

04;11;12

Эффективность одновременного использования кислородсодержащих материалов эмиттера и коллектора в термоэмиссионных преобразователях энергии

© В.П. Кобяков,¹ А.Г. Каландаришвили²¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия² Российский научный центр „Курчатовский институт“, 123182 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 23 июля 2003 г.)

Исследованы характеристики экспериментального цилиндрического модуля термоэмиссионного преобразователя с эмиттером из кислородсодержащего монокристаллического вольфрама и коллектором из кислородсодержащего ниобия. Оба материала получены с помощью газофазной технологии. Проведено сравнение с ранее полученными результатами для аналогичных модулей с коллектором из других материалов.

Введение

Известно, что введение в межэлектродное пространство (МЭП) дугового цезиевого термоэмиссионного преобразователя (ТЭП) кислородной добавки путем использования кислородсодержащих материалов коллектора [1–3] или эмиттера [4] позволяет существенно повысить выходную мощность ТЭП. В [3] были исследованы выходные характеристики экспериментальных ТЭП с эмиттером из „газофазного бескислородного“ монокристаллического вольфрама и с коллектором из „газофазного“ кислородсодержащего ниобия. В этой работе было высказано предположение, что использование кислородсодержащего коллектора в ТЭП с эмиттером из кислородсодержащего „газофазного“ монокристаллического вольфрама [4] может повысить выходную мощность ТЭП. В данной работе делается проверка этого предположения, исследуются выходные характеристики ТЭП с вышеуказанными кислородсодержащими материалами на эмиттере и на коллекторе. Для сравнения приведены данные для экспериментальных модулей с коллектором из поликристаллического вольфрама, который не поглощает кислород из МЭП, и с коллектором из „бескислородного“ ниобиевого сплава $Cb = 1(Nb + 1 \text{ wt\% Zr})$.

Методика эксперимента

Исследования были выполнены на экспериментальных цилиндрических мономодульных ТЭП. Эмиттеры всех этих ТЭП были изготовлены по ранее разработанной газофазной хлоридной технологии [5], обеспечивающей получение трубчатых монокристаллов вольфрама, ограниченных снаружи шестью гранями (110) и содержащих повышенное количество кислорода ($10^{-3}–10^{-2} \text{ wt\%}$), присутствующего в виде квазитвердого раствора. Такие эмиттеры характеризуются наличием ступенек на поли-

термах работы выхода и круто восходящих участков, в частности, при температурах выше 2000 К их работа выхода достигает значений 5.6–5.7 eV [5,6]. Для использования в ТЭП с цилиндрической геометрией такие монокристаллические трубные заготовки обрабатывались на токарном станке, после чего с помощью электрополировки в щелочном электролите с их поверхности удалялся дефектный слой (около 100 μm). После этих операций работа выхода снижалась до 5.2 eV.

Трехслойные керамико-металлические коллекторные узлы экспериментальных ТЭП были изготовлены по технологии газостатического прессования [7,8]. Использовался кислородсодержащий ниобий (0.76 mass.% кислорода), приготовленный газофазным методом [9]. Модули, с которыми производилось сравнение, отличались только материалами, из которых были изготовлены коллекторные слои. Подробности технологии изготовления экспериментальных модулей и их стендовых испытаний представлены в другом месте. Следует лишь отметить, что условия испытаний были такими же, как в [3]. Система обезгаживалась до достижения остаточного давления около 10^{-4} Pa , производился напуск цезия в МЭП модуля, рабочие характеристики оптимизировались по давлению пара цезия. После работы модуля в режиме преобразования в течение примерно 100 h снимались вольт-амперные характеристики $i, A = f(u, V)$ при различных температурах эмиттера (T_e) и коллектора (T_c). Из данных по огибающим вольт-амперных характеристик определялись максимальные выходные мощности $P \text{ (W/cm}^2\text{)}$ при каждом значении температуры.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а представлены зависимости $P = f(T_e)$ при различных коллекторных температурах для экспериментального модуля с коллектором из кислородсодержащего ниобия в сравнении с аналогичными данными для мо-

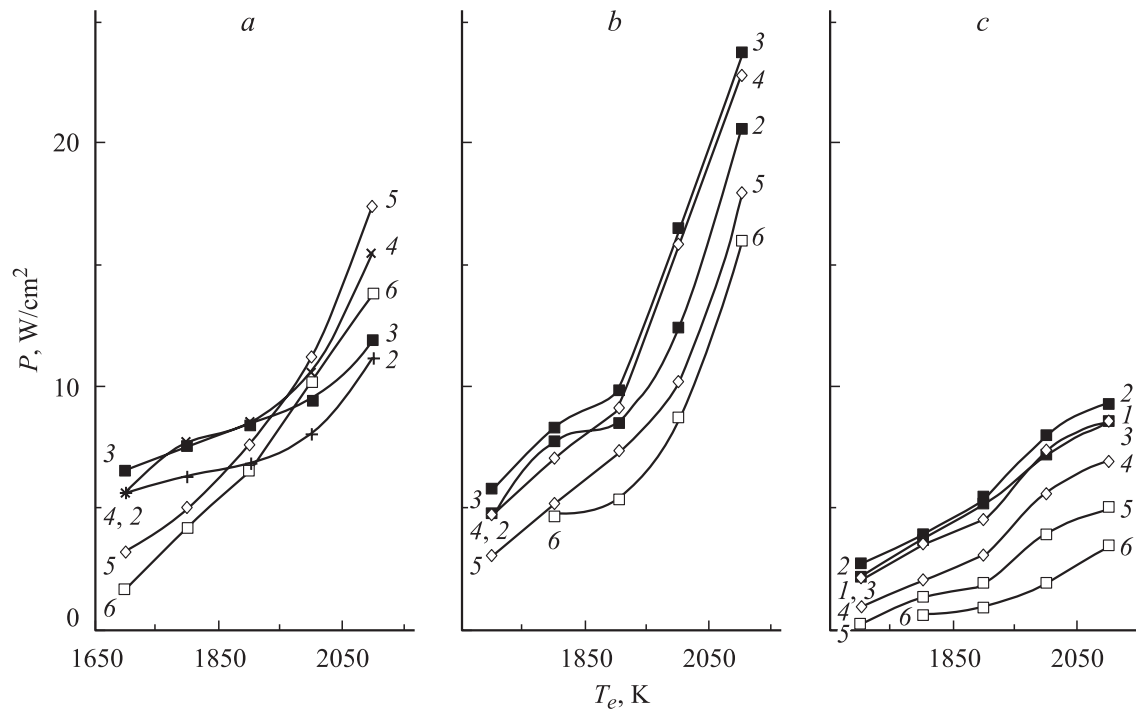


Рис. 1. Зависимости $P = f(T_e)$ для модулей с различными материалами коллектора: *a* — кислородсодержащий Nb, *b* — W, *c* — Cb = 1 при температурах коллектора: 1 — 800, 2 — 900, 3 — 1000, 4 — 1100, 5 — 1200, 6 — 1300 К.

дулей с коллектором из бескислородного поликристаллического вольфрама (рис. 1, *b*) и из ниобиевого сплава Cb = 1 (рис. 1, *c*). Данные на рис. 1, *b, c* воспроизводятся по [10]. Характер зависимостей на рис. 1 типичен для модулей ТЭП с эмиттером из монокристаллического кислородсодержащего вольфрама [10], т.е., начиная с некоторой, достаточно высокой температуры, зависимости $P = f(T_e)$ в той или иной степени резко возрастают. Эта особенность связана с тем, что в интервале температур 1700–1900 К (в зависимости от конкретных условий эксперимента) на этом эмиттерном материале обнаружено [4–6] значительное возрастание работы выхода электронов вследствие усиления выхода кислорода из объема материала на поверхность. Можно видеть, что при максимальной эмиттерной температуре 2100 К выходная мощность исследуемого модуля составляет около $17.5 \text{ W}/\text{cm}^2$. Сразу же обращает на себя внимание то обстоятельство, что по выходным характеристикам исследуемый модуль заметно (приблизительно на 37%) уступает модулю с поликристаллическим вольфрамовым коллектором, в то же время развиваемая им мощность более чем на 80% выше, чем у модуля с коллектором из сплава Cb = 1.

На рис. 2 представлены зависимости $P = f(T_c)$ при различных эмиттерных температурах. В общем виде они ничем не отличаются от обычных кривых оптимизации выходной мощности ТЭП по температуре коллектора и отражают установление некоего стационарного состояния в работающем ТЭП под воздействием большого

числа переменных факторов. Наиболее характерной особенностью представленных здесь результатов является сдвиг оптимальной коллекторной температуры в сторону увеличения при переходе от модуля с коллектором из сплава Cb = 1 (900 К) к модулю с коллектором из поликристаллического вольфрама (1050 К) и далее к модулю с коллектором из кислородсодержащего ниобия (1200 К). При этом если в первом случае положение оптимума практически не зависит от температуры эмиттера, то в двух последних с понижением температуры эмиттера оптимум смещается в сторону более низких коллекторных температур. Особенно хорошо это видно на рис. 2, *a*. Отметим, что высокий уровень коллекторных температур весьма важен с точки зрения эффективности сброса тепла в случае ТЭП, работающих в составе ядерных энергоустановок, предназначенных для космоса. Далее следует отметить, что характер зависимостей $P = f(T_e)$ на рис. 1 естественным образом связан с температурой коллектора. Расположение кривых по ординате соответствует положению оптимума на кривых рис. 2. При этом следует указать на некоторые особенности. На рис. 1, *c* все кривые однотипны по характеру. На рис. 1, *a, b* при коллекторных температурах выше 1100 К (кривые 5, 6) наблюдается плавный ход зависимостей, на кривых отсутствуют перегибы. Интересно отметить, что эти кривые в случае модуля с коллектором из кислородсодержащего ниобия при низких температурах идут ниже кривых 2–4, а в районе температур 1900–1950 К они пересекают остальные кривые и дости-

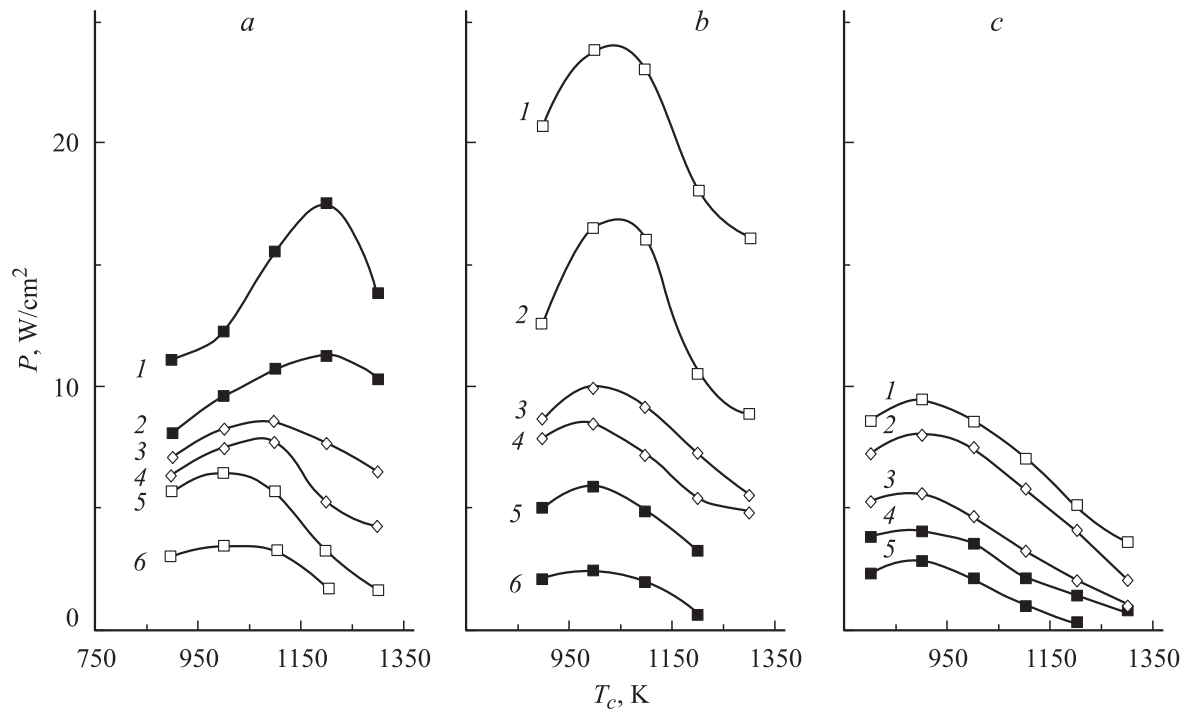


Рис. 2. Зависимости $P = f(T_c)$ для модулей с различными материалами коллектора: *a* — кислородсодержащий Nb, *b* — W, *c* — Cb = 1 при температурах эмиттера: 1 — 2100, 2 — 2000, 3 — 1900, 4 — 1800, 5 — 1700, 6 — 1600 К.

гают высоких значений выходной мощности. В случае модуля с вольфрамовым коллектором эти кривые лежат ниже всех остальных во всем температурном интервале. При температурах коллектора 110 К и ниже на кривых 2–4 имеют место более или менее ярко выраженные перегибы.

Все эти особенности, по-видимому, следует связывать с присутствием различных количеств кислорода в МЭП, а также на поверхности и в объеме электродов сравниваемых модулей. Можно полагать, что в модуле с эмиттером и коллектором из кислородсодержащих материалов суммарное количество кислорода максимально. Тем не менее пополнение кислородного ресурса в МЭП происходит в основном за счет его выделения из объема эмиттера в исследованном интервале эмиттерных температур. Что же касается кислородсодержащего ниобия, то в исследованном интервале коллекторных температур из него не следует ожидать существенного выделения кислорода. В [11] было показано, что выделение кислорода из этого материала начинается при температурах выше 1700 К.

В модуле с эмиттером из ниобиевого сплава Cb = 1 количество кислорода минимально, так как этот сплав является геттером по отношению к кислороду и значительная часть кислорода, выделяющегося из материала эмиттера в процессе работы модуля, поглощается материалом коллектора. О том, что кислородный вклад из внутреннего источника, каковым является материал эмиттера, все-таки существует, свидетельствует только

наличие перегибов на кривых рис. 1, *c*. Однако при повышении эмиттерных температур в пределах исследованного интервала достигается некое стационарное состояние и резкого возрастания выходной мощности не наблюдается. Расположением кривых по ординате на рис. 1, *c* полностью управляет та или иная удаленность точек от максимума на кривых рис. 2, *c* в исследованном интервале коллекторных температур.

Модуль с коллектором из поликристаллического вольфрама занимает в рассматриваемом отношении промежуточное положение, так как вольфрам не растворяет кислород в силу своей электронной конфигурации [12]. Квазитвердые растворы кислорода в вольфраме, из которых кислород может выделяться только при достаточно высоких температурах и с низкими диффузионными скоростями, могут быть получены только при осаждении монокристаллического вольфрама из газовой фазы в особых условиях [4,5].

В свете сказанного понятно, что модуль с эмиттером и коллектором из кислородсодержащих материалов будет эффективнее модуля с хорошо поглощающим кислород коллектором (в данном случае с коллектором из сплава Cb = 1). В то же время более низкие выходные параметры модуля с эмиттером и коллектором из кислородсодержащих материалов по сравнению с модулем, в котором в качестве коллекторного материала использовался бескислородный вольфрам, по-видимому, связаны с тем, что в данном интервале коллекторных температур ниобий еще способен оттянуть на себя часть кислорода, вы-

деляемого эмиттером. При этом уменьшается кислородное покрытие на эмиттере и ухудшаются эмиссионно-адсорбционные свойства его поверхности. Но, как говорится, нет худа без добра: увеличение присутствия кислорода на коллекторе приводит к увеличению его работы выхода и к смещению суммарной эффективности системы при повышении эмиттерных температур в сторону более высоких температур коллектора. В результате коллекторный вклад при высоких температурах обоих электродов становится значительным и кривые 5 и 6 на рис. 1, а пересекают остальные кривые. Правда, это происходит за счет ухудшения ситуации на эмиттере, а это, по-видимому, более важное обстоятельство. В результате наилучшие выходные характеристики оказываются у модуля с вольфрамовым коллектором. В то же время у модуля с обоими электродами из кислородсодержащих материалов оказывается рекордно высокая оптимальная коллекторная температура — 1200 К.

Как уже упоминалось, только в случае модуля с минимальным общим содержанием кислорода (рис. 1, с) при всех коллекторных температурах на кривых имеются ступеньки, что является характерным признаком использования в модуле внутреннего источника кислорода, т. е. кислородсодержащего вольфрама на эмиттере. В остальных двух случаях, где суммарное содержание кислорода заведомо больше, ступеньки сохраняются лишь при низких коллекторных температурах вплоть до $T_c = 1100$ К, при более высоких T_c они вырождаются, т. е. стационарного состояния на поверхности электродов не достигается.

Заключение

Из представленных материалов следует, что одновременное использование в термоэмиссионных модулях эмиттеров и коллекторов из кислородсодержащих соответственно вольфрама и ниобия целесообразно лишь в том случае, если эти модули предназначены для энергетической установки, к которой предъявляются очень жесткие требования по массогабаритным характеристикам даже за счет некоторого снижения уровня электрической мощности. В этом случае максимально высокая оптимальная температура коллектора (1200 К вместо обычно используемой температуры 900 К) позволит весьма существенно уменьшить массу и габариты теплоизлучателя.

Если же требуется достичь максимально высокого уровня мощности, то в свете имеющейся на сегодняшний день информации (в данной работе и в [10]), должен быть выбран модуль с эмиттером из кислородсодержащего монокристаллического вольфрама и с коллектором из бескислородного поликристаллического вольфрама. Вопрос о том, будет ли более эффективным вариант использования кислородсодержащего вольфрама в качестве коллекторного материала, пока остается открытым.

Список литературы

- [1] *Ernst D.M.* // IEEE IX Conf. Rec. Thermion. Convers. Specialist. New York, 1970. P. 492–497.
- [2] *Dunlay J., Matsuda S., Poirier V.* // 3rd Intern. Conf. on Thermionic Electr. Power Generation. Julich (FR G), 1972. Vol. 3. P. 1085–1090.
- [3] *Кобяков В.П., Каландаришвили А.Г.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 8. С. 131–137.
- [4] *Кобяков В.П.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 7. С. 169–174.
- [5] *Кобяков В.П.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 3. С. 552–556.
- [6] *Кобяков В.П.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 7. С. 161–168.
- [7] *Weaver C.V., Ranken W.A.* // Thermion. Convers. Specialist. Conf. 1969. Carmel (Clf. N. Y.) 1969. P. 347–354.
- [8] *Fiebelmann P.* // Forsh. Ingenieurw. 1972. B. 38. H. 5. S. 133–138.
- [9] *Кобяков В.П.* // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 9. С. 1065–1070.
- [10] *Кобяков В.П., Каландаришвили А.Г.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 65–70.
- [11] *Кобяков В.П., Тарановская В.Н.* // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 6. С. 1017–1023.
- [12] *Кобяков В.П., Заславский С.А.* // Высокочистые вещества. 1989. № 5. С. 75–82.