uzależniona od poszczególnych zjawisk składowych. Obydwie składowe siły zalezą istotnie od szczegółów struktury pasmowej elektronów oraz widma fononów. Do tej pory nie przeprowadzono jeszcze dokładnych obliczeń poszczególnych składowych [5].

Dodatki stopowe wprowadzone do czystego metalu zmieniaje wypadkowa siłę termoelektryczną, wpływając zarówno na wartość S., jak i S.g. Do tej pory wielkości te rozpatrywano oddzielnie i przyjmowano, że ich oddziaływanie na S jest addytywne. W pracy [7] wykazano, że addytywność nie zawsze ma miejsce wskutek istnienia efektu interferencyjnego, którego wkład jest jednak zwykle niewielki i może być pominięty.

W metalach rzeczywistych rozpraszanie jest bardzo złożone ze względu na występujące defekty punktowe, liniowe i złożone. Defekty te nie są rozłożone równomiernie w strukturze. Występują więc poważne trudności w ustaleniu reguły fizycznej pozwalającej wyliczać teoretyczną wartość wypadkowej siły termoelektrycznej od rozpraszania na rzeczywistych dełektach struktury. Trudności te zwiazane sa z precyzyjnym określeniem struktury stref elektronowych i składowych procesu rozproszenia.

W praktyce wypadkową wartość siły termoelektrycznej (STE) rzeczywistych metali i stopow w poszczególnych temperaturach wyznacza się z zależności empirycznych. Powszechnie korzysta się z zależności [8, 9]:

STE =
$$E_0 - k_1 T - k_2 T^2$$
 7:

gdzie:

STE - siła termoelektryczna dla T \neq 273 K [mV].

 $E_0 = sila termoelaktryczna dla T = 273 K [mV],$

k₁,k₂ - współczynniki empiryczne, charakterystyczne dla stosowanego termoelementu i zakresu temperaturowego pomiaru.

Zależność (7) pozwala określić wartość siły termoelektrycznej termoelementu dla poszczególnych temperatur w początkowym okresie jego eksploatacji. W miarę upływu czasu eksploatacji obserwuje się odchylenia wartości STE od wartości początkowych, co utożsamia się z niestabilnością charakterystyki termometrycznej. Określenie niestabilności siły termoelektrycznej w metalach i stopach rzeczywistych, w których występują znaczne różnice i zmiany w stopniu zdefektowania, jest także utrudnione w oparciu o przedstawione modele rozpraszania. Większą precyzję w ocenie zjawiska niestabilności siły termoelektrycznej uzyskać można poprzez eksperymentalne wyznaczenie charakterystyki termometrycznej termoelementu.

- 11 -

And a state of the second of t

- [14] × B(1 + 1 + min were realized as - 100

Therefore the state of the stat

w gaugine charactery period and a pairing that is in a set of the set of the

Skład chemiczny wywiera decydujący wpływ na charakterystyke termometryczną tych stopów.

W stopach typu chromel nodstawowym dodatkiem stopowym jest chrom. Uddziaływanie chromu na wartość STE w określonych temperaturach jest uzależnione od jego ilości (rys. 2). Im wyższa jest temperatura, tym silniejsze oddziaływanie chromu na zmianę STE. Nojwyższe wartości STE dla



Rys. 2. Wpływ zawartości chromu na siłę termoelektryczną chromelu z zawartością 0,1% C w zależności od temperatury, odniesiona do platyny [19] temperatur w zakresie 100 do 1000°C wystepuja przy zawartosciach chromu 8, 0-9,2% [19,20]. Położenie maksimum wartości STE zależy nie tylko od zawartości chromu, lecz także od obecności w stopie innych dodatków stopowych i pierwiastków - zanieczyszczeń. Obok chromu do stopu chromel dodawana jest także niewielka ilość krzemu, który obniża STE chromelu, a dodawany iest głównie w celu poprawienia żarotrwałości stopu. Pozostałe pierwiastki występujące w chromelu w niewielkich ilościach traktować należy jako zanieczyszczenia, które wywieraja także wpływ na zmianę siły termoelektrycznej (rys. 3). Węgiel. magnez, krzem, aluminium i tytan silnie obniżają STE. a miedź, żelazo i mangan umiarkowanie. Natomiast kobalt oddziełuje nieznacznie. Poszczególne pierwiastki wywieraja tym silniejszy wpływ, im wyższa jest temperatura pracy stopu. Inne pierwiastki, jak niob, wolfram, wanad, tantal i cyrkon przy zawartościach do 1% zmieniaja bardzo nieznacznie STE chromelu.

Minimalne obniżenie STE chromelu powoduje także odtlenienie stopu węglem oraz odsiarczenie i odgazowanie manganem. Efekt ten jest jednak niewystarczający dla regulacji siły termoelektrycznej chromelu [19, 21, 22]. Specyficznę rolę w chromelu odgrywa kobalt, który zwiększa także stabilność zjawisk termoelektrycznych, żarotrwałość i prostoliniowość charakterystyki termometrycznej [23].

Bardziel złożone oddziaływanie pierwiastków na własności termoelektryczne zaznacza się w stopach alumel. Stopy te zawierają szereg pierwiąstków, których ilości moga być różnicowane w taki sposób, aby uzyskac określona charakterystyke termometryczna. W literaturze spotyka się stopy Ni z dodatkiem 2.3-2.8% Si lub też 0.1-2.3' Al. 0.8-2.3' Si i 0.3-0.7'' Mn [19. 26-28].



Rys. 3. Wpływ pierwiastków na siłe termoelektryczna chromelu odniesiona do platyny 19

Krzem silnie obniza SIE alumelu we wszystkich temperaturach, przy czym iej zmiany w niskich temperaturach sa mniejsze níż w wysokich 24. 25, 29, 30] rvs. 4-6.

Mangan w mniejszym stopniu obniża STE alumelu, jednakże zmiany wartości STE sa wieksze w wyższych temperaturach rvs. 4. 5).

Aluminium początkowo obniża STE alumelu szczedólnie w wysokich temperaturach, a od zawartości 3 Al siła ponow-

nie rośnie (rvs. 7). Koncentracja aluminium, przy której obserwuje się zmiane charakteru oddziaływania na wartości STE, jest uzależniona od zawartości Si w stopie. Względne zmiany STE wywołane krzemem są wieksze w wysokich temperaturach niż w niskich [29-31] (rys. 6).

Pozostałe pierwiastki, jak: Fe, Cr, Ti i C należy traktować jako zanieczyszczenia. Ich oddziaływanie na zmianę STE jest niewielkie i spełniają one rolę drugorzędną. Wszystkie te pierwiastki z wyjątkiem Cu obniżaja STE alumelu. Miedź podwyższa nieznacznie STE stopu i z tego względu jej zawartość w stopie powinna być ograniczona [32].

Specyficzną rolę w stopie alumel odgrywa także kobalt. Ze wzrostem jego ilości STE stopu obniża się, przy czym w wyższych temperaturach odddziaływanie to jest silniejsze niż w niskich [32].

Z przedstawionych danych wynike, że stopy alumel posiadają charakterystykę termometryczną, którą łatwiej można zmienić rodzajem oraz ilością dodatków i zanieczyszczeń niż w chrogelach. Stwarza to duże trudności technologiczne już w procesie wytapiania, Nieznaczne zmiany koncentracji podstawowych pierwiastków mogą powodować zasadnicze różnice w STE stopów. Typowym przykładem mogą być stopy o koncentracjach pierwiastków zawartych wprawdzie w zakresie tolerancji przewidzienych dla alumeli, lecz o różnych ich ilościach [30] (rys. 8).





czne ości emper

5

Rys. alum 1,5;

ści m różny

NO

N PO

R s. 4 s umel ganu 1

oelektry



26.54

Z przedstawionych danych wynika, że wpływ składu chemicznego na własności termoelektryczne stopów chromel i alumel, jest bardzo złożony. Od-

2 10 STE ~20 riczne. -30 Ni2%Ai2,3%Mn 5 (0,68-1,86% -40 TERMOELEKT ~10 SILY -20 Ni 1%Si 2%A! Mn (1.61 2.84)% -30 ANN IWZ +10 EDNE BLB -10 Ni 1%Si 22%Mn Al(1,5,2,7)% -20 200 400 600 800 1000 TEMPERATURA, °C Rys. 8. Zaležność siły termo-

elektrycznej stopu alumel od temperatury dla różnych zawartości dodatków stopowych [30] działywania poszczególnych pierwiastków na wartość STE w poszczególnych temperaturach nie można superponować, gdyż przy odmiennych proporcjach dodatków wypadkowa STE będzie różna. W praktyce produkcyjnej dla otrzymania stopów o powtarzalnej charakterystyce termometrycznej stosuje się wąski zakres zawartości pierwiastków podstawowych i ogranicza się do minimum ilość zanieczyszczeń. Wymaga to stosowania wsadu o znanym składzie chemicznym oraz kontrolowanego prowadzenia procesu wytepiania.

Dodatkowy wpływ na własności użytkowe stopów chromel i alumel oraz na ich podatność do odkształcenia plastycznego mogę wywierać pierwiastki gazowe, jak tlen azot i wodór. Problem ten nie został jeszcze dostatecznie zbadany. Wstępne badania wykazały [33]. że tlen w obecności takich aktywnych pierwiastków. jak aluminium i krzem tworzy wtręcenie niemetaliczne, które wywiereją istotny wpływ na odkształcalność stopu. szczególnie przy produkcji drutów o średnicy poniżej 1 mm.

Należy także ograniczyć zawartość siarki do 0,002%. Wywołuje ona kruchość stopów w procesie obróbki plastycznej oraz obniża żarotrwałość termoelementów [34].

Przy doborze składu chemicznego stopów należy kierować się nie tylko charakterystyką termometryczną, lecz także jej stabilnością oraz żarotrwałością stopów.

Stopy chromel i alumel powinny odznaczać się dużą jednorodnością chemiczną, co zapewnia im także jednorodność STE na długość drutu. Spełnienie tego warunku jest stosunkowo trudne z uwagi na zróżnicowane własności fizykochemiczne pierwiastków wchodzących w skład stopów.

Wymienione stopy wykazują skłonność do segregacji. W badaniach przeprowadzonych na 8 wlewkach pochodzących z jednego wytopu stwierdzono, że druty stopu chromel z pierwszego wlewka wykazują rozrzut STE w zakresie 15 do 20 µV, natomiast z ósmego 40 µV. W drutach alumelowych największe odchylenie STE osiąga 20 µV i uzyskano je z wlewka pierwszego [35]. Z tego względu należy oddziaływać na proces krzepnięcia wlewków w celu zmniejszenia segregacji składu chemicznego. 4. WPŁYW OBRÓBKI PLASTYCZNED I CIEPLNED NA WŁASNOŚCI TEPMUELEKTRYCZNE STOPÓW NA OSNOWIE NIKLU

Obróbka plastvczna i cieplna wpływają w wyrażny sposób na STE chromelu i alumelu. Zabieci te decydują o zdefektowaniu struktury krystalicznej i elektronowej, która ma ścisły związek ze zjawiskami termoelektrycznymi [36, 37].

Odkształcenie plastyczne stopow z różnymi stopniami oniotu zmienia ich STE w szerokim zakresie. Wzrost stopnia gniotu powoduje wzrost wartości STE chromelu. W alumelach natomiast dla gniotów poniżej 30% siła termoelektryczna obniża się. zaś powyżej wzrasta ze stopniem gniotu [38]. Wyrażne zmiany STE pod wpływem odkształcenia zarówno chromelu, jak i alumelu, zachodza zasadniczo do 627 K.

Obróbka cieplna także wpływa na zmianę wartości STE tych stopów. Im wyzsza temperatura wyzarzania, tym większe są zmiany wartości STE [40,33, 39]. Zmiany są także tym większe, im mniejsza jest srednica drutu [40]. Ze wzrostem temperatury wyżarzania zaznacza się również wzrost krzywizny charakterystyki termometrycznej.

Obydwa stopy są wrażliwe na zmianę warunków wyżarzania, a w szczególności temperatury [38, 41], przy czym mniejsza wrażliwość na zmiany temperatury cechuje alumel.

Istotny woływ na STE stopów wywierają warunki wyzarzania końcowego. które powinny zapewnić określoną stabilnośc charakterystyki termometrycznej. Stwierdzono, że wyżarzanie w temperaturze ok. 1073 K, przez długi czas, powoduje poprawe stabilności chromeli [33, 41]. W odniesianiu do stopów alumel nalezy stosować temperaturę ok. 1373 K i długi czas wyzarzania.

Istnieje więc możliwość regulowania wyjściowej STE tych stopów za pomoca temperatury i czasu wyżarzania końcowego [33]. Ponadto nieodpowiednie warunki obróbki plastycznej i wyżarzania moga spowodować znaczne odchylenia wartości STE termoelementów chromel-alumel, nawet przy odpowiednim składzie chemicznym.

W przypadku wyżarzania bez atmosfer ochronnych niezbędne trawienie drutów nalezy prowadzić w taki sposób, aby nie zmieniały się ich wymiary poprzeczne. Badanie prowadzone w pracach [33, 42] wykazały wyraźny wpływ zmian średnicy na rozrzut wartości STE na dłucości drutu.

W literaturze wiele miejsca poświęcono oddziaływaniu warunków technologicznych na STE tych stopów. Brak test jednak badań strukturalnych, nawiazujących do zmian ich własności termoelektrycznych. 5. ZJAWISKA STRUKTURALNE ZACHODZACE W STOPACH CHROMEL I ALUMEL PODCZAS DŁUGOTRWAŁEJ EKSPLOATACJI W ATMOSFERZE POWIETRZA

Stabilność własności termoelektrycznych stopów chromel i alumel uzależniona jest zarówno od zjawisk zachodzących na powierzchni elektrod,jak i w strukturze rdzenia. Zjawiska zachodzące w strukturze rdzenia termoelektrod ze stopów chromel i alumel sa dotychczas niedostatecznie wyjaśnione. Natomiast więcej miejsca w literaturze poświęcono ich utlenianu. Stwierdzono, że w stopie chromel zmiany w strukturze rdzenia powoduja nieznaczny wzrost jego siły termoelektrycznej, zaś utlenianie powierzchni stopu wyraźnie ją obniża. Wypadkowa siła termoelektryczna chromelu poddanego długotrwałemu wyżarzaniu w temperaturze podwyższonej jest obniżona [10, 25]. Spadek STE jest tym większy, im wyższa jest temperatura i dłuższy czas wyżarzania. Ponadto o zmianach wypadkowej siły termoelektrycznej decyduje także średnica drutu. Im mniejsza jest średnica drutu termoelektrodowego, tym silniejsze jest oddziaływanie procesu utleniania na zmiany STE.

W stopie alumel ze wzrostem temperatury i czasu wyżarzania STE obniża się. Jej spadek związany jest zarówno z utlenianiem powierzchni, jak i ze zmianami w strukturze rdzenia [10, 25].

Produkowane dotychczas przez różnych wytwórców termoelementy typu K posiadają zróżnicowany skład chemiczny i to zarówno w odniesieniu do podstawowych dodatków stopowych, np. w alumelach, jak i do pierwiastków dodawanych w niewielkich ilościach celem poprawy żarotrwałości,

Ogólnie uważa sie, że kinetyka utleniania tych stopów może być opisana prawem parabolicznym lub zbliżonym do parabolicznego [43, 44].

Analizując mechanizmy utleniania stopów chromel i alumel.opisane przez wielu autorów [10, 20, 44, 45], można stwierdzić, że w zależności od rodzaju i zawartości pierwiastków stopowych obserwuje się pewne różnice zarówno w szybkości utleniania, jak i w strukturze warstwy tlenkowej.

W stopach chromel zawartość Cr w ilości 9,5 do 10,5% wagowo zapewnia maksymalną wartość STE [19], natomiast nie jest optymalną ze względu na jego żaroodporność. Największa szybkość utleniania występuje przy zawartości chromu ok. 6% at. [46]. Minimalna szybkość utleniania występuje przy stężeniu Cr ok. 40% at.

Przy stężeniach Cr w zakresie 6 do 12% at. powstaje na powierzchni stopu dwuwarstwowa zgorzelina heterofazowa. Warstwę zewnętrzną stanowi faza NiO, natomiast wewnętrzną heterofazowa mieszanina NiO i spinelu NiCr $_2^{O_4}$. W strefie przylegającej do zgorzeliny tworzy się strefa wewnętrznego utleniania z wydzieleniami Cr $_2^{O_2}$ [25. 46, 48]. Uważe się, że faze NiCr $_{2}O_{4}$ tworzy się w wyniku reakcji zachodzącej między NiO i Cr $_{2}O_{3}$, która tworzy się wcześniej w obszarze wewnętrznego utleniania [49]. Faze Cr $_{2}O_{3}$ przechodzi stopniowo do zgorzeliny w miarę rozwoju warstwy tlenków na powierzchni metalu. Wydzielenia tej fazy spełnieją rolę zanieczyszczeń fazy metalicznej, które nie mogą tworzyć ze zgorzelinę roztworu stałego.

Dyskusyjne są poglądy dotyczące fazy, która wywiera docydujący wpływ na żarotrwałość. Hauffe [50] uwsza, że dobre własności ochronne zgorzeliny są związane z obecnością fazy NiCr₂O₄, w której bardzo wolno przebiegają procesy dyfuzyjne. Natomiast wyklucza możliwość powstawania fazy Cr₂O₃, która ma dużą łatwość parowania w temperaturech powyżej 1273 K. W pracy Ignatowe [51] decydujące znaczenie dla żarotrwałości stopu przypisuje się warstewce tlenku Cr₂O₃, która tworzy się na granicy faz zgorzelina-stop lub taż stanowi jedyny produkt utlenianie stopu. W stopach o zawartości 20% at. Cr. utlenianych w zakresie temperatur 723-923 K, tworzy się wyłącznie faza Cr₂O₃. Natomiast w zakresie temperatur 1073 do 1273 K zgorzelina jest dwuwarstwowa. Warstwa zewnętrzna zbudowana jest ze spinelu NiCr₂O₄, a wewnętrzna z Cr₂O₃. Zawartość fazy Cr₂O₃ maleje ze wzrostem temperatury i w temperaturze 1273 K tlenek ten występuje w postaci zanikającej warstewki na granicy zgorzelina-stop.

Późniejsze badania Wooda [52, 53] przeprowadzone na wysokoprocentowych stopach niklowo-chromowych wykazały, że zgorzelina jest w zasadzie dwuwarstwowa, przy czym warstwa zewnętrzna jest roztworem stałym $\text{Cr}_2^{0}_3$ w NiO, natomiast warstwę wewnętrzną stanowi roztwór stały NiO w $\text{Cr}_2^{0}_3$. Występowanie pomiędzy warstwami NiCr $_2^{0}_4$ nie jest wykluczone. Obecności zewnętrznej warstewki NiO przypisuje się hamowanie parowania $\text{Cr}_2^{0}_3$.

Wood [52] zaproponował także mechanizm tworzenia i narastania zgorzeliny na stopach Ni-Cr. Podał, że w początkowym okresie utleniania powstają równocześnie NiO i Cr_2O_3 w wyniku odrdzeniowej dyfuzji niklu i chromu. Ponieważ szybkość narastania tlenku NiO jest wielokrotnie większa od szybkości narastania tlenku Cr $_2\text{O}_3$, powierzchnia prawie całkowicie pokrywa się ciagłą warstwą NiO, co decyduje o utworzeniu zgorzeliny dwuwarstwowej.

Dalsze narastanie zgorzeliny zachodzi przez odrdzeniowę dyfuzję Ni i Cr, przy czym warstwa zewnętrzna NiO zachowuje stałą grubość. Jej narastanie od zewnątrz i wewnątrz zachodzi równocześnie według równania:

 $2 \text{ Cr}^{3+} + 3 \text{ NiO} = 3 \text{ Ni}^{2+} + \text{ Cr}_{2}\text{O}_{3}$ (8)

Wzrost grubości zgorzeliny jest związany tylko z narastaniem warstwy wewnętrznej powstającej w wyniku odrdzeniowej dyfuzji Cr. Zgorzelina taka może tracić swoje własności ochronne, wakutek pękania i odrywania się od podłoża. Przebieg utleniania stopów o zawartości poniżej 10% Cr w wysokich temperaturach jest paraboliczny, natomiast przy większych zawartościach Cr w zakresie temperatur poniżej 973 K utlenianie przebiega w przybliżeniu zgodnie z prawam logarytmicznym. W temperaturach wyższych utlenianie przebiega według prawa potęgowago o wykładniku zbliżonym do 2. lecz dla dłuższych czasów utleniania zaobserwować można znaczne odchylenia od tego przebiegu, związane prawdopodobnie z okresowo pojawiającym się przebiciem zgorzeliny [49].

Odchylenia w przedstawionym mechanizmie i kinetyce utleniania stopów Ni-Cr spowodować mogą inna dodatki stopowe, które wprowadzane są głównie dla zwiększenia żarotrwałości. Najczęściej dodawany jest Si. Obecność Si w stopie powoduje utworzenie w strefie wewnętrznego utleniania tlenków SiO₂, które pojawiają się głównie w pobliżu i na granicach ziarn lub też tworzą cienką, nieciągłą warstwę na granicy zgorzelina-stop [44, 45, 54]. Przy niewielkich zawartościach Si w strefie wewnętrznego utleniania ujawniono także tlenek Ni₂SiO₄ [46].

Wprowadzenie do chromelu Si zmienia kinetykę utleniania tego stopu. Dodatki 0,5 do 3% Si powodują zmianę równania kinetyki z parabolicznego na wykładnicze o wykładniku potęgowym 2,7 do 3,3 lub też na logarytmiczne [54]. Wprowadzenie Si powyżej 0,5% zmniejsza przyczepność warstw zewnętrznych zgorzeliny do wewnętrznych, co ma istotny wpływ przy szybkich zmianach temperatury. W tych przypadkach obserwuje się odpryskiwanie warstwy zewnętrznej spowodowane różnicę rozszerzalności cieplnej. Wprowedzenie już niewielkiej ilości Si (ok. 0,5%) powoduje w warstwie wewnętrznej zgorzeliny pojawienie się tlenku Cr_2O_3 , a strefa wewnętrznego utleniania jest mniejsza. Ze wzrostem zawartości Si grubość zgorzeliny maleje i w strukturze pojawia się faza SiO₂. Zatem Si zmienia stosunek szybkości dyfuzji chromu i tlenu, co jest następstwem wzrostu szybkości dyfuzji chromu i homowania rozwoju dyfuzji tlenu w stopie. Tlenki krzemu ponadto wydzielają się na granicach ziarn, co również hamuje dyfuzję tlenu w tych uprzywilejowanych obszarach dyfuzji.

W stopach chromel coraz częściej wprowadza się metale ziem rzadkich [45. 55-60], które podwyższają żarotrwałość zarówno podczas izotermicznego, jak i cyklicznego wyżarzania, oraz nieznacznie wpływają na zmianę STE [19].

Mechanizm oddziaływania metali ziem rzadkich na żarotrwałość stopów nie został dotychczas w pełni wyjaśniony.

Lustman [61] uważa, że w stopach Ni-Cr tlenki metali ziem rzadkich gromadzą się na granicy faz metal-zgorzelina, tworząc warstwę zaporową, która hamuje głównie dyfuzję metalu do zgorzeliny. W wyniku dordzeniowej dyfuzji tlenu narasta zgorzelina, zaś w rdzeniu tworzy się strefa wewnętrznego utleniania, która przyczynia się do poprawy przyczepności zgorzeliny do podłoża. Wpływ metali ziem rzadkich na żarotrwałość stopów jest ko-

- 21 -

rzystny wówczas, gdy występują one w postaci metalicznej, a nie tlenkowej $[\dot{o}2]$. Późniejsze jednak badania przeprowadzone przez Wenderotta [53] wykazały, że tlenki metali ziem rzadkich gromadzą się na granicach ziarn stopu powodując ich poszerzenie, przez co ułatwiona jest dyfuzja Cr w kierunku powierzchni rdzenia i łatwiej tworzy się ciągła warstwa tlenku Cr₂O₃. Proces ten prowadzi do mechanicznego związania zgorzeliny z podłożem.

Szereg informacji dodatkowych w zakresie kinetyki i mechanizmu utleniania stopu typu Ni-Cr wniosły prace Stringera [64-67] oraz Pettita i Gigginsa [68-70]. W badaniach swoich wykazali, że obecność rozproszonej fazy tlenkowej zmniejsza szybkość utleniania stopu z równoczesną poprawa przyczepności zgorzeliny, jak również obniżone zostało stężenie Cr. powyżej którego tworzy się ochronna warstwa Cr $_2O_3$.

Mechanizm narastania zgorzeliny na stopach zawierających rozproszoną fazę tlenkowa jest następujący $\begin{bmatrix} 68 \end{bmatrix}$: w początkowym okresie na powierzchni stopu tworzy się, podobnie jak na stopie Ni-Cr, warstwa Cr_2O_3 . W wyniku odrdzeniowej dyfuzji metalu do zgorzeliny rozproszona faza tlenkowa gromadzi się na powierzchni zgorzelina-stop, przez co następuje zablokowanie odrdzeniowej dyfuzji Cr i zahamowanie procesu utleniania.

Model Gigginsa i Pettita nie wyjaśnia, dlaczego rozproszona faza tlenkowa ułatwia tworzenie się ciągłej warstwy Cr₂0₃ i czemu warstwa ta jest mocno związana z podłożem. Model ten nie wyjaśnia także różnic w szybkości utleniania stopów zawierających i nie zawierających fazy dyspersyjnej.

Model lepiej wyjaśniający liczne zjawiska zaprezentował Stringer ze swoimi współpracownikami [64, 68, 71, 72]. Według tego modelu mechanizmu utleniania zarodki tlenku chromu w stopach Ni-Cr powstaja tylko na granicach ziarn fazy metalicznej. Wskutek tego powstaje mała ilość odległych od siebie zarodków, które, rozrastając się, tworzą zwartą, grubokrystaliczną zgorzelinę. Zgorzelina narasta w wyniku odrdzeniowej dyfuzji metalu. Udział dyfuzji chromu po granicach ziarn w procesie wzrostu zgorzeliny jest nieistotny, bowiem wzdłuż granic ziarn dyfundują aniony, a nie kationy [73].

Odrdzeniowa dyfuzja Cr nie ma charakteru sieciowego, lecz zachodzi ałównie wzdłuż linii dyslokacji.

Gęstość dyslokacji w kryształach tlankowych jest uzależniona od ich wielkości. Przy zmniejszeniu wielkości kryształów do wielkości porównywalnej z odległościami między dyslokacjami dyslokacje stają się niestabilne i migrują do granic ziarn, gdzie ulegaję anihilacji. Drobnokrystaliczna zgorzelina pozbawiona jest dróg odrdzeniowej dyfuzji chromu, lecz zawiera wiele granic ziarn, którymi może dyfundować tlen. Mechanizm narastania zgorzeliny może się zmieniać zależnie od wielkości ziarn. Odrdzeniowa dyfuzja chromu może być zahamowana, natomiast dordzeniowa dyfuzja tlenu, wskutek wzrostu gęstości granic ziarn, staje się procesem determinującym szybkość narastania zgorzeliny. Dyfuzja tlenu wzdłuż granic ziarn jest znacznie mniejsza od szybkości narastania zgorzeliny gruboziarnistej. Ponadto w przypadku odrdzeniowej dyfuzji metalu zgorzelina narasta na powierzchni zewnętrznej, w związku z czym na granicy faz zgorzelina-metal istnieje ciągła tendencja do zerwania bezpośredniego kontaktu warstwy zgorzeliny z cofającą się powierzchnia rdzenia. Ubytek metali, kompensowany w początkowym stadium plastycznym osiadaniem zgorzeliny na rdzeniu, powoduje pocarszanie przyczepności zgorzeliny w miarę wzrostu grubości zgorzeliny. Natomiast zgorzelina dordzeniowa tworzy się w strefie ubytku metalu, co sprzyja mocnemu związaniu jej z podłożem. Ma to miejsce przy zgorzelinach cienkich, które moga się odkształcać plastycznie. Przy wiekszych grubościach zgorzeliny powstają znaczne naprężenia rozciegające, wskutek czego zniszczona jest jej zwartość.

Kinetyka utleniania stopów alumel jest podobna do stopów chromel. Fazą, która zapoczątkowuje proces utleniania, jest tlenek NiO. Pozostałe fazy tlenkowe występujące w zgorzelinie uzależnione są od składu chemicznego alumeli. W alumelach niklowo-krzemowych. utlenianych w atmosferze powietrza, ujawniono także w zależności od zawartości Si fazę Ni $_2$ SiO $_4$ [45] lub SiO $_2$ [20, 25, 44]. Natomiast w alumelach niklowo-krzemowo-aluminiowo--manganowych ujawniono fazy MnAl $_2$ O $_4$, NiAl $_2$ O $_4$, Al $_2$ O $_3$, MnO $_2$ [25]. Tlenki MnO $_2$, Al $_2$ O $_3$ i SiO $_2$ w tych stopach występują najcześciej w strefie wewnętrznego utleniania, natomiast pozostałe tlenki pcjawiają się na granicv zgorzelina-stop, tworząc skupiska lub nieciągłe cienkie warstwy. Istotna rolę w hamowaniu procesow dyfuzji odgrywają warstewki SiO $_2$ lub Al $_2$ O $_3$. które można wytworzyć przy określonych koncentracjach aluminium i krzemu w stopie.

Dodatek aluminium do niklu w ilości do 4% zwiększa szybkość utleniania, natomiast dalszy wzrost zawartości aluminium do 6% powoduje zmniejszenie szybkości utleniania, Kinetyka utleniania stopów Ni-Al może być opisana prawem parabolicznym z wyjątkiem stopów z zawartością 5% Al w temperaturze 1473 K i stopu 6% Al w temperaturach 1273, 1373,1473 K [74]. Oddziaływanie Al na szybkość utleniania Ni jakościowo objaśnia się w oparciu o teorię Wagnera [79].

Dodatek Si do Ni podwyższa jego żarotrwałość. Szczególny wzrost żarotrwałości obserwuje się przy zawartości 5 do 7% Si [44]. Kinetyka utleniania stopów Ni-Si może być opisana prawem zbliżonym do parabolicznego. Podstawowym czynnikiem podwyższającym żarotrwałość stopu jest tworzenie się warstwy SiO₂. Stopy zawierające do 4% Si tę skłonne do utleniania wewnętrznego. Rozrost warstwy tlenkowej w tych stopach zwiazany jest z dyfuzją odrdzeniowa jonów Ni²⁺ i Si⁴⁺ i dordzeniową jonów O²⁻. Badania metalograficzne zgorzeliny na stopach Ni-Si wykazały obecność dwóch warstw: zewnętrznej, gruboziarnistej i wewnętrznej, drobnoziarnistej. Żewnętrzna warstwa złożona jest z tlenku NiO. Natomiast wewnętrzna zawiera oprócz NiO także tlenek \propto - SiO₂. Faza \propto - SiO₂ powoduje skłon-

- 23 -

ność do odpryskiwania zgorzeliny w czasie szybkich zmian temperatury wskatek zróżnicowania rozszerzelności cieplnej od otaczających ję warstw.

W szeregu pracach [75-77] wykazano, że tworzące się na stopach Ni-Si dwuwarstwowa zgorzelina związana jest dyfuzją dordzeniową jonów tlenu i odrdzeniową jonów Ni i Si. Zewnętrzna, gruboziarnista warstwa NiO tworzy się w wyniku dyfuzji jonów Ni²⁺, natomiast wewnętrzna związana jest z tworzeniem się SiO₂ w procesie wewnętrznego utleniania wskutek dyfuzji jonów tlenu. W stopach zawierających powyżej 5% Si tlenek NiO tworzy się prawdopodobnie według mechanizmu występującego w stopach z mniejszą zawartością Si, jednakże warstwa SiO₂ tworzy się przez wewnętrzne utlenianie, według reakcji:

 $NiO + 4e^{-} + Si^{4+} = 2 Ni^{2+} + 4e^{-} + SiO_{2}$ (9)

Reakcja ta zachodzi na granicy międzyfazowej NiO-SiO2.

W stopach potrójnych Ni-Al-Si wzrost żarotrwałości związany jest z pojawieniem się w warstwach zewnętrznych zgorzeliny tlenku Al₂O₃ **[78]**. Dodatki Si ułatwiają tworzenie się tej fazy przy mniejszych koncentracjach Al. Tlenek SiO₂ w tych stopach tworzy się trudniej ze względu na większe powinowactwo tlenu do aluminium niż krzemu. Nie wyklucza się jednak możliwości tworzenia amorficznych wydzieleń tlenku SiO₂. Tlenek Al₂O₃ powoduje także przemianę struktury i formy spinelu NiAl₂O₄ w następstwie jonowego mechanizmu przemiany, co także wywołuje zmianę jego własności elektrycznych. Oprócz możliwości tworzenia amorficznych wydzieleń tlenku SiO₂ w stopach potrójnych, krzem może także wpływać na strukturę i własności fazy Al₂O₃, która w wysokich temperaturach posiada własności półprzewodników z nadmiarem jonów metalu [79].

W kinetyce utleniania stopów Ni-Si-Al obserwuje się największe odchylenia od prawa parabolicznego w stronę logarytmicznego, co objaśnia się wzrostem powierzchni zajętej przez Al₂0₃ i zmniejszeniem powierzchni dostępnej dla efektywnego przemieszczania jonów [80].

Oddziaływanie metali ziem rzadkich na żarotrwałość i kinetykę utleniania alumeli jest podobne jak w stopach chromel.

Wskutek utleniania termoelektrod na ich powierzchni tworzy się zgorzelina, w której składzie największą ilość zajmuje tlenek NiO. Związek ten wykazuje odchylenia od składu stechiometrycznego w kierunku niedomiaru metalu, a nadmiaru utleniacza, zajmującego położenie międzywęzłowe. Tlenek ten wchodzi w skład grupy związków określonej ogólnie symbolem Me_{1-y}X.

Defekty chemiczne, które tworzą się w kryształach tego typu, powstają na granicy międzyfazowej kryształ-gaz w dostatecznie wysokiej temperaturze, a następnie ilość ich wzrasta w całej objętości kryształu aż do uzyskania stanu równowagi termodynamicznej. Defekty tworzą się od momentu adsorpcji składnika elektroujemnego z fazy gazowej ne powierzchni zdefektowanego kryształu. Zaadsorbowane cząsteczki utleniacze pobierają z wnętrza sieci odpowiednią ilość elektronów, w wyniku czego, po rozszczepieniu na atomy, ulegają zjonizowaniu i chemisorpoji na centrach aktywnych sieci krystalicznej. W krysztale tworzą się defekty elektronowe w postaci dziur elektronowych, stanowiące kationy metalu o podwyższonej wartościowości lub też rzadziej, aniony o obniżonej wartościowości. Defekty te powstają na wskutek odejścia pewnej liczby elektronów do chemisorbowanej warstwy jonów utleniacza. Pomiędzy powierzchniową warstwą chemisorbowanych anionów a wnętrzem sieci powstaje pole elektrostatyczne, decydujące o przechodzeniu anionów w głąb kryształu oraz przemieszczaniu kationów metalu na powierzchnię kryształu.

Następnym etapem w procesie powstawania defektów chemicznych w kryształach NiO jest dyfuzja pewnej liczby kationów z węzłów sieci ku powierzchni kryształu i ich łączenie się z chemisorbowanymi anionami, wskutek czego sieć ulega zmianom. Tworzę się wakansje w podsieci kationowej i równoważna liczba dziur elektronowych. Warunek obojętności elektrycznej sieci jest zachowany. W sąsiedztwie wakansji kationowej o dwuujemnym ładunku efektywnym względem sieci tworzę się dodatnie dziury. Elektroobojętne wakansje kationowe w miarę wzrostu temperatury ulegaję stopniowej jonizacji, uwalniajęc zasocjowane dziury elektronowe.

W praktyce zdefektowanie sieci NiO ma charakter bardziej złożony i obok defektów dominujących w danych warunkach, powstają także defekty innego rodzaju, które pozostają z nimi w równowadze. Każda zmiana warunków termodynamicznych pociąga za sobą przesunięcia równowag sprzężonych w określonym kierunku, co prowadzi do zmiany zdefektowania dominującego. W rezultacie tlenek NiO, który jest w zasadzie półprzewodnikiem, może zmieniać się z typu dziurowego "p", w którym prąd elektryczny przenoszony jest wyłącznie przez dodatnie nośniki prądu, na typ "n", w którym przewodzenie prądu elektrycznego odbywa się przez migrację quasi-swobodnych elektronów w paśmie przewodnictwa. Proces zmiany półprzewodnictwa może też być odwrotny [81].

Na równowagę defektów w kryształe NiO wywierają także wyraźny wpływ domieszki. Decydujące znaczenie w tym przypadku posiada wartościowość jonów domieszek. Dodatek jonów o wertościowości wyższej powoduje wzrost stężenia wakansji kationowych lub międzywęzłowych anionów przy równoczesnym spadku stężenia dziur elektronowych. Dodatek natomiast kationów o wartościowości niższej wywiera wpływ przeciwny. Zasady te są słuszne wtedy, gdy domieszka tworzy z kryształem macierzystym roztwór stały oraz gdy jony domieszki zajmuję położenie węzłowe.

Odmienny charakter przewodnictwa, ruchliwości i stężenia nośników prądu elektrycznego występuje w metalicznym rdzeniu elektrody.

W metalach przejściowych, do których zalicza się Ni, zaznacza się silne nakładanie się pasm energetycznych s i d. Pasmo s w porównaniu z pesmem d jest bardzo szerokie i poniżej temperatury Curie wiąże się z własnościami ferromagnetycznymi. Przewodnictwo elektryczne Ni w porównaniu z innymi metalami jest mniejsze, co związane jest z dużą gęstością stanów w paśmie d. Nośnikami pradu są jedynie elektrony pasma s, gdyż elektrony pasma d. ze względu na dużą masę efektywną, nie reagują zbyt silnie na zewnętrzne pole elektryczne. Elektrony pasma s, przyspieszone w zewnętrznym polu elektrycznym, mogą przemieniać się wskutek zderzeń w elektrony pasma d.

Wprowadzając do metalu podstawowego dodatki stopowe, którymi są Cr, Si i inne, zmienia się przewodnictwo elektryczna. W stopach tych pasma energetyczne elektronów są wypełnione na poziomie średnim. Stopy Ni-Cr posiadaja niewynełnione wewnętrzne powłoki. Atomy Ni i Cr w sieci roztworu powodują wzrost liczby elektronów w powłoce 4s. Liczba dziur nie zmienia sie w zasadzie, az do momentu zaniku ferromagnetyzmu. W paśmie 3d następuje zmniejszanie liczby stanów elektronowych ze spinem dodatnim [83]. W wyniku tego stała Halla przyjmuje wartości ujemne. Powyżej 8,5% Cr ferromagnetyzm zanika. Ze wzrostem zawartości Cr obniża się ponownie liczba elektronów 4s. Liczba dziur w paśmie 3d wzrasta. Wskutek tego gęstośc stanow elektronowych w paśmie 3d jest większa niż w paśmie 4s.

Pomiary magnetyczne wykazały, że dla Ni gęstość stanu elektronowego wynosi 0,6 elektrona/atom w paśmie 4s i 0,6 dziur/atom w paśmie 3d. Chrom posiada orawie 4,66 dziur/atom w paśmie 3d. W roztworze niklu z chromem stan elektronowy jest bardziej wyrównany, wskutek tego że górna granica energii, która posiadają stany elektronów Ni, zmienia swoja wartość. Ze wzrostem koncentracji Cr rośnie stała Halla i ilość defektów [83]. Jest to możliwe jednak przy założeniu uporzadkowania atomów podczas obróbki cieplnej.

Przy dokładnej interpretacji należy mieć na uwadze fakt, że efektywna ruchliwość elektronów i defektów elektronowych związana jest z ilością dodatków stopowych.

W stopach Ni-Cr opór elektryczny, stała Halla, STE, podatność magnetyczna, twardość i moduł Younga zależa od zawartości Cr i warunków obrobki cieplnej i plastycznej [83]. W stopach tych występuje tzw. stan K. który ujawniony został przez Thomasa [84]. Thomas uważa, że stan K powstaje w homogenicznych płaskocentrycznych stopach, w których przez zmianę miejsc atomów, następuje uporządkowanie roztworu poniżej określonej temperatury. Tworzenie stanu K powoduje zmianę oporności elektrycznej w sposób odwrotny aniżeli przy stanie statystycznego rozkładu atomów. Może on być zakłócony odkształceniem plastycznym. Stan ten znany jest także z wielu innych prac np. [85, 86].

Badania rentgenograficzne wykazały, że tworzenie stanu K jest zwiazane ze zmiana rodzaju luk [87], które po długich czasach wyżarzania wywieraja także woływ na krzywe dylatometryczne [88]. W badaniach rentgenograficznych nie ujawniono linii nadstruktury. Według Taylora i Hintona [87] stan K tworzy się w czasie chłodzenia po wyżarzeniu stopów Ni-Cr, czemu towarzyczy pochłanianie ciepła. Wyrazistość tego zjawiska zależy od temperatury wyżarzenia. Jego zanik zaznecza się przy przejściu ze stanu uporzędkowanego do nieuporządkowanego w temperaturze 1267 K.

- 27 -

Nordheim i Grant [89] wykazali, że podczas szybkiego nagrzewania powstanie stanu K przemieszcza się do temperatury 1073-1173 K. Szczególnie jest to widoczne w stopach zawierających poniżej 30% at. Cr. których oporność przy izotermicznym wyżarzaniu jest najniższa w zakresie 573 do 873 K. zaś w stopach zawierających powyżej 30% Cr zmiana oporności zwiazana z tworzeniem się stanu K jest mniej wyraźna. Nowaze poglądy na zjawisko występowania stanu K wprowadziła praca Baera [90], który ujawnił za pomocę badań rentgenograficznych fazę uporządkowana Ni₂Cr w stopie zawierającym 31,8% at. Cr. po długotrwałym wyżarzaniu izotermicznym. Późniejsza praca Liwszica [91] wykazała, że kinetyka tworzenia stanu K jest typu dyfuzyjnego. Proces przebiega wewnątrz roztworu stałego, bez wydzielania wtórnej fazy o sieci różnej od sieci roztworu. Autor potwierdza, że powstawaniu i zanikowi stanu K towarzyszą, podobnie jak w innych przemianach fazowych, pochłanianie i wydzielanie ciepła, zmiana objętości, twardości, wytrzymałości i innych własności fizycznych.

Wprowadzenie trzeciego komponenta do podwójnych stopów nasila skłonność do tworzenia stanu K, szczególnie przy znacznym wzroście jego koncentracji.

Dodatkowych informacji o istnieniu uporządkowania w stopach Ni-Cr dostarczyły prace 92-94. Za pomocą niskokątowego rozpraszania promieniowania neutronowego wyznaczono parametry uporządkowania, odpowiadające uporządkowaniu bliskiego zasięgu, dla linii nadstruktur dwóch typów Ni₂Cr i Li₂. Linie nadstruktur ujawniono w stopach wyżarzonych w temperaturze 773 K w czasie 100 h.

Köster i Rocholl [83] wykazali, że zmiana stałej Halla od wartości ujemnych do dodatnich ze wzrostem ilości Cr w zakresie 10 do 40% at.świadczy, że schemat mechanizmu przewodnictwa ulega zmianom. Przewodnictwo elektronowe przemiania się w dziurowe. Przy tych zawartościach 10% at stała Halla osiąga wartość zerową. Dla wyższych zawartości Cr stała Halla jest dodatnia.

Zmianie stałej Halla towarzyszy także zmiana STE stopu, która ustala się dopiero przy 23% at Cr. Jest wynikiem obniżania się liczby elektronów zajmujących wyższe poziomy energetyczne. Spadek wartości STE związany jest także z uporządkowaniem roztworu. Ogólnie stwierdzono także, że STE stopu obniża się podczas odkształcenia plastycznego na zimno, a podwyższa w czasie wyżarzania.

W stopach Ni-Si ujawniono także uporządkowanie, zachodzące podczas wyżarzania [95, 96]. Próbki hemogenizowane i odkształcane, poddane następnie wyżarzeniu w zakresie temperatur 573 do 973 K w czasie 1-53 h, wykazały zmianę charakteru rozproszenia dyfuzyjnego promieni X po wyżarzaniu w różnych temperaturach. Ujawnione zmiany świadczą o tym, że w początkowym stadium wyżarzania po odkształceniu wzrasta stopień bliższego uporządkokowania. Następne stadium procesu polega na zmianie wielkości obszarów uporządkowania.

W dotychczasowej literaturze wiele miejsca poświęcono w cytowanych pracach zagadnieniom współzależności własności fizycznych ze strukturą elektronową stopów na osnowie niklu. Głównie uwzględniano zmiany siły termoelektrycznej. oporności, podatności magnetycznej i stałej Halla.W oparciu o te wielkości wyliczono gęstość i ruchliwość nośników ładunku. Badania te przeprówadzono na taśmach odkształconych gniotami od 10% do 50 z następnym wyżarzaniem w zakresie temperatury od 273 do 1173 K [83] w atmosferach ochronnych. Uzyskanych wyników nie uwzględniających równoczesnego utleniania stopów, nie mozna bezkrytycznie odnosić do zjawisk zachodzących w termoelementach, wyżarzanych w atmosferach utleniających. Utlenianie powierzchni stopów powoduje powstanie warstwy tlenków o odmiennych własnościach elektrycznych, aniżeli posiada rdzeń metaliczny.Ponadto tworzenie warstw tlenkowych wywołuje zmianę koncentracji pierwiastków stopowych w rdzeniu, co bezpośrednio wpływa na zmianę STE stopu [46, 97, 98].

Ustalono także empiryczne zależności, za pomocą których wyliczyć można zmianę STE drutów elektrodowych w zależności od grubości warstwy zgorzeliny [99] lub grubości zgorzeliny i rdzenia oraz od ich oporności właściwej [97].

Obniżenie STE alumelu jest spowodowane obniżeniem się koncentracji Si, Al, Mn w osnowie. Ze zmianą koncentracji pierwiastków stopowych zmienia się też jego oporność elektryczną. własności magnetyczne [97, 100] oraz parametr sieci [101].

W oparciu o dane literaturowe można stwierdzić, że istnieje istotny brak informacji z zakresu współzależności własności termoelektrycznych, elektrycznych i magnetycznych z rzeczywistą strukturą stopów termoparowych. Badania w tym zakresie powinny uzupełnić dotychczasowy stan wiedzy o zjawiskach strukturalmych zachodzących w tych stopach, decydujących o stabilności własności termoelektrycznych oraz określić warunki technologiczne, które zapewniłyby powtarzalność charakterystyki termometrycznej i stabilność po długotrwałej ich eksploatacji.

6. BADANIA WŁASNE

6.1. Cel i zakres pracy

Materiały stosowane na termoelementy muszą wykazywać szereg cech:

- odpowiednią charakterystykę termometryczną,
- stabilność własności termoelektrycznych,

- żarcodporność,

- mały opór właściwy.

Cechy te powinny być spełnione równocześnie. Charakterystyka termometryczna. jej stabilność i żaroodporność zależą w znacznym stopniu od składu chemicznego, co wynika z istoty oddziaływania odpowiednich pierwiastków stopowych na te zjawiska. Dodatkowo na wymienione cechy wpływają także warunki technologiczne. Natomiast o stabilności własności termoelektrycznych decyduje zasadniczo stabilność struktury stopów, która ze zmianą eksploatacyjnych warunków termodynamicznych podlega także zmianom. Z tego też względu wydaje się słuszne stwierdzenie, że wszystkie czynniki hamujące zmiany struktury powinny odgrywać pozytywną rolę.

O strukturze stopów przeznaczonych na termoelementy decydują:

- skład chemiczny,
- warunki odkształcenia plastycznego,
- warunki wyżarzania,
- warunki długotrwałej eksploatacji.

Skład chemiczny i warunki technologiczne mogą być kontrolowane i ustalane w taki sposób, aby zapewniły wymaganą charakterystykę termometryczną.

Celem pracy było wykazanie, że zmiana struktury stopów NiCr9Pr 'chromel) i NiSi2PrSp (alumel) podczas długotrwałej eksploatacji wywiera decydujący wpływ na stabilność ich siły termoelektrycznej.

Zasadniczy problem pracy habilitacyjnej wymagał rozstrzygnięcia kwestii, jak przygotować strukturę stopów, aby najlepiej zniosła trudy eksploatacji. Dla prawidłowego rozwiązania tego problemu należało:

- dobrać stopy modelowe na osnowie niklu o charakterystyce wymaganej dla termoelementów typu K,
- określić, jak wpływają na zmianę siły termoelektrycznej dobranych stopów warunki procesu technologicznego,
- określić woływ długotrwałej pracy na zmianę struktury stopów.



Naukowym aspektem pracy było udowodnienie tezy, że wszystko, co stabilizuje strukturę i substrukturę, jest korzystne dla stabilizacji własności termoelektrycznych.

Z utylitarnego punktu widzenia przeprowadzone badania miały w sposób jednozmaczny ustalić optymalne składy oraz warunki odkształcenia i wyżarzania stopów, a także wykazać, w jakim stopniu zjawiska strukturalne zachodzące bez i z udziałem procesu utleniania powierzchni elektrod wpływają na zmianę ich charakterystyki termometrycznej. Wyniki badań pozwoliły opracować technologię produkcji krajowych termoelementów typu K o własnościach użytkowych porównywalnych z zagranicznymi.

Program i stosowane metody badań przedstawiono na rys. 9.

Dla rozwiązanie podjętego problemu przeprowadzono próby laboratoryjne i przemysłowe, które umożliwiły rozszerzenie teoretycznych podstaw prawidłowego opracowania technologii z równoczesnym uwzględnieniem możliwości i stanu technicznego wyspecjalizowanego producenta.

6.2. Materiał do badań

6.2.1. Dobór składu chemicznego stopów

Podstawą ustalenia składu chemicznego stopów było zapewnienie określonej charakterystyki termometrycznej wymaganej dla termoelementów typu K. Ze względu na duże trudności w procesie wytapiania stopów wieloskładnikowych, złożonych z metali o zróżnicowanych własnościach fizykochemicznych, zdecydowano, że alumele będą wytwarzane jako stopy dwuskładnikowe: niklowo-krzemowe. Należy podkreślić, że danych o składach chemicznych stopów opublikowanych przez rożnych autorów nie można wykorzystać ostatecznie jako informacji syntetycznych, traktujących o zależności STE od koncentracji składników. Ponadto oddziaływania dodatków stopowych na wypadkową wartość STE w poszczególnych temperaturach nie można superponować. Z tego też względu występują trudności z wykorzystaniem tych informacji do ostatecznego ustalenia modelu składu chemicznego stopów. W związku z tym w pracy założono wstępny skład chemiczny stopów chromel i alumel, który następnie uściślono w oparciu o pomiar STE w stosunku do platynowej elektrody wzorcowej.

Przeróbkę plastyczną wlewków na ogrąco i na zimno,obróbkę cieplną oraz trawienie prowadzono w powtarzalnych warunkach, ustalonych na podstawie badań wstępnych, wykonanych w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych [102, 103].

Skład chemiczny stopów określono na wytopach 50 kg, uzyškanych w piecu próżniowym firmy Balzers, typu VFG-50, produkcji szwajcarskiej, a następnie sprawdzono i uściślono na wytopach przemysłowych otrzymanych w induk-

- 31 -

00

cyinym piecu próżniowym, stosując proces próżniowej rafinacji argonem. Ocółem wykonano 20 wytopów^{x)}.

Na podstawie danych literaturowych i badań wstępnych ustalono,że skład chemiczny stopów chromel i alumel powinien być następujący [104-106] :

- chromel: C maks. 0,01%; Mn 0,05-0,10%; Si 0,20-0,40%; Al 0,05-0,10%; P maks. 0,005%; S maks. 0,005%; Cr 9,30-9,80%; Fe maks. 0,10%; Mo, W, Mo, Co maks. 0,10%; V, Cu maks. 0,03%; As, Bi, Pb, Sb maks. 0,003%; reszta Ni. Zawartość gazów: H maks. 5 ppm; N maks. 40 ppm; O maks. 40 ppm.
- alumel: C = maks. 0,01%; Si = 2,30-2,60%; Mn = 0,05-0,30% zależnie od zawartości krzemu, a mianowicie przy Si = 2,3% Mn = 0,3%, przy Si = 2,4; Mn = 0,2% przy Si = 2,5-2,6%; Mn = 0,05-0,1%; Al, Cr = maks. 0,1%; P = maks. 0,005%; S = maks. 0,005%; Mg, Mo, Co = maks. 0,10%; Fe. Cu = maks. 0,05%; W, V = maks. 0,03%, As, Bi, Pb, Sb = maks. 0,003%, reszta Ni.Za-wartość gazów: H = maks 5 ppm, N = maks. 40 ppm; O = maks. 40 ppm.

Ustalono również, że druty ze stopu chromel o zbyt wysokiej STE należy łączyć z drutami ze stopu alumel o podwyższonej koncentracji Co w zakresie 0,6-0,9% [106].

Stopy po wytopieniu w piecu indukcyjnym próżniowym odlewano sposobem od górv, uzyskując wlewki o masie 200 do 235 kg. Następnie wlewki przekuto na elektrody o średnicy 110 mm na szybkobieżnej prasie kuźniczej, sterowanej elektronicznie, o nacisku 630 T zintegrowanej z manipulatorem szynowym, otrzymując kęsy o średnicy 80 mm. Kute kęsy po kontroli wstępnej i oczyszczaniu powierzchni przez szlifowanie przewalcowano na walcówkę o średnicy 7 mm.

Walcówkę wyżarzano w temperaturze 820-20⁰C przez 2 h, a następnie wytrawiano [107, 108]. Walcówka posiadała waską tolerancję wymiarowa ±0.25 mm. Zbyt duża tolerancja wymiarowa przyczyniła się do niejednorodności odkształcenia w procesie ciagnienia na zimno, co - jak wykazały badania wstępne [102] - pogarszało jednorodność własności elektrycznych, a w szczególności STE na długości drutu.

6.2.2. Dobór gniotu i warunków wyżarzania

Dla ustalenia optymalnego gniotu stosowanego do ciągnienia na zimno drutów termoelektrodowych ze stopów chromel i alumel przeprowadzono badania zależności STE od stopnia gniotu. Wykorzystano po 3 wytopy z każdego stopu o składzie chemicznym zróżnicowanym ilością pierwiastków podstawowych, decydujacych o sile termoelektrycznej. Skład chemiczny stopów podano w tablicy 1.

					do o	1 agnie	n sins	a zim	ou							
Stop	Wuton						Zaw	artos	é pie	rwias	tków,	*				
		C	MM	S1	d	S	c	cu	co	T1	BM	Fe	Al	0	z	NI
	A	0,006	0.24	0,12	0,003	0,003	9,21	10,01	0,08	0,01	0,005	60'0	0,06	0,0016	0,0017	œ
(chromel)	8	0,008	0,21	0,14	0,003	0,004	9 .42	10.01	0,08	0,01	0,006	0,06	0.07	0,0018	0,0020	۲
	υ	0,003	0,21	0,16	0,002	0.005	00'05	0.01	0,07	0.01	0,014	0.01	0.05	0,0006	0,0005	œ
	0	0,003	0,28	2,31	0,002	0,005	0,03	0,03	0,10	0,01	600'0	0,03	0,05	0,0017	0,0004	œ
(alumel)	ш	0,004	0.19	2,41	0,003	0,003	0.03	0,02	0,07	10'0	0,007	0.01	0,07	6000'0	0,0007	œ
	u.	0,004	0,05	2,53	0,003	0,004	0.01	0,01	0,05	10.01	0,008	10.01	0,12	0,0014	0,0002	œ

X Druty wyprodukowano w Hucie Baildon - HZWB "Mikrohuta" w Dębrowie Górniczej.

Stopy wytapiano i przerabiano plastycznie na gorąco w sposób podany w rozdziale 6.2.1, uzyskując walcówką o średnicy 7,0 – 0,25 mm.którą następnie wyżarzono w temperaturze $820^{\circ} - 20^{\circ}$ C przez 2 h i wytrawionos [107, 108].

Cięgnienie na zimno przeprowadzono w taki sposób, aby gnioty jednostkowe nie przekraczały 25%, a sumaryczne wynosiły ok. 50%. Schemat był nastepujecy:

- 7,0/6,3/5,5 oraz wyżarzanie w temperaturze 800 [±] 20⁰C przez 2 h w próżni.
- 5,5/4,6/4,0 oraz wyżarzanie w temperaturze 800 ⁺ 20⁰C przez 2 h w próżni.
- 4,0/3,6/3,0 oraz wyżerzanie końcowe w temperaturze 800 20°C przez 4 h w próżni dla stopu NiCr9Pr i 1000 - 20°C przez 2 h w próżni dla stepu NiSi2PrSp.

Do wyżarzania wykorzystano elektryczny piec próżniowy Scotvac, produkcji angielskiej z automatyczną regulacją temperatury z dokładnością ⁺10⁰C.

Druty termoelektrodowe o średnicy 3,0 mm przeciągnięto następnie na średnice mniejsze, celem uzyskania gniotów: 19; 31; 52 i 70%. Po cięgnieniu na zimno dekonano pomiaru STE i oporu elektrycznego właściwege (rys. 10-12). Siłę termeelektryczną odniesiono do wartości otrzymanych dla drutu o średnicy 3,0 mm w stanie wyjściowym, wyżarzonym.



Rys. 10. Zależność siły termoelektrycznej drutów ze stopów NiCr9Pr od temperatury dla różnych gniotów. Wartości STE odniesiono do drutów o średnicy 3,0 mm w stanie wyjściowym. Linia cięgła odnosi się do wytopu B, natomiast zakresy STE dla poszczególnych temperatur obejmuję wartości uzyskane dla wytopów A,B,C (tablica 1)



Rys. 11. Zależność siły termoelektrycznej drutów ze stopów NiSi2PrSp od temperatury dla różnych gniotów. Wartości STE odniesiono do drutów o średnicy 3,0 mm w stanie wyjściowym. Linia ciągła odnosi się do wytopu E, natomiast zakresy STE dla poszczególnych temperatur obejmują wartości uzyskane dla wytopów D,E,F (tablica 1)

Uzyskane wyniki wykazują wyraźną zależność STE od stopnia gniotu.Ze wzrostem gniotu maleje STE (rys. 10) oraz oporność elektryczna właściwa chromelu (rys. 12) w stosunku do wartości uzyskanych dla stanu wyjściowego. Wielkość zmian STE uzależniona jest od temperatury. Największe odchylenie wartości STE chromelu (ok. 490 μ V) otrzymano w temperaturze 1000°C dla 70% gniotu. Dla najmniejszego zastosowanego gniotu (19%), wartość odchylenia STE dla temperatury 1000°C osiąga ok. 250 μ V.

Dla alumelu uzyskano ujemne wartości STE w stosunku do stanu wyżarzonego tylko dla gniotów 19 i 31%, natomiast dla gniotów 52 i 70% odchylenie jest dodatnie (rys. 11). Wartości odchyleń STE dla alumeli są znacznie mniejsze w porównaniu z chromelami. Dla gniotu 70% w temperaturze 1000° C otrzymano odchylenie o ok. 70 µV. Rozpiętość wartości STE drutów alumelowych odkształconych gniotami 19 do 70% wynosiła ok. 110 µV, podczas gdy dla chromeli – ok. 250 µV. Fakt ten wskazuje na większą wrażliwość stopów chromel na odkształcenie plastyczne.

Opór elektryczny właściwy alumeli obniża się ze wzrostem stopnia gniotu (rys. 12), jednak zakres zmian jest mniejszy niż dla chromeli.

Podobną zależność STE od zastosowanego gniotu uzyskano w przypadku,gdy gniot różnicowano średnicą wyjściową drutu przy jednakowej średnicy końcowej [38].

Ponowne wyżarzanie drutu ciągnionego z różnymi stopniami gniotu w warunkach, jakie zastosowano do wyżarzania drutów o średnicy 3.0 mm, tzn. dla stopu NiCr9Pr w temperaturze 800 - 20°C przez 2 h. a dla NiSi2PrSp w 1000 [±] 20°C przez 2 h w próżni, zmienia wartości jego STE. Zależy ona za-



- 36 -

Rys. 12. Zmiana oporu elektrycznego właściwego stopów NiCr9Pr i NiSi2PrSp w zależności od stepnia gniotu. Linia cięgła odnosi się do wytopów: B (rys. a) i E (rys. b). Zakresy obejmują wartości uzyskane dla wytopów A i C (rys. a) i D,F (rys. b)

równo od zastosowanego gniotu, jak i temperatury wyżarzania (rys. 13 i 14). Dla oceny wpływu gniotu i temperatury wyżarzania na STE stopów przyjęto stały czas wyżarzania, wynoszący 2 godziny, co podyktowane było stosowanymi w warunkach przemysłowych: rodzajem pieca oraz wielkością wsadu. Optymalne gnioty i warunki wyżarzania ustalono w oparciu o następujące

kryteria:

- odchylenie wartości STE w poszczególnych temperaturach,
- stabilność STE po wyżarzaniu końcowym,
- struktura, zapewniająca dobrą ciągliwość drutu,
- ekonomia procesu wytwarzania.

Przeprowadzone badania wykazały, że druty ze stopu NiCr9Pr, odkształcone gniotami 19 i 31% po wyżarzaniu w temperaturze 800° C przez 2 h, wykazuję wyższe wartości STE w stosunku do stanu wyjściowego (rys. 13). Natomiast dla gniotów 52 i 70% STE jest niższa. Najmniejsze odchylenia wartości STE (ok. 10 μ V) uzyskano dla gniotów 31 i 52%.

Wzrost temperatury wyżarzania powoduje dla wszystkich gniotów obniżenie STE w stosunku do stanu wyjściowego, odpowiednio do rosnącego gniotu i temperatury wyżarzania. Maksymalne odchylenia wartości STE dla gniotu 70% po wyżarzaniu w temperaturze 1000°C przez 2 h osiągają ok. 100 µ V.

Po wyżarzaniu drutów ze stopów NiCrOPr uzyskuje się jednofazową strukturę austenitu o wielkości ziarna uzależnionej od zastosowanego gniotu i temperatury wyżarzania (rys. 15).







Rys. 13. Zależność siły termoelektrycznej drutów ze stopów NiCr9Pr od temperatury dla różnych gniotów. Wartości STE odniesiono do stanu po gniocie. Linia ciągła odnosi się do wytopu B, natomiast zakresy wartości STE dla poszczególnych temperatur odnoszą się do wytopów A,B,C 'tablica 1)



Rys. 14. Zależność siły termoelektrycznej drutów ze stopów NiSi2PrSp od temperatury dla różnych gniotów. Wartości STE odniesiono do stanu pogniocie. Linia ciągła odnosi się do wytopu E, natomiast zakresy wartości STE dla poszczególnych temperatur odnoszę się do wytopów D,E,F



- 39 -

Rys. 15. Zmiana wielkości ziarna w zależności od temperatury wyżarzania w czasie 2 h w drutach ze stopu NiCr9Pr, poddanych odkształceniu różnymi stopniami gniotu, Średnia średnica ziarna dla wytopów A,B,C

Ziarno wzrasta szczególnie po wyżarzeniu w temperaturach powyżej 900°C. Zaznacza się przy tym zróżnicowanie jego wielkości.

Ustalomo, że optymalny gniot sumaryczny powinien wynosić ok. 50%. Dla mniejszych gniotów, dających mniejsze odchylenia STE, uzyskuje się po kolejnych cyklach cięgnienia i wyżarzania rozrost ziarn, obniżający podatność drutów do cięgnienia, a także wzrost liczby wyżarzań międzyoperacyjnych. Gnioty wyższe od 50%, sprzyjające w zasadzie drobnoziarnistości i podatności do cięgnienia, wywołuję jednak znaczne odchylenia wartości STE stopu, co czyni je nieprzydatnymi na termoelektrody. Przeprowadzone badania wykazały, że najmniejsze odchylenia wartości STE chromelu w poszczególnych temperaturach występuję po wyżarzaniu w 800°C przez 2 h (rys. 13). Z tego względu warunki te należy uznać za optymalne dla wyżarzania międzyoperacyjnego.

Badając stabilność charakterystyki termometrycznej drutów ze stopu NiCr9Pr względem Pt, dla czasów do 10 h, stwierdzono, że wartości STE w poszczególnych temperaturach nie zmieniaję się po czasie do 4 h wyżarzania. Z tego też względu dla wyżarzania końcowego wyżarzanie w temperaturze 800°C należy prowadzić w czasie ok. 4 h. Uzyskane wyniki potwierdzaję sugestie Bragina i współpracowników [41], że wyższę stabilność własności termoelektrycznych osięga się przez stosowanie długich czasów i niskich temperatur wyżarzania.

Podobny wpływ stopnia gniotu i warunków wyżarzania na własności termoelektryczne zaobserwowano w drutach ze stopów NiSi2PrSp (rýs. 14). Najmniejsze odchylenia STE, do 25 "W, otrzymano dla gniotów 19 i 31% po wyżarzaniu w zakresie temperatur 800 do 1000[°]C przez 2 h. Największe odchylenie STE w zakresie 70 do 90 "W uzyskano po 70% gniocie. Istotny wpływ wywiera gniot i warunki wyżarzania na wielkość ziarna (rys. 16). Po ciągnieniu drutów z gniotami w zakresie 19-70% i następnym wyżarzaniu w temperaturze 800° C przez 2 h otrzymuje się zrekrystalizowaną, jednofazową strukturę austenityczną. Wielkość ziarna zależy od stopnia gniotu i mieści się w granicach od 48 do 73 µm. Dla wszystkich gniotów struktura po wyżarzaniu w tej temperaturze cechuje się dużym zróżnicowaniem wielkości ziarna. Ze wzrostem temperatury ziarno rośnie, jednak zaznacza się mniejsze zróżnicowanie jego wielkości, szczególnie dla gniotów 52 i 70%.

Stopy NiSi2PrSp cechują się większą skłonnością do rozrostu ziarna.

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że gnioty poniżej 31% nie powodują wprawdzie znacznych odchyleń wartości STE, jednak po kolejnych cyklach ciągnienia i wyżarzania obserwuje się wzrost wielkości ziarna i skłonności do pękania. Duże gnioty (ok. 70%) dla tego stopu wywołują znaczne odchylenia wartości STE. Najkorzystniejszy jest więc gniot ok. 50%. Zapewnia on powtarzalność charakterystyki termometrycznej i wielkości ziarna po kolejnych cyklach ciągnienia i wyżarzania przy równoczesnej dobrej podatności stopu do ciągnienia na zimno, umożliwiającej uzyskiwanie drutów termoparowych do 0,5 mm.



Rys. 16. Zależność wielkości ziarna od temperatury wyżarzania w czasie 2 h w drutach ze stopu NiSi2PrSp, poddanych odkształceniu różnymi stopniami gniotu. Średnia średnica ziarna dla wytopów D,E,F

Badanie struktury drutów odkształconych z 52% gniotem i następnie wyżarzanych wykazało, że w temperaturach powyżej 650°C zachodzi rekrystalizacja, która w temperaturze 800°C po 2 h jest praktycznie zakończona. Utrzymano odchylenie wartości STE w temperaturze 1000°C, ok. – 50 μ V. Warunki te przyjęto jako optymalne dla wyżarzania międzyoperacyjnego stopu NiSi2PrSp. Ocena stabilności charakterystyki termometrycznej stopu NiSi2PrSp względem platyny, po wyżarzaniu w temperaturach 800 do 1000°C w czasie 2 do 10 h. ujawniła. że powtarzalne wyniki występuję już po wyżarzaniu w temperaturze 1000°C przez 2 h. Z tego względu warunki te przyjęto do wyżarzania końcowego. Przeprowadzone badania wykazały, że warunkiem uzyskania powtarzalnej charakterystyki termometrycznej stopów jest stosowanie stałych oniotów sumarycznych oraz temperatur i czasów wyżarzania, a szczególnie końcowego.

- 41 -

Dodatkowo w przypadku, gdy atmosfera ochronna nie zapewnia beznalotowej powierzchni drutu, stosuje się trawienie. Proces ten nie powinien zmieniać średnicy drutu, gdyż podczas następnego ciągnienia zmienia się gniot na długości, co przyczynia się do zróżnicowania własności termoelektrycznych drutu. Natomiast wżery korozyjne, które mogą także powstać na powierzchni, utrudniają ciągnienie na zimno oraz przyczyniają się do obniżenia żaroodporności drutu. W oparciu o badania wstępne [102, 103] ustalono także warunki trawienia drutu ze stopu NiCr9Pr. Opracowano dwa warianty trawienia: w roztworach kwaśno-zasadowych oraz w solach [107, 108].

Trawienie w kąpielach kwaśno-zasadowych jest łatwiejsze i ekonomiczniejsze, lecz może być stosowane do walcówki i drutów do średnicy 3,0 mm. Natomiast trawienie w solach jest bardziej skomplikowane i kosztowniejsze, lecz zapewnia lepszą jakość powierzchni i nie wymaga zastosowania podkładów sumarowych. Ten sposób trawienia jest konieczny, szczególnie dla cięgnienia drutów o średnicach poniżej 1,0 mm. Ogólnie, sposób wytwarzania w solach może być stosowany dla całego zakresu produkowanych średnic.



Rys. 17. Zmiana STE stopów NiCr9Pr na długości drutu dla różnych temperatur pomiaru, odniesiona do elektrody Pt

N Tablice

Wyniki analizy chemicznej wlewków stopów NiCr9Pr i NiSi2PrSp wykorzystanych do oceny jednorodności STE na długości drutu

Stop	U	Mn	S1	AI	٩	S	БW	80 LL	L.	M	>	ou	Mo	Co	N1	I	0	z
	%	25	96	SE.	26	26	%	96	25	96	%	26	8	8	38	mdd	bpm	bpm
Nicropr	W 0 005	0,01	0,34	0 20 (.003	100 0	600 0	0,05	0 2 6	01 0	01 0	01 0	07 0	.04 r	eszta	9	16	9
chromel	G 0,006	0,01	0,32	0 01 0	,003	100 0	0,011.	0,06	9 9 6	02 0	.01 0	01 0	03 0	90	1	1	1	
wytop 1	S 0,004	0,01	0.30	0 20 0	003	£00° C	0,011	0,06	9 9 6	01 0	0,01	101	0.03	90,	1	1	1	1 -
															T			
N1Cr9Pr	M 0,006	0,01	0,37 (0.05 0	003	2003	800 0	0 04	0 2 6	01 0	01 0	01 0	000	.77	- BSZTB	-	13	8
chr.ome1	6 0 006	10000	0,26 0	0 20*0	003	003	800 * 0	0,04	9,1 0	.10 0	,01 0	.01 0	0 500	53	1	I	ı	1
wytop 2	S 0,005	0,007	0.24	0,05 0	003	200 0	800 0	0,04	9,10	1.0	01 0	010	0 500.0	53	1	I	1	
			1	1				+	-	1	-	+	+	1			T	
NISIZPrSp	W 0 005	80 * 0	2,50 (0,02 0	0 2003	100 0	0,010	0,08	0,07 0	0	01 0	02 0	0 90	08	eszte	1	80	10
alumel	G 0 015	0,08	2 ,52 0	0 20.0	003	*00° C	0,011	0,06 0	0,01 0	.04 0	01 0	,01 0	010	90	-	1	ı	1
wytop 3	s 0,020	0,06	2 . 47	0.04	002	200,007	800 0	0,08	0,01 0	,03 0	01 0	.01 0	0 80 0	90	,	1	1	1
		-	1	+	+			+		+	+	+	+	+				
NISIZPrcr	W 0,004	0,02	2,50 0	0,01 0	2003	0,003	0,005	0,07	0,03 0	, 03 0	01 0	,01	05 0	.70 r	-85Z t 8	-	45	4
alumel	G 0,006	0,03	2,53 (0 03 0	,002	500° C	0 ,005	0,06	0.01 0	, 01 0	02 0	01 0	02 0	.61.	1		1	ı.
wytop 4	S 0.010	0,02	2,47	0 40	,002	100 0	0,005	0 13	0,01 0	.02	010	01 0	0 20	.66	1	1	1	1
			-	-	1		1	-	-	-	-	-	-	-				
W - anali	za wytop	BWO																
G - anali	za głowy	wlewk	9															
S - anali	ZB Stopy	wlewki																

1

stopy

- 42 -

Dis ustalonych optymalnych składów chemicznych stopów N1Cr9Pr 1 NIS12PrSp, gniotów, warunków wyżarzania i trawienia wytypowano losowo po 2 wytopy, z których wykonano druty o średnicy 3,0 mm. Druty po wyżarzaniu końcowym poddano badaniom siły termoelektrycznej na długości. Aby uwzględnić wpływ segregacji składu chemicznego na rozrzut wartości STE, wykonano dodatkowo analizę składu chemicznego stopów. Wyniki tej analizy przedstawiono w tablicy 2.

Siłę termoelektryczną zmierzono na odcinkach pobranych w odległości 15 m od poczętku i końca kręgów. Do pomiaru STE wytypowano kręgi wykonane z początku i końca wlewka. Stwierdzono, że największe odchylenia wartości STE drutów ze stopu NiCr9Pr dla wszystkich temperatur badania występują na długościach do 5 m od początku lub końca kręgu (rys. 17). Na rozrzut STE wpływa zarówno segregacja składu, jak i stabiiność warunków procesu technologicznego.

Stopy NiSi2PrSp cechują się mniejszym rozrzutem wartości STE w poszczególnych temperaturach. Zależność STE od miejsca pobrania próbki do badań jest także mniej wyraźna, ale wykazuje tendencję do większego zróżnicowania dla odcinków pobranych z początku i końca kręgu (rys. 18).



Rys. 18. Zmiana STE stopów NiSi2PrSp na długości drutu dla różnych temperatur pomiaru, odniesiona do elektrody platynowej

Po sparowaniu elektrod w odpowiednie zestawy stwierdzono, że największe odchylenia wartości STE występują także dla odcinków pobranych w odległości do 5 m od początku i końca kręgów. Z tego też względu do badań wykorzystano elektrody otrzymane po uprzednim odcięciu drutu w odległości 5 m od początku i końca kręgu.

Przeprowadzone badania wykazały również, że charakterystyki termometryczne stopów są powtarzalne, niezależnie od średnicy drutu, pod warunkiem jednak, że kolejne cykle ciągnienia i wyżarzania prowadzone są ze stałymi lub nieznacznie różniącymi się gniotami sumarycznymi (do 3%) oraz w tych samych warunkach wyżarzania międzyoperacyjnego i końcowego. Przebieg zmian nie wskazuje na zależność STE od średnicy drutu.

6.2.3. Materiał do badań stabilności STE po długotrwałym wyżarzaniu

Do badań wykorzystano druty ze stopów NiCr9Pr i NiSi2PrSp o średnicach 3,0; 1,6 i 1,0 mm. Druty pobrano z kręgów po odcięciu odcinków o długości 10 m od początku i końca. Druty poddano pomiarom STE, a następnie długotrwałemu wyżarzaniu w próźni i w powietrzu, po którym rejestrowano zmiany struktury i własności termoelektrycznych. Tak przyjęty program umożliwił wykazanie, w jakim stopniu zjawiska strukturalne, zachodzące bez i z udziałem procesu utleniania powierzchni drutu, wpływają na zmianę charakterystyki termometrycznej. Z uwagi na niekorzystny wpływ procesów wysokotemperaturowych na stabilność własności termoelektrycznych skoncentrowano głównie na badaniach zjawisk zachodzących w pobliżu górnego zakresu temperatur pracy stopów, a mianowicie od 800 do 1000⁰C.

Wyżarzanie w atmosferze powietrza przeprowadzono w piecach elektrycznych PEK, produkcji krajowej z automatyczną regulacją temperatury z dokładnością -10⁰C. Do wyżarzania w próżni wykorzystano piec elektryczny Balzers, produkcji szwajcarskiej o identycznej dokładności regulacji temperatury. Próżnia, w której prowadzono wyżarzanie, wynosiła 10⁻³ do 10⁻⁴ Tr.

6.3. Metodyka badań

Dla oceny zmian struktury i własności elektrod NiCr9Pr i NiSi2PrSP wykorzystano szereg wzajemnie uzupełniających się metod, które pozwoliły na uzyskanie wyczerpujących danych.

Pomiary STE drutu wykonano oddzielnie w zestawach ze wzorcową elektrodą platynową, jak również w zestawach NiCr9Pr i NiSi2Pr w odniesieniu do termoelementu kontrolnego typu S (PtRh10-Pt) III rzędu. Pomiar STE wykonano metodą porównawczą na specjalnych stanowiskach STEMETER 1000, produkcji IMP (Polska) i PTKe firmy HERAEUS (RFN). Dokładność pomiaru STE mieściła się w granicach -0,3°C dla temperatury 300°C i -1°C dla 1000°C. Sprawdzenie własności termoelektrycznych drutów termoparowych przeprowadzono zgodnie z wcześniej opracowaną metodyką, ujętą normą [110], opartą na zaleceniach RWPG [111].

Pomiar oporu elektrycznego właściwego wykonano na drutach z warstwą tlenkową, jak i po jej usunięciu. Opór elektryczny mierzono w temperaturze 20⁰C.

Oporność elektryczną właściwą mierzono potencjometrycznie z wykorzystaniem kompensatora Diesselhoretwa zgodnie z metodyka opisaną w pracy [112] ^{×)}.

Badania dylatometryczne wykonano na dylatometrze różnicowym Chevenarda firmy ADAMEL (Francja) w zakresie temperatur 20 do 800⁰C stosując głowice normalnej czułości. Użyto próbek o średnicy 3 mm i długości 50[±]0,1 mm.

Badania termomagnetyczne przeprowadzono na termomagnetometrze firmy CHEVENARD (Francja) w zakresie temperatur 20 do 950⁰C, wykorzystujac próbki o średnicy 1 mm i długości 20 mm.

Badania metalograficzne jakościowe i pomiar grubości zgorzeliny przeprowadzono na mikroskopie świetlnym firmy REICHERT 'Austria), natomiast metalografię ilościową wykonano stosując komputerowy analizator obrazu OUANTIMET 720 firmy CAMBRIDGE INSTRUMENTS (Wielka Brytania).

Dla zbadania składu chemicznego warstwy tlenkowej w wybranych mikroobszarach wykorzystano mikroanalizator rentgenowski JXa-500A firmy JEOL (Japonia).

Zastosowano metody jakościowe i ilościowe. Przeprowadzono analizę rozkładu powierzchniowego liniowego, charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla wybranych pierwiastków zarówno w zgorzelinie, jak i w rdzeniu drutu oraz ilościowe analizy punktowe.

Analizę punktową przeprowadzono dla podstawowych pierwiastków stopowych występujących w zgorzelinie i w rdzeniu. Analizę punktową powtarzano czterokrotnie dla kazdego pierwiastka w analizowanym mikroobszarze. Do obliczeń brano średnią arytmetyczną z tych pomiarów. Czas zliczeń wynosił 10 sekund. Pomiarów dokonywano dla pozycji kryształu odpowiadającej położeniu maksimum analizowanej linii promieniowania charakterystycznego danego pierwiastka oraz w pozycji odpowiadającej promieniowaniu ciagłemu w pobliżu tej linii, co umozliwiało odcięcie natężenia widma ciągłego od natężenia widma charakterystycznego. Pomiary wykonano dla wzorców i próbek. Precyzyjne obliczenia ilości analizowanych pierwiastków z uwzględnieniem poprawek wykonano wg programu zrealizowanego za pomocą komputera HEWLETT PACKARD 9810A, zgodnie z metodyką podano w pracach [113, 114]. Parametry pracy mikroanalizatora JXA-50A podczas analizy chemicznej rozpatrywanych pierwiastków były standardowe^{XX)}.

X) Pomiary wykonano w Instytucie Fizyki i Chemii Metali Uniwersytetu Śląskiego.

XX) Badania wykonano w instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Ślaskiej.

Dla zbadania substruktury stopów posłużono się konwencjonalną metodyką transmisyjnej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem dyfrakcji selektywnej. Obserwacje i badania dyfrakcyjne cienkich folii wykonano na mikroskopach JEM-6A, firmy JEOL (Japonia) oraz BS-540, firmy TESLA 'Czechosłowacja).

Jakościową analizę fazową przeprowadzono metodą Debeye'a-Scherrera na próbkach litych i proszkowych. Analizę struktury rdzenia drutów wykonano na próbkach litych, natomiast skład fazowy zgorzeliny oceniono na próbkach litych oraz po ich sproszkowaniu. Do badań wykorzystano aparat rentgenowski TuR-M61 (NRD), stosując filtrowane promieniowanie anody miedzianej i kobaltowej. Warunki ekspozycji były standardowe.

Precyzyjny pomiar stałych sieciowych wykonano metodą Debeye'a-Scherrera. Stałe sieciowe mierzono dla austenitu w rdzeniu drutów ma pręcikach o grubościach 0,2 mm. Do pomiaru wykorzystano filtrowane promieniowanie anody miedzianej. Wykonano po pięć pomiarów dla jednego stanu materiału. Pomiary wykonano w temperaturze 20-2°C, stosując sposób Straumanisa i metodę ekstrapolacji Nelson-Rileya [115]. Wyniki opracowano za pomocę testu t-Studenta.

W celu określenia wielkości bloków, zniekształceń sieciowych oraz gęstości dyslokacji w strukturze rdzenia drutów przeprowadzono badania rentgenograficzne na dyfraktometrze DRON-2,0 (ZSRR) z poziomym goniometrem licznikowym GUR-5, stosując filtrowane promieniowanie anody żelaznej. Pomiaru gęstości impulsów dokonano licznikiem proporcjonalnym. Do badań stosowano próbki z drutów po uprzednim usunięciu warstw utlenionych, o średnicy 1.5 do 2,0 mm i długości 20 mm. Druty naklejono na płytkę szklanę w taki sposób, aby zwarcie przylegały do siebie, a następnie zeszlifowano jo do połowy średnicy uzyskując zwartą powierzchnię, niezbędną dla przeprowadzenia badań. Powierzchnię wypolerowano elektralitycznie.

W badaniach wstępnych określono wielkość bloków i zniekształcenia sieciowe metodą aproksymacji [116]. Doświadczalne poszerzenie linii wzorca i próbki wyznaczono metodą planimetryczną. Korzystano z funkcji aproksymującej $\frac{1}{(1+\alpha \chi^2)^2}$ [117]. którą potwierdzono doświadczalnie jako najbardziej zbliżoną do opisu profili linii dyfrakcyjnych. Metodą aproksymacji określono wielkości bloków i zniekształcenia sieciowe dla wszystkich stanów drutów, poddanych długotrwałemu wyżarzaniu. Celem precyzyjnego wyznaczenia wielkości bloków i zniekształceń sieciowych wykonano dodatkowe badania strukturalne dla wytypowanych stanów próbek, wykorzystując aparat KRI-STALLOFLEX 810 z dyfraktometrem D500 firmy SIEMENS 'RFN), sprzężony z zespołem komputerowym DIFFRAC 310. Wielkość bloków i zniekształcenia sieciowe II rodzaju wyznaczono za pomocą analizy harmonicznej profili linii dyfrakcyjnych [118-120], natomiast gęstość dyslokacji obliczono z zależności Williamsona i Smallmana [121].

6.4. Wyniki badań i ich dyskusja

Przeprowadzone badania pozwoliły prześledzić oddziaływanie zjawisk strukturalnych zachodzących w termoelementach ze stopów NiCr9Pr i NiSi2PrSp w czasie długotrwałego wyżarzania na zmianę siły termoelektrycznej. Frzyjęta teza pracy, że stabilność termoelektryczna stopów na osnowie niklu, przeznaczonych na termoelementy typu K, jest uzależniona od zjawisk strukturalnych, zachodzących na powierzchni i w rdzeniu elektrod, została potwierdzona.

Wyniki badań pozwoliły w pierwszej kolejności stwierdzić, że zaproponowany w rozdziałe 6.2 skład chemiczny stopów chromel i alumel oraz warunki technologii ich wytwarzania zapewniły otrzymanie termoelementów typu K o charakterystyce termometrycznej odpowiadającej wymogom Międzynarodowej Praktycznej Skali Temperatur z roku 1968 oraz normom: krajowej [9] i zagranicznym [12-18].

Wykazeno także, że termoelementy sparowane z elektrod stopów NiCr9Pr i NiSi2PrSp posiadały także zadowalającą stabilność charakterystyki termometrycznej. Odchylenia STE od wartości początkowych. najczęściej stosowanych termoelementów o średnicy 3,0 mm, po wyżarzaniu w górnej temperaturze ich pracy tj. 1000° C, przez 1500 h w powietrzu mieściły się w zakresie 160 do 180μ V (4,0 do $4,5^{\circ}$ C). Uzyskane wartości odchyleń STE nie wykraczały poza tolerancję przewidzianą dla termoelementu typu K w stanie wyjściowym [9, 12-18]. Okres 1500 h wyżarzania w temperaturze 1000° C był średnim okresem trwałości termoelementów o średnicy 3,0 mm." Trwałość termoelementów o mniejszych średnicach była odpowiednio krótsza.

Niszczenie termoelementów powodowała korozja gazowa lub też nadmierna kruchość wywołana rozrostem ziarna. Uzyskane termoelementy w okresie do zniszczenia wykazywały odchylenia wartości STE w tolerancji przewidzianej dla stanu wyjściowego. Strukturę elektrod zmieniaję: odkształcenie plastyczne, wyżarzanie oraz długotrwała eksploatacja. Dwa pierwsze czynniki mogą być kontrolowane. Trzeci zależy od warunków termodynamicznych eksploatacji. Strukturę należy więc tak przygotować, aby była najkorzystniejsza z uwagi ne stabilność siły termoelektrycznej.

Na podstawie literatury i badań własnych ustalono, że idealna struktura materiału o stabilnych własnościach termoelektrycznych powinna charakteryzować się:

- jednorodnymi własnościami elektrycznymi na długości drutu termoelektrodowego,
- jednorodnością chemiczną i strukturalną na długości drutu i przekroju poprzecznym,
- dobrą żaroodpornością.

W wyniku długotrwałej eksploatacji struktura zmienia się wskutek procesów utleniania zachodzących na powierzchni termoelektrod i zjawisk zachodzących w rdzeniu. Na powierzchni następuje utlenianie,powodujące tworzenie warstwy tlenkow oraz niejednorodność chemicznę, fazową i zdefektowanie struktury na przekroju poprzecznym elektrod.

Aby przeciwdziałać niekorzystnym zjawiskom występujacym podczas długotrwałej eksploatacji, należy wpłynać na proces utleniania powierzchni termoelektrod, hamować rozrost ziarn i stabilizować substrukturę.

Zjawiska zachodzące w strukturze elektrod sa dosyć złożone. Stop NiCr9Pr po ciagnieniu na zimno z optymalnym 52% gniotem sumarycznym posiadał strukturę jednofazową o sieci Al z wyrażnie wykształconą tekstura osiowa < 111> Był niemagnetyczny. W strukturze stopu występowały pojedyncze i drobne wtrącenia niemetaliczne w ilości 0.012° rozmieszczenia powierzchniowego, o średniej średnicy 3,25 μ m. Ujawnione głównie wtrącenia tlenkowe typu Al₂O₃ i SiO₂ oraz w minimalnej ilości wtrącenia złożone- siarczkowo-tlenkowe. Wtrącenia niemetaliczne w procesie ciągnienia na zimno podlegały dalszej fragmentacji, nie przyczyniając się do zapoczątkowania pękania drutów.

Struktura stopu składała się z wydłużonych w kierunku ciaonienia ziarn. Stała sieciowa roztworu wynosiła 3,5443 Å. Substruktura stopu charakteryzowała się wielkością bloków 258 Å i zniekształceniami sieciowymi 3,6x10⁻³. Gęstość dyslokacji osiagała 4.5x10¹⁰ cm⁻² (tabl. 3). Dyslokacje były nierównomiernie rozłożone w osnowie. Miejscami obserwowano skupiska dyslokacji. Dominowały jednak układy tworzące splatane siatkowe ścianki,otaczające obszary o mniejszej gęstości dyslokacji (rys. 19). Ujawniona struktura, stanowiąca zapoczątkowanie struktury komcrkowej, jest typowa dla stopów o średniej EBU [122].

Po wyżarzaniu końcowym w temperaturze 800° C przez 4 h w próżni druty ze stopu NiCr9Pr posiadały strukturę jednofazowa o sieci A1 i wielkości ziarna ok. 26 µm. Zróżnicowanie wielkości ziarna mieściło się w zakresie 10-45 µm. Parametr sieci wynosił 3,5392 A. Nie ujawniono tekstury wyżarzania. W substrukturze stopów nastąpił wzrost wielkości bloków do ok. 302 Å oraz spadek zniekształceń sieciowych do 1,5 x 10⁻³. Struktura dyslokacyjna cechowała się także nierównomiernym rozkładem dyslokacji, przy czym wyraźnie zarysowywała się substruktura komórkowa o ściankach komórek zbudowanych z chaotycznych splotów dyslokacji o zróżnicowanej szerokości (rys. 20).

Analiza rozkładu pierwiastków na przekroju drutu wykazała dużą jednorodność chemiczną stopu. Zmiana rozkładu powierzchniowego pierwiastków występowała jedynie w miejscach wtrąceń niemetalicznych. Liniowy rozkład pierwiastków, wywierających istotny wpływ na własności termoelektryczne, sprawdzony od powierzchni do rdzenia drutów, nie wykazywał różnic koncéntracji. Analiza punktowa przeprowadzona w ziarnach o najmniejszych i największych rozmiarach zarówno w rdzeniu, jak i w pobliżu powierzchni nie wykazała także różnic koncentracji tych pierwiastków.

Oceniając statystycznie jednorodność chemiczną mikroobszarów na długości drutu, stwierdzono, że zróżnicowanie wielkości ziarn w pobliżu po-

.

wierzchni i w rdzeniu drutu nie było związane z istotnymi zmianami zawartości pierwiastków decydujących o wartości STE stopu. A zatem w stanie wyjściowym sąsiadujące ze sobą ziarna nie wykazywały różnic w koncentracji pierwiastków i z tego względu nie stanowiły mikrotermocgniw, lokalnie zakłócajacych wypadkową SIE. Fakt ten nie dycedował więc o jednorodności termoelektrycznej drutów, sygnalizowanej przez Blatta [5, 6] i Rogelberga [10, 29, 40].

- 49 -

Na długości drutu ujawniono jednak rozrzut wartości STE rys.17³, który był związany częściowo z segregacja pierwiastków we wlewku – tabl. 2³, a także z niestabilnością warunków procesu technologicznego.

Zmianie STE na długości drutu towarzyszyła także odchylenie wartości oporności elektrycznej właściwej. Wielkości te ściśle ze soba koreluja w zależności odwrotnej, a mianowicie: wzrost oporności powoduje spadek STE i odwrotnie [37]. Oporność elektryczna właściwa zmieniała się na długości w zakresie 0,71010 do 0,71731 μ Q m. Stwierdzono także. że niejednorodność termoelektryczna może jednak wywołać lokalne zdefektowanie, wywołane przeginaniem elektrody. W wyniku 8-krotnego przeginania drutu o kat 180° oporność elektryczna właściwa. zmierzona na odcinku 20 mm w strefie orzegiecia, obniżyła się o ok. 1 do 2°. Towarzyszył temu spadek wartości STE o ok. 10 do 15 μ ^v w temperaturze 1000°C.

Podczas nagrzewania drutu nastepował wzrost oporności elektrycznej właściwej rys. 21). Badania termomagnetyczne (rys. 22) i dylatometryczne rys. 23) nie wykazały przemian w austenitycznej strukturze stopu.

Charakterystyka termoelektryczna stopu NiCr9Pr odniesiona do elektrody platynowej była prostoliniowa (rys. 57).

Termoelementy w czasie długotrwałego wyżarzania zmieniaja swoja wyjściową charakterystykę termometryczna. Zmiana własności termoelektrycznych związana jest ściśle ze zjawiskami strukturalnymi zachodzacymi zarówne na powierzchni drutów, jak i w ich rdzeniu. Zjawiska zachodzace na powierzchni drutów wywołane sa korozją gazową. Problematyce tej w literaturze poświęcono już wiele uwagi [10, 24, 25, 43-80]. Nie wyjaśniono jednak dotychczas, w jaki sposób utlenianie wpływa na strukturę rdzeniał jaki jest jego zwiazek ze zmianą STE. Dla wyjaśnienia tego zagadnienia zbadano najpierw kinetykę utleniania stopów. Badania wykazały, że druty ze stopu NiCr9Pr o średnicy 3,0 mm utleniały się stosunkowo intensywnie do 100 h wyżarzania 'rys. 24', osiagając w temperaturze 1000°C grubość zgorzeliny ok. 50 μ m.

Dalsze wydłuzanie czasu wyzarzania w tej temperaturze powodowało wolny przyrost grubości zgorzeliny, która po 1000 h uzyskała ok. 199 μ m. Obliczenie przyrostu grubości zgorzeliny w zalezności od temperatury i czasu wyżarzania pozwoliło ustalić, że kinetyka utleniania drutu ze stopu NiCr9Fr może być opisana prawem $\Delta c = a$. \mathcal{C}^{-n} , gdzie A = 3,83 do 6.59; n = 0.43 do 0.47 przy współczynniku korelacji dopasowania w analizie regresii II stopnia od 0.96 do 0.99.

- 48 -



- 50 -

Rys. 23. Zależność wydłużenia stopu NiCr9Pr od temperatury



24

Pys.

Dla mniejszych średnic drutu 1,6 1 1,0 mm kinetykę utleniania można także opisać prawem zbliżonym do parabolicznego. Przyrost grubości zgorzeliny był tym większy, im mniejsza była średnica drutu. Intensywność utleniania była uzależniona od temperatury i czasu utleniania (rys. 25).

Najbardziej charakterystyczny przebieg tego procesu obserwowano w temperaturze 900⁰C. Stęd też dla tej temperatury dokonano szczegółowych badań strukturalnych, zaś dla pozostałych wykonano badania sprawdzające.

W początkowym procesie utleniania drutów ze stopu NiCr9Pr na ich powierzchni tworzył się tlenek NiO. Po 10 h wyżarzania ujawniono już dwufazową zgorzelinę heterofazową, złożoną z warstwy zewnętrznej NiO oraz mieszaniny NiO i spinelu NiCr $_2O_4$, znajdującej się w pobliżu rdzenia. Dalsze wydłużanie czesu wyżarzania powodowało wzrost grubości warstwy tlenków (rys. 25a). W jej strukturze pojawiły się także tlenki SiO $_2$, które tworzyły skupiska lub też miejscami nieciągłe warstwy o zmiennej grubości 'rys. 26 i 27). Po 500 h wyżarzania w strukturze tlenków w warstwie bezpośrednio przylegającej do rdzenia drutu tworzyła się już ciągła warstwa $\alpha_7 - Cr_2O_3$ (rys. 28, 29, 30).

Równocześnie z procesem rozrostu warstwy tlenków na powierzchni drutu i zmianami składu fazowego zgorzeliny postępował proces utleniania wzdłuż granic ziarn roztworu (rys. 31).

Tworząca i rozrastająca się wzdłuż granic ziarn siatka tlenków złożona była z fazy cc- Cr_0O_z (rys. 32-34).

Powyżej 300 h wyżarzania, w strukturze obszaru przylegającego do warstwy z siatką tlenków na granicach pojawiła się strefa wewnętrznego utleniania, w której ujawniono tlenki $q - Cr_2 O_3$ (rys. 31, 35). Tlenki początkowo utworzyły się na granicy ziarn jako wydzielenia pojedyncze, które - w miarę rozwoju – utworzyły ciągłe siatki. Obserwowano przy tym wzrost ilości wydzieleń, początkowo w pobliżu granic, a następnie wewnątrz ziarn.

Proces utleniania wywoływał zmianę jednorodności rozkładu pierwiastków na przekroju drutów oraz nierównomierny rozrost ziarn.

Analiza rozkładu liniowego chromu i krzemu wykazała wzrost zawartości tych pierwiastków w zgorzelinie, a spadek w rdzeniu drutów. Szczególnie znaczne różnice występowały w rozkładzie chromu, który wywiera decydujący wpływ na wartość STE [19]. Różnice składu chemicznego zaznaczały się głównie w kierunku od rdzenia do powierzchni. Natomiast analiza liniowa prowadzona wzdłuż osi w rdzeniu drutów nie wykazała różnic koncentracji. Analiza punktowa mikroobszaru warstwy tlenkowej, w której zarejestrowano liniowo największą koncentrację Cr i Si, wykazała, że po 1000 h wyżarzania w temperaturze 900° C w atmosferze powietrze ilość tych pierwiastków wynosiła ok. 62,3% Cr i 39,6% Si, podczas gdy w rdzeniu ich zawartość zmalała z 9,3% do 7,0% Cr i z 0,35% do 0,20% Si. Po 500 h wyżarzania zawartość chromu w rdzeniu drutów wynosiła 7,6%.

Rozrost ziarn roztworu znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie tlenków był hamowany procesami utleniania na granicach ziarn. Rozrost



statistical visition of Long Stratistical a province with

- 53 -

ziarn ne przekroju był niejednorodny. Drobne ziarno obserwowano w pobliżu zgorzeliny, większe w strefie utleniania wewnętrznego, zaś majwiększe w rdzeniu rys. 31). W warstwie powierzchniowej już po 10 h wyzarzania w temperaturze 900° C stabilizowała się wielkość ziarna rys. 36°, osiądając rozmiar ok. 26 µ m, a po 1000 h ok. 45 µ m. W rdzeniu intensywny rozrost ziarna obserwowano do 100 h. Dalsze wydłużenie czasu wyżarzania powodowało wolniejszy rozrost ziarn, które po 1000 h osiagnęły rozmiar ok. 320 µ m. Rozrost ziarn w drutach o mniejszych średnicach był wolniejszy.

W wyniku długotrwałego wyzarzania drutów w ich substrukturze rdzenia zaszły istotne zmiany, które miały zwiazek z procesami utleniania powierzchni.

W substrukturze drutów wyżarzonych w atmosferze powietrza zmniejszyła się stała sieciowa z 3,5392 Å do 3,5293 Å tabl. 3, rys. 37) po czasie 1000 h. Wyrażny spadek obserwowano do 500 h wyzarzania.

Zmiana stałych sieciowych związana była zarowno ze składem chemicznym, jak i zniekształceniami sieciowymi. Obnizenie koncentracji chromu w rdzenu zostało potwierdzone za pomocą mikroanalizy, natomiast zmianę zniekształcen sieciowych, wywołaną zdefektowaniem substruktury określono z snalizy profili rentgenowskich linii dyfrakcyjnych. Analiza wykazała spadek zniekształceń sieciowych, wyraźniejszy w zakresie do 300 h wyzarzanie. Spadek zniekształceń sieciowych związany był ze zmniejszaniem ilości defektów budowy krystalicznych i wyrażał się obniżeniem gęstości dyslokacji oraz rozrostem bloków (tabl. 3. rys. 27).

Uzupełniajacych danych o strukturze drutów dostarczyły badania w mikroskopie elektronowym. Ujawniono w nich, że rozkład dyslokacji był podobny jak w stanie wyjściowym. Dyslokacje w niektórych obszarach tworzyły petle i sploty, lecz głównie występowały obszary o komórkowej strukturze. Granice komórek tworzyły siatki (rys. 38). Wydłużenie czasu wyzarzania zaznaczało się zmniejszeniem gęstości dyslokacji. W strukturze pozostały jednak liczne układy dyslokacji, najczęściej prostoliniowych lub splotów, zaś w obszarach komórek zmniejszyła się grubośc siatek (rys. 39 i 40).

Radania wykazały, że struktura dyslokacyjna w rdzeniu drutów ze stopu NiCr9Pr była stosunkowo stabilna, nawet po długotrwałym wyżarzaniu w cza-, sie do 1000 h.

Odmienny był przebieg zjawisk strukturalnych w drutach wyzarzanych w próżni. Obecność niewielkiej ilości tlenu w atmosferze piecz powodowała utworzenie cienkiej warstwy tlenku NiO, osiągającej drubość 4 do 5 # m po 1000 h wyżarzania w temperaturze 900°C. Cechą wyrcżniającą strukturę drutów ze stopu NiCr9Pr wyżarzanych w próżni, była jednorodność wielkości ziarn na całym przekroju poprzecznym 'rys. 41 i 42). Wzrost wielkości ziarna w drutach wyżarzanych w próżni był wolniejszy. Po 1000 h wyżarzania rozmiar ziarna osiągał ok. 220 µm (rys. 43).

Nie stwierdzono różnie w koncentracji Cr i Si na przekroju drutu, która odpowiadała zawartości tych pierwiastków w stanie wyjściowym.



2

Także nie ujawniono różnic w koncentracji pierwiastków w ziernach o skrajnie zróżnicowanej wielkości.

W substrukterze drutów w miarę wydłużania czesu wyżarzemia obserwoweno spadek stałej eleciowej roztworu do 3,5355 Å. Stała sieciowa dla wszystkich czasów wyżarzania była większa od uzyskiwanej po wyżarzaniu w powietrzu (tabl. 3, rys. 37). Zmiana parametru sieci związana była ze zniekształceniami sieciowymi, na które wywierały wpływ: zmiana stężenie defektów budowy krystalicznej, obniżanie gestości dyslokacji oraz rozrost krystalitów.



Rys. 37. Wpływ czasu wyżerzenie drutu ze stopu NiCr9Pr o średnicy 3,0 mm w temperaturze 900°C na wielkość bloków D. zniekształcenia sieciowa 🕰 gęstość dyslokacji N i stałą sieciowę a

Struktura dyslokacyjna drutów wyżarzonych w próżni cechowała się nierównomiernym rozkładom dyslokacji. W niektórych obszarach dyslokacje tworzyły pętle i sploty, przekształcające się w mniej liczne i prostoliniowe dyslokacje lub fragmenty siatek (rys. 44, 46). Natomiast obszary w strukturze komórkowaj w miare wydłużania czasu wyżarzania zmniejszały grubości siatkowych granic (rys. 45, 47).

Przeprowadzone badania wykazały, że zjawiska utleniania powierzchni drutów ze stopów NiCr9Pr wywołują niejednorodność skłedu chemicznego, fazowego oraz zdefektowania na przekroju poprzecznym drutu, która można przedstawić schematycznie (rys. 48).

Zmiany strukturalne wywołane długotrwałym wyżarzaniem drutu w powietrzu i w próżni wpływały w istotny sposób na ich własności termoelektryczne i elektryczne (rys. 49, 50).

	<	tmosfora	powietrze			Pr	óžnie -	-
Obróbka	Sta	Wielkość bloków D, Â	Znia- ksztoł- cenia sia- ciowa ciowa anio ³	Gestość kstość kscji ca 2	stata sieciowa a, A	Wielkość bloków D Å	Znie- kszteł- cenie ciowe ciowe akiO ³	Gęstość dysloka- cji N,cm-2
Shiot 52%	3,5443	258	3,6	45×10 ¹⁰	1	-	-	1
Stan wyjściowy: 52% gniot + wyżerzenie 800°C przez 4 h	1		1	I	3 5392	302	1,5	3,3×10 ¹⁰
Stan wyjściowy + wyżerzanie 900°C przez 10 h	3,5388	306	1,4	33×10 ¹⁰		1	-	1
Sten wyjáciowy + wyżerzenie 900°C przez 100 h	3,5363	340	1.0	26×10 ¹⁰	3 5370	310	1,2	3,1×10 ²
Stan wyjściowy + wyżarzania 9000C przez 300 h	3,5332	370	0,8	22×10 ¹⁰	3 , 5361	330	1,1	2,7×10 ²
Stan wyjściowy + wyżarzanie 900°C przez 500 h	3,5305	392	0.7	19×10 ¹⁰	3 5358	340	1,0	2,6x10 ²
Stan wyjściowy + wyżarzanie 900°C przez 1000 h	3 , 5293	80	0.6	18×10 ¹⁰	3, 5355	360	1,0	2,3×10 ²

0

5

60

10

Tablica





Rys. 48 Schemat niejednorodności na przekroju drutu ze stopu NiCr9Pr o średnicy 3,0 mm po wyżarzaniu w temperaturze 900°C powyżej 500 h

Cr_a,Si_ö - koncentracja po wyżarzaniu w próżni, Cr₁,Si₁ - koncentracja po wyżarzaniu w powietrzu Oruty wyżarzone w powietrzu obniżyły swoją siłę termoelektryczną w stosunku do stanu wyjściowego. Wielkość odchylenia była tym większa, im wyżaza temperatura Domiaru i dłuższy czas wyżarzania. Większe zmiany STE obserwowano w początkowym okresie wyżarzania 'rys. 49a). Odchylenie wypadkowe zależało zarówno od utleniania, jak i zmian strukturalnych w rdzeniu.

Zastosowanie atmosfery próżniowej, eliminującej proces utleniania, powodował wzrost wartości STE związany jedynie ze spadkiem zdefektowania struktury. Odchylenia były zależne od temperatury pomiaru i czasu wyżarzania (rys. 49b).

Z otrzymanych wyników można wnioskować, że zjawiska zachodzące w substrukturze drutu bez udziału procesów utleniania, wywołujących zmianę składu chemicznego

roztworu, powodują nieznaczny wzrost STE stopów, czemu towarzyszył także wzrost oporu elektrycznego właściwego (rys. 50).

- 59 -



Rys. 49. Odchylenie wartości siły termoelektrycznej od wartości początkowej dla drutu ze stopu NiCr9Pr o średnicy 3,0 mm po wyżarzaniu w temperaturze 900°C w atmosferze: a) powietrza, b) próżni. Wartości mierzono w stosunku do elektrody platynowej i stanu wyjściowego drutu. Cyfry oznaczają czas wyżarzania w godzinach

io x

- 58 -



Rys. 50. Wpływ czasu wyżarzania w temperaturze 900°C na zmianę oporu elektrycznego właściwego drutu ze stopu NiCr9Pr o średnicy 3.0 mm dla różnej atmosfery

1 – druty wyżarzone w próżni, 2 – druty wyżarzone w powietrzu po usunięciu warstwy zgorzeliny, 3 – druty wyżarzone w powietrzu ze zgorzelinę. Oporność mierzona w temperaturze 20 – 2°C

Natomiast tworzenie się zgorzeliny oraz tlenków w strukturze rdzenia wywołało znaczny wzrost oporu elektrycznego drutów oraz wartości STE w poszczególnych temperaturach. Zmiany te wiązać należy nie tylko ze zdafektowaniem substruktury. lecz również ze zmianą koncentracji podstawowych pierwiastków stopowych, oddziaływujących na własności termoelektryczne stopu oraz ze zmianą składu fazowego. Utworzone w wyniku utleniania fazy posiadały zróżnicowane własności elektryczne, co zmieniało znacznie ich charakterystykę termometrycznę.

Zjawiska zachodzące w drutach ze stopu NiSi2PrSp, stanowiących drugą elektrodę termcelementu typu K, były podobne jak w drutach ze stopu NiCr9Pr.

Stop NiS12PrSp cięgniony na zimno z gniotem sumarycznym 52% posiadał strukturę jednofazówą o sieci A1 z teksturą osiową <111>. Stop posiadał własności ferromagnetyczne, zanikające w temperaturze 164°C (rys. 51).





W strukturze drutu występowały pojedyncze wtrącenia niemetaliczne w ilości 0,026% rozmieszczenia powierzchniowego o średnicy ok. 2,91 ¿um. Wtrącenia były głównie tlenkowe typu SiO₂, Al₂O₃, MgO i w minimalnej iłości złożone, siarczkowo-tlenkowe. Wtrącenia posiadały kształt kulisty i ulegały fragmentacji w procesie cięgnienia.

Struktura stopu składała się z ziarn o zmiennej wielkości, odkształconych w kierunku ciągnienia. Stała sieciowa roztworu wynosiła 3,5437 Å. Substruktura stopu cechowała się zielkością bloków 330 Å i zniekształceniami sieciowymi 3,1 x 10^{-3} . Gęstość dyslokacji w stanie zgniecionym wynosiła 2,7 x 10^{10} cm⁻² (tabl. 4). Dyslokacje były nierównomiernie rozłożone w osnowie. Dominowały układy siatkowe złożone ze splotów dyslokacji 'rys. 53).

Po wyżarzaniu końcowym w temperaturze 1000° C przez 4 h w próżni druty ze stopu NISi2PrSp uzyskały strukturę jednofazowę o sieci A1 i wielkości ziarna o ok. 94 µ m. Zróżnicowanie wielkości ziarna mieściło się w zakresie 40 do 160 µ m. Stała sieciowa roztworu wynosiła 3,5387 Å. Po wyżarzaniu zanikła tekstura. W substrukturze drutu następił wzrost wielkości bloków do ok. 368 Å oraz spadek zniekształceń sieciowych do 1,2 x 10⁻³ (tabl. 4). Substruktura dyslokacyjna cechowała się nierównomiernym rozkładem dyslokacji.

Wyróżniono obszary, w których dyslokacje tworzyły pętle i sploty, a także obszary o komórkowej strukturze, w których granice komórek posiadały zmiennę grubość i złożone były z siatek i splotów dyslokacji (rys.54).

Analiza rozkładu powierzchniowego Ni, Si i Mn na przekroju drutu wykazała jednorodność chemiczną stopu, co ujawniono zarówno w rozkładzie powierzchniowym, jak i liniowym, prowadzonym na przekroju poprzecznym drutu. Niejednorodność w rozkładzie pierwiastków zaznaczała się jedynie w pobliżu wtrąceń niemetalicznych. Analiza punktowa przeprowadzona w ziarnach o skrajnie zróżnicowanych rozmiarach zarówno w rdzeniu. jak i w pobliżu powierzchni. nie wykazała zasadniczych różnic koncentracji podstawowych pierwiastków decydujących o STE drutu.

Stwierdzono nieznaczne różnice w zawartości Si,Mn na długości drutu. które mieściły się w tolerancji składu stopu, przyczyniając się niewątpliwie do rozrzutu wartości STE na długości drutu (rys. 18). Niejednorodność chemiczną i strukturalną na długości drutu oddziaływała także na rozrzut oporu elektrycznego właściwego, który zmieniał się w zakresie 0,23780 do 0,23693μΩm. Lokalna niejednorodność strukturalna. wywołana 8-krotnym przeginaniem drutu, powodowała zmianę oporu właściwego o ok. 1%. któremu odpowiada zmiana wartości STE w temperaturze 1000⁰C w stosunku do stanu wyjściowego o ok. 5 do 7μV.

Podczas nagrzewania obserwowano nieznaczny wzrost oporu elektrycznego właściwego (rys. 55). Stop posiadał liniową zależność wydłużenia od temperatury (rys. 56). Charakterystyka termoelektryczna stopu NiSi2PrSp odniesiona do elektrody platynowej była prostoliniowa (rys. 57).





- 62 -





Stabilność charakterystyki termometrycznej drutów ze stopu NiSi2PrSp ulegała zmianie w czasie długotrwałej pracy. Decydujący wpływ na zmianę wartości STE w poszczególnych temperaturach wywierało, podobnie jak w stopach NiCr9Pr, utlenianie powierzchni drutu, w mniejszym zaś stopniu zjawiska zachodzące w substrukturze rdzenia drutu.

Badanie kinetyki utleniania przeprowadzone w zskresie temperatur 800 do 1000° C w czasie do 1000 h w atmosferze powietrza wykazało, że można je opisać prawem zbliżonym do parabolicznego, a mianowicie: $\Delta g = A \mathcal{E}^{\circ}$, gdzie Δg jest przyrostem grubości warstwy tlenków, A = 14,74 do 27,12, n = 0,43 do 0,52 przy współczynniku korelacji dopasowania w analizie regresji II stopnia w zakresie 0,96 do 0,99 (rys. 24).



Rys. 57. Charakterystyka termometryczna stopów NiCr9Pr i NiSi2PrSp względem Pt oraz zestawu NiCr9Pr - NiSi2PrSp względem termoelementu kontrolnego

Druty ze stopu NiSi2PrSp utleniały się intensywniej niż druty ze stopu NiCr9Pr (rys. 24, 25). Szybkość przyrostu zgorzeliny była także uzależniona od średnicy, która decydowała o stosunku powierzchni do objętości drutu.

Szybkość utleniania drutów była intensywna w całym badanym przedziale czasowym i tym większa, im wyższa temperatura. Na drutach o średnicy 3,0 mm po 100 h wyżarzania w temperaturze 1000⁰C zgorzelina osiągała grubość ok. 380μm, a po 1000 h już ok. 755μm.

W czasie utleniania na powiąrzchni drutu tworzył się początkowo tlenek NiO. Z wydłużeniem czasu powyżej 10 h wyżarzania w warstwie tlenków powstawały skupiska SiO₂, głównie w pobliżu powierzchni stopu (rys. 58-60). Skupiska SiO₂ w miarę wydłużania czasu tworzyły przerywane warstwy o zmiennej grubości.

Obok tlenku S10₂ # warstwie zgorzeliny powyżej 100 h wyżarzania pojawiał się także NiAl₂0₄ (rys. 61-64). Po 500 h wyżarzania skupiska tlenków S10₂ i NiAl₂0₄, występujące w pobliżu powierzchni mesalu, były bardżiej zwarte i grubeze (rys. 65-67).

Po 1000 h wyżarzania struktura zgorzeliny składała się z zewnętrznej warstwy tlenku NiO podatnej do odwarstwiania od podłoża, warstwy zgorzeliny, złożonej z mieszaniny tlenków NiO, NiAl $_2$ O₄ i SiO₂, zachowującej często morfologię ziarn byłego roztworu. W warstwie przylegającej bezpośrednio do metalu dominoweł udział SiO₂ i NiAl $_2$ O₄ (rys. 68).



W stopach tych proces utleniania zmieniał jednorodności rozkładu pierwiastków na przekroju poprzecznym drutu. Analiza rozkładu liniowego krzemu i manganu wykazała wzrost zawartości jedynie krzemu w zgorzelinie, a spadek w rdzeniu drutów. Krzem w stopie NiSi2PrSp wywiera decydujący wpływ na wartość STE w poszczególnych temperaturach [30]. Analiza punktowa w mikroobszarach zgorzeliny, w których ujawniono największą koncentrację krzemu, wykazała, że po 1000 godzinach wyżarzania w temperaturze 900° C w atmosferze powietrza jego ilość wynosiła ok. 40,5%, podczas gdy w rdzeniu jego koncentracja spadła z 2,5 do 2,0%. Po 500 godzinach wyżarzania w tej temperaturze zawartość Si w rdzeniu wynosiła 2,16%. Spadek koncentracji Si w rdzeniu związany był z dyfuzja tego pierwiastka do zgorzeliny.

Podobnie jak w drutach ze stopu NiCr9Pr, proces utleniania wzdłuż granic oraz w strefie wewnętrznego utleniania hamował migrację granic ziarn. Dordzeniowy rozwój utleniania kształtował niejednorodność rozrostu ziarna na przekroju poprzecznym. W warstwie z tlenkami na granicach ziarn po 10h wyżarzania w atmosferze powietrza w temperaturze 900°C wielkość ziarn wynosiła ok. 120 µm (rys. 36), a po 1000 h ok. 300 µm. W rdzeniu drutu rozrost ziarna był bardziej intensywny i zmieniający się progresywnie do czasu wyżarzania. Po 1000 h wyżarzania wielkość ziarna osiągała ok. 760 µm (rys. 36). Zatem w stopie NiSi2PrSp zarówno szybkość przyrostu zgorzeliny jak i wielkość ziarn były zdecydowanie większe, niż w drutach ze stopu NiCr9Pr. Fakt ten stanowił o nierównomiernym zużywaniu się poszczególnych elektrod termoelementu K, co wynikało zarówno ze zróżnicowanej odporności na korozję gazową, jak również skłonności do pękania, wywołanego gruboziarnistością. Nadmierna kruchość drutów ze stopu NiSi2PrSp stanowiła podstawową przyczynę niskiej trwałości termoelementów typu K.

Proces utleniania wywierał również wpływ na zmianę substruktury roztworu. Z wydłużeniem czasu wyżarzania w atmosferze powietrza zmniejszał się parametr sieci roztworu z 3,5387 Å do 3,5247 Å po 1000 h wyżarzania w temperaturze 900°C. Parametr sieci roztworu zmniejszał się stopniowo ze wzrostem czasów wyżarzania i związany był z obniżeniem koncentracji Si oraz gęstości defektów budowy krystalicznej (rys. 74 i tabl. 4). Spadkowi stałej sieciowej roztworu towarzyszyły obniżenie wartości zniekształceń sieciowych i wzrost wielkości bloków.

Zastomowanie próżni przemysłowej do wyżarzanie drutów ze stopu NiSi2PrSp zahamował wzrost zgorzeliny. Na jego powierzchni tworzyła się jedynie warstewka NiO o grubości ok. 5 µm po 1000 h wyżarzania w temperaturze 900⁰C.



Rys. 74. Wpływ czasu wyżarzania drutu ze stopu NiSi2PrSp o średnicy 3,0 mm w temperaturze 900°C, w atmosferze powietrza i próżni na wielkość bloków D, zniekształcenia sieciowe 🛆 gęstość dyslokacji N i stałą sieciowę a

Wyeliminowanie procesu utleniania powierzchni drutu zmieniało zjawiska strukturalne. Zaznaczył się wolniejszy rozrost ziarnz (rys. 43). Wiałkość ziarn zwiększała się intensywnie w czasie do 100 h. Po 1000 h wyżarzania ziarna osięgały rozmiar ok. 323 µm. Strukturę cechowała jednorodność wielkości ziarn na przekroju poprzecznym. Nie stwierdzono również zmian koncentracji krzemu i manganu na przekroju drutów oraz zróżnicowania zawartości tych pierwiastków w ziarnach o skrajnych rozmiarach. Ujawniono jedynie różnice na długości drutów, które były konsekwencją niejednorodności chemicznej pochodzenia metalurgicznego.

W substrukturze roztworu w rdzeniu drutów stwierdzono znacznie większę gęstość dyslokacji i większe rozmiary bloków (tabl. 4 i rys. 74). Natomiast zniekształcenia sieciowe zmieniały się w sposób podobny. Przebieg zmian w strukturze roztworów drutów wyżarzonych w próżni ze wzrostem czasu wyżarzenia był podobny jak w drutach wyżarzonych w powietrzu. Na podkreślenie zasługuje wolniejszy spadek stałej sieciowej,który związany był jedynie ze zmianą zdefektowania sieci.

W substrukturach drutów ze stopu NiSi2PrSp obniżała się gęstość dyslokacii w miarę wydłużania czasu wyżarzania.

W obszarach, w których po wyżarzaniu końcowym obserwowano niewielką gęstość dysłokacji, tworzących pętle i spłoty, zaobserwowano stopniowy zanik dysłokacji poprzez anihilację oraz skracanie długości dysłokacji krzywoliniowych, prowadzący do układów pojedynczych dysłokacji prostolinioTablics 4

temperaturze 900°C substruktury stopu NiSi2PrSp po różnych czessch wyżsrzenie w w steostarze nowistrze i w oróżsł Charakteryetyka

		Atmosfers	Dowietrze			Próż	oie	
Obróbka	Staža sieciowe s. A	Wielkość bloców D. A	Znie- kszteł- cenie sie- ciowe ciowe z x 10 ³	Gesość dysloks- cji N cm ⁻²	State stactows s. A	Wielkość bloków D, Å	Znie- kszteł- cenie sie- ciowe a x 10 ³	Gestość dyslote- cji N. cm-2
Gniot 52%	3,5437	330	3,1	2,7×10 ¹⁰		1	1	1
Stan wyjściowy: 52% gniot + wyżarzanic 1000°C przez 4 h	1				3 , 5387	368	1,2	2,2×10 ¹⁰
Stan wyjściowy + wyżarza- nie 900°C przez 10 h	3,5378	421	1,0	1,8×10 ¹⁰				I
Stan wyjściowy + wyżarza- nie 900°C przez 100 h	3 ,5337	475	0,6	1,3×10 ¹⁰	3, 5365	430	0.7	1,6×10 ¹⁰
Stan wyjściowy + wyżarza- nie 900°C przez 300 h	3,5311	520	0,3	1,1×10 ¹⁰	3,5330	460	0.4	1 4×10 ¹⁰
Stan wyjściowy + wyżarza- nie 900°C przez 500 h	3,5286	560	0,2	0,9×10 ¹⁰	3,5310	500	0,1	1,2×10 ¹⁰
Stan wyjściowy + wyżarza- nie 900°C przez 1000 h	3,5247	610	0,1	0,8×20 ¹⁰	3 5293	540	1,0	1,0×10 ¹⁰

- 66 -

wych lub też całkowitego ich zaniku (rys. 75-77). Natomiast w obszarach o strukturze siatkowej obserwowano wzrost wielkości siatek z równoczesnym zmniejszaniem się gęstości dyslokacji w siatkach (rys. 76), prowadzący ostatecznie do licznych tylko gragmentów chaotycznych siatek dyslokacyjnych (rys. 77).

Nie stwierdzono zasadniczych różnic w przebudowie struktury dyslokacyjnej drutów wyżarzonych w atmosferze powietrza i w próżni (rys. 79). W strukturze drutów wyżarzonych w atmosferze powietrza zaznaczyła się nieznacznie mniejsza gęstość dyslokacji i większa rozmiary bloków.

Struktura dyslokacyjna w rdzeniu drutów stopu NiSiPrSp była mniej stabilna aniżeli w stopach NiCr9Pr; cechowała się też mniejszę gęstościę dyslokacji i większymi rozmiarami bloków. Stała sieciowa po wyżarzaniu w powistrzu była mniejsza i bardziej zbliżona do parametru niklu.

Dla drutów ze stopu NiSiPrSp utlenianie powierzchni zmieniało zarówno niejednorodność składu chemicznego, jak i wielkości ziarn w przekroju poprzecznym drutu (rys. 80).



Rys. 80. Schemat niejednorodności struktury ze stopu NiSi2PrSp o średnicy 3,0 mm po wyżerzaniu w temperaturze 900°C powyżej 500 h

Si_o - koncentracja po wyżarzaniu w próżni, Si₁ - koncentracja po wyżarzaniu w powietrzu

opór elektryczny właściwy wzrastał, przy czym najniższe wartości uzyskano dla drutów wyżarzonych w próżni.

Niejednorodność strukturalna wpływała decydująco ne zmianę własności elektrycznych drutu (rys. 81).

Pomiar STE po różnych czasach wyżarzania drutów w temperaturze 900°C, zarówno w atmosferze powietrza, jak i w próżni, wykazał, że wartości obniżają się i są tym większe, im dłuższy jest czas wyżarzania (rys. 81). Zaznaczał się przy tym wpływ atmosfery, Wartość STE w temperaturze 1000°C po wyżarzaniu w próżni obniżyla się o ok. 38 µV. Natomiast druty wyżarzone w atmosferze powietrza obniżały STE w odniesieniu do identycznych warunków i stanu wyjściowego o ok. 90 µV.

Zmianie STE drutów ze stopu NiSi2PrSp towarzyszył wzrost oporu elektrycznego (rys. 82). Ze wzrostem czasu wyżarzania



Rys. 81. Odchylenie wartości siły termoelektrycznej od wartości poczatkowej dla drutu ze stopu NiSi2PrSp o średnicy 3.0 mm po wyżarzaniu w temperaturze 900°C w atmosferze: a) powietrza, b) próżni. Wartość mierzono w stosunku do elektrody platynowej i stanu wyjściowego drutu. Cyfry oznaczaję czas wyżarzania w godzinach



Rys. 82. Wpływ czasu wyżarzania w temperaturze 900⁰C na zmianę oporu elektrycznego właściwego drutu ze stopu NiSi2PrSp o średnicy 3,0 mm dla różnej atmosfery

1 – druty wyżarzone w próżni, 2 – druty wyżarzone w powietrzu po usunięciu warstwy zgorzeliny, 3 – druty wyżarzone w powietrzu ze zgorzelinę. Opór mierzono w temperaturze 20 ± 2°C.

Stabilność charakterystyki termometrycznej termoelementów typu K jest uzależniona od stabilności termometrycznej poszczególnych elektrod. Złożone zjawiska strukturalne decydują o zmianach wartości STE w poszczególnych temperaturach. Z przeprowadzonych badań wynika, że w przypadku, gdy w jednofazowych strukturach drutu zachodzą jedynie zmiany w substrukturze, stabilność charakterystyki jest zadowalająca.

Maksymalne odchylenia wartości STE po 1000 h wyżarzania w próżni w temperaturze 900°C nie przekraczały +0.3°C w temperaturach do 400°C, zaś +0.5°C powyżej 400°C. Natomiast, gdy zmieniała się koncentracja pierwiastków wskutek ich dyfuzji do zgorzeliny oraz tworzyły się struktury wielofazowe, wówczas odchylenia wartości STE były znacznie wyższe. Po 1000 h wyżarzania w temperaturze 900°C zmiana wartości STE w temperaturach do 400°C nie przekraczała +2,4°C, natomiast powyżej 400°C mieściła się w zakresie do +3,8°C.

- 69 -

Przeprowadzone badania wykazały, że pomiędzy strukturą i własnościami termoelektrycznymi termoelementów typu K istnieje ścisła współzależność. Określoną charakterystykę termometryczną tych stopów uzyskuje się głównie przez dobór odpowiedniego składu chemicznego. Jednorodność chemiczna oraz strukturalna decyduje o odchyleniach wartości STE na długości drutu. Jednorodność chemiczną stopów zapewnić można odpowiednio dobrę technologią wytapiania, odlewania oraz obróbkę cieplną i plastyczną na gorąco. Natomiast jednorodność strukturalną, wyrażającą się równomiernym zdefektowaniem struktury krystalicznej, osiągnąć można przez stosowanie powtarzalnych gniotów sumarycznych podczas ciągnienia na zimno oraz ustalonych w wąskich tolerancjach temperatur i czasów wyżarzania międzyoperacyjnego i końcowego. Warunkami tymi można także regulować w pewnym zakresie charakterystykę termometryczną stopów.





Stabilność charakterystyki termometrycznej stopów na osnowie niklu zmew leży od zjawisk strukturalnych, wynikających ze zmiany składu chemicznego, fazowego i zdefektowania. Struktura jest uzależniona od warunków termodynamicznych, głównie składu atmosfery oraz temperatury i czasu wyżerzania.

.

W przypadku długotrwałej eksploatacji termoelementów typu K w atmosferze obojętnej, nie powodującej tworzenia zgorzeliny na powierzchni drutu, w ich strukturze zachodzą jedynie zjawiska związane z uporządkowaniem [92-96] i obniżaniem gęstości defektów. Uporządkowanie roztworu i tworzenie stanu K przyczynia się do wzrostu oporu elektrycznego właściwego [37]. Zjawisku temu towarzyszy spadek gęstości dyslokacji, obniżający wartość zniekształceń sieciowych i parametru roztworu. W procesie tym zaznacza się także wzrost rozmiarów bloków oraz wielkości ziarn. Wszystkie te zjawiska w sumie wywołuję wzrost STE termoelementu w stesunku do stanu wyjściowego. Wzrost ten jest jednak niezneczny. Po ok. 1500 godzinach wyżarzania termoelementów typu K o średnicy 3,0 mm w próżni w zakresie temperatury 800 do 1000⁰C spadek wartości STE nie przekracza wartości $+0,3^{\circ}C$ dla temperatur do 400[°]C, a powyżet $+0,5^{\circ}C$.

Odchylenia wartości STE nie wykraczają poza zakres przewidziany ustaleniami międzynarodowymi [12-18]. Wyeliminowanie termoelementu z eksploatacji następuje wyłącznie wskutek nadmiernej jego kruchości wywołenej rozrostem ziarn, szczególnie w drutach ze stopu NiSi2PrSp. Czas tan jest średnim okresem trwałości termoelementów o średnicy 3,0 mm, pracujących w atmosferze powietrza. Po tym czasie następuje zniszczenie głównie wskutek utlenienia na wskroś. Dla termoelementów o mniejsmych średnicach trwałość jest odpowiednio krótsza i uzależniona od temperatury eksploatacji.

Atmosfera powietrza wywiera wyrażny wpływ na przebieg zjawisk strukturalnych i zmianę stabilności termometrycznej termoelementów. Na powierzchniach poszczególnych termoelektrod tworzy się zgorzelina, w której składzie największy swój udział posiada tlenek NiO. Obecność faz tlenkowych w strukturach elektrod zmienia ich własności elektryczne i jednorodność na przekroju. Przewodność elektryczna tlenków związana jest z istnieniem defaktów punktowych. Jonowe i elektronowe defekty w sieciach tlenków w odpowiednio wysokich temperaturach sę w ciągłym ruchu pod wpływem drgań termicznych. Zdefektowanie tlenków jest złożone i uzależnione od warunków termodynamicznych. Ich zmiana wywołuje zakłócenia równowagi ilościowej poszczególnych rodzajów defektów i przesunięcie zdefektowania dominującego. W rezultacie tlenki o charakterze półprzewodników zmieniają się z typu dziurowego "p" na typ "n" lub odwrotnie. Ma to decydujący wpływ na sposób przenoszenia ładunku elektrycznego z nośników dodatnich na swobodne elektrony w paśmie przewodnictwa lub odwrotnie.

Pod wpływem wzrostu temperatury rośnie przewodnictwo elektryczne w warstwie zgorzeliny, wynikające ze wzrostu stężenia i ruchliwości nośników.

Odmienny charakter przewodnictwa, ruchliwości i stężenie nośników prądu elektrycznego występuje w metalicznym rdzeniu. Jego przewodnictwo nie zależy zasadniczo od ruchliwości nośników naboju, lecz głównie od ilości nośników. Rdzeń metaliczny ponadto nie jest jednorodny strukturalnie. Na jego przekroju zmienia się wielkość ziarna i struktura fazowa. W poszczególnych strefach występują różnice w ilości, rodzaju i rozmieszczeniu składników fazowych, a tym samym w zdefektowaniu osnowy. W wyniku tego na przekroju własności elektryczne poszczególnych stref są niejednakowe. Występują jednek poważne trudności eksperymentalne w ujawnieniu wpływu poszczególnych stref na własności elektryczne i termoelektryczne. O ich wpływie można jedynie wnioskować w oparciu o badenia metalograficzne i zmiany wypadkowej siły termoelektrycznej oraz oporu elektrycznego. Opór elektryczny rdzenia zależy od składowej, będącej funkcją temperatury T i jest związany z rozpraszaniem fal elektronowych na fononach sieci. Natomiast pozostała składowa pochodzi od zdefektowania struktury wywołanego zarówno zmianą koncentracji atomów dodatków stopowych w roztworze, jak i pozostałymi defektami budowy krystalicznej. Praktycznie składowa ta nie zależy od temperatury, aczkolwiek zdefektowanie drutów termoelektrod zmienia się w zależności od atmosfery, temperatury i czasu.

Opór elektryczny zależy od temperatury rośnie z jego wzrostem. Natomiast druga składowa oporu właściwego maleje z obniżeniem stężenia defektów lub atomów domieszkowych.

W badanych termoelektrodach zjawiska są dosyć złożone i przeciwstawne. Obok spadku stężenia dodatków stopowych i zdefektowania w rdzeniu, wywołujących zgodnie z regułą Matthiessena obniżenie oporu właściwego, występują przeciwstawne procesy porządkowania roztworu i tworzenia stanu K [82-87], a także procesy wydzielania w strefie wewnętrznego utleniania oraz w obszarach z siatką tlenków na granicach ziarn roztworu. Jak wykazały badania, wypadkowy opór właściwy rośnie z wydłużeniem czasu wyżarzania i rozwojem wymienionych procesów. Wskazuje to jednak na dominujące znaczenie procesu wydzielania w roztworze, ewentualnie jego porządkowanie [83].

Dodatkową kwestią, która utrudnia rozdzielenie poszczególnych efektów, jest systematyczne zmniejszanie się średnic drutów wskutek utleniania lub też wpływu samej średnicy elektrod na oporność właściwą. Efekty rozmiarowe są dość oczywiste. Bowiem zmniejszająca się średnica elektrody zbliża się stopniowo do średniej, swobodnej drogi elektronów w objętości materiału rdzenia i część elektronów przewodnictwa będzie uderzać o powierzchnię rozpraszając się na niej. Efekty te wpływają na zależność oporu właściwego od średnicy drutu [6, 123].

Interpretacja zmian własności elektrycznych w poszczególnych strefach przekroju poprzecznego elektrod jest dosyć trudna. W oparciu o liczne prace szeroko omówione w przeglądzie piśmiennictwa [83-96] oraz badania własne można potwierdzić ścisłą współzależność własności elektrycznych i termoelektrycznych od struktury tych stopów. Dodatkowo podkreślić należy, że w pracach [83-86] badania przeprowadzono na próbkach płaskich bez uwzględnienia procesów utleniania. Zmiany zawartości dodatków stopowych dokonywano na drodze metalurgicznej. Wyniki tych badań ujmujących specyficzne wielkości fizyczne, można wykorzystać jedynie do interpretacji zja-

- 70 -

- 71 -

W przypadku długotrwałej eksploatacji termoelementów typu K w atmosferze obojętnej, nie powodującej tworzenia zgorzeliny na powierzchni drutu, w ich strukturze zachodzą jedynie zjawiska związane z uporządkowaniem [92-96] i obniżaniem gęstości defektów. Uporządkowanie roztworu i tworzenie stanu K przyczynia się do wzrostu oporu elektrycznego właściwego [37]. Zjawisku temu towarzyszy spadek gęstości dyslokacji, obniżający wartość zniekształceń sieciowych i parametru roztworu. W procesie tym zaznacza się także wzrost rozmiarów bloków oraz wielkości ziarn. Wszystkie te zjawiska w sumie wywołują wzrost STE termoelementu w stesunku do stanu wyjściowego. Wzrost ten jest jednak nieznaczny. Po ok. 1500 godzinach wyżarzania termoelementów typu K o średnicy 3,0 mm w próżni w zakresie temperatury 800 do 1000⁰C spadek wartości STE nie przekracza wartości $+0,3^{0}C$ dla temperatur do 400⁰C, a powyżej $+0,5^{0}C$.

Odchylenia wartości STE nie wykraczają poza zakres przewidziany ustaleniami międzynarodowymi [12-18]. Wyeliminowanie termoelementu z eksploatacji następuje wyłącznie wskutek nadmiernej jego kruchości wywołanej rozrostem ziarn, szczególnie w drutach ze stopu NiSi2PrSp. Czas ten jest średnim okresem trwałości termoelementów o średnicy 3,0 mm, pracujących w atmosferze powietrza. Po tym czasie następuje zniszczenie głównie wskutek utlenienia na wskroś. Dla termoelementów o mniejsmych średnicach trwałość jest odpowiednio krótsza i uzależniona od temperatury eksploatacji.

Atmosfera powietrza wywiera wyraźny wpływ na przebieg zjawisk strukturalnych i zmianę stabilności termometrycznej termoelementów. Na powierzchniach poszczególnych termoelektrod tworzy się zgorzelina, w której składzie największy swój udział posiada tlenek NiO. Obecność faz tlenkowych w strukturach elektrod zmienia ich własności elektryczne i jednorodność na przekroju. Przewodność elektryczna tlenków zwięzana jest z istnieniem defektów punktowych. Jonowe i elektronowe defekty w sieciach tlenków w odpowiednio wysokich temperaturach są w ciągłym ruchu pod wpływem drgań termicznych. Zdefektowanie tlenków jest złożone i uzależnione od warunków termodynamicznych. Ich zmiana wywołuje zakłócenia równowagi ilościowej poszczególnych rodzajów defektów i przesunięcie zdefektowania dominującego. W rezultacie tlenki o charakterze półprzewodników zmieniają się z typu dziurowego "p" na typ "n" lub odwrotnie. Ma to decydujący wpływ na sposób przenoszenia ładunku elektrycznego z nośników dodatnich na swobodne elektrony w paśmie przewodnictwa lub odwrotnie.

Pod wpływem wzrostu temperatury rośnie przewodnictwo elektryczne w warstwie zgorzeliny, wynikające ze wzrostu stężenia i ruchliwości nośników.

Odmienny charakter przewodnictwa, ruchliwości i stężenia nośników prądu elektrycznego występuje w metalicznym rdzeniu. Jego przewodnictwo nie zależy zasadniczo od ruchliwości nośników naboju, lecz głównie od ilości nośników. Rdzeń metaliczny ponadto nie jest jednorodny strukturalnie. Na jego przekroju zmienia się wielkość ziarna i struktura fazowa. W poszczególnych strefach występują różnice w ilości, rodzaju i rozmieszczeniu składników fazowych, a tym samym w zdefektowaniu osnowy. W wyniku tego na przekroju własności elektryczne poszczególnych stref są niejednakowe. Występują jednak poważne trudności eksperymentalne w ujawnieniu wpływu poszczególnych stref na własności elektryczne i termoelektryczne. O ich wpływie można jedynie wnioskować w oparciu o badania metalograficzne i zmiany wypadkowej siły termoelektrycznej oraz oporu elektrycznego. Opór elektryczny rdzenia zależy od składowej, będącej funkcją temperatury T i jest związany z rozpraszaniem fal elektronowych na fononach sieci. Natomiast pozostała składowa pochodzi od zdefektowania struktury wywołanego zarówno zmianą koncentracji atomów dodatków stopowych w roztworze, jak i pozostałymi defektami budowy krystalicznej. Praktycznie skłedowa ta nie zależy od temperatury, aczkolwiek zdefektowanie drutów termoelektrod zmienia się w zależności od atmosfery, temperatury i czasu.

Opór elektryczny zależy od temperatury rośnie z jego wzrostem. Natomiast druga składowa oporu właściwego maleje z obniżeniem stężenia defektów lub atomów domieszkowych.

W badanych termoelektrodach zjawiska są dosyć złożone i przeciwstawne. Obok spadku stężenia dodatków stopowych i zdefektowania w rdzeniu, wywołujących zgodnie z regułą Matthiessena obniżenie oporu właściwego, występują przeciwstawne procesy porządkowania roztworu i tworzenia stanu K [82-87], a także procesy wydzielania w strefie wewnętrznego utleniania oraz w obszarach z siatką tlenków na granicach ziarn roztworu. Jak wykazały badania, wypadkowy opór właściwy rośnie z wydłużeniem czasu wyżarzania i rozwojem wymienionych procesów. Wskazuje to jednak na dominujące znaczenie procesu wydzielania w roztworze, ewentualnie jego porządkowanie [83].

Dodatkową kwestią, która utrudnia rozdzielenie poszczególnych efektów, jest systematyczne zmniejszanie się średnic drutów wskutek utleniania lub też wpływu samej średnicy elektrod na oporność właściwą. Efekty rozmiarowe są dość oczywiste. Bowiem zmniejszająca się średnica elektrody zbliża się stopniowo do średniej, swobodnej drogi elektronów w objętości materiału rdzenia i część elektronów przewodnictwa będzie uderzać o powierzchnię rozpraszając się na niej. Efekty te wpływają na zależność oporu właściwego od średnicy drutu [6, 123].

Interpretacje zmian własności elektrycznych w poszczególnych strefach przekroju poprzecznego elektrod jest dosyć trudna. W oparciu o liczne prace szeroko omówione w przeglądzie piśmiennictwa [83-96] oraz badania własne można potwierdzić ścisłą współzależność własności elektrycznych i termoelektrycznych od struktury tych stopów. Dodatkowo podkreślić należy, że w pracach [83-86] badania przeprowadzono na próbkach płaskich bez uwzględnienie procesów utleniania. Zmiany zawartości dodatków stopowych dokonywano na drodze metalurgicznej. Wyniki tych badań ujmujących specyficzne wielkości fizyczne, można wykorzystać jedynie do interpretacji zja- 72 -

W świetle przeprowadzonych badań strukturalnych watpliwości budzą także wzory empiryczne, określające zależność STE od grubości zgorzeliny [99], a także od grubości zgorzeliny i rdzenia oraz ich oporu elektrycznego [97]. Istnieje wprawdzie pewna zgodność wyników obliczeń z pomiarami STE, lecz poważne trudności występują jednak przy ustaleniu grubości poszczególnych warstw, szczególnie gdy tworzą się siatki tlenków oraz strefy wewnętrznego utleniania. Trudno też ustalić precyzyjnie wartości oporu właściwego rdzenia i zgorzeliny, które podlegają ciągłym zmianą i są funkcją ilościowego i jakościowego składu fazowego.

W oparciu o uzyskane wyniki stwierdzono, że o trwałości termoelementu typu K decyduje głównie elektroda ze stopu NiSi2PrSp, która szybciej zmienia swoją charakterystykę termometryczną wskutek intensywniejszego utleniania, rozrostu ziarna oraz mniej stabilnej struktury. Nadmierna kruchość tej elektrody decyduje także o mechanicznej trwałości całego termoelementu.

the second se

5. WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynikają uogólnienia zarówno o znaczeniu poznawczym, jak i technologicznym.

1. Struktura otrzymana przez dobór składu chemicznego i warunków technologicznych decyduje o własnościach termoelektrycznych.

2. Podczas długotrwałej eksploatacji termoelementów typu K następuje zmiana wartości siły termoelektrycznej, tym większa, im wyższa jest temperatura i dłuższy czas.

3. Decydujący wpływ na wielkość zmian STE wywiera atmosfera eksploatacji. W atmosferach utleniających na powierzchniach termoelektrod tworzy się zgorzelina, a równocześnie zmienia się skład fazowy oraz jednorodność chemiczna i strukturalna na przekroju poprzecznym. W atmosferach obojętnych zachodzę jedynie zmiany zdefektowania jednofazowej struktury rdzenia w sposób jednorodny na całym przekroju.

4. Kinetyka utleniania drutów ze stopów NiCr9Pr i NiSi2PrSp może być opisana prawem zbliżonym do parabolicznego.

5. Proces utleniania przebiega początkowo przez tworzenie zgorzeliny o zmieniającym się składzie fazowym ilościowym i jakościowym, a następnie rozwija się w kierunku rdzenia poprzez tworzenie siatki tlenków, a także stref wewnętrznego utleniania. Proces ten przyczynia się do obniżenia koncentracji podstawowych dodatków stopowych w rdzeniu, wpływających istotnie na zmianę STE termoelektrod. Intensywniejszy rozwój tego procesu w drutach ze stopu NiSi2PrSp wpływa decydująco na wypadkową siłę termoelektryczną termoelementu.

6. Utlenianie powierzchni elektrod przyspiesza zmiany w substrukturze ich rdzenia. Następuje obniżenie ilości defektów budowy krystalicznej, a w szczególności zmniejszenie gęstości dyslokacji przez anihilację i skracanie długości dyslokacji krzywoliniowych, co prowadzi do układów pojedynczych dyslokacji prostoliniowych lub też do całkowitego ich zaniku. W obszarach o strukturze siatkowej obserwuje się wzrost wielkości siatek związany z rozrostem bloków, a także spadek gęstości dyslokacji w siatkach dyslokacyjnych. Procesowi temu towarzyszy równoczesny spadek koncentracji dodatków stopowych wskutek ich dyfuzji w kierunku powierzchni drutu. Obydwa zjawiska przyczyniają się do obniżenia stałej sieciowej roztworu, zniekształceń sieciowych i jednorodnego rozrostu ziarna na przekroju. 7. Im stabilniejsza jest struktura i substruktura w czasie eksploatacji, tym stabilniejsze są własności termoelektryczne.

8. Odpowiednią stabilność własności termoelektrycznych można uzyskać przez dobór gniotu, temperatury i czasu wyżarzania końcowego, decydujących o trwałości struktury dyslokacyjnej oraz przez ograniczenie utleniania, wywołującego zmianę koncentracji dodatków stopowych.

9. Proces utleniania elektrod ze stopu NiCr9Pr wywołuje obniżenie STE, natomiast zjawiska zachodzące w strukturze rdzenia powodują nieznaczny wzrost STE, wskutek czego wypadkowa siła termoelektryczna jest obniżona. W elektrodach ze stopu NiSi2PrSp zarówno proces utleniania, jak i zjawiska zachodzące w rdzeniu obniżają wartości STE.

10. Stopy NiCr9Pr i NiSi2PrSp przeznaczone na termoelementy typu K, odpowiadające wymogom norm krajowej i zagranicznych powinny posiadać następujący skład chemiczny:

- stop NiCr9Pr: C max, 0,01%; Mn 0,05-0,10%; Si 0,20-0,40%; Al 0,05-0,10%; Mg, W, Mo, Co max. 0,10%; V, Cu max. 0,03%; As, Bi, Pb, Sb max. 0,003% reszta Ni zawartość gazów nie powinna przekraczać:
 H max. 5 ppm; N max. 40 ppm; O max. 40 ppm,
- stop NiSi2PrSp: C max. 0,01%; Si 2,30-2,60%; Mn 0,05-0,30% zależnie od zawartości Si, a mianowicie przy Si - 2,3%; Mn - 0,3%, przy Si -2,4%; Mn - 0,2%; przy Si - 2,5-2,6%; Mn - 0,50-0,10%; Al, Cr - max. 0,1%; P - max. 0,005%; S - max. 0,005%; Mg, Mo, Co - max. 0,10%; Fe, Cu - max. 0,05%; W, V - max. 0,03%; As, Bi, Pb, Sb - max. 0,003%; reszta Ni. Zawartość gazów nie powinna być wyższa, aniżeli: H - max. 5 ppm; N - max. 40 ppm; O - max. 40 ppm.

11. Najmniejsze odchylenia wartości STE od nominalnych w poszczególnych temperaturach osiąga się przez zastosowanie powtarzalnych warunków technologicznych, a mianowicie: gnioty sumaryczne ok. 50%, wyżarzanie międzyoperacyjne w temperaturze 800[±]20[°]C przez 4 godziny, a końcowe w temperaturze 800[±]10[°]C przez 4 godziny dla stopu NiCr9Pr i w temperaturze 1000[±]20[°]C przez 2 godziny dla stopu NiSi2PrSp. Do wyżarzania stosować należy atmosferę ochronną lub próżnię.

12. Średnia żywotność termoelementów o średnicy 3,0 mm eksploatowanych w atmosferze powietrza w temperaturze 1000°C wynosi ok. 1500 h. Zniszczenie termoelementu następuje w skutek utleniania na wskroś. W okresie trwałości termoelementów zmiana ich STE mieści się w toleranęji przewidzianej dla stanu wyjściowego.

13. Dla ustalenia rzeczywistych odchyleń wartości STE w czasie długotrwałej eksploatacji w zmiennych warunkach termodynamicznych należy prowadzić systematyczną kontrolę charakterystyki termometrycznej. Zależności empiryczne na korektę wskazań wartości STE w poszczególnych temperaturach są słuszne jedynie przy stosowaniu powtarzalnych warunków eksploatacji.

6. LITERATURA

- 1] Seebeck A., Pogg. Ann., 6, 1826, 133.
- [2] Peltier J.C., Ann. Chim. Phys. 56, 1834, 371.
- [3] Lord Kelvin: Collected Papers I. Cambridge University Press. 1982.
- [4] Mac Donald D.K.C.: Thermoelectricity: An Introduction on the Principles. John Wiley and Sons, New York, 1962.
- [5] Blatt F.J., Schroeder P.A., Foile's C.L., Greig D.: Thermoelectric Power of Metals. Plenum Press, New York - London, 1976.
- [6] Blatt F.J.: Physics of Electronic Conduction in Solids. Mc Braw-Hill Book Co., New York, 1968.
- [7] Napoli F., Sherrington D.: J. Phys. 1, 1971, 53.
- [8] Caldwell F.R.: Temperature, Reinhald Publ. Co, 3, 2, 1962, 81.
- 9 Polska Norma PN-75/M-53954.
- [10] Rogelberg I.L. i inni: Issledowanite spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka, Mietałlurgia, wyp. XXV, 1967, 104.
- [11] Starr C.D. Wang T.P.: Proc. ASTM, 63, 1963, 1185.
- [12] Deutsche Industrie Norm. DIN 43710, April, 1961.
- [13] American Standards Association, ASA C96.1. 1964.
- [14] American Society for Testing and Materials. ASTN, E 230/72.
- [15] Gosudarstwiennyj Standart, GUST 3044-61.
- [16] British Standards. BS 4937: 1973.
- [17] Norm Francaise, NF E 18-001 Dec. 1958.
- [18] Japanese Industrial Standard, JIS C 1602-1960.
- [19] Nuznow A.G. i inni: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka. Mietałłurgie, wyp. XXV. 1967, 72.
- [20] Burley N.A., Acland R.G.: J. Australian Inst. Metals, 12, 1, 1967, 23.
- [21] Odstrcil B., Topol J.: Wyzkume prace z obory neżeleznych kovu, Praha, 1957, 93.
- [22] Pekarek J.: Hutnik cz. 9, 10, 1960, 355.
- [23] Nużnow A.G. i inni: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietoobrabotka. Mietałłurgia, wyp. XXII, 1964, 101.
- 24 Purley N.A.: J. Inst. Metals. 97, 1969, 252.
- [25] Burley N.A.: J. Australian Inst. Metals 17, 2, 1972, 101
- [26] The Thermo-Kanthal Handbook, Bulten-Konthal AB 9-73401, 1968.
- [27] Widerstandstermometer, Thermoelemente-Heraeus, Katalog NW-T1, 1976.
- [28] Thermodrahte-Degussa, Katalog Me-87-0-8-57HP.
- [29] Rogelberg I.L. i inni: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka. Miatałłurgia, wyp. XXV, 1967, 200.
- [30] Nużnow A.G. i inni: Isaledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmistobrabotka, Mietałłurgia, wyp. XXII, 1964, 84.

- [31] Agafonow A.K. i inni: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka. Mietałłurgia, wyp. XXII, 1964, 45.
- [32] Nużnow A.G. i inni: Issledowanije spławow dla tiermopar. Rt. Inst. Giprocwietmietobrabotka, Mietałłurgia, wyp. XXII, 1964, 91.
- [33] Cieślak Ł., Marciniak J.: Praca badawcza Instytutu Metaloznawstwa i Spawalnictwa Pol. Ślęskiej. NB-226/RMT-2/76 'niepublikowana).
- [34] Stiepanow F.N.: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka, Mietałłurgia, wyp. XXV, 1967, 170.
- [35] Bragin B.K. i inni: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka. Mietałłurgia, wyp. XXV, 1967, 72.
- [36] Thomas M.: Zeitschrift für Physik, 129, 2, 1951, 219.
- [37] Köster W., Rochol P.: Zeitschrift für Metallkunde, 48, 9, 1957, 485.
- [38] Puczkow B.I., Rogelberg I.L.: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka, Mietałłurgia, 1969, 26.
- [39] Marciniak J.: Wiadomości Hutnicze 1, 1970, 24.
- [40] Rogelberg I.L.: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka, Mietałłurgia, wyp. XXV, 1967, 75.
- [41] Bragin B.K. i inni: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka, Mietałłurgia, wyp. XXII, 1964, 72.
- [42] Marciniak J. i inni: Wiadomości Hutnicze 2, 1979, 63.
- [43] Agiejew N.W. i inni: Dokł. Akad. Nauk. SSSR, 1, 221, 6, 1975, 20.
- [44] Gildengorn I.S., Rogelberg I.L.: Issledowanie spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka. Izd. Mietałłurgia, wyp. XXII, 1964, 180.
- [45] Riabkina M.M., Rogelberg I.L.: Mietałłowiedienije i Tierm. Obr. Mietałł. 7, 1976, 11.
- [46] Hughes P.C., Burley N.A.: J. Inst. Metals. 91, 1962-63, 373.
- [47] Tumariew A. 1 inni: Izw. Wyższych Uczebn, Zaw. Ser. Cz. Mietałł. 3, 1963, 26.
- [48] Moreau J.: Corrosion et Anti-Corrosion, 4, 1956, s. 211.
- [49] Mrowec S., Weber T.: Nowoczesne tworzywa żaroodporne. WNT, Warszawa 1968.
- 50] Hauffe K.: Z. f. Metallkunde, 42, 1951, 34.
- [51] Ignatow D.V., Szamgunowa R.D.: Izw. Akad. Nauk. SSSR, Met. i Topl. 3, 1959, 83.
- [52] Wood G., Hodgkiess T.: J. Electrochem. Soc. 113, 1966, 319.
- [53] Wood G., Hodgkiess T., Whittle D.: Corrosion Sci 6. 1966, 129.
- [54] Gildengorn I.S., Rogelberg I.L.: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobraborka, Mietałłurgia, wyp. XXV, 1967, 158.
- [55] Lustman B.: Trans. Met. Soc. AIME, 188, 1950, 995.
- [56] Żukow L.P., Plemiannikowa I.M.: Precizjonnyje spławy, wyp. 78 C.N.I. I.Cz.M. Wyd. Mietałłurgia, 163.
- [57] Graždankin S.H. i inni: Teoria i praktika mietałłurgii, wyp. 10, 1969, Czelabińsk, 86.
- [58] Riabkina M.M. i inni: Zaszczita mietałłow, 10, 6, 1974, 734.
- [59] Riabkina M.M., Rogelberg I.L.: Zaszczita mietałłow 11, 4, 1975, 441.
- [60] Agiejew N.W., i inni: Dokł. Akad. Nauk. SSSR, 221, 6, 1975, 1348.
- [61] Lustman B.: Trans. AIME, 188, 1950, 995.
- [62] Schumacher V.: Z. f. Metallkunde, 52, 1961, 980.
- [63] Wenderott B., Z. f. Metallkunde 56, 1965, 63.

- [64] Stringer J.: Oxidation and Hot Corrosion of Ni-Cr and Co-Cr Base Alloys Containing Rare - Earth Oxide Dispersions, Final Raport, Prepared under Contract N 00019-71-C-00079 for Navel ACr System Commend. Dept. of The Navy, by Battelle, Columbus Laboratories, October 1971.
- [65] Stringer J., Wright J.: Oxidation of Metals, 5, 1972, 59.
- [66] Stringer J.: Oxidation of Metals 5, 1972, 49.
- [67] Stringer J., Wilcox B., Jaffee R.: Oxidation of Metals 5. 1972, 11.
- [68] Giggins C., Pettit F.: Met. Trans. 2, 1971, 1071.
- [69] Giggins C., Pettit F.: Trans. AIME, 245, 1969, 2495.
- [70] Tien J., Pettit F.: Met. Trans. 4, 1973, 817.
- [71] Wright J., Wilcox B.: Oxidation of Metals, 8, 1974, 283.
- [72] Wright J., Wilcox B., Jaffee R.: Oxidation of Metals 9, 1975, 275.
- [73] Laurent J., Berard J.: J. Phys. Chem. Sol. 7, 1959, 218.
- [74] Nużnow A.G., Rogelberg I.L.: Issledowanije spławow dla tiermopar.Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka, Mietałłurgia, wyp. XXII, 1964, 160.
- [75] Sartell J.A., C.H.: J. Inst. Metals 90, 1961, 92.
- [76] Czerski L., Franik F.: Archiwum Górnictwa i Hutnictwa 3, 1, 1955,34.
- [77] Wasiutinskij B.M., Kartmazow G.N.: Fiz. Miet. i Mietałłow 15. 1, 1963, 132.
- [78] Gildengorn I.S., Rogelberg L.L.: Issledowanije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka. Mietałłurgia, wyp. XXV, 1967. 148.
- [79] Wagner C.: Z. f. Phys. Chem. 288, 1933, 181.
- [80] Ewans Ju. R.: Korozja i okislanije mietałłow. Maszgis.
- [81] Mrowec S.: Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych, PWN, Warszawa 1974.
- 82 Bader F.: Z. f. Phys. 137, 1954, 190.
- [83] Köster W., Rocholl P.: Z. f. Metallkunde 48, 9, 1957, 485.
- [84] Thomas H.: Z. f. Phys. 129, 1951, 219.
- [85] Rohn W.: Z. f. Metallkunde 19, 1927, 196.
- [86] Yano Z.: Jap. Nickel Rev. 9, 1941, 17.
- [87] Taylor A., Hinton K.: J. Inst. Met. 81, 1951, 1429.
- [88] Chevenard P.: J. Inst. Met., 36, 1926, 39.
- [89] Nordhein R., Grant N.J.: J. Inst. Met. 82, 1953/54, 446.
- [90] Baer O.: Naturwiss. 43, 1956. 298.
- [91] Liwszic B.G.: Izw. Akad. Nauk SSSR, 21, 9, 1957, 1225.
- [92] Iwieronowa W.I., Kacnielson A.A.: Bliższij poriadok w twiordych roztworach. Izd. Nauk. Moskwa, 1977, 160.
- [93] Bagariackij Ju.A., Tiapkin D.D.: Dokł. Akad. Nauk SSSR, 128, 806, 1959, 1958.
- [94] Wintajkin E.Z.: Fiz. Mietałłow i Mietałłowied. 24, 1967, 754.
- [95] Dażajew P.Sz., Kacnielson A.A.: Fizyka Mietałłow i Mietałłowied. 30. 1970. 663.
- [96] Iwieronowa W.I. i inni: Fizyka Mietałłow i Mietałłowied. 24, 1967, 171.
- [97] Starr C.D., Wang T.P.: Proc. Am. Soc. Testing Materials 63, 1963, 1185.
- [98] Zubow I.P.: Stabilnost T.E.D.S. chromel-alumelowych tiermopar w intierwale 300-1000°C. Pierwoj nauczno-tiechniczeskij i proizwodstwiennyj opyt. Tema 34, nr 11-97-2015 Izd. Akad. Nauk SSSR, 1957.

- [99] Rogelberg L.L. i inni: Issledowsnije spławow dla tiermopar. Tr. Inst. Giprocwietmietobrabotka. Izd. Mietałłurgia, wyp. XXV, 1967, 104.
- [100] Vafin R.A.: Nietałłowied. i Tierm. Obr. Mietałłow, 7, 1976, 71.
- 101 Kłym N.M.: Fiziko-chemiczeskaja Miechanika Materiałow, 5, 1972,119.
- [102] Marciniak J. 1 inni: Spraw. Inst. Met. 1 Spaw. Pol. Slaskiej Na--226/RMT-2/76 praca niepublikowana).
- [103] Marciniak J. i inni: Spraw, Inst. Met. i Spaw, Pol. Śląskiej: Badanie wpływu obróbki plastycznej na zimno i obróbki cieplnej na własności strukturalne i termoelektryczne stopów przeznaczonych na termopary. Gliwice czerwiec 1976 (praca niepublikowana).
- [1C4] Patent nr 189220. Stop żarotrwały chromel na termopary.
- 105 Patent nr 189221, Stop żarotrwały alumel na termopary.
- 105 Patent nr 189222. Stop zarotrwały alumel na termopary.
- [107] Patent nr 194153. Sposób wytwarzania drutów ze stopu żarotrwałego chromel przeznaczonego na termopary.
- [108] Patent nr 194152. Sposób wytwarzania drutów ze stopu żarotrwałego alumel przeznaczonego na termopary.
- [109] Hoskins Mfo Co, Chromel-Alumel Thermocouple Alloys, Catalog M-61, CA S.P. p. 6-61.
- [110] Marciniak J. i inni: BN-78/0864-06. Druty ciagnione ze stopów niklu wytapianych w próżni na termoelementy i przewody kompensacyjne.
- [11] Projekt RWPG 5.2. do protokołu nr 59-8/76. Mietrołogija. Tiermopary tiermoelektriczeskije roboczije.
- [112] Rasek J., Wesołowska-Ulman M.: Prace Fizyczne 3, nr 107 Uniwersytetu Śląskiego, 1976, s. 101.
- [113] Bojarski Z.: Mikroanalizator rentgenowski. Wyd. Śląsk, Katowice 1971.
- [114] Bellk J.: Quantitative microanalysis in composed alloys. Prac. Symp. X-Ray Opt. and X-Ray microanalysis, Herman, Paris 1966.
- [115] Nelson J.B., Riley D.P.: Prac. Phys. Soc. 57, 1945, 160.
- [116] Bojarski Z., Bold Z.: Frace I. H. 22, 1970, 115.
- 117 Williamson G., Smollman R.: Acta Cryst., 7, 1954, 574.
- 118 Warren B.E., Averbach B.L.: J. Appl. Phys. 21, 1950, 595.
- [119] Warren B.E., Averbach B.L.: J. Appl. Phys. 23, 1952, 497.
- 120 Warren B.E.: Progr. Met. Phys. 8, 1959, 147.
- 121 Williamson G., Smallman R.: Acta Cryst., 7 1954, 574.
- 122 Pawłowa N.I. i inni: Fiz, Met. i Mietałłow., 24, 1967, 947.

there in a the second s

123 Oingle R.R.: Proc. Roy. Soc. London, A201, 1938, 34.

ATLAS STRUKTUR



Rys. 19. Komórkowa substruktura roztworu o ściankach zbudowanych ze splotów dyslokacji. Stop NiCr9Pr po 52% gniocie. Pow. 52000x



Rys. 25. Obraz mikroobszaru zgorzelina-rdzeń uzyskany za pomoca elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym z liniowym rozkładem promieniowania charakterystycznego Kor Cr. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temp. 900°C przez 100 h w atmosferze powietrza. Pow. 1000x



Rys. 27. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii KołSi. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 300 h w atmosferze powietrza. Pow. 1000x



Rys. 20. Komórkowa substruktura roztworu o ściankach komórek zbudowanych z chaotycznych splotów dyslokacji. Stop NiCr9Pr po 52% gniocie i wyżarzaniu w temperaturze 800°C przez 4 h w próżni. Pow. 1800x



Rys. 26. Obraz mikroobszaru zgorzelina-rdzeń uzyskany za pomocą elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym z liniowym rozkładem promieniowania KoriSi. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 100 h w atmosferze powietrza. Pow. 1000x



Rys. 28. Obraz mikroobszaru zgorzelina-rdzeń uzyskany za pomocą elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym z liniowym rozkładem promieniowania Koci Cr. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w atmosferze powietrza Pow. 1000x



Rvs. 29. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii Koc Cr. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w atmosferze powietrza. Pow. 1000x



Rys. 30. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii KOGINI Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w stmosferze powietrza. Pow. 1000x



Pys. 31. Obraz mikroobszaru zgorzelina-rdzeń uzyskany za pomocą elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w atmosferze powietrza. Pow. 300x



Rys. 32. Obraz mikroobszaru zgorzelina-rdzeń uzyskany za pomocą elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym z liniowym rozkładem promieniowania KogiCr. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w atmosferze powietrza. Pow. 1000x



Rys. 33. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii Korni. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w atmosferze powietrza. Pow. 1000x



Pvs. 34. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii KogiCr. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w atmosferze powietrza. Pow. 1000x



Rys. 35. Wydzielenia &-Cr₂O₃ w strefie wewnętrznego utleniania. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w atmosferze powietrza. Pow. 500x



Rys. 38. Komórkowe układy dyslokacji. Stop NiCr9Pr po 52% gniocie i wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 100 h w powietrzu. Pow. 2000x



Rys. 39. Komórkowe układy dyslokacji. Stop NiCr9Pr po 52% gniocie i wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w powietrzu. Pow. 2000x



Rys. 40. Obraz bliźniaków z układami dyslokacji. Stop NiCr9Pr po 52% gniocie i wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w powietrzu. Pow. 1400x



Rys. 41. Struktura warstwy powierzchniowej drutu ze stopu NiCr9Pr o średnicy 3,0 m po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w próżni. Pow. 500x



Rys. 42. Struktura rdzenia drutu ze stopu NiCr9Pr o średnicy 3.0 mm po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w próżni. Pow. 500x



Rys. 44. Pętle i sploty dyslokacji. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w próżni. Pow. 82000x



Rys. 45. Pętle i sploty dysloka-, cii tworzące miejscami spiętrzenia siatkowe. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w próżni. Pow. 22000x



Rys. 46. Skupienia prostoliniowych dyslokacji pogrupowanych częściowo w uklady siatkowe. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 10000 h w próżni, Pow. 40000x



Rvs. 47. Siatkowe układy dyslokacji prostoliniowych. Stop NiCr9Pr po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w próżni. Pow.30000x



Rys. 53. Komórkowa substruktura roztworu. Stop NiSi2PrSp po 52% gniocie. Pow. 52000x



Rys. 54. Chaotyczne sploty dyslokacji oraz obszar komórek o granicach zbudowanych ze splotów dyslokacji. Stop NiSi2PrSp po 52% gniocie i wyżarzaniu w temperaturze 1000°C przez 4 h w próżni. Pow. 1200x



Rys. 58. Obszar mikroobszaru zgorzelina-rdzeń uzyskany za pomocą elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 100 h w atmosferze powietrza. Pow. 100x



Rys. 60. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii KoriSi. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 100 h w powietrzu. Pow. 300x



Rys. 59. Obraz mikroobszaru zgorzeliny w pobliżu rdzenia uzyskany za pomoca elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 100 h w w powietrzu. Pow. 300x



Rys. 61. Obraz mikroobszaru zgorzeliny w pobliżu powierzchni metalu uzyskany za pomoca elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 300 h w powietrzu. Pow. 1000x



Rys. 62. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii KogNi. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 300 h w w powietrzu. Pow. 1000x



Rys. 63. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii Kogisi. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 300 h w powietrzu. Pow. 1000x



Rys. 64. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii KogiAl. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 300 h w powietrzu. Pow. 1000x



Rys. 65. Obraz mikroobszaru zgorzeliny w pobliżu powierzchni metalu uzyskany za pomocą elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w powietrzu. Pow. 1000x



Rys. 66. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii KoriSi. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w powietrzu. Pow. 1000x



Rys. 67. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii KogAl. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w powietrzu. Pow. 1000x



Pys. 68. Struktura mikroobszaru zgorzelina-metal. Obraz uzyskany za pomocą elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w powietrzu. Pow. 200x



Rys. 69. Struktura mikroobszaru w pobliżu granicy ziarn. Obraz uzyskany za pomocą elektronów odbitych w układzie kompozycyjnym. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w powietrzu. Pow. 1000x



Rys. 70. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii KogiNi. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 800°C przez 1000 h w powietrzu. Pow. 1000x



Rys. 71. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii Koci Si. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w powietrzu. Pow. 1000x



Rys. 72. Rozkład promieniowania charakterystycznego dla linii KoglAl. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w powietrzu. Pow. 1000x



Rys. 73. Strefa wewnetrznego utleniania. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w powietrzu. Pow. 320x



Rys. 75. Bliźniaki wyżarzania z układem dyslokacji prostoliniowych Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w powietrzu. Pow. 1500x



Rys. 76. Sploty i układy siatkowe dyslokacji. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 500 h w powietrzu. Pow. 30000x



Rys. 77. Pojedyncze dyslokacje oraz fragmenty siatek. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w powietrzu. Pow. 2000x



Rys. 78. Petle i sploty dyslokacji prostoliniowych. Stop NiSi2PrSp po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w powietrzu Pow. 60000x



Rys. 79. Pojedyncze dyslokacje prostoliniowe tworzące miejscami fragmenty siatek. Stop NiSi2PrSp po 52% gniocie i wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 1000 h w próżni. Pow. 40000x

ODDZIAŁYWANIE ZJAWISK STRUKTURALNYCH NA STABILNOŚĆ WŁASNOŚCI TERMOELEKTRYCZNYCH STOPÓW NA OSNOWIE NIKLU

Streszczenie

Praca obejmuje badanie wpływu struktury na stabilność własności termoelektrycznych stopów na osnowie niklu, poddanych długotrwałej eksploatacji. Omówiono zjawiska termoelektryczne w metalach i stopach, oddziaływanie składu chemicznego oraz obróbki plastycznej i cieplnej na charakterystykę termometryczną stopów na osnowie niklu. Przedstawiono zmiany struktury zachodzące w tych stopach podczas długotrwałej ich eksploatacji w atmosferze powietrza.

W celu zbadania oddziaływania struktury na stabilność własności termoelektrycznych dobrano stopy modelowe na osnowie niklu o charakterystyce termometrycznej wymaganej dla termoelementów typu K; ustalono, jak wpływają warunki procesu technologicznego na zmianę siły termoelektrycznej oraz wykazano, w jakim stopniu zjawiska strukturalne zachodzące bez i z udziałem procesu utleniania powierzchni elektrod wpływają na zmianę ich charakterystyki termometrycznej.

Dla określenia wpływu struktury na stabilność własności termoelektrycznych przeprowadzono: badania struktury cienkich folii w mikroskopie elektronowym, metalografię strukturalnę, mikroanalizę rentgenowską, rentgenowską analizę fazową, analizę profilu linii dyfrakcyjnych, pomiar stałych sieciowych, a także pomiar oporu elektrycznego właściwego, siły termoelektrycznej oraz badania dylatometryczne i termomagnetyczne.

Zaproponowany w pracy skład chemiczny stopów oraz warunki technologiczne wytwarzania drutów termoelektrodowych umożliwiają otrzymanie charakterystyki termometrycznej wymaganej dla termoelementów typu K. Podczas długotrwałej eksploatacji termoelementów zmienia się ich struktura i związana z nią charakterystyka termometryczna. Zmiany są tym większe, im dłuższy jest czas eksploatacji i wyższa temperatura. Decydujący wpływ na wielkość zmian siły termoelektrycznej wywiera atmosfera eksploatacji. W atmosferach utleniających na powierzchniach termoelektrod tworzy się zgorzelina, a równocześnie zmienia się skład fazowy oraz jednorodność chemiczna i strukturalna na przekroju poprzecznym. W atmosferach obojętnych zachodzę jedynie zmiany zdefektowania jednofazowej struktury rdzenia.

Kinetyka utlenianie drutów z badanych stopów może być opisana prawem zbliżonym do parabolicznego. Proces utlenianie przebiega początkowo przez worzenie zgorzeliny, o zmieniającym się składzie fazowym ilościowym i jakościowym, a następnie rozwija się w kierunku rdzenia poprzez tworzenie siatki tlenków, a także stref wewnętrznego utleniania. Proces ten wywołuje obniżenie koncentracji podstawowych dodatków stopowych, decydujących o sile termoelektrycznej. Intensywniejszy rozwój tego procesu w termoelektrodach ze stopu NiSi2PrSp wpływa decydująco na wypadkową siłę termoelektryczną.

Utlenianie powierzchni elektrod przyspiesze zmiany w substrukturze ich rdzenia. Następuje obniżenie ilości defektów budowy krystalicznej, a w szczególności zmniejszenie gęstości dyslokacji, co prowadzi do układów pojedynczych dyslokacji prostoliniowych lub też całkowitego ich zaniku. W obszarach o strukturze siatkowej obserwuje się wzrost wielkości siatek, związany z rozrostem bloków, a także spedek gęstości dyslokacji w siatkach dyslokacyjnych. Procesowi temu towarzyszy równoczesny spadek koncentracji dodatków stopowych wskutek ich dyfuzji w kierunku powierzchni drutu. Obydwa zjawiska przyczyniaję się do zmniejszenia stałej sieciowej roztworu, zniekształceć sieciowych i niejednorodnego rozrostu ziarna.

Im stabilniejsza jest struktura i substruktura w czasie eksploatacji. tym stabilniejsze sę własności termoelektryczne.

Odpowiednią stabilność własności termoelektrycznych można uzyskać przez dobór gniotu, temperatury i czasu wyżarzania końcowego, decydujących o trwałości struktury dyslokacyjnej oraz przez ograniczenie utleniania, wywołującego zmianę koncentracji dodatków stopowych.

Alte offentionen addees are an another a statistic strainer and an and a second strain of a second strain and a second strain and a second strain and a second strain and a second strain a second strain a strain a strain a second strain a st

i monoiphile and there are all all and a second second and the

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Резюме

Работа охватывает исследование влияния структуры на стабильность термоэлектрических свойств никелевых сплавов, подверженных длительной эксплуатации. Рассмотрены термоэлектрические эфректы в металлах и сплавах, воздействие химического состава, пластической и термической обработки на термометрическую характеристику сплавов на основе никеля. Представлены изменения структуры, происходящие в этих сплавах во время длительной их эксплуатации в атмосфере воздуха.

Для исследования воздействия структур на постоянство термоэлектрических свойств, подобраны модельные сплавы на основе никеля обладающие термометрической характеристикой необходимой для термоэлементов типа К, установлено, какое воздействие оказывают условия технологического процесса на изменение термоэлектрической силы и проявлено в какой степени структурные свойства происходящие без участия и с участием процесса окисления поверхностей электордов влияют на изменение их термометрической характеристики.

Для определения влияния структуры на стабильность термоэлектрических свойств были проведены: исследования структуры тонких фольг с использованием электронного микроскопа, структурная металлография, рентгеновский микроанализ, фазовый рентгеновский анализ, анализ профиля дифракционных линий, замер сетевых постоянных, измерение удельного электрического сопротивления, термоэлектрической силы, дилатометрические и термомагнитные исследования.

Химический состав сплавов и технологические условия изготовления термоэлектродных проволок принятые в работе дают возможность получения термометрической характеристики необходимой для термоэлементов типа К. Во время длительной эксплуатации термоэлементов меняется их структура и связанная с ней термометрическая характеристика. Изменения являются тем более значительными чем длиннее время эксплуатации и чем выше температура. Репающее влияние на величину изменений термоэлектрической силы оказывает атмосфера эксплуатации. В окислительной среде на поверхности электродов идет окалинообразование и одновременно меняется фазовый состав, химическая и структурная однородность на всем поперечном сечении. В нейтральной атмосфере возникают только изменения дефектирования однофазной структуры сердечника.

Кинетику окисления проволок изготовленных из исследуемых сплавов описывает, приближенный к параболическому, закон. Первоначально процесс окисления происходит способом возникновения окалины с меняющимся количественным и качественным фазовым составом, а затем развивается в сторону сердечника через возникновение сетки окислов и внутренних зон окисления. Этот процесс вызывает снижение концентрации основных легирующих присадок решающих о термоэлектрической силе. Более интенсивное развитие этого процесса в термоэлектродах изготовленных со сплава NiSi2PrSp решительно влияет на равнодействующую термоэлектрическую силу.

Окисление поверхности электродов ускоряет изменения происходящие в субструктуре их сердечника. Происходит снижение количества дефектов кристаллической структуры, а в основном уменьшение плотности дислокации, что приводит к одиночным системам прямолинейной дислокации или полной их потере. В зоне с сетевой структурой наблюдаем повышение параметра сеток, связанное с ростсм блоков и падением плотности дислокации в дислокационных сетках. Для этого процесса характерно одновременное присутствие падения концентрации легирующих присадск вследствие их дифрузии в направлении поверхности проволоки. Оба явления способствуют снижению сетевой постоянной (константы) раствора, сетевых деформаций и однородного роста зерна.

Чем более постоянной является структура и субструктура во время эксплуации, тем более постоянными являются термоэлектрические свойства.

Соответствующее постоянство термоэлектрических свойств получаем путем выбора обжатия, температуры и времени окончательного отжика решающих о устойчивости дислокационной структуры и ограничением окисления вызывающего изменение концентрации легирующих присадок.

onto betweenpiers presentation operation and and a better of and another

contractorized between to seems only not actualized with our series

THE INFLUENCE OF STRUCTURAL PHENOMENA ON THE THERMOELECTRICAL STABILITY OF NICKEL-BASE ALLOYS

Summary

The work include investigations of the structure influence on the stability of the thermoelectrical properties of the nickel-base alloys, after long-term exposure. The thermoelectrical phenomena in the metals and alloys, the influence of chemical compositions, plastic working and heat treatment on the thermometric characteristic of nickel-base alloys, were discussed. The structural changes occuring in these alloys during long-term exposure in air were presented.

In order to investigate the structure influence on the stability of thermoelectrical properties the model nickel-base alloys having thermometric characteristic required for type K thermocuple were chosen, and it has been determined how the technological process conditions influence the thermal emf changes, and it has been shown how structural phenomena occuring without and with participation of electrode surface oxidation process affect the change of their thermometric characteristic.

To determine the structure influence on the stability of thermoelectrical properties it has been carried out: structure investigations of thin foils in electron microscope, struktural metalography. X-ray microanalysis, X-ray phase analysis, diffraction lines profil analysis, lattice constant measurement, and also measurement of specific electrical resistance, thermal emf and dilatometric and thermomagnetic investigations.

The chemical composition and technological conditions for producing thermoslectrod wires, proposed in the work, make possible obtaining thermometric characteristic required for type K thermocouples. During long--term exposure of thermocouples their structure and connected with it thermometric characteristic are changing. The changes are more larger as the exposure time is longer and temperature higher.

The decisive influence on the magnitude of thermal emf changes has the exposure atmosphere. In oxidizable atmosphere on the thermoelectrod surfaces is forming the scale, and simultaneously the phase composition, chemical and structural homogenity on the cross-section is changing. In the neutral atmosphere occur only the changes of defects density of one--phase core structure.

Oxidation kinetic of investigated wires can be described by law approached to parabolic. The oxidetion process occurs initially by forming

- 82 -

рез возникновение сетки окислов и внутренних зон окисления. Этот процесс вызывает снижение концентрации основных легирующих присадок решающих о термоэлектрической силе. Более интенсивное развитие этого процесса в термоэлектродах изготовленных со сплава NiSi2PrSp решительно влияет на равнодействующую термоэлектрическую силу.

Окисление поверхности электродов ускорлет изменения происходящие в субструктуре их сердечника. Происходит снижение количества дефектов кристаллической структуры, а в основном уменьшение плотности дислокации, что приводит к одиночным системам прямолинейной дисдокации или полной их потере. В зоне с сетевой структурой наблюдаем повышение параметра сеток, связанное с ростсм блоков и падением плотности дислокации в дислокационных сетках. Для этого процесса характерно одновременное присутствие падения концентрации легирующих присадск вследствие их диффузии в направлении поверхности проволоки. Оба явления способствуют снижению сетевой постоянной (константы) раствора, сетевых деформаций и однородного роста зерна.

Чем более постоянной является структура и субструктура во время эксплуации, тем более постоянными являются термоэлектрические свойства.

Соответствующее постоянство термоэлектрических свойств получаем путем выбора обжатия, температуры и времени окончательного отжика решающих о устойчивости дислокационной структуры и ограничением окисления вызывающего изменение концентрации легирующих присадок.

and Preparety parameters and set and a summer and build be

Description of the second s

Contract real and real property of the second second state of the second sec

I are all and the second of th

THE INFLUENCE OF STRUCTURAL PHENOMENA

to relative protocol of sectors and the sector of sectors in sectors

ON THE THERMOELECTRICAL STABILITY OF NICKEL-BASE ALLOYS

Summery

The work include investigations of the structure influence on the stability of the thermoelectrical properties of the nickel-base alloys, after long-term exposure. The thermoelectrical phenomena in the metals and alloys, the influence of chemical compositions, plastic working and heat treatment on the thermometric characteristic of nickel-base alloys, were discussed. The structural changes occuring in these alloys during long-term exposure in air were presented.

In order to investigate the structure influence on the stability of thermoelectrical properties the model nickel-base alloys having thermometric characteristic required for type K thermocuple were chosen, and it has been determined how the technological process conditions influence the thermel emf changes, and it has been shown how structural phenomena occuring without and with participation of electrode surface oxidation process affect the change of their thermometric characteristic.

To determine the structure influence on the stability of thermoelectrical properties it has been carried out: structure investigations of thin foils in electron microscope, struktural metalography. X-ray microanalysis, X-ray phase analysis. diffraction lines profil analysis, lattice constant measurement, and also measurement of specific electrical resistance, thermal emf and dilatometric and thermomagnetic investigations.

The chemical composition and technological conditions for producing thermoelectrod wires, proposed in the work, make possible obtaining thermometric characteristic required for type K thermocouples. During long--term exposure of thermocouples their structure and connected with it thermometric characteristic are changing. The changes are more larger as the exposure time is longer and temperature higher.

The decisive influence on the magnitude of thermal emf changes has the exposure atmosphere. In oxidizable atmosphere on the thermoelectrod surfaces is forming the scale, and simultaneously the phase composition, chemical and structural homogenity on the cross-section is changing. In the neutral atmosphere occur only the changes of defects density of one--phase core structure.

Oxidation kinetic of investigated wires can be described by law approached to parabolic. The oxidation process occurs initially by forming the scale, with changing quantitative and qualitative phase composition, and then it develops in core direction by creating precipitation of oxides on the grain boundaries, and also zones of internal oxidation. This process leads decreasing of elemental alloys additions concentration, decided about thermal emf.

- 84 -

More intensitive development of this process in NiSi2Pr thermoelectrodes, influence decisivly thermal emf. The oxidation of electrode surfaces advances the changes in substructure of their cores. There is following the decreasing of defects number of crystal structure and particulary decreasing dislocations density, which provide to single straight-line dislocation systems. In areas with cellular structure it has been observed on increasing of cells size, melated to growth of blocks, and also decrease density of dislocations.

Simultaneous decrease of alloy additions concentration due to their diffusion in wire surface direction, attend this process. Both phenomenon provide to decreasing of lattice constant of solid solution, lattice distortions and monhomogeneous grain growth. If the structure and substructure is more stable during the exposure, then thermoelectrical properties are also more stable. It is possible to obtain a useful stability of thermoelectrical properties by selection of draft, temperature end final annealing time, decided about durability of dislocation structure, and by limiting oxidation process involving concentration changes of alloy additions.

The initial probability and the second second and the state of the second secon

The restance of all and a second the second of the second second

Number of the second of the same the same time of the second of the seco

net of instruments of the second wires our be there in the second of the second second

a construction of the second structure and the second structure of the second

~

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej 3361 82 74

WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

.

1-100	Gliwice — Ksiegarnia pr (196 u) Konstytucii 14 b
	the state of the s
44-100	Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950	Katowice — Ksiegamia pr 015 ul Zwicki i Wigury 22
40.096	Katowice — Księgamia nr 005. ul. 3 Maja 12
41-900	Bytom - Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500	Chorzów — Księgarnia nr 063. ul. Wolności 22
41-300	Dąbrowa Górnicza - Księgannia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400	Raciborz Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200	Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-290	Sosnowiec - Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-800	Zabrze - Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-901	Warszawa – Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN – Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.