

ИСПИТУВАЊЕ НА КОЕФИЦИЕНТОТ НА ТЕРМОЕЛЕКТРОМОТОРНА СИЛА НА ЛЕГУРИТЕ ОД СИСТЕМОТ $Cd - Sb$ ВО ВРСКА СО ДИЈАГРАМОТ НА СОСТОЈБАТА

М. Ристиов и Љ. Пејковски

1. У В О Д

Испитувањето на електричните и термоелектричните својства во широк температурен интервал претставува голем интерес, бидејќи тие се тесно поврзани со промената на структурата. Еден од основните недостатоци на дијаграмите на состојбата е тој што тие не укажуваат на формата и распоредот на кристалите во фазите. Испитувањата покажуваат дека многу својства на легуриите силно се осетливи на тој фактор.

Дијаграмот на состојбата на системот $Cd-Sb$ бил предмет на многукратни испитувања со најразлични методики. По однос на конструкцијата на овој систем не постои единствено мение (1). Експериментално е покажано дека покрај стабилното соединение $Cd Sb$ при определени услови на лиење (прегревање или преладување) се формираат уште две други метастабилни соединенија $Cd_3 Sb_2$ и $Cd_4 Sb_3$. Метастабилните фази можат да се добијат со помош на различни експериментални методи. Во многу случаи при ладењето од течна состојба при нормални услови може да дојде до појавување на таканаречени метастабилни дијаграми на состојбата. Класичен пример за ваков случај, може да се смета металниот двокомпонентен систем $Cd-Sb$. Добивањето и испитувањето на метастабилни фази со помош на различни експериментални техники (брзо и ултрабрзо калење од течна состојба) или со прегревање и ладење не само што не внесува збрка, туку може само да помогне во осветлувањето на прашањето за стабилноста на фазите. Таквите испитувања претставуваат голем интерес за науката на металите и легуриите, заради тоа што се зголемува бројот на познатите интермедијарни фази, а исто така помагаат за откривање на општите законитости на образување на тие фази.

Како резултат на прегревање над некоја определена температура, или преладување под некоја определена температура, може да се случи во легурата да бидат присутни во текот на звесно време и други — нестабилни фази кои постоеле порано при повисока температура. При-

испитувањето на фазниот состав на кристализираните легури од системот Cd-Sb [1, 2, 3] е откриено дека при строго определени геометриски услови во една и иста легура можат да кристализираат различни фази што одговараат на соединенијата CdSb, Cd₄Sb₃ или Cd₃Sb₂. Бидејќи термоелектричните својства се тесно поврзани со промената на структурата на легурата од интерес се испитувања од ваков вид во зависност од температурата и концентрацијата на компонентите.

2. ПРИПРЕМАЊЕ НА ОБРАСЦИТЕ И МЕТОД НА МЕРЕЊЕ НА ТЕС

За добивање на легури беа употребени метали со висока чистота и тоа: кадмиум со чистота 99,9998% и антимон со чистота 99,999%. Измерените количини со даден тежински процентен состав се ставаа во ампули од тешко топиво стакло. Ампулите беа составени од два цилиндрични дела: потесниот со дијаметар 0,4—0,5 сантиметри и должина 15 сантиметри, а поширокиот дел со дијаметар 2 и должина околу 10 сантиметри. По евакуирањето до 0,1 милиметри живин столб, затворените ампули се поставуваа во железни цевки исполнети со кварцен песок, а тие пак во електрична печка. Температурата на печката постепено се покачуваше до околу 600°C. На оваа температура се држеа околу два часа во вертикална положба со поширокиот дел од долната страна. Потоа се вадеа од печката и откако добро механички ќе се премешаа, се превртува и се оставаа да се ладат на воздух до собна температура. Никаков посебен механички или термички третман на така добиените легури не се применуваше. Од така добиените легури се сечеа образци за мерење со должина 2—4 cm. Мерењето на коефициентот на ТЕС се вршеше после 3—5 дена откако беа излиени легурите, по диференцијалниот метод со автоматски регистрирање кој е подетално опишан во [4]. Како срамнувачка електрода служеа платински електроди. Релативниот коефициент на ТЕС на термоелементот Pt—PtRh (10% Rh) изразен во микроволти на степен се пресметнува според формулата

$$\alpha_{\text{PtRh, Pt}} = 5,522 + 1,894 \cdot 10^{-2} T - 2,2524 \cdot 10^{-5} T^2,$$

која е добиена со диференцирање на емпириски добиената формула $E = E(T)$ за електромоторната сила на термоелементот PtRh (10% Rh)—Pt во температурниот интервал од 0°C до 480°C. Оваа емпириска формула е добиена со помош на електронски пресметнувач по методата на најмалите квадрати.

Апсолутниот коефициент на ТЕС на образецот (легурата) се пресметнува според Thomson—Nernst-овата равенка

$$\alpha_{x, \text{pt}} = \alpha_x - \alpha_{\text{pt}}$$

каде α_x и α_{pt} се апсолутните коефициенти на ТЕС на образецот (легурата) и платината, соодветно. Вредностите на апсолутниот коефициент на ТЕС на платината се земени од [5].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И НИВНА АНАЛИЗА

Основните поставки на термоелектричниот метод, како метод на физичко-хемиската анализа ги дал А. А. Рудницкиј [6, 7]. Денес овој метод може да се смета како доста добар метод на физичко-хемиската анализа и игра важна улога при анализата на дијаграмите на состојбата. Од текот на политермите на коефициентот на ТЕС може да се суди за евентуалните претворби на легурата во испитуваниот температурен интервал. Графичкото претставување на коефициентот на ТЕС од концентрацијата на компонентите на еден двоен метален систем, може да послужи како индикатор за определување на фазните разграничувања, интерметалните соединенија и домените на фазните области, потпирајќи се на експериментално откриените законитости со методите на физичко-хемиската анализа. за измена на едно физичко својство во една фазна област.

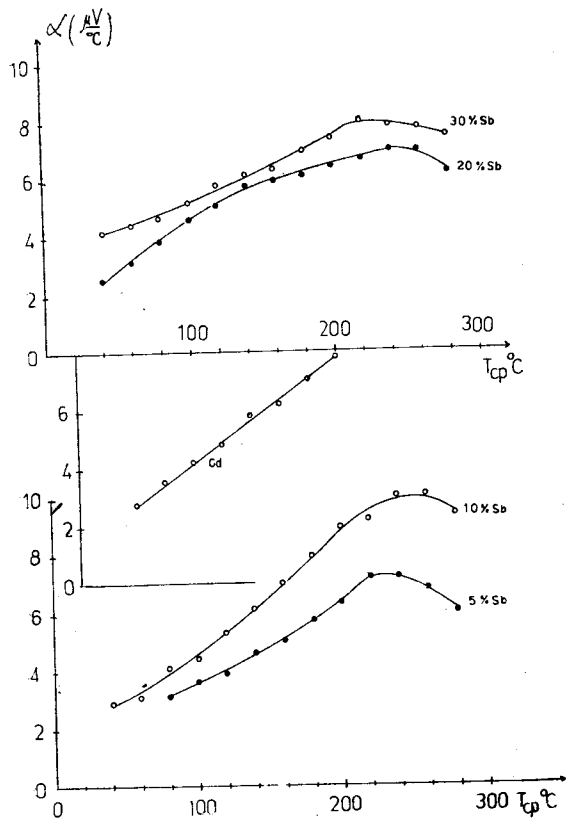
3.1. Зависност на коефициентот на ТЕС од температурата — За легурите со состав: 5%, 30% и 10% Sb на кривите апсолутен коефициент — средна температура на образецот на околу 220°C односно 240°C се забележува отстапување од монотониот тек на растење со растењето на температурата. Такво отстапување од монотониот пораст на коефициентот на ТЕС со растењето на температурата, за легурата со состав 20% Sb, се набљудува на 140°C и на 240°C (сл. 1). На сл. 2 е претставена зависноста на коефициентот на ТЕС од средната температура на легурите со состав: 39%, 40%, 41%, 43%, 44%, 45% и 50% Sb. За првите шест легури коефициентот на ТЕС монотонно расте со растењето на температурата се до 240°C) во температурниот интервал од 260°C (односно 280°C) тој нагло опаѓа и потоа пак почнува да расте со температурата се до 360°C. За легурата со состав 50% Sb во температурниот интервал 280—320°C на температурната зависност на коефициентот на ТЕС се набљудува константна вредност, а во температурниот интервал 320°—360°C се забележува нагли пораст.

Текот на кривите коефициент на ТЕС — средна температура за легурите со состав од 5% Sb до 45% Sb во температурниот интервал од 220°C (односно 240°C) до 280°C не е во согласност со типот на стабилниот дијаграм на состојбата на системот Cd-Sb.

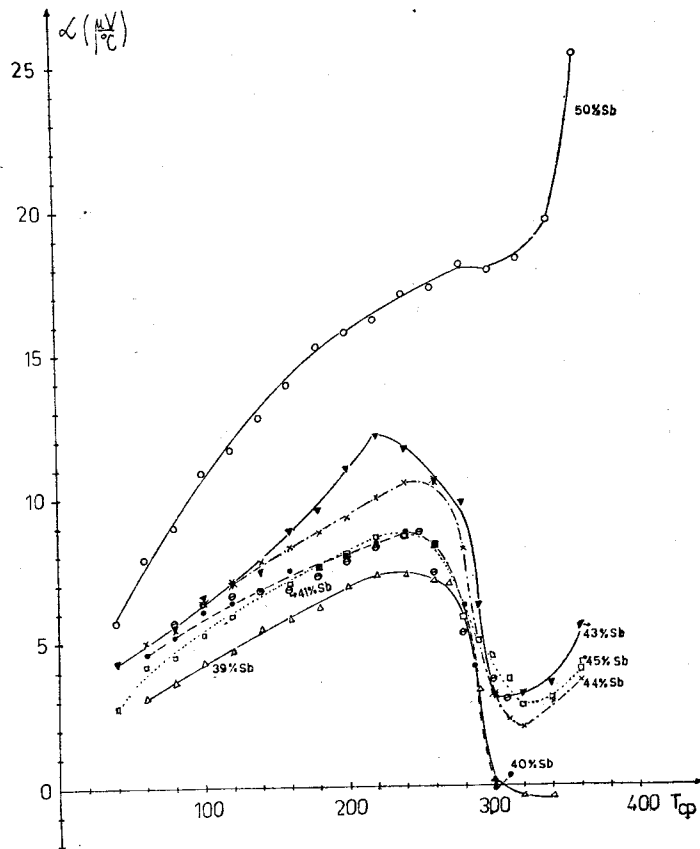
Употребениот метод за мерење на коефициентот на ТЕС претставува своевиден метод на квалитативна ДТА [4]. Од снимените регистрограми се добиваат истовремено податоци за коефициентот на ТЕС и за термичките ефекти за една и иста легура. Температурите на кои се одвиваат соодветни претворби се дадени во табелата 1. Отстапувањето на промената на коефициентот на ТЕС за легурата со состав

Табела 1

Теж. % Sb	I минимум, T _{pc} °C
5% Sb	288
10% Sb	290
20% Sb	290
30% Sb	290
39% Sb	283
	287
40% Sb	290
	283
41% Sb	288
42% Sb	286
44% Sb	300
	280
50% Sb	255 (I), 320 (II) 418 (III)



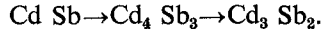
Сл. 1. Зависност на коефициента на ТЕС од средната температура за легурите со состав: 5%Sb, 10%Sb, 20%Sb, 30%Sb и за чист кадмиум.



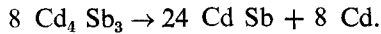
Сл. 2. Зависност на коефициента на ТЕС од средната температура за легурите со состав: 39%Sb, 40%Sb, 41%Sb, 43%Sb, 44%Sb, 45%Sb и 50%Sb.

50% Sb во температурниот интервал од 280°C до 320°C може да се препише на евтектичката претворба што настанува на 280°C.

Аномалното поведение на коефициентот на ТЕС за легурите од концентрационото подрачје од 5% Sb до 44% Sb во температурниот интервал од 220°C (односно од 240°C) до 280°C веројатно се должи на присуството на метастабилни фази во соодветните легури што се фомирале во нерамнотежниот процес на кристализација. Според [1] во течните легури на системот Cd-Sb настанува неповратен процес на престојување на структурата на блискиот поредок по редоследот



Брзината и потполноста на тој процес зависи од температурата на прегревањето над линијата на ликвидус, времето и составот на легурата. Во зависност од потполноста на настанатото прегрупирање на атомите во растопот, може да настане еден или друг близок поредок. Метастабилното соединение $\text{Cd}_3 \text{ Sb}_2$ што се формира, при загревање од собна температура кон повисоки температури се распаѓа. Тие истакнуваат дека соединението што се образува притоа $\text{Cd}_4 \text{ Sb}_3$ (кое претходно претрпува полиморфна претворба при $\sim 114^\circ\text{C}$) потоа се распаѓа на Cd Sb и Cd на температура $\sim 236^\circ\text{C}$. Според тоа веројатно текот на кривата коефициент на ТЕС — средна температура на $\sim 240^\circ\text{C}$ се должи на претворбата



Имајќи предвид дека брзината на процесот на распаѓање на метастабилните соединенија во тврдите легури зависи од температурата, времето и фазниот состав на легурата, а коефициентот на ТЕС на испитуваните легури е мерен во процесот на греење со определена брзина, јасно е зошто таквото распаѓање на метастабилните соединенија што се присутни во легурите се манифестира на кривите коефициент на ТЕС — средна температура во определен температурен интервал.

При еден образец од легурата со состав 50% Sb на регистрограмот јасно се забележува претворба на околу 320°C. Ова може да биде во оладените легури, што содржат повеќе од 44% Sb, соединението $\text{Cd}_4 \text{ Sb}_3$ се распаѓа при 327°C на CdSb и Cd.

Наглиот пад на коефициентот на ТЕС во температурниот интервал од 280°C до 300°C, за легурите со состав 39% Sb до 45% Sb се должи на евтектичката реакција што се одвива во соодветната легура.

Во табелата 2 се дадени температури на кои се набљудуваат минимума на регистраторграмите за испитуваните легури од концен-

Табела 2

Теж. %Sb	I минимум, T °C
52%	280
	нема до 360°C)
60	400
70	400
75	445
80	450
99	400

трационото подрачје од 52% Sb до 99% Sb. Кај легурата со остав 52% Sb, во некои обрасци минимумот е очигледен што одговара на евтектичката претворба на метастабилниот дијаграм на состојбата, а кај други во испитуваниот температурен интервал не постои минимум. За легурите со состав 60%, 70%, и 99% Sb минимум се јавува на $T = 400^{\circ}\text{C}$ што би одговарало на температурата $T = 395^{\circ}\text{C}$ која што се јавува при метастабилниот дијаграм на овој систем. За легурите 75% Sb и 80% Sb таков премин се набљудува на $T = 445^{\circ}\text{C}$, односно на 450°C . Оваа температура се совпаѓа со температурата на претворбата која се јавува на $T = 445^{\circ}\text{C}$ на стабилниот дијаграм на состојбата на овој систем.

Овој експериментален факт укажува дека легурите од концентрационото подрачје од 52% Sb до 99% Sb, дури и при едни и исти услови на лиење кристализираат на различни начини, што најверојатно има свое влијание на текот на политермите коефициент на ТЕС — средна температура (сл. 3).

3.2. Зависност на коефициентот на ТЕС од концентрацијата на компонентите

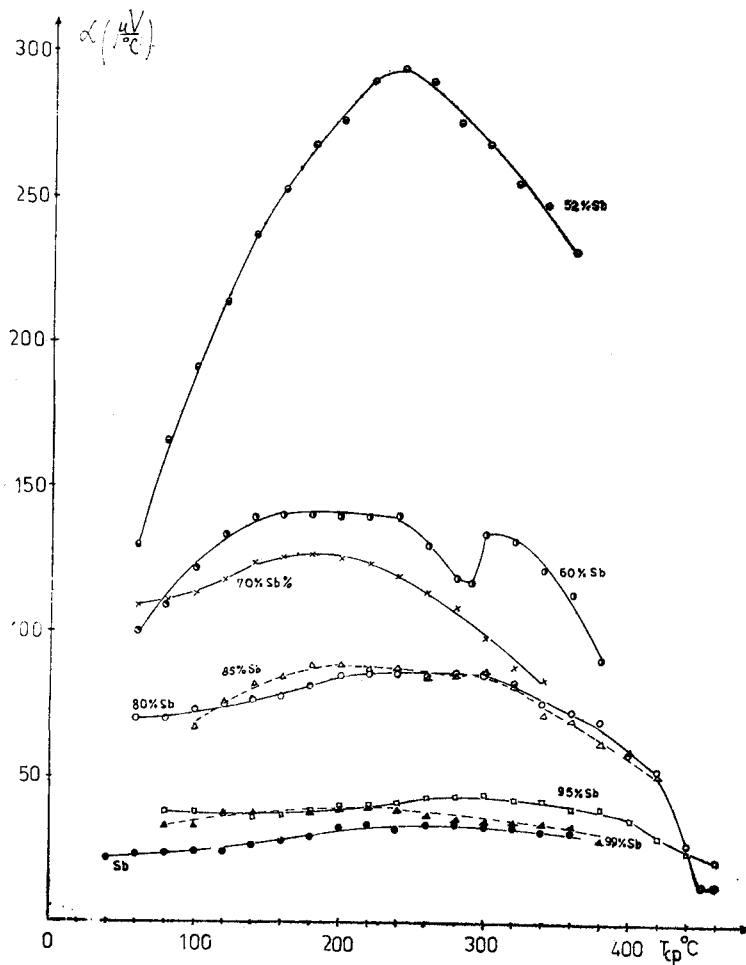
Во табела 3 се дадени вредностите на коефициентот на ТЕС за испитуваните легури на две температури (100°C и 240°C), а на сл. 4 е даден графички приказ на таа зависност.

Табела 3

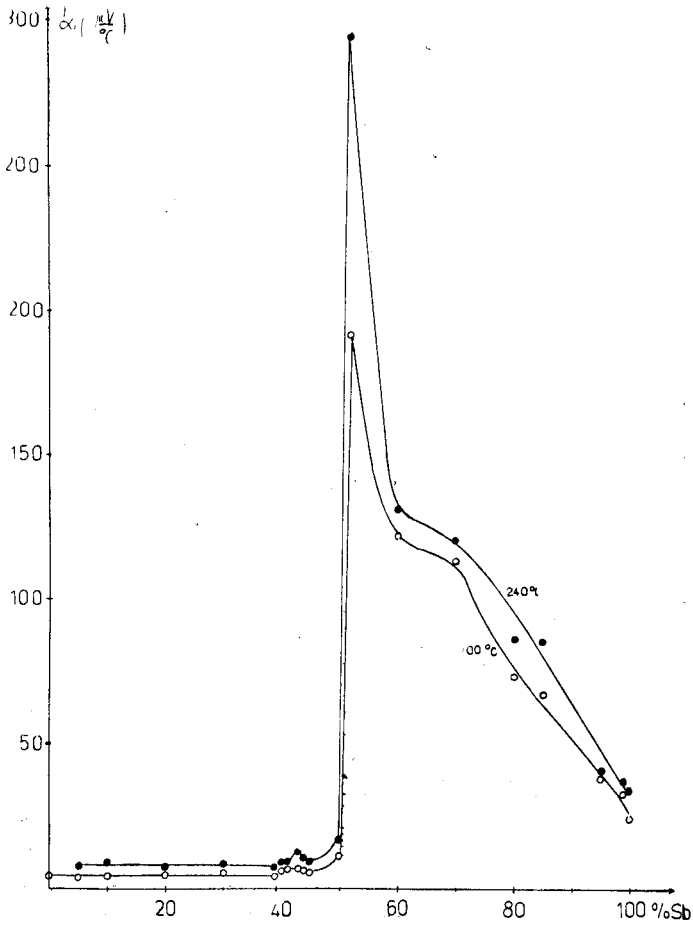
Теж.% Sb	$T_{cp} = 100^{\circ}\text{C}$	$T_{cp} = 204^{\circ}\text{C}$
Cd	$4,22 \left(\frac{\mu\text{V}}{^{\circ}\text{C}} \right) - \left(\frac{\mu\text{V}}{^{\circ}\text{C}} \right)$	
5	3,64	7,2
10	4,13	9,18
20	4,6	6,95
30	5,22	7,78
39	4,3	7,3
40	6,1	8,8
41	6,4	8,74
43	6,6	11,7
44	6,3	10,5
45	5,3	8,7
50	10,9	17,0
52	190,8	293,7
60	211,8	130,3
70	113,4	119,7
80	73,1	85,8
85	67,1	85,3
95	37,5	40,8
99	33,15	37,31
Sb	23,7	33,7

Од прикажаниот график се гледа дека текот на двете изотерми е сличен. Во концентрационото подрачје од чист кадмиум до легурата со состав 39% Sb, коефициентот на ТЕС малку се менува со зголемување на концентрацијата на антимоно во легурата. Од овој тек на изотермата има извесно отстапување во концентрациониот интервал од 39% Sb до 45% Sb. Кај легурата со состав 45% Sb се забележува еден мал максимум. Силно изразен максимум се јавува при 52% Sb. Овој максимум се должи на стабилната фаза Cd Sb. За легурите со овој состав се направени мерења на повеќе обрасци добиени на различни начини. Притоа е установено дека различните вредности на коефициентот на ТЕС се должат на различниот содржај на примеси во соединението кадмиум антимоноид.

сти на коефициентот на ТЕС се должат на различниот содржај на примеси во соединението кадмиум антимоноид.



Сл. 3. Зависност на коефициентот на ТЕС од средната температура за легурите со состав: 52% Sb, 60% Sb, 70% Sb, 80% Sb, 85% Sb, 99% Sb и за чист антимион



Сл. 4. Зависност на коефициентот на ТЕС од концентрацијата на компонентите на $T_{cp} = 100^\circ\text{C}$ и $T_{cp} = 240^\circ\text{C}$

4. ЗАКЛУЧОК

Од испитувањето на коефициентот на ТЕС во зависност од температурата и концентрацијата на компонентите на легурите од системот Cd-Sb, како и од извршената анализа на регистраторгамите може да се изведе следниот заклучок.

1. При едни и исти услови на лиење напоредно со стабилната фаза се присутни и метастабилни фази.

2. Евтектичката претворба кај легурите со состав од 5% Sb до 43% Sb се јавува на различни температури (290°C, 288°C, 286°C и 283°C), а кај некои од испитуваните легури со состав 50% Sb и 52% Sb на 280°C.

3. На температура 240°C настанува распаѓање на метастабилната фаза. На температурната зависност на коефициентот на ТЕС за легурите со состав од 5% Sb до 45% Sb во температурниот интервал од 220°C до 260°C (односно до 280°C) постои максимум. Тоа распаѓање се одвива во температурен интервал и зависи од брзината на греењето и составот на легурата.

4. За легурите со состав од 60% Sb, до 99% Sb, кај различни легури се присутни претворби на 400°C и 445°C (односно на 450°C) што одговараат на претворбите кои што се извршуваат соодветно на мета стабилниот и стабилниот дијаграм на состојбата на системот Cd-Sb за овој концентрационен интервал.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Добрыденъ К. А. Неорганические материалы, том VIII, N. 9, 1963 (1972).
- [2] Добрыденъ К. А., Псарев В. И. Ж. Физ. химии, 40, 2894 (1966).
- [3] Псарев В. И., Добрыденъ К. А. ФММ, 18, 47 (1964).
- [4] Ристов М. и Петковски Љ. Билтен на ДМФ на СРМ, Кн. 19, 35 (1968).
- [5] Moog J. P., Grave R. S., Journal of Appl. Phys., 44, 1174 (1973).
- [6] Новикова О. А., Рудницкий А. А. ЖНХ, 3, 728 (1958).
- [7] Рудницкий А.А. Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. Москва, 1956.

EXAMINATION OF THERMOPOWER OF ALLOYS OF Cb-Sb SYSTEM IN CONNECTION WITH THE PHASE DIAGRAM

M. Ristov, Lj. Petkovski

A b s t r a c t

Thermoelectric power of 20 alloys of the binary system Cd-Sb composition 5, 10, 20, 30, 39, 41, 43, 44, 45, 50, 52, 60, 70, 80, 85, 95, 99% Sb including pure components Cd and Sb has been measured by the differential method, with automatic recording of the thermovoltages with respect to the mean temperature of the alloy. The measurements have been performed in a wide temperature interval, which has included solid and liquid phase of binary system Cd-Sb. The recorded data of the differential thermovoltages with respect to the mean temperature, have enabled us to calculate the relative thermoelectric power of the alloys with respect to Pt-electrode, and at the same time to make DT Analysis of the alloys in the heating procedure. The absolute thermoelectric power has been calculated by the use of Thomson-Nerst equation.

The alloys have been prepared from very pure components in the following way: The weight components were inserted into previously prepared, specially shaped (one wide and one narrow pyrex glass tube, mutually sealed) glass ampules, which were sealed after the evacuation. All the 20 ampules were fixed in a wide iron tube, by means of silica sand. The iron tube was inserted into an electric oven and heated gradually up to 600°C. At that temperature the melted components were held for 2 hours, and after that the iron tube was taken out of the oven and moved up and down vigorously, in order to get mixed the melted components, and turned downward in order to get the melted mass into the narrow tube of the ampule. The iron tube with the ampules was left to cool naturally to the room temperature. Five days after the preparation of the alloys, a measuring sample of each of 20 compositions was cut from the narrow tube of the ampule.

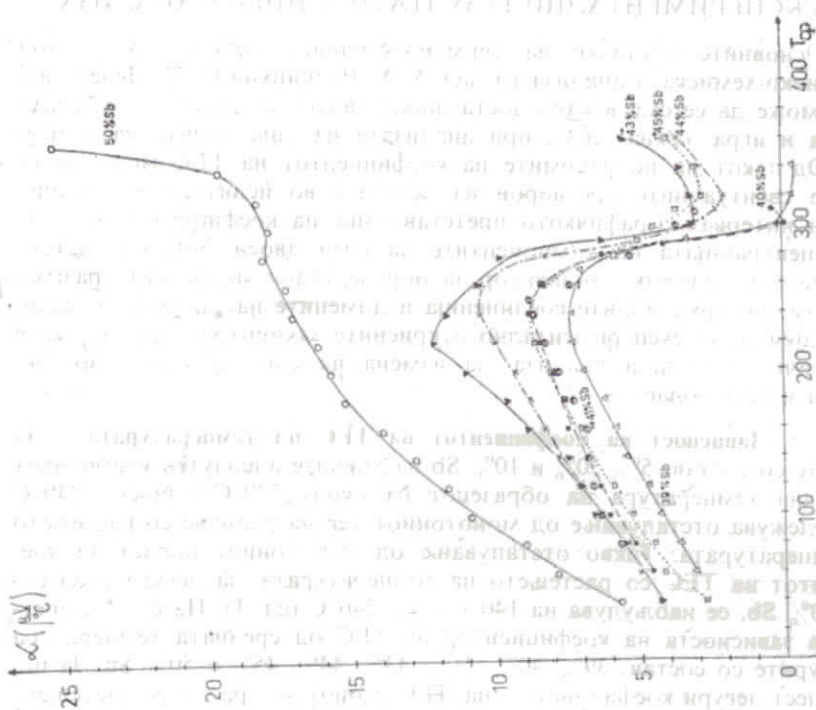
From the measured value of the thermoelectric power with respect to the temperature and from the DT Analysis, we have drawn the following conclusion:

1. By this procedure of preparation of the alloys, we have found simultaneous existence of a stable and a metastable phase.

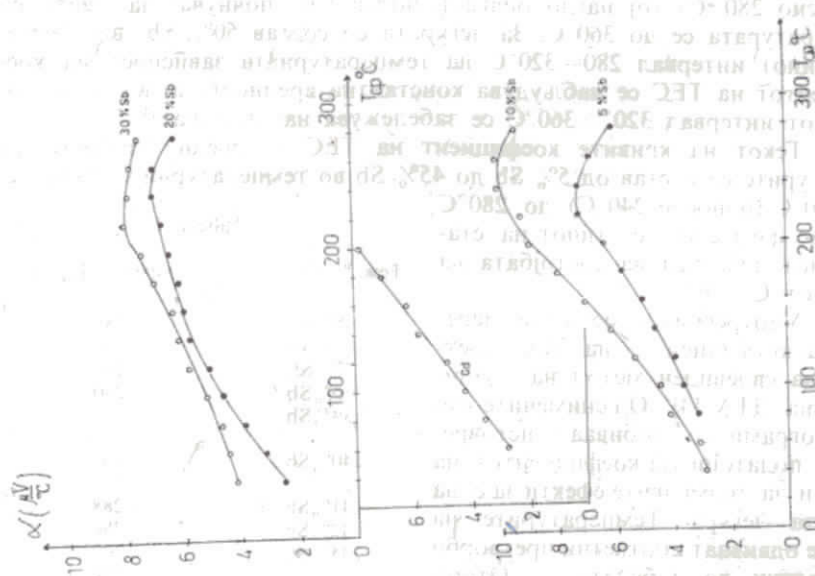
2. The eutectic transition of the alloys with a composition from 5% to 43% of Sb appears at different temperatures 280°C, 288°C, 286°C and 283°C, and with the composition of 50% and 52% of Sb at 280°C.

3. At 240°C the metastable phase undergoes transition to the stable one, for the alloys with 5–45% of Sb, which is well indicated by a maximal value of the thermoelectric power on the curves thermoelectric power vs. temperature. This transition is within an interval from 220°C–260°C.

4. For the alloys with 60%–99% of Sb transition from a metastable to a stable phase happens within the temperature interval of 400°C–445°C.



Сл. 2. Зависимост на коефициентот на ТЕС од средната температура за легурите со состав: 39% Sb, 40% Sb, 41% Sb, 43% Sb, 44% Sb, 45% Sb и 50% Sb.



Сл. 1. Зависимост на коефициентот на ТЕС од средната температура за легурите со состав: 5% Sb, 10% Sb, 20% Sb, 30% Sb и за чист кадмиум.