



ISSN 1726-7714

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

Міжнародний журнал

- Загальні проблеми
- Теорія
- Матеріалознавство
- Технології
- Конструювання
- Метрологія і стандартизація
- Надійність
- Термоелектричні вироби
- Новини
- Дискусії

2013

1

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,
видається 6 раз в рік

№ 1

2013

Редакційна колегія

Головний редактор Л. І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

В.Я. Михайловський

І.В. Гуцул

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л.П. Булат, *Росія*

М.І. Федоров, *Росія*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

Засновники – Національна академія наук України,
Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Зав. редакцією Д.Д. Ташук

Редактори

Л.М. Вихор, Л.А. Косяченко, А.О. Фаріон, В.М. Крамар, В.М. Катеринчук

Друкується за ухвалою Вченої ради Інституту термоелектрики
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

Адреса редакції:

Україна, 58002, м.Чернівці, Головноштамт, а/с 86

Тел. : + (380-3722) 7 58 60.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

<http://www.jt.cv.ua>

Підписано до друку: 25.02.13. Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

Віддруковано з готового оригінал-макету в друкарні видавництва “Букрек”,
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки, молоді та спорту
України, 2013

ЗМІСТ

Загальні проблеми

- Теут А.О., Куленова Н.А. Роль термоелектрики в процесах самоорганізації полісульфідних руд 5

Теорія

- Горский П.В., Михальченко В.П. Зниження граткової теплопровідності термоелектричного матеріалу шляхом оптимізації формоутворюючого елемента 19

Матеріалознавство

- Годжаєв Е.М., Джафарова Г.С., Сафарова С.І. Зонна структура $PtInTe_2$ й термоелектричність твердих розчинів на його основі 28

Технології

- Іванова Л.Д., Петрова Л.І, Гранаткіна Ю.В., Леонт'єв В.Г., Іванов А.С., Варламов С.А., Прилепо Ю.П., Сич'ов А.М., Чуйко А.Г., Башков І.В. Спінінгування розплаву – перспективний метод одержання матеріалів твердого розчину телуридів вісмуту й сурми 34

Конструювання

- Ямагучі С., Іванов Ю., Сагара А., Емото М., Окамото Ю., Накацугава Х., Китагава Х., Хамабе М., Ватанабе Ф., Сан Ж., Кавахара Т. Ідея створення термоелектричного дивертора з використанням карбиду кремнію для експериментів з ядерного синтезу 46
- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації 53
- Лобунець Ю.М. Оцінка характеристик ОТЕС з термоелектричним перетворювачем енергії 62
- Білінський-Слотило В.Р., Вихор Л.М., Михайловський В.Я. Проектування термоелектричних генераторних модулів з матеріалів на основі силіцидів Mg і Mn 68
- Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Прибила А.В. Про вплив системи теплообміну на ефективність термоелектричного кондиціонера 76

Термоелектричні виробы

- Гишук В.С. Електронний реєстратор з обробкою сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку 83

Новини

- Уємура Кін-ічі (До 90-річчя від дня народження) 86
- Пасторіно Дж. (До 75-річчя від дня народження) 87
- Семенюк В.А. (До 75-річчя від дня народження) 88
- Мельничук С.В. (До 65-річчя від дня народження) 89
- Хубер Т. (До 65-річчя від дня народження) 90

Дискусії

- Хошдурдиєв Х.О. Земна термоелектрика – основа енергетики людства 91

УДК 53.03

Теут А.О.¹, Куленова Н.А.²



Теут А.О.

¹ДГП «ВНШцветмет», вул. Промислова, 1,
Усть-Каменогорск, 070002, Республіка Казахстан
²ВКГТУ ім. Д. Серикбаєва, вул. Серикбаєва, 19,
Усть-Каменогорск, 070012, Республіка Казахстан



Куленова Н.А.

**РОЛЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ
В ПРОЦЕСАХ САМООРГАНІЗАЦІЇ
ПОЛІСУЛЬФІДНИХ РУД**

Мета пропонованої праці – вивчення взаємозв'язку електричних і хімічних параметрів рудних тіл і їх ролі у відновленні рівноважного стану геосистеми. Дослідження здійснювали шляхом вивчення речовинної сполуки, електричних і теплових властивостей полісульфідних руд і закономірностей їх зміни внаслідок порушення стабільності геологічного утворення. Встановлено тісну кореляцію електрофізичних і електрохімічних властивостей сульфідних мінералів. Показано, що явища синергізму сприяють відновленню порушеної рівноваги між речовинною й енергетичною складовими рудної системи, що відбувається внаслідок розвитку електрохімічних реакцій і термоелектричного ефекту, що призводить до інтенсивного формування зони окиснення. Результати дослідження можуть бути використані для керування процесами переробки рудної сировини й запобігання його самозаймання.

Ключеві слова: полісульфіди, синергізм, зона окиснення, рівновага геосистеми, електричний диполь, гальванопара, термоЕРС.

The purpose of this work was to study the correlation between the electrical and chemical parameters of ore bodies and their role in the restoration of geosystem balanced state. The investigation was concerned with studying the material composition, the electrical and thermal properties of polysulfide ores and the laws of their change with a destabilization of geological formation. A close correlation between the electrophysical and electrochemical properties of sulfide materials has been established. It has been shown that synergism effects contribute to restoration of a disbalance between the material and energy components of the ore system due to development of electrochemical reactions and thermoelectric effect resulting in the active formation of oxidation zone. The results of research can be used to control the processes of crude ore treatment and to prevent its self-ignition.

Key words: polysulfides, synergism, oxidation zone, geosystem stability, electric dipole, galvanocouple, thermoEMF.

Вступ

Природні тіла, у тому числі й геологічні, за визначенням академіка В.І. Вернадського, є утвореннями, що поєднують дві суті: речовинну й енергетичну. Вони перебувають у тісному кореляційному зв'язку й за стабільних зовнішніх умов – у стані рівноваги. Зі зміною зовнішніх умов у природних системах ця рівновага порушується,

внаслідок чого виникають процеси, спрямовані на його відновлення за нового стану зовнішнього середовища. Синергетичні явища чітко прослідковуються за результатами аналізу речовинних характеристик рудних тіл, складових їх рудних мінералів, електрофізичних, електрохімічних властивостей цих утворень і електричних полів, що генеруються ними [1, 2].

Природа енергетичних явищ

Є два основні типи причин порушення стабільності геологічних систем: природний, пов'язаний з розвитком різних геодинамічних, метаморфологічних і т.п. процесів, і антропогенний, викликаний технологічною діяльністю людини.

Рудні поклади й тіла колчедано-поліметалевих родовищ неоднорідні за розподілом у них речовинних і фізико-хімічних параметрів, що обумовлено полігенністю й поліхронністю їх формування. Під час формування рудних тіл родовищ у кілька стадій розподіл руд у них має зонну будову, у вигляді смуг або шарів. При цьому в кожній зоні рудні мінерали характеризуються тільки їм властивими фізико-хімічними властивостями, що призводить до різкої відмінності електрофізичних властивостей шарів, що сформувалися. Завдяки цьому в енергетичному плані вони являють собою природні термоелектричні елементи в комбінації з мікро- і макрогальванічними елементами, що перебувають на різних ієрархічних рівнях. У природних умовах такі термоелектричні елементи, як правило, розташовуються здебільшого субузгоджено із заляганням рудних тіл. Чим більша різниця температур на кінцях цих елементів, тим з більшою ЕРС вони генерують струм.

Родовища, що сформувалися упродовж багатьох мільйонів років, перебувають у стабільних умовах за рівноважного стану між речовинними й енергетичними складовими. У випадку сліпих рудних тіл різниця температур верхньої й нижньої частин визначається температурним градієнтом Землі. В умовах рудного Алтаю ця різниця температур за вертикального падіння рудного тіла і його довжини до 2 км становить 20 – 30°C. За такої різниці температур інтенсивність виникаючого електричного поля не перевищує десятих часток мікрвольт і термоструми незначні.

З виходом на ерозійний зріз змінюються умови (вологість, концентрація кисню й т.п.) навколишнього середовища для мікро- і макрогальванічних елементів, що ініціює розвиток електрохімічних реакцій з утворенням вторинних мінералів. Цей процес супроводжується виділенням тепла й розігрівом верхньої частини рудного тіла до температури понад 100 – 150°C (збільшення практично в 5 разів). Наслідком створення потужного теплового градієнта є виникнення значного термоелектричного ефекту й переформування природньої дипольної електричної системи: змінюється положення ділянки розігріву рудного тіла й значно збільшується різниця потенціалів верхнього й нижнього диполів. Якщо в першому випадку область нагріву була зосереджена в зоні виклинювання, то в другому випадку вона переміщається в голову рудного тіла. При цьому у зв'язку з великою різницею температур верхніх й нижніх областей рудних тіл, інтенсивність природного електричного поля набагато перевершує інтенсивність електричних полів рудних тіл, що перебувають у стабільному стані. На таких родовищах добре розвинена зона окиснення, формування якої пов'язане із приведенням речовинних й

енергетичних складових у стан рівноваги, що нерідко є вогнищем виникнення сульфідних пожеж.

Антропогенні причини, що призводять до порушення стабільності геологічних систем під час видобутку й переробки руд, виступають у вигляді безперервного процесу, що включає послідовні стадії розкриття рудних тіл і покладів гірськими видобуваннями; вилучення гірничорудної маси, складування маси на рудних складах рудників і збагачувальних фабрик, підготовки шихти до збагачення подальшої переробки.

Під час розкриття рудного покладу гірськими видобуваннями виникають явища синергізму, аналогічні явищам, що виникають при виході рудного тіла на ерозійний зріз. Найяскравіше синергізм проявляється у вогнищах самозаймання руд. Ці процеси спочатку виникають у рудах, збагачених мікрогальванічними елементами. Температура у вогнищах загорання досягає 90-110°C, що сприяє запуску в роботу локальних термоелементів. Термоструми, що є результатом роботи термоелектричного елемента, у свою чергу впливають на роботу мікро- і макрогальванічних елементів і інтенсифікують процеси окиснення. Наслідком роботи описаної системи електричних елементів є утворення вторинних мінералів.

З вилученням руди порушується рівновага між речовинами й енергетичними складовими в шматках відбитої гірничорудної маси. Перехід до нового стабільного стану на цьому етапі супроводжується явищами самоорганізації, спрямованими на встановлення рівноваги шляхом перетворення речовинної складової під впливом мікро- і макрогальванічних елементів. Перетворення речовинної складової змінює у свою чергу енергетичну складову, знищуючи частину природних гальванічних елементів.

Явища синергізму спостерігаються також у рудних штабелях усереднених складів рудників і збагачувальних фабрик в разі поширеного формування руд з різними електрофізичними (електрохімічними) властивостями. Дроблення й подрібнення руд при підготовці їх до флотації збільшує сумарну поверхню природних гальванічних елементів, що інтенсифікує їх роботу.

Результати дослідження сполуки й властивостей руд

У пропонованій праці показано результати вивчення колчеданово-поліметалевих і золотосульфідних родовищ Рудного Алтаю, характерною рисою яких є їх полігенність. Показано [3, 4], що кожний з етапів формування таких родовищ тривав за особливих, властивих тільки цій стадії термобарогеохімічних умов. Це визначив зонний розподіл природних типів руд у межах рудних тіл, а також поліморфізм однойменних мінералів і відповідно домішкова сполука й кількісне співвідношення в них домішок. У таблицях 1 і 2 наведено сполуки різних типів руд і розподіл домішок по глибині залягання рудного покладу. сполука домішок у них є причиною відмінності їх електрофізичних властивостей.

За своїми електрофізичними властивостями сульфідні мінерали належать до напівпровідників. Із цим прямим чином пов'язане положення рівня Фермі в поверхневих шарах цих мінералів, що визначає таку важливу характеристику поверхні, як електродний потенціал, що являє собою стрибок потенціалу на границі мінералу з іонним середовищем (наприклад, вилужнюваним розчином) або іншим мінералом, що утворює із ним зросток.

Таблиця 1

Хімічний склад типових руд золотовмісних родовищ
Східного Казахстану

Компоненти	Зміст, % (мас.)		
	Середнє для верхніх горизонтів	Глибокі горизонти (ділянка «Центральна»)	Глибокі горизонти (ділянка «Проміжний»)
SiO_2	60.0 – 65.0	66.0 – 67.0	55.0 – 56.0
$Fe_{общ.}$	4.1 – 4.3	5.0 – 6.0	2.8 – 3.0
Al_2O_3	12.1 – 12.5	12.0 – 13.0	14.0 – 15.0
CaO	1.0 – 2.0	2.0 – 2.1	2.2 – 2.3
MgO	1.0 – 2.0	1.3 – 1.4	1.4 – 1.5
Cu	0.010 – 0.015	0.01 – 0.015	0.010 – 0.015
Pb	0.04 – 0.07	–	0.001 – 0.0015
Zn	0.10 – 0.15	0.009 – 0.011	0.007 – 0.009
As	0.90 – 0.93	1.0 – 1.1	0.6 – 0.7
Sb	0.05 – 0.07	0.05 – 0.07	0.01 – 0.02
$S_{общ.}$	1.85 – 1.90	1.3 – 1.4	1.8 – 1.9
$S_{сульфид.}$	1.65 – 1.68	1.2 – 1.3	–
C	3.0 – 3.5	1.2 – 1.3	2.1 – 2.5
Au , г/т	9.0 – 10.0	10.0 – 11.0	8.0 – 9.5
Ag , г/т	3.3 – 3.6	1.0 – 2.0	–

У таблицях 3 і 4 наведено електрофізичні властивості рудних мінералів основних родовищ Рудного Алтаю [5]. Оцінки напівпровідникових властивостей мінералів здійснено на підставі результатів вимірювання термоелектричних, гальваноманітних ефектів, електричної провідності й вивчення вольт-амперної характеристики мінералів. Як видно, термоЕРС ($T_{ЕРС}$) і питомий електричний опір (ρ) мінералів змінюються в широких межах. Найбільшим діапазоном зміни відрізняються сульфіди заліза (пірит, марказит), які утворюють здебільшого матрицю колчеданово-поліметалевих і золотосульфідних руд (від 60 до 95% мінеральної сполуки). Серед них відмічаються різновиди, що мають як електронну, так і діркову провідність.

Халькопірити переважно характеризуються електронною провідністю. Зерна з дірковою провідністю трапляються вкрай рідко в метаморфізованих рудах Малеевського родовища.

Галеніт, з руд вивчених родовищ, має в основному електронну провідність. У рудах Орловського, Малеевського й Тишинського родовищ іноді трапляються зерна з дірковою провідністю.

Таблиця 2

Хімічний склад різних типів руд Миколаївського родовища

Компонент	Руди кристалічні			Руди металколоїдні	
	сірчано- колчеданові	колчеданові мідні	колчеданові мідно- цинкові	колчеданові мідно- цинкові	колчеданові цинкові
<i>Cu</i> , %	2.5	7.8	23.4	25.45:8	9.95
<i>Pb</i> , %	0.55	0.5	1.1	4.8	4.55
<i>Zn</i> , %	1.55	3.25	11.65	26.45:5	37.1
<i>S</i> _{сульфат.} , %	2.03	0.44	0.48	0.84	2.03
<i>S</i> _{общ.} , %	44.89	37.99	43.96	46.00	40.53
<i>Fe</i> _{общ.} , %	39.39	32.50	34.49	38.58	31.75
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃ , %	2.41	1.75	0.34	1.36	0.17
<i>BaO</i> , %	0.06	0.86	0.11	2.3	4.56
<i>CaO</i> , %	0.36	0.13	0.08	0.15	0.07
<i>MgO</i> , %	0.20	0.54	0.13	0.48	0.14
<i>Bi</i> , %	0.01	0.0021	0.008	0.012	0.0062
<i>Ga</i> , %	0.001	0.00044	0.0003	0.002	–
<i>Ge</i> , %	не виявл.	0.0002	0.00032	0.0005	0.0002
<i>In</i> , %	не виявл.	0.0001	0.00005	0.0009	0.0009
<i>Cd</i> , %	0.002	0.0108	0.004	0.014	0.003
<i>Mo</i> , %	0.002	0.0018	0.002	0.002	0.0018
<i>As</i> , %	0.07	0.11	0.10	0.22	0.22
<i>Ni</i> , %	сл.	0.00098	0.0009	0.0012	0.0038
<i>Sn</i> , %	0.001	0.003	0.003	0.009	0.010
<i>Sb</i> , %	0.004	0.0032	0.002	0.0016	0.022
<i>Se</i> , %	–	0.009	сл.	0.006	сл.
<i>Tl</i> , %	0.0005	0.0029	сл.	0.004	0.004
<i>Te</i> , %	0.0020	0.00174	сл.	0.001	0.0016
<i>Ti</i> , %	–	0.0106	0.082	–	0.042

Таблиця 3

Електрофізичні властивості основних рудних мінералів Миколаївського
й Орловського родовищ

Мінерали	Родовища					
	Миколаївське			Орловське		
	T_{EPC} , мВ/град		ρ , Ом·м	T_{EPC} , мВ/град		ρ , Ом·м
	<i>n</i> - провідність ($-T_{EPC}$)	<i>p</i> - провідність ($+T_{EPC}$)		<i>n</i> - провідність ($-T_{EPC}$)	<i>p</i> - провідність ($+T_{EPC}$)	
Марказит	–	$\frac{0.1; 9.0}{2.43}$	$\frac{5 \cdot 10^{-3}; 3.4}{-}$	–	–	–
Пірит	$\frac{18; 7}{13}$	$\frac{7; 28}{16.22}$	$\frac{12.5 \cdot 10^{-4}; 1.8}{3.5 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{18; 6}{12}$	$\frac{0.1; 15}{7.8}$	$\frac{9.4 \cdot 10^{-4}; 1.1}{4.18 \cdot 10^{-2}}$
Халькопірит	$\frac{48; 20}{32}$	–	$\frac{1.8 \cdot 10^{-4}; 0.81}{5.1 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{32; 18}{28}$	–	$\frac{9.7 \cdot 10^{-4}; 0.14}{2.3 \cdot 10^{-3}}$
Сфалерит	$\frac{3.0^*; 0}{-}$	$\frac{0.1; 2.5^*}{-}$	$\frac{3.1 \cdot 10^{-2}; 48 \cdot 10^4}{9.2 \cdot 10^3}$	$\frac{8.2^*; 0}{-}$	$\frac{0.2; 12^*}{-}$	$\frac{0.16; 1.1 \cdot 10^7}{5 \cdot 10^5}$
Галеніт	$\frac{42; 5}{28}$	–	$\frac{7.2 \cdot 10^{-4}; 0.1}{-}$	$\frac{48; 0}{32}$	$\frac{0.1^*; 3.4^*}{-}$	$\frac{13.2 \cdot 10^{-5}; 0.72}{-}$
Піротин	–	$\frac{8; 32}{-}$	$\frac{2.8 \cdot 10^{-6}; 0.7}{-}$	–	–	–
Мельниковіт; мельниковіт- пірит	–	$\frac{12; 27}{18}$	$\frac{6.7 \cdot 10^{-2}; 1.42}{0.35}$	–	–	–

Примітка. У чисельнику – мінімальне й максимальне значення відповідно, у знаменнику – середнє значення;
* – має обмежене поширення.

ТермоЕРС сфалеритів рідко перевищує десяті й навіть соті частки мВ/град. При цьому здебільшого фіксується діркова провідність. У рудах Миколаївського родовища зрідка відмічаються різновиди сфалериту (марматит з підвищеним вмістом заліза), що характеризуються значенням термоЕРС у межах 5 – 9 мВ/град.

Таким чином, досліджувані руди являють собою складний електрод, “що складається з окремих мінеральних електродів, які мають відносно додатні й від’ємні значення електродного потенціалу” [6]. При цьому мінерали електрохімічно взаємодіють між собою й утворюють складні мікрогальванічні елементи. Експериментальні дослідження з моделювання роботи гальванічних елементів, утворених природними зростками мінералів, показали [5], що електродні потенціали зерен у складі полімінеральних руд значно відрізняються від стаціонарних потенціалів ізольованих мономінералів (таблиця 5).

Таблиця 4

Електрофізичні властивості основних рудних мінералів Тишинського
й Малєєвського родовищ

Мінерали	Родовище					
	Тишинське			Малєївське		
	T_{EPC} , мВ/град		ρ , Ом·м	T_{EPC} , мВ/град		ρ , Ом·м
	<i>n</i> - провідність ($-T_{EPC}$)	<i>p</i> - провідність ($+T_{EPC}$)		<i>n</i> - провідність ($-T_{EPC}$)	<i>p</i> - провідність ($+T_{EPC}$)	
Пірит	$\frac{30; 16}{21}$	$\frac{2; 13}{6}$	$\frac{14 \cdot 10^{-4}; 8.1}{0.24}$	$\frac{17; 0}{8}$	$\frac{0.1; 27}{-}$	$\frac{1.1 \cdot 10^{-4}; 0.13}{8.4 \cdot 10^{-2}}$
Халько- пірит	$\frac{48; 20}{32}$	-	$\frac{3.6 \cdot 10^{-4}; 1.3 \cdot 10^{-2}}{15 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{42; 20}{22}$	$\frac{0.1^*; 3.8^*}{-}$	$\frac{4.6 \cdot 10^{-5}; 4.8 \cdot 10^{-2}}{2.5 \cdot 10^{-3}}$
Сфалерит	$\frac{-}{0.4^*}$	$\frac{-}{0.9^*}$	-	$\frac{0.8; 0}{-}$	$\frac{0.27; 6.3^*}{-}$	$\frac{1.8 \cdot 10^3; 9.3 \cdot 10^6}{-}$
Галеніт	$\frac{34; 18}{-}$	$\frac{6^*; 18^*}{-}$	-	$\frac{49; 16}{32}$	$\frac{1.4^*; 3^*}{-}$	$\frac{8.8 \cdot 10^{-5}; 2.6 \cdot 10^{-3}}{-}$
Піротин	-	-	-	-	$\frac{2.4; 12}{-}$	$\frac{3.1 \cdot 10^{-5}; 6.6 \cdot 10^{-3}}{2.8 \cdot 10^{-4}}$

Примітка. Позначення такі ж як і в таблиці 3

Таблиця 5

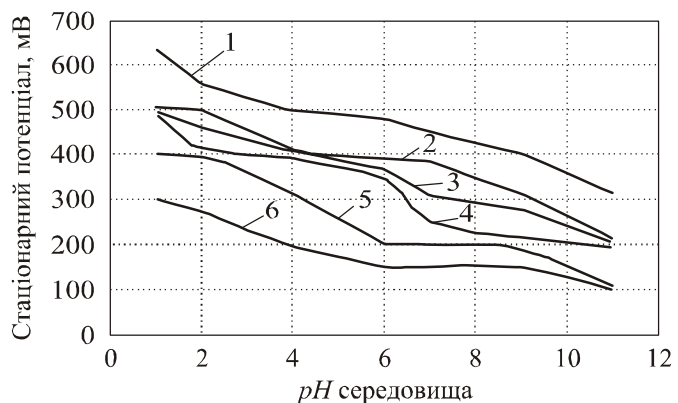
Вплив гальванічного елемента «сфалерит – халькопірит» з руд Миколаївського родовища на
перехід у розчин міді й цинку

Експеримент	Мінерали	Вміст у розчині, мг/дм ³			
		без аерації пульпи		с аерацією	
		<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
1	Халькопірит – сфалерит	$\frac{0.31}{0.49}$	$\frac{1.57}{1.77}$	$\frac{0.35}{0.54}$	$\frac{1.70}{1.85}$
		$\frac{0.18}{0.23}$	$\frac{0.64}{0.77}$	$\frac{0.20}{0.25}$	$\frac{0.75}{0.88}$
2	Халькопірит, сфалерит	$\frac{0.17}{0.19}$	-	$\frac{0.18}{0.19}$	-
		-	$\frac{0.21}{0.28}$	-	$\frac{0.25}{0.33}$

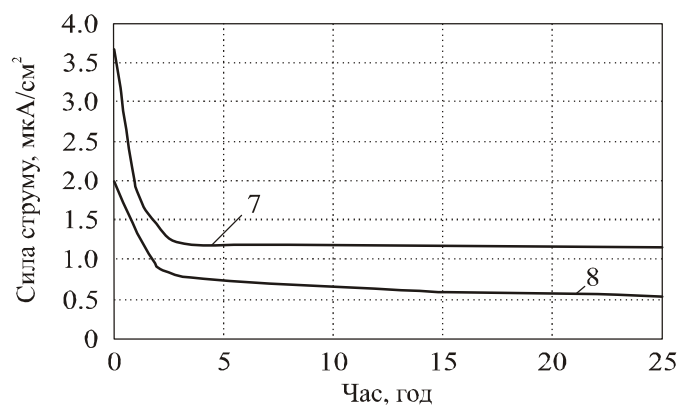
Примітка. У чисельнику – через 24 год, у знаменнику – через 48 год

З таблиці 5 видно, що з утворенням короткозамкненої гальванопари (експеримент 1) перехід у розчин міді й цинку збільшується майже вдвічі порівнянно з роздільним вилуговуванням халькопіриту й сфалериту (експерименти 3 і 4). Деяке підвищення добування в розчин металів за спільного знаходження в ньому неконтактуючих електродів халькопіриту й сфалериту (експеримент 2) пов'язано, очевидно, з утворенням іонного електричного зв'язку. рис. 1 показано зміну електродних потенціалів на різних мінеральних електродах у кислому і

лужному середовищах. Хід потенційних кривих вказує на те, що робота гальванопар контролюється анодним процесом, гальмування якого обумовлено як продуктами безпосереднього окиснення сульфідів, так і вторинних реакцій на анодній поверхні, особливо в лужному середовищі.



а)



б)

Рис. 1. Результати вимірювання стаціонарних електродних потенціалів основних мінералів Малесівського колчеданово-поліметалевого родовища за різних значень рН середовища (а) і зміна сили струму гальванопари халькопірит-сфалерит у часі, мВ/гради (б): пірит: 1 – +14; 2 – -6,3; 3 – -15; халькопірит: 4 – -21; 5 – -60; сфалерит: 6 – -2,5; 7 – із продувкою повітря; 8 – без продувки

Процеси електрохімічного окиснення, пов'язані з роботою мікрогальванічних елементів, досить поширені в природі, коли формуються зони гіпергенезу. Електрохімічні процеси й процеси хімічного окиснення взаємозалежні й взаємно підсилюють один одного. Сила струму гальванопар, виготовлених з мінеральних електродів (імітуючих природні зростки), в умовах активної аерації, що сприяє хімічному окисненню мінеральної поверхні, збільшується (для випадку на рис. 1, б приблизно удвічі). Генеровані електрохімічні струми у свою чергу підсилюють хімічне окиснення електродів, що супроводжується утворенням вторинних мінералів (рис. 2). При цьому встановлено, що електрохімічні властивості (електродний потенціал) і коефіцієнт термоЕРС, що залежить від особливостей кристалічної структури мінералу, характеру входження домішкових атомів у кристалічну ґратку сульфідів, перебувають у тісному кореляційному зв'язку [7].

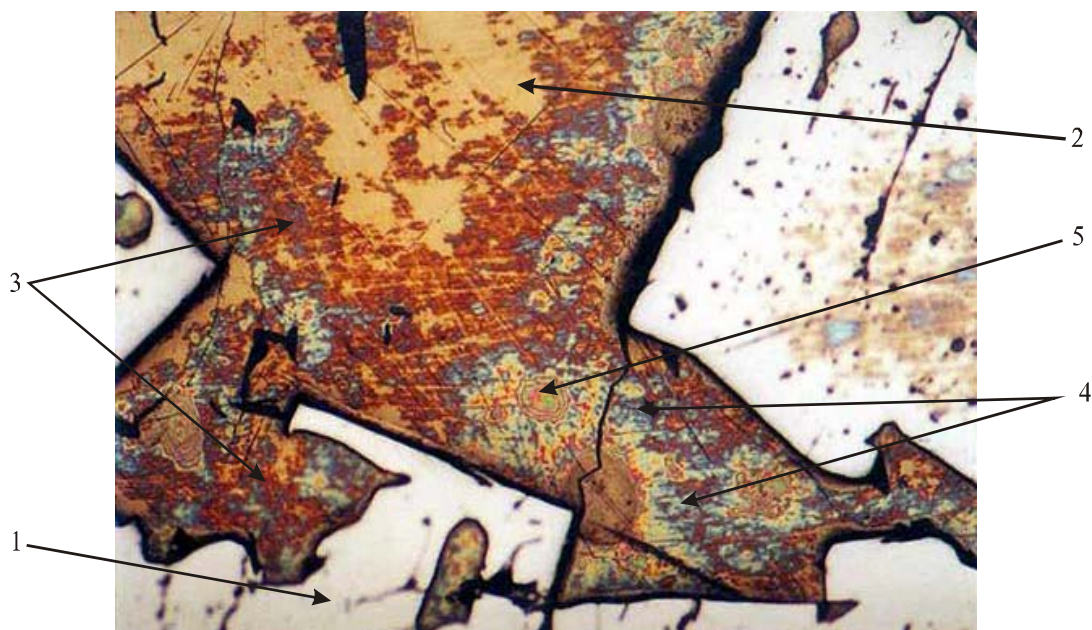


Рис. 2. Результат роботи мікрогальванічних елементів, сформованих піритом р-типу провідності (поз.1, ясно-жовтий, рельєфний) і халькопіритом n-типу провідності (поз.2, жовтогарячий, окиснений) у руді Рубцовського родовища: борніт (поз.3, цегляно-червоний), ковеллін (поз.4, синій), халькозин (поз.5, малиновий).

Той факт, що пірити кількісно переважають у полі сульфідних рудах, дає можливість виділити їх як мінерали, найбільшою мірою відповідальні за напівпровідникові властивості руд. З порівняння сполуки піритів метаколоїдальних і кристалічних руд у таблиці 6 впливає, що, незважаючи на однаковий набір, концентрація домішкових елементів відрізняється значно, а залежність α піритів від вмісту в них окремих елементів (рис. 3) дає можливість зробити висновок про домішкову природу провідності сульфідів заліза. Звідси впливає, що є певний зв'язок між термоелектричними характеристиками піритових матриць руд і мікросистем з мінералів носіїв, що містяться в них (сфалерит, халькопірит) з емульсійними або мікрокрапленими включеннями інших мінералів (пірит, халькопірит, галеніт).

Таблиця 6

Вміст основних елементів-домішок у піритах руд Миколаївського родовища

Елементи	Кристалічні руди, $n \cdot 10^{-4} \%$	Метаколоїдні руди, $n \cdot 10^{-4} \%$
Мідь	1568.7	523.5
Цинк	430.0	318.8
Свинець	78.9	617.9
Срібло	6.2	47.9
Кобальт	286.4	31.8
Нікель	80.7	10.6
Миш'як	534.1	1169.7
Титан	218.4	674.3

Для характеристики термоелектричних властивостей руд П.С. Ревякінін [8] запропоновано термін «ефект Зеебека», що позначає сумарну величину термоЕРС мінералів у руді, яка є результатом цього параметра за одночасного вимірювання величини термоЕРС зерен

кристалів, що складають руди (у т.ч., що мають різний тип провідності), і пропорційна частці участі й величині термоЕРС кристалів переважного знака.

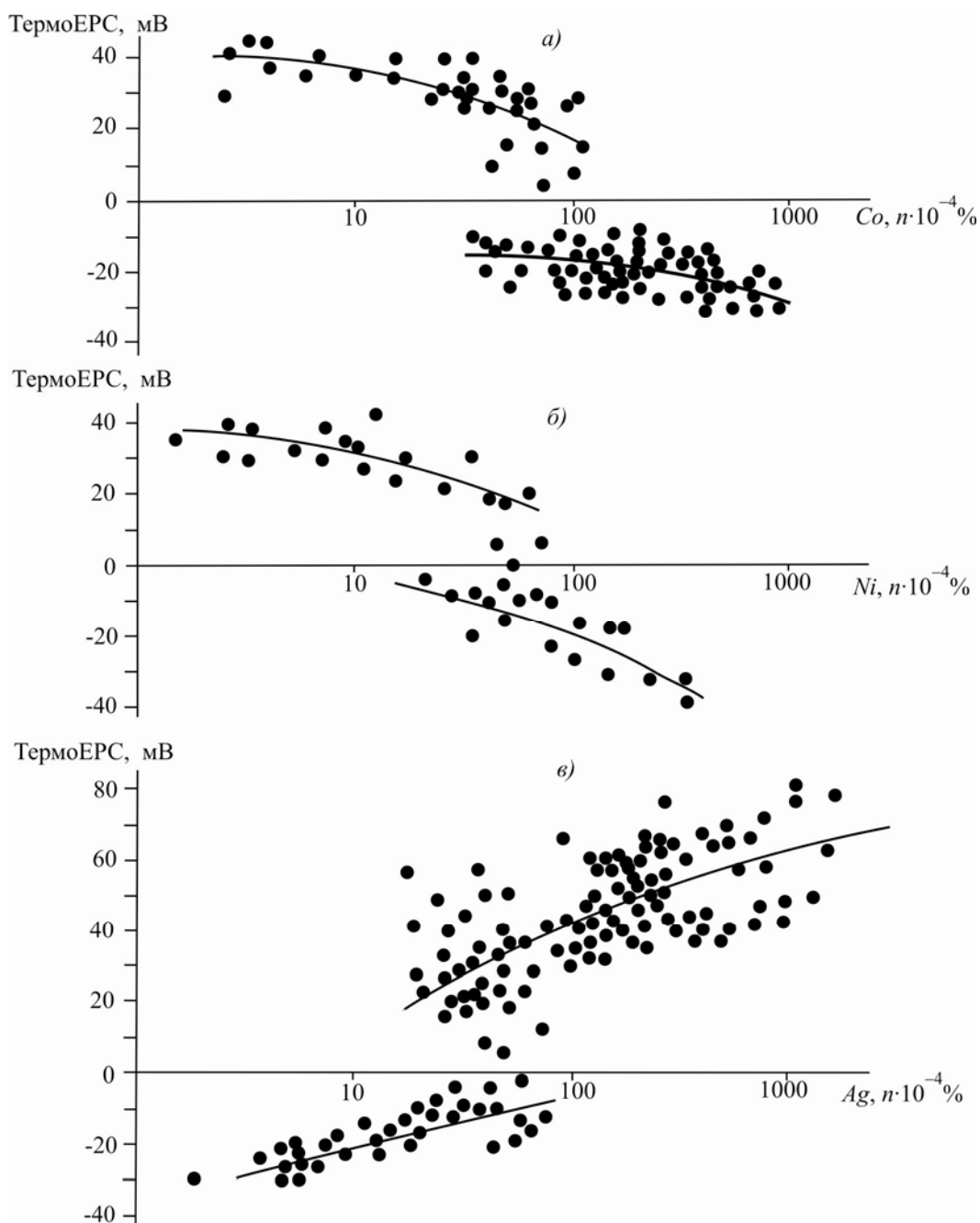


Рис. 3. Кореляційна залежність електрофізичних властивостей дисульфідів заліза Миколаївського родовища від вмісту елементів-домішок
(а – залежність термоЕРС піритів від вмісту кобальту;
б – те ж, від вмісту нікелю; в – те ж, від вмісту срібла).

Практичне застосування цього параметра робить можливим не тільки виділяти й прослідковувати в гірських видобуваннях різні технологічні типи сульфідних руд (рис. 4, таблиця 7), але й локалізувати зони відповідно до різних стадій рудоутворення родовищ (рис. 5).

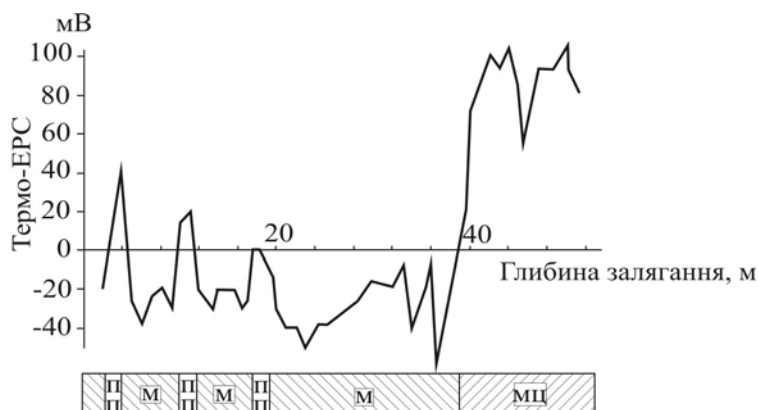


Рис. 4. Результати вимірювань ефекту Зеебека в кар'єрі Миколаївського рудника:

М – кристалічні мідноколчеданові руди;

МЦ – метаколоїдальні мідно-цинкові руди;

П – прожилки барит-поліметалевих руд.

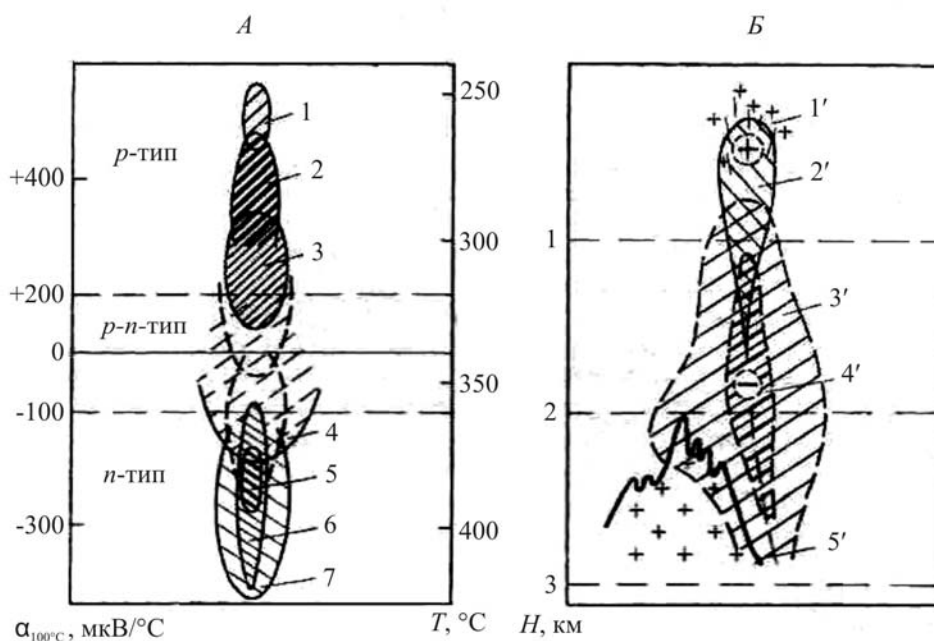


Рис. 5. Схема залежності термоЕРС від температури кристалізації піритів (А) і схема крізь'ярусної зональності електричних властивостей піритів поліметалічних-колчеданово-поліметалевих родовищ (Б).

Області: 1 – низькотемпературних барит-поліметалевих руд;

2, 3 – середньотемпературних, відповідно поліметалевих і мідно-цинкових руд;

4 – хлорит-кварцових метасоматитів зони залізно-магнетизального метасоматозу;

5, 6 – щодо високотемпературних, відповідно колчеданних і мідно-колчеданових руд;

7 – серицит-кварцових метасоматитів зони кислотного вилугування.

Області зміни електричних властивостей: 1' – барит- і карбонат-поліметалевих прожилок з піритами р-типу; 2' – хлоритових метасоматитових кварцитів з піритами р-типу;

3' – серицит-кварцових метасоматитів з піритами n-типу (зовнішня зона);

4' – те ж, внутрішня зона; 5' – гранітоїди. Знак "+" відповідає додатним значенням термоЕРС, знак "-" – від'ємним.

Таблиця 7

Ефект Зеебека руд колчедан-поліметалічних родовищ Рудного Алтаю

Родовище, природні типи руд	Тип провідності, мкВ/град	
	Перевага електронної провідності	Перевага діркової провідності
Миколаївське родовище		
Метаколоїдні руди	— — —	$\frac{98; 510}{275}$
Перехідні руди	$\frac{-258; -0.63}{-125}$	$\frac{18.7; 420}{110}$
Кристалічні руди	$\frac{-520; -110}{-315}$	— — —
Орловське родовище		
Поліметалеві руди	$\frac{-480; -18}{-276}$	$\frac{5; 520}{206}$
Мідно - цинкові руди	$\frac{-590; -127}{-360}$	— — —
Малеєвське родовище		
Поліметалеві руди	$\frac{-510; -12.8}{-260}$	$\frac{34; 490}{211}$
Мідно – цинкові руди	$\frac{-605; -208}{-418}$	— — —
Рубцовське родовище		
Поліметалеві руди	$\frac{-390; -23}{-186}$	$\frac{11.8; 620}{316}$
Примітка. У чисельнику – мінімальне й максимальне значення відповідно, у знаменнику – середнє значення.		

З наведених даних видно, що природні типи руд характеризуються відмінними один від одного електрофізичними властивостями. Прикладом такого розподілу є руди Миколаївського родовища. У рудному покладі цього родовища виділяються за електрофізичними властивостями зони з переважною дірковою провідністю, з переважною електронною провідністю й зі змішаною провідністю. Локалізація контактуючих скупчень руд з різним типом провідності обумовлює утворення природних термоелектричних елементів.

Особливістю технологічних властивостей вивчених руд є те, що:

– у сукупності природні мікрогальванічні й термоелектричні елементи в потенціалоутворюючому середовищі є причиною загорання сульфідних руд у природньому їх заляганні й на рудних складах або у відвалах. Виділення в шпарах і гірських видобуваннях на

різних стадіях розвідок руд з різними електрофізичними властивостями дає можливість оцінити їх пожежонебезпеку [9]; встановлено, що якщо потенціал утворення природнього електричного поля становить $500 \div 700$ мВ, то небезпека загорання родовища велика;

– наявність природних мікрогальванічних елементів (зростків) у рудах негативно впливає на протікання процесів флотації, внаслідок чого вже за результатами визначення електрофізичних властивостей можна виділяти важкозбагачувані руди;

– електрохімічні реакції, що виникають під час роботи природних термоелектричних і мікрогальванічних елементів, сприятливо впливають на процеси гідрометалургійного збагачення, інтенсифікуючи процеси окиснення. Завдяки цьому з'являється можливість ще на стадії дослідження електрофізичних властивостей оцінити доцільність застосування для збагачення руд гідрометалургійного методу.

Висновки

Геологічні утворення, як і будь-які природні тіла, «прагнуть» до збереження стану рівноваги. Будь-які зовнішні впливи, що викликають порушення стабільності геосистеми, ініціюють відгук у формі хімічних і енергетичних процесів у кристалічній масі, спрямованих на відновлення рівноваги.

Електрофізичні властивості сульфідних мінералів у силу особливостей речовинної сполуки й структури, приналежних до класу напівпровідників відіграють значну роль як у становленні, так і в життєвому циклі родовищ колчеданово-поліметалевих і упорних піритних і арсенопіритних золотовмісних руд. Зонна будова таких родовищ відповідає термобарогеохімічним умовам утворення мінералів на кожній стадії формування рудного тіла. При зміні зовнішніх умов стабільного існування полісульфідного рудного покладу, попадання головної її частини в зону ерозійного зрізу або розкриву, що зазнає впливу потенціалутворюючого середовища (вода, атмосферне повітря), процес хімічного окиснення рудних мінералів підсилюється дією вступаючих у роботу мікрогальванопар (зростків мінералів з різним типом провідності). Виникаючі електрохімічні струми багаторазово підсилюють окисний процес, що суттєво підвищує температуру рудного тіла в зоні окиснення. У результаті не тільки змінюється на протилежний напрямок градієнта температури (до цього обумовленого геотермальним нагріванням у зоні виклинцювання рудного тіла), але й значно зростає сама величина градієнта. Виникає синергетичний ефект, що проявляється в роботі термоелемента, утвореного рудними шарами з різним типом провідності. Генеровані ним струми формують електричне поле з дипольною структурою, активізуючи роботу природних гальванопар і інтенсифікуючи процес окиснення мінералів. Такий самоорганізуючий процес триває доти, поки не відбудеться повного перетворення сульфідних мінералів, що контактують із потенціалутворюючим середовищем, у вторинні й не встановиться нової рівноваги між речовинною й енергетичною складовими геологічної системи.

Напівпровідникові властивості сульфідів є найважливішою характеристикою руд колчеданово-поліметалевих родовищ. У сукупності з іншими геофізичними методами оцінки параметрів (електродних потенціалів, ранньої стадії викликаної поляризації), контактного способу поляризаційних кривих, вимірювання термоелектричних властивостей руд і рудних мінералів дає можливість одержати інформацію про онтогенію, генезис родовища, корисну у пошуках, розвідці й оцінці розвіданих родовищ. З іншого боку, вимірювання термоЕРС роблять можливим класифікувати руди за технологічними типами і властивостями, прогнозувати

характер тривання процесів переробки руд, зокрема флотаційного й гідрометалургійного методів збагачення, оцінювати ступінь пожежної небезпеки полисульфидних родовищ.

Автори висловлюють глибоку подяку проф. В.Д. Борцову й іншим співробітникам ВНІЦветмета за надання матеріалів для цієї публікації.

Література

1. Плаксин И.Н. Некоторые вопросы теории и технологии взаимодействия реагентов с минералами. Флотационные свойства полупроводниковых минералов / И.Н. Плаксин – М.: Недра, 1966. – С. 5 – 10.
2. Плаксин И.Н. Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минералов с их флотационными свойствами / И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев, В.А. Чантурия // Труды VIII Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых – Л.: Механобр, 1969. – Т. 2 – С. 235 – 245.
3. Попов В.В. Полиметаллические месторождения Рудного Алтая. / В.В. Попов, Н.И. Стучевский, Ю.И. Демин – М.: Недра, 1995. – 414 с.
4. Горжевский Д.И. Типы полиметаллических месторождений Рудного Алтая, их происхождение и методы поисков. / Д.И. Горжевский, В.Б. Чекваидзе, И.З. Исаакович – М.: Недра, 1977. – 197 с.
5. Естественные гальванические элементы в рудах колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая / В.Д. Борцов, В.П. Наумов, Л.Б. Кушакова [и др.] // Цветные металлы. – 2004. – № 6. – С. 11 – 14.
6. Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. / Г.Б. Свешников – Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. – 160 с.
7. Некоторые особенности процессов окисления на золотосульфидных и колчеданно-полиметаллических месторождениях в Восточном Казахстане / В.Д. Борцов, Н.В. Сулаквелидзе, Д.В. Титов [и др.] // Геология и охрана недр. – 2008. – № 3. – С. 72 – 76.
8. Ревякин П.С. Электрические свойства пиритов и их поисковое значение / П.С. Ревякин, Э.А. Ревякина // Разведка и охрана недр. – 1978. – № 7. – С. 45 – 50.
9. Патент 41667 Республика Казахстан. Способ установления потенциальной пожароопасности колчеданно-полиметаллических руд / Борцов В.Д., Дегтярь Н.И., Михеев А.А., Сулаквелидзе Н.В., Кушакова Л.Б., Наумов В.П., Филатов А.С.; опубл. 15.10.04.

Надійшла до редакції 02.07.2012.

УДК 538.9

Горский П.В., **Михальченко В.П.**



Горский П.В.

Інститут термоелектрики НАН
і МОНмолодьспорту України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна



Михальченко В.П.

**ЗНИЖЕННЯ ГРАТКОВОЇ
ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО
МАТЕРІАЛУ ШЛЯХОМ ОПТИМІЗАЦІЇ
ФОРМОУТВОРЮЮЧОГО ЕЛЕМЕНТА**

В рамках чотирьох різних модельних підходів виконано розрахунок ґраткової теплопровідності для фізичної моделі формуючого елемента структури термоелектричного матеріалу – двох напівсфер, які дотикаються по круговому контакту з урахуванням розсіювання фононів на границі контакту, стосовно Bi_2Te_3 . Результати розрахунків коротко обговорені із загальнофізичної й прикладної точок зору термоелектричного матеріалознавства.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, екструзія, добротність, ґраткова теплопровідність, формотворний елемент, контакт, кордони, фонони, розсіювання, нормальні процеси, процеси перекиду.

Within the four different model approaches the lattice conductivity of Bi_2Te_3 was calculated for a physical model of shape-forming element of thermoelectric material structure, namely two hemispheres contacting in a circle with regard to phonon scattering on the contact boundary as applied to Bi_2Te_3 . The calculated data is briefly discussed from the general physics and applied standpoints of thermoelectric material science.

Key words: thermoelectric material, extrusion, figure of merit, lattice thermal conductivity, shape-forming element, contact, boundaries, phonons, scattering, normal processes, U-processes.

Вступ

У наш час найбільш широко використовуваними термоелектричними матеріалами (ТЕМ) є сплави на основі *Bi-Te* (сполуки Bi_2Te_3). Вони виготовляються різними технологічними методами: зонною перекристалізацією, методом Чохральського, методом спрямованої кристалізації. Ці три методи дозволяють отримати значення термоелектричної добротності Z в інтервалі $(2.8 \div 3.1) \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Такі величини Z досягаються практично при орієнтаціях теплового потоку й електричного струму в напрямках, перпендикулярних до тригональної осі Bi_2Te_3 . У напрямку ж паралельному до цієї осі значення Z суттєво менші. Ця ситуація обумовлена тим, що Bi_2Te_3 є одновісним анізотропним кристалом, у якого значення провідності σ_{11} у напрямку, перпендикулярному до тригональної вісі становлять $\sigma_{11} = (800 \div 1000) \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ і суттєво вищі ніж σ_{33} – провідність уздовж тригональної вісі. Значення теплопровідності χ також анізотропні й становлять $\chi_{11} = 1.45 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ і $\chi_{33} = 0.58 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Разом з тим коефіцієнти термоЕРС α_{11} і α_{33} мало відрізняються й складають $210 \div 220 \text{ мкВ/К}$. Таким чином,

$Z_{II} = (2.4 \div 2.5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. По цій причині практично використовуються матеріали, орієнтовані перпендикулярно до тригональної осі.

Для виготовлення термоелектричних приладів і пристроїв використовуються також матеріали на основі Bi_2Te_3 , які одержуються методом екструзії, для яких термоелектрична добротність становить біля $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, тобто достатньо близька до добротності монокристалічних матеріалів.

Слід зазначити, що макроскопічна структура екструдованих матеріалів являє собою сукупність довільно орієнтованих частинок порошку, розміри яких ($40 \div 80$) мкм, із властивостями, близькими до властивостей орієнтованих кристалічних термоелектричних матеріалів. Для екструдованих термоелектричних матеріалів $\sigma_{ef} = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{33}}$ і $\chi_{ef} = \sqrt{\chi_{11}\chi_{33}}$. Тому термоелектрична добротність екструдованого матеріалу повинна бути менше, ніж у монокристала. Беручи до уваги, що анізотропія електропровідності Bi_2Te_3 залежно від типу провідності становить 2.7 для p -типу й $4 \div 6$ для n -типу, а анізотропія теплопровідності становить $2 \div 3$, добротність може зменшитися в $\sqrt{2} : \sqrt{3}$ раз, тобто на 30–40%. Однак у найкращому випадку для матеріалу p -типу вона може навіть зрости приблизно на 5%. На практиці зменшення добротності не спостерігається. Отже, повинен існувати механізм, що приводить до збільшення термоелектричної добротності при переході від структури монокристала до структури екструдованого матеріалу за рахунок зміни характеру розсіювання фононів і носіїв струму. Вивчення цього механізму дало б корисну інформацію щодо шляхів радикального збільшення термоелектричної добротності згаданих матеріалів.

Фізичний принцип підвищення термоелектричної добротності екструдованого матеріалу полягає в тому, що теплопровідність при переході від моноліту до пористої або дрібнодисперсної структури значно зменшується, а електропровідність – істотно слабкіша.

Автори роботи [1], одними з перших, хто звернув увагу на цю обставину, зробили оціночні розрахунки електропровідності й теплопровідності модельної структури із брусків термоелектричного матеріалу, розділених вакуумними щілинами. З оціночних формул випливає, що якщо характерні розміри брусків малі, то електропровідність і теплопровідність структури пропорційні цим розмірам. При великих же розмірах брусків зазначені характеристики прагнуть до характеристик масивного матеріалу. Крім того, при оцінюванні термоелектричної добротності в цій роботі вважалося, що ґраткова теплопровідність такої структури дорівнює нулю. Електропровідність і теплопровідність структури, зумовлені вільними носіями заряду, суттєво залежать від коефіцієнта проходження електронів через вакуумну щілину, що не впливає, однак, на термоелектричну добротність. Згаданий підхід не дозволив одержати кількісних оцінок для оптимальних з погляду термоелектричної добротності розмірів брусків і щілин між ними.

У роботі [2] показано, що при переході від монокристалічного германію до дрібнодисперсного із середнім радіусом зерен $2.0 \div 2.5$ мкм (з якого виготовлялися зразки з пористістю 70%) відношення електропровідності до теплопровідності збільшилося в 100 раз у порівнянні з монокристалом, а термоелектрична добротність – тільки в 4–6 раз, що, на думку авторів, пояснюється неповним відновленням негативної термоЕРС після відпалу. У роботі [3] були отримані формули для визначення електропровідності й теплопровідності дисперсного середовища, що містить сферичні частинки термоелектричного матеріалу, але при цьому розсіювання електронів і фононів на границях сфер і контактів між ними не розглядалося.

У роботі [4] теоретично досліджена теплопровідність об'ємних наноструктурованих зразків телуриду вісмуту, але при цьому не враховувалося, що розсіювання фононів на границях окремих наночастинок відбувається при всіх частотах фононів, а не при «вибраних».

У патенті [5] запропоновано використовувати для ефективного гальмування фононів контакти малої площі між порівняно великими частинами термоелектричного матеріалу. При цьому згадані контакти повинні мати розміри порядку декількох нанометрів.

Розглядалися також можливості створення таких термоелектричних матеріалів, які були б «фононним склом», залишаючись при цьому «електронними кристалами», завдяки тому, що ґраткова теплопровідність при великій концентрації структурних дефектів зменшується сильніше, ніж електропровідність, завдяки особливості електронної густині станів [6]. Привертають увагу дослідників також ниткоподібні кристали органічних провідників типу TTF-TCNQ та їм подібні [7, 8]. Вважається, що в цих кристалах досягнутий високий ступінь виродження газу вільних носіїв заряду, внаслідок чого ґраткова теплопровідність не може суттєво вплинути на термоелектричну добротність матеріалу, і останню можна розглядати як інтегральну характеристику підсистеми вільних носіїв заряду в матеріалі [9]: тобто нижня межа теплопровідності в цих кристалах вже досягнута, і єдиною можливістю підвищення термоелектричної добротності є підвищення числа Лоренца.

При виготовленні термоелектричних модулів з порошків традиційних матеріалів методом гарячого пресування або екструзії виникає питання про оптимальні з погляду термоелектричної добротності розмірів зерен порошку й контактів між ними. Згідно [10] частинки вихідного порошку можна з достатньою точністю вважати сферичними. У процесі пресування вони можуть набувати форми напівсфер, між якими виникає круговий контакт. Формоутворюючий елемент такої структури можна апроксимувати двома напівсферами рівних радіусів, що контактують по колу. Дослідження узагальнених провідностей такого формоутворюючого елемента повинно передувати дослідженню згаданих характеристик структури в цілому. Це й визначає актуальність задачі, яка розв'язується в даній роботі.

Метою даної роботи є розрахунки зміни ґраткової теплопровідності формоутворюючого елемента структури екструдованного термоелектричного матеріалу за рахунок розсіювання фононів на границях контакту між двома напівсферами, що дотикаються й оцінка радіуса контакту, необхідного для зниження ґраткової теплопровідності формоутворюючого елемента на 30 – 40 %.

Розгляд задачі розсіювання фононів на границях формоутворюючого елемента в наближенні постійного часу релаксації

Як буде показано нижче, до розгляду даної задачі доцільно залучити модель одиничної сфери, яку поміщають в тепловий потік, що дозволить зробити більш прозору фізичну інтерпретацію кількісних оцінок. За постійного часу релаксації фононів справедливий наступний вираз для результуючої довжини вільного пробігу фонона в обмеженому зразку [11]:

$$l_p = \frac{l_p L}{l_p + L}. \quad (1)$$

У цій формулі l_p – довжина вільного пробігу фонона в матеріалі, зумовлена всіма механізмами розсіювання, крім границь контактної плями, або зразка в цілому, L – ефективна довжина вільного пробігу фонона, що зумовлена границями зразка. Оскільки не для всіх фононів зумовлені границями ефективні довжини вільного пробігу в зразку однакові, то теплопровідність матеріалу при розсіюванні на границях рівна:

$$\chi_l^{ef} = \frac{1}{3} \rho v c_V l_p \left\langle \frac{L}{L + l_p} \right\rangle. \quad (2)$$

У цій формулі ρ – густина матеріалу, v – швидкість звуку в ньому, c_V – питома теплоємність матеріалу при постійному об'ємі. Кутові дужки означають усереднення відповідного виразу по можливих ефективних довжинах L вільного пробігу фонона в зразку, включаючи найкоротші, тому що саме вони вносять основний вклад у загальну ймовірність розсіювання фононів [11]. У випадку кругового контакту, який малий у порівнянні з діаметрами напівсфер, можна вважати, що гальмування фононів відбувається тільки в його околі. Крім того, усі точки границі контакту в силу його симетрії рівноправні. Тому з формули (2) впливає таке відношення теплопровідності формоутворюючого елемента до теплопровідності масивного зразка:

$$\chi_l^{ef} / \chi_l = \pi^{-1} \int_0^1 \int_0^{2\pi} x \frac{k \sqrt{1+x^2-2x \cos \varphi}}{1+k \sqrt{1+x^2-2x \cos \varphi}} d\varphi dx, \quad (3)$$

У цій формулі $k = r/l_p$, l_p – довжина вільного пробігу фонона. Як і повинно бути при $k=0$ формула (3) дає нуль, а при $k \rightarrow \infty$ – теплопровідність масивного зразка. Результати цих розрахунків зображені на рис. 1.

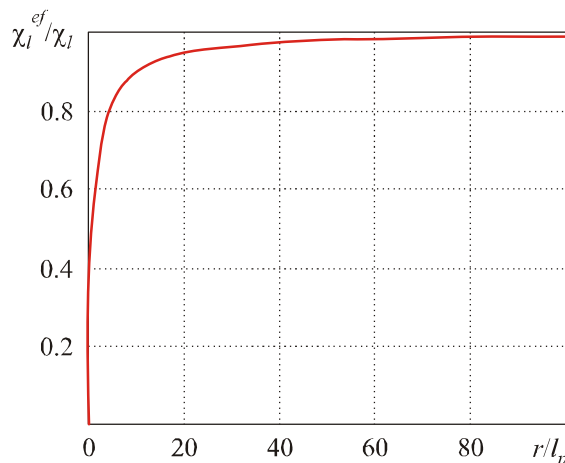


Рис. 1. Залежність теплопровідності системи двох напівсфер, що контактують по круглій площадці, від її радіуса.

З результатів розрахунків випливає, що для зниження теплопровідності, наприклад, на 30–40 % радіус контакту повинен становити не більш $(1.3 \div 2.5)l_p$. Враховуючи, що згідно [12] довжини вільного пробігу фонона, відповідна до більшого значення теплопровідності, рівна 4.16 нм, одержимо, що радіус контакту повинен становити не більш $(5 \div 10)$ нм. Довжина ж вільного пробігу, відповідна до меншого значення теплопровідності, становить 1.4 нм. Тому для такого ж зниження меншого значення теплопровідності радіус контакту повинен становити не більш $(1.8 \div 3.3)$ нм. Аналогічно ця задача може бути вирішена для одиничної сфери, відповідна формула має вигляд:

$$\chi_l^{ef} / \chi_l = 1.5 \int_0^1 \int_0^{2\pi} x^2 \frac{k \sqrt{1+x^2-2xy}}{1+k \sqrt{1+x^2-2xy}} dy dx. \quad (4)$$

Подвійний інтеграл у цій формулі виникає внаслідок усереднення виразу для

теплопровідності по ефективних довжинах вільного пробігу фонона усередині сфери. У цій формулі $k = R/l_p$, де R – радіус сфери. Відповідний графік зображений на рис. 2.

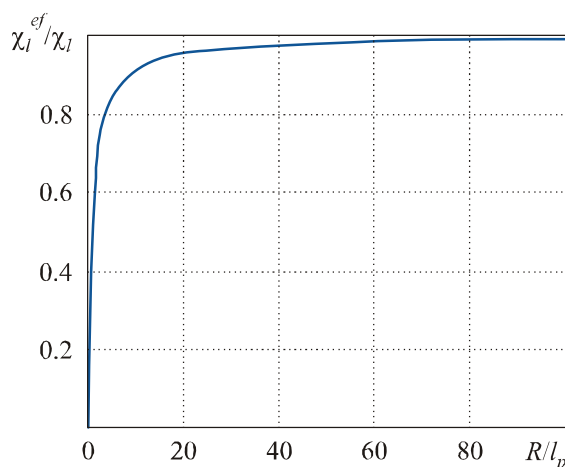


Рис. 2. Залежність відносного зниження ґраткової теплопровідності внаслідок розмірного ефекту гальмування фононів від радіуса сфери.

Видно, що для обговореного вище зниження теплопровідності радіус сфери повинен становити не більш $(1.2 \div 2.2) l_p$. Для більшого значення теплопровідності це становить $(5.1 \div 9.3)$ нм, а для меншого – $(1.6 \div 2.9)$ нм.

Розгляд задачі з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти

Усі попередні розрахунки вірні в наближенні постійного часу релаксації фононів. Далі ми розглянемо задачу з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти.

Якщо нормувати час релаксації фононів на час нормальних процесів, то, враховуючи [11], компоненти тензора теплопровідності масивного зразка шаруватого матеріалу, яким є телурид вісмуту, можна записати у вигляді:

$$\chi_{\parallel,\perp} = \frac{3\hbar M v_{\parallel,\perp}^4 k_B}{32\gamma^2 a_{\parallel,\perp}^3 (k_B T_D)^2 \theta^3 \pi} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{\parallel,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{\perp,\perp}(x)} \right) dx. \quad (5)$$

У цих формулах χ_l – ґраткова теплопровідність, ρ – густина матеріалу, v – швидкість звуку в ньому, k_B – постійна Больцмана, γ – параметр Грюнайзена, T_D – температура Дебая матеріалу, $\theta = T/T_D$, $Q_{\parallel}(x)$ і $Q_{\perp}(x)$ – введені одним з авторів (Г.П.В.) частотні поліноми, що мають степінь не вище четвертої й обумовлені механізмами розсіювання для поздовжніх і поперечних фононів, індекси \perp й \parallel відносяться до теплопровідності й швидкості звуку перпендикулярно й паралельно шарам.

За кімнатних температур і вище теплопровідність термоелектричного матеріалу визначається в основному процесами перекиду (U -процесами). Тому поліноми $Q_{\parallel}(x)$ і $Q_{\perp}(x)$ визначаються як:

$$Q_{\parallel,\perp}(x) = Q_{\perp,\perp}(x) = \mu_{\parallel,\perp} x. \quad (6)$$

Коефіцієнт μ в аналітичному вигляді, обчислений Лейбфридом і Шлеманом [11] для кубічної ґратки, однак, як показують експериментальні дані [11], величина μ не універсальна.

Тому ми «добудемо» коефіцієнти μ_{\parallel} і μ_{\perp} з реальних значень компонентів тензора теплопровідності телурида вісмуту [12], висунувши умову збігу їх з теоретичними значеннями (5) і (6). При $\chi_{L\perp} = 0.58 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $\chi_{L\parallel} = 1.45 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $M=158.8$ а.о.м., $a_{\perp} = 3 \cdot 10^{-9}$ м, $v_{\perp} = 1867$ м/с, $a_{\parallel} = 7 \cdot 10^{-10}$ м, $v_{\parallel} = 2952$ м/с, $T_D = 155$ К і $T = 300$ К одержимо $\mu_{\parallel} = 0.131$, $\mu_{\perp} = 6.657 \cdot 10^{-4}$.

Виходячи із цих коефіцієнтів, легко обчислити відносне зниження теплопровідності за рахунок розсіювання на границях кругового контакту й сфери. За аналогією з формулою (3) у випадку кругового контакту

$$\chi_{L\parallel,\perp}^{ef} / \chi_{L\parallel,\perp} = \pi^{-1} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^{2\pi} \frac{zx^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{k_{\parallel,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}}{1 + k_{\parallel,\perp}^* Q_{L\parallel,\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}} + \frac{2k_{\parallel,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}}{1 + k_{\parallel,\perp}^* Q_{L\parallel,\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}} \right) d\varphi dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{L\parallel,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{L\parallel,\perp}(x)} \right) dx \right\}^{-1} \quad (7)$$

$$\text{При цьому } k_{\parallel,\perp}^* = \frac{r_{\parallel,\perp} \gamma^2}{a_{\parallel,\perp}} \left(\frac{k_B T_D a_{\parallel,\perp}}{\hbar v_{\parallel,\perp}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{M v_{\parallel,\perp}^2} \right).$$

Зазначені вище показники зниження теплопровідності для її більшого значення отримуються при $k^* = 17.37 \div 33.02$. За раніше оговорених параметрах задачі одержуємо $r_{\parallel} = (3.5 \div 6.7) \cdot 10^{-9}$ м. Такі ж показники зниження теплопровідності для її меншого значення отримуються при $k^* = 3419 \div 6498$. Тому $r_{\perp} = (0.6 \div 1.2) \cdot 10^{-9}$ м. Такі радіуси контактів між частками діаметром $60 \div 80$ мкм навряд чи здійсненні.

У випадку ж сфери за аналогією з формулою (4) маємо:

$$\chi_{L\parallel,\perp}^{ef} / \chi_{L\parallel,\perp} = 1.5 \int_0^1 \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{z^2 x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{k_{\parallel,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + k_{\parallel,\perp}^* Q_{L\parallel,\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} + \frac{2k_{\parallel,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + k_{\parallel,\perp}^* Q_{L\parallel,\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} \right) dy dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{L\parallel,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{L\parallel,\perp}(x)} \right) dx \right\}^{-1} \quad (8)$$

$$\text{причому } k_{\parallel,\perp}^* = \frac{R_{\parallel,\perp} \gamma^2}{a_{\parallel,\perp}} \left(\frac{k_B T_D a_{\parallel,\perp}}{\hbar v_{\parallel,\perp}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{M v_{\parallel,\perp}^2} \right).$$

Отже, у випадку сфери для одержання зазначеного зниження більшого значення теплопровідності повинно бути $k^* = 15.57 \div 29.07$, звідки $R_{\parallel} = (3.2 \div 5.9) \cdot 10^{-9}$ м. Для одержання такого ж зниження меншого значення теплопровідності повинно бути $k^* = 3420 \div 6500$, звідки $R_{\perp} = (0.6 \div 1.2) \cdot 10^{-9}$ м. Такі розміри часток реалізовані тільки в наноструктурованих термоелектричних матеріалах. Таким чином, підхід, пов'язаний з урахуванням тільки процесів перекиду ще не може пояснити малої зміни термоелектричної добротності при переході від монокристала до екструдованого термоелектричного матеріалу.

У силу всього сказаного має сенс розглянути розсіювання фононів на границях кругового контакту й сфери з врахуванням не тільки процесів перекиду, але й нормальних процесів. Для цього запишемо частотні поліноми $Q_{\parallel}(x)$ й $Q_{\perp}(x)$ у наступному вигляді:

$$Q_{\parallel,\perp}(x) = x^4 + \mu_{\parallel,\perp}x, \quad (9)$$

$$Q_{\parallel,\perp}(x) = (\mu_{\parallel,\perp} + 3.125\theta^3)x. \quad (10)$$

Звідси одержуємо $\mu_{\parallel} = 4.142 \cdot 10^{-5}$, $\mu_{\perp} = 5.917 \cdot 10^{-12}$. У цьому випадку для одержання зазначеного зниження більшого значення теплопровідності при розсіюванні фононів на границях кругового контакту повинно бути $k^* = (1.52 \div 4.37) \cdot 10^5$. Отже, радіус контакту $r_{\parallel} = 31 \div 89$ мкм. Для одержання такого ж зниження меншого значення теплопровідності повинно бути $k^* = (1.839 \div 5.454) \cdot 10^{14}$, звідки $r_{\perp} = 32 \div 97$ м. Повністю аналогічно, у випадку розсіювання фононів на границях сфери для одержання зазначеного зниження більшого значення теплопровідності повинно бути $k^* = (1.37 \div 3.90) \cdot 10^5$, звідки $R_{\parallel} = 28 \div 80$ мкм. Для такого ж зниження меншого значення теплопровідності повинно бути $k^* = (1.66 \div 4.88) \cdot 10^{14}$, звідки $R_{\perp} = 29 \div 87$ м.

Із очікуваних абсурдних на перший погляд результатів для параметрів r_{\perp} і R_{\perp} випливає, що анізотропія теплопровідності макроскопічних (наприклад, метрових) зразків, вирізаних з монокристала Bi_2Te_3 , повинна суттєво залежати від їх розмірів, чого насправді немає. Тому й такий підхід потребує модифікації. Основний його недолік, що вносить надто велику похибку, полягає в вимушеній заміні реальної кристалічної гратки матеріалу простою кубічною граткою з одним атомом в елементарній комірці. Але в цьому випадку ясно, що ні a_{\parallel} ні a_{\perp} не можуть служити ребрами куба, оскільки величини M/a_{\parallel}^3 й M/a_{\perp}^3 дають явно занижені значення для густини матеріалу.

На завершення розглянемо підхід, заснований на заміні реальної кристалічної гратки Bi_2Te_3 модельною простою кубічною граткою з тією же густиною. За таким підходом значення безрозмірного параметра k^* для випадку кругового контакту слід перевизначити як:

$$k_{\parallel,\perp}^* = \frac{r_{\parallel,\perp} \gamma^2 \left(\frac{k_B T_D}{\hbar v_{\parallel,\perp}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{v_{\parallel,\perp}^2} \right)}{\rho}, \quad (11)$$

а для випадку сфери як:

$$k_{\parallel,\perp}^* = \frac{R_{\parallel,\perp} \gamma^2 \left(\frac{k_B T_D}{\hbar v_{\parallel,\perp}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{v_{\parallel,\perp}^2} \right)}{\rho}. \quad (12)$$

Формули ж (5) слід переписати у вигляді:

$$\chi_{\parallel,\perp} = \frac{3\hbar\rho v_{\parallel,\perp}^4 k_B}{32\gamma^2 (k_B T_D^2) \theta^3 \pi} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{\parallel,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{\parallel,\perp}(x)} \right) dx. \quad (13)$$

Так само як і раніше, з урахуванням формул (10) і (11) одержуємо $\mu_{\parallel} = 0.022$, $\mu_{\perp} = 2.177 \cdot 10^{-3}$. За такого підходу виходить, що для зниження обох значень теплопровідності на 30–40 % у випадку розсіювання фононів на границях кругового контакту k^* повинно становити $69.6 \div 167.7$ для більшого значення теплопровідності й $1008 \div 2691$ для її меншого

значення. Тому радіус контакту повинен становити $0.4 \div 1.1$ мкм. У випадку ж розсіювання фононів на границях сфери k^* повинно становити $62.5 \div 149.1$ для більшого значення теплопровідності й $908 \div 2400$ для її меншого значення. Тому радіус сфери – $0.35 \div 1$ мкм.

Контакти зазначених розмірів можуть виникати між частками діаметром $40 \div 80$ мкм при екструзії, що й може пояснити відсутність значного зменшення термоелектричної добротності при переході від монокристала до екструдованого матеріалу.

Висновки і рекомендації

1. На моделі формоутворюючого елементу структури термоелектричного матеріалу у вигляді двох напівсфер, що контактують по колу, показано, що один з можливих механізмів зниження ґраткової теплопровідності термоелектричного матеріалу при переході від монокристала до екструдованого матеріалу може полягати в додатковому розсіюванні фононів на границях контактів або самих сферичних часток.
2. У наближенні постійного часу релаксації фононів показано, що для зниження ґраткової теплопровідності формоутворюючого елемента на $30 - 40\%$ у порівнянні з такою масивного матеріалу необхідно, щоб радіус контакту між частками становив не більше $1.3 \div 2.5$ довжини вільного пробігу фонона в матеріалі. При використанні гальмування на границях самих сферичних часток радіус їх повинен становити не більш $1.2 \div 2.2$ довжини вільного пробігу фонона в матеріалі.
3. При заміні реальної кристалічної ґратки телуриду вісмуту модельною простою кубічною ґраткою при незмінній густині матеріалу й урахуванні як процесів перекиду, так і нормальних процесів, оговорене вище зниження обох компонентів тензора теплопровідності отримується при радіусах контактів або часток у межах $0.3 \div 1$ мкм. Оскільки такі контакти можуть виникати між частками в процесі екструзії, саме розсіюванням фононів на їх границях можна пояснити малу зміну термоелектричної добротності при переході від монокристалу до екструдованого матеріалу.

Автори роботи вдячні акад. Л.І. Анатичуку за постановку задачі й вагомій критичній Авторів роботи вдячні акад. Л.І. Анатичуку за постановку задачі й вагомій критичній зауваженню.

Література

1. О влиянии туннелирования на эффективность термоэлектрических устройств / [Лидоренко Н.С., Андрияко В.А., Дудкин Л.Д. и др.] – ДАН СССР, 1969. – 1295 с.
2. Стельбанс Л.С. Некоторые вопросы явлений переноса в гетерогенных системах. В кн.: «Термоэлектрические материалы и пленки. Материалы Всесоюзного Совещания по деформационным и размерным эффектам в термоэлектрических материалах и пленках, технологии и применению пленок» / Л.С. Стельбанс, А.Д. Терехов, Э.М. Шер – Ленинград, 1976, – 199 с.
3. Терехов А.Д. Структура дисперсной среды и эффективные значения коэффициентов тепло- и электропроводности. Материалы Всесоюзного Совещания по деформационным и размерным эффектам в термоэлектрических материалах и пленках, технологии и применению пленок» / А.Д. Терехов, Э.М. Шер – Ленинград, 1976. – 211 с.

4. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ / [Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев и др.] // ФТТ – 2010. – № 52. – С. 1712 – 1716.
5. M. Green, Semiconductor Devices, *Patent of USA No 3524771*. Patented Aug. 19, 1970, Int.Cl.H011 7/00, H01v 1/28.
6. Дмитриев А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // УФН – Т. 180, № 8. – 2010. – С. 821 – 838.
7. A. Casian, V. Duscias, I. Coropceanu, Huge Carrier Mobilities Expected in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, *Phys. Rev. B* 66, 165404, 1 – 5 (2002).
8. Касиян А.И. Уменьшение числа лоренца как новое направление повышения ZT в квазиодномерных органических кристаллах / А.И. Касиян, И.И. Балмуш, В.Г. Душак // Термоэлектричество. – 2011. – №3. – С. 20 – 29.
9. Душак В. Термоэлектрические возможности квазиодномерных органических полупроводников / В. Душак // Термоэлектричество. – 2004. – №1. – С. 5 – 19.
10. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций / А. Миснар – М.: Мир, 1968. – 464 с.
11. P.G. Klemens, Lattice Thermal Conductivity. – In: *Solid State Physics. Advances in Research and Applications*. Vol.7, pp. 1 – 98 (New York: Academic Press. Inc. Publishers, 1958), 526 p.
12. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов – М.: Наука, 1972. – 320 с.

Надійшла до редакції 23.01.2013.

УДК 537.323

Годжаєв Е.М., Джафарова Г.С., Сафарова С.І.

Азербайджанський технічний університет, пр. Г. Джавіда, 25,
Баку, АЗ 1000, Республіка Азербайджан

ЗОННАЯ СТРУКТУРА $TlInTe_2$ Й ТЕРМОЕФЕКТИВНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

У роботі методами псевдопотенціалу розраховано зонну структуру потрійного з'єднання $TlInTe_2$, визначено походження валентної зони й зони провідності та на підставі температурних залежностей електропровідності, коефіцієнтів термоЕРС і теплопровідності розраховано термоелектричну ефективність твердих розчинів типу $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$, де Ln- Ce, Nd, Pr, Sm, Eu в інтервалі температур 300 – 700 К.

Ключові слова: тверді розчини $TlIn_{1-x}A_x^{III}Te_2$, зонна структура, термоелектрична ефективність, теоретико-груповий аналіз.

In this work, using pseudopotential methods, the band structure of ternary compound $TlInTe_2$ is calculated, the origin of valence band and conduction band is identified, and, on the basis of temperature dependences of the electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity, the thermoelectric figure of merit of solid solution of the type $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$, where Ln is Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, is calculated in the temperature range of 300 – 700 K.

Key words: $TlIn_{1-x}A_x^{III}Te_2$ solid solutions, band structure, thermoelectric figure of merit, group-theoretic analysis.

Вступ

У сучасній техніці широко застосовуються термоелектричні матеріали, що мають високі коефіцієнти термоелектричності. Відомо, що термоелектричність напівпровідникових матеріалів пропорційна відношенню рухливості носіїв електрики до теплопровідності кристалічної ґратки. Ефективність досягає максимального значення за певної концентрації носіїв. Для підвищення термоелектричності необхідно відшукати матеріали з максимальним відношенням рухливості носіїв до теплопровідності, розробити методи його подальшого збільшення та створити в цих матеріалах концентрації носіїв, що забезпечують оптимальну термоелектрорушійну силу.

Ці завдання вирішуються таким шляхом. У кристалічну ґратку матеріалу вводиться інша речовина, що кристалізується в тій же сингонії. У таких системах утворюються тверді розчини заміщення. У цьому випадку викривлення виявляються досить ефективними для розсіювання теплових коливань, довжина хвилі яких за звичайних температур не набагато перевищує постійну ґратки й у результаті теплопровідність ґратки суттєво зменшується, а рухливість незначно знижується. З іншого боку, найефективніші термоелектричні матеріали отримуються на основі багатокомпонентних напівпровідникових сполук або твердих розчинів, що містять важкі елементи, які володіють складною або дефектною кристалічною й електронною структурами. Цим вимогам задовольняють тверді розчини типу $TlIn_{1-x}A_x^{III}Te_2$, отримані за часткового заміщення атомів індію атомами третьої групи, у тому числі лантаноїдів у ґратках решітки. У літературі є відомості про те,

що тверді розчини $TlIn_{1-x}Ga_xTe_2$ мають високі коефіцієнти термоелектричності. Однак відомості з дослідження термоелектричності твердих розчинів типу $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ відсутні. У цьому зв'язку метою пропонованої роботи є дослідження термоелектричних властивостей твердих розчинів типу $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$, де $-Ln-Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$. Електропровідність (σ), коефіцієнти термоЕРС (α) і теплопровідності (χ) вимірювали компенсаційним методом, похибки виміру σ, α, χ становили 5, 7 і 4% відповідно.

Сплави синтезували сплавлюванням вихідних компонентів, узятих у стехіометричному співвідношенні, у відкачених до 0.0133 Па й запаяних кварцових ампулах. Для синтезу сплавів якості вихідних речовин використовували $Tl-99.99$ мас.%, $In-99.99$ мас.%, Pr , що містить РЗЕ - 0.5, $Ca-0.01, Cu-0.04, Fe-0.03, Ce$, що містить РЗЕ - 0.6, $Ca-0.01, Cu-0.02, Fe-0.01, Nd$ - містить РЗЕ - 0.31, $Ca-0.01, Cu-0.01, Tl-0.017, Sm$ - містить РЗЕ 0.05, $Fe-0.01, Cu-0.01, Eu$ - містить РЗЕ - 0.03, $Cu-0.016$ і телур $A-1$ Температуру нагрівача, що утримує кварцові ампули з речовиною, підвищували до 750 – 900 К зі швидкістю 20 – 30 К/год залежно від складу сполуки. За цієї температури зразки витримували протягом 2 – 3 год, а потім нагрівали до 1150 – 1250 К й витримували ще 4 – 5 год. Потім зразки охолоджувалися до кімнатної температури зі швидкістю 10 К/год.

Потрійне з'єднання $TlInTe_2$ належить до ланцюгових напівпровідників типу $TlSe$, кристалізується в структурі з об'ємно-центрованою тетрагональною ґраткою із групою симетрії $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$.

Виходячи з міркувань хімічного зв'язку, формулу сполуки $TlInTe_2$ записують як $Tl^+(In^+Te_2)^-$. У цій сполуці іони In^{3+} і їх найближче тетраедричне оточення із чотирьох іонів Te_2^{2-} утворюють негативно заряджені ланцюги $Te_2^{2-}-In^{3+}-Te_2^{2-}$ уздовж тетрагональної осі \bar{c} . Одновалентні іони Tl^+ локалізуються між чотирма ланцюжками й при цьому мають октаедричне оточення з восьми іонів Te_2^{2-} . $TlInTe_2$ кристалізується в тетрагональній сингонії з параметрами ґратки $a = 8.482 \text{ \AA}$, $c = 7.792 \text{ \AA}$. Зонна структура $TlInTe_2$ була обчислена методами псевдопотенціала [2-4]. Максимальна кінетична енергія плоских хвиль була 20 ридберг. Параметри ґратки були $a = 8.494 \text{ \AA}$, $c = 7.181 \text{ \AA}$, параметр халькогена $x = 0.181$.

Використано майже 2700 плоских хвиль у розкладанні хвильової функції. Результати розрахунків зонної структури $TlInTe_2$ наводяться на рисунку 1. За отриманими даними можна зробити такі висновки.

1. Степя валентної зони перебуває у високосиметричній точці $T(0, 2\pi/a, 0)$ на поверхні зони Бріллюена й відповідає незвідному представленню T_3 , а дно зони провідності на лінії $D(\pi/a, \pi/a, k)$, також розташований на поверхні зони Бріллюена посередині між точками $P(\pi/a, \pi/a, \pi/c)$ й $N(\pi/a, \pi/a, 0)$, відповідає незвідному представленню D . Ширина забороненої зони 0.66 еВ, отримана з розрахунків, добре узгоджується з експериментальними даними [5-9].

2. Найменший за енергією прямий перехід здійснюється приблизно в точці T між станами T_3 і T_4 . Згідно із правилами відбору перехід T_3-T_4 заборонений у дипольному наближенні. Дно зони провідності в точці T є сідловою точкою. Мінімум розташований недалеко від точки $T'(0, 0, 2\pi/c)$, що є еквівалентно T поза зоною Бріллюена, а саме в точці $A(0, 0, \pi/c) [1+(c/a)]^2$ на границі зони Бріллюена по лінії $A1$ і відповідає незвідному представленню A_2 .

3. Третій за величиною мінімум зони провідності також розташований на лінії A в точці $A(0, 0, \pi/c)$ й відповідає незвідному представленню A_4 .

4. Валентні зони за складом й природі можна розділити на три групи. Згідно з теоретико-груповим аналізом сама нижня група, що складається із чотирьох зон, близько 11 еВ, своїм походженням зобов'язана $5s$ станам Te . Середня група із чотирьох зон в області 3.5 до -6 еВ в основному походить з $6s$ станів атомів Tl і $5s$ станів атомів In . Верхня група, найбільш складна за структурою, що складається з 10 зон, які перекриваються в області від 0 до -3.5 еВ, в основному утворена з $5p$ станів атомів Te , $5p$ станів атомів In . Слід зазначити, що в околі вершини валентної зони починає проявлятися стан одновалентного іона Tl^+ , основний внесок якого спостерігається в точці T . У формуванні двох нижніх зон провідності основний внесок вносить тривалентний іон In^{3+} , що бере участь в утворенні іонно-ковалентного зв'язку з іонами Te^{2-} .

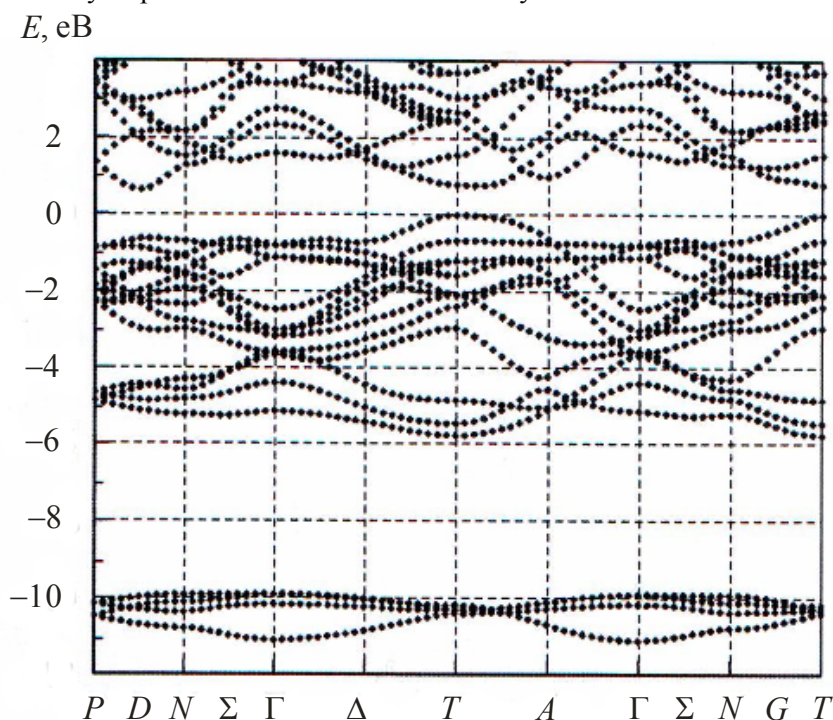


Рис. 1. Зонна структура сполуки $TlInTe_2$.

Ці результати показують, що зонна структура $TlInTe_2$ являється складною. У роботах [10-12] на основі диференційно – термічного, мікроструктурного, рентгенофазового аналізів виявлено, що в системах $TlInTe_2 - TlLnTe_2$ спостерігається область розчинності на основі $TlInTe_2$. У роботах [5 – 7] досліджувалися електрофізичні й теплові властивості твердих розчинів типу $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$. Ці кристали задовольняють вимогам ефективних термоелектричних матеріалів, тобто вони є багатокомпонентними, містять важкі елементи й мають складну кристалічну й зонну структури.

Дослідження температурних залежностей електропровідності, $TlInTe_2$ коефіцієнтів термоЕРС і теплопровідності сплавів проводилися в температурному інтервалі 300 – 700 К. Експериментальні дані показують, що у твердих розчинів на основі $TlInTe_2 - TlLnTe_2$ з ростом лантаноїдів у сплавах електропровідність зростає на 2 порядки, теплопровідність убуває. Тому можна було очікувати, що в системах у певних сполук і в певному температурному інтервалі термоелектрична добротність досягає величини, що мають практичне значення.

Таблица

Термoeлектрические параметры сплавов систем $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$

Составы	300 К				500 К				700 К						
	$\alpha \cdot 10^6$, В/К	σ , См/м	Z , ВТ/м·К	$Z \cdot 10^{-3}$, К ⁻¹	$\alpha \cdot 10^6$, В/К	σ , См/м	Z , ВТ/м·К	$Z \cdot 10^{-3}$, К ⁻¹	$\alpha \cdot 10^6$, В/К	σ , См/м	Z , ВТ/м·К	$Z \cdot 10^{-3}$, К ⁻¹	$\alpha \cdot 10^6$, В/К	σ , См/м	Z , ВТ/м·К
$TlIn_{0.97}Ce_{0.03}Te_2$	800	1214	0.973	0.80	766	1116	0.96	0.65	750	1220	0.807	0.85	1220	0.807	0.85
$TlIn_{0.95}Ce_{0.05}Te_2$	780	1360	0.87	0.95	684	1360	0.85	0.75	670	1403	0.70	0.90	1403	0.70	0.90
$TlIn_{0.93}Ce_{0.07}Te_2$	720	1480	0.74	1.04	592	1782	0.79	0.79	583	1516	0.69	1.75	1516	0.69	1.75
$TlIn_{0.97}Pr_{0.03}Te_2$	790	1290	0.77	1.05	760	1230	0.91	0.78	732	1310	0.78	0.89	1310	0.78	0.89
$TlIn_{0.95}Pr_{0.05}Te_2$	770	1360	0.84	1.25	780	1600	0.82	1.04	708	1510	0.76	1.0	1510	0.76	1.0
$TlIn_{0.93}Pr_{0.07}Te_2$	760	1580	0.82	1.11	682	1860	0.76	1.14	650	1920	0.71	1.14	1920	0.71	1.14
$TlIn_{0.97}Nd_{0.03}Te_2$	700	1390	0.86	0.79	700	1590	0.90	0.87	680	1800	0.71	1.712	1800	0.71	1.712
$TlIn_{0.95}Nd_{0.05}Te_2$	710	1580	0.84	0.95	690	1790	0.80	1.06	660	2600	0.65	1.74	2600	0.65	1.74
$TlIn_{0.93}Nd_{0.07}Te_2$	680	1774	0.82	1.01	670	1980	0.74	1.2	590	2930	0.60	1.69	2930	0.60	1.69
$TlIn_{0.97}Sm_{0.03}Te_2$	740	1400	0.92	0.84	720	1520	0.87	0.90	700	2200	0.68	1.58	2200	0.68	1.58
$TlIn_{0.95}Sm_{0.05}Te_2$	710	1620	0.80	1.02	680	1760	0.86	0.95	640	2700	0.64	1.73	2700	0.64	1.73
$TlIn_{0.93}Sm_{0.07}Te_2$	680	1910	0.76	1.19	640	1890	0.82	0.95	610	3000	0.62	1.8	3000	0.62	1.8
$TlIn_{0.97}Eu_{0.03}Te_2$	743	1490	0.91	1.63	716	1610	0.85	0.97	790	2460	0.66	1.89	2460	0.66	1.89
$TlIn_{0.95}Eu_{0.05}Te_2$	710	1689	0.76	1.14	684	2092	0.8	1.22	690	2900	0.63	2.19	2900	0.63	2.19
$TlIn_{0.93}Eu_{0.07}Te_2$	680	2100	0.65	1.50	666	2864	0.7	1.81	660	3300	0.59	2.44	3300	0.59	2.44

Нами було проаналізовано термоелектричні особливості твердих розчинів $TlInTe_2 - TlInTe_2$ у температурному інтервалі 300 – 700 К. Результати розрахунків коефіцієнта термоелектричності сплавів $TlInTe_2 - TlInTe_2, Ln - Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$ наводяться в таблиці. Як випливає із таблиці, для всіх досліджених сплавів характерно те, що зі збільшенням вмісту лантанодів коефіцієнт термоелектричності збільшується. Його збільшення спостерігається й зі зростанням температури, особливо за температури 700 К, еоди він виявляється високим. Так, для твердих розчинів $TlIn_{1-x}Eu_xTe_2$ при 700 К він досягає порядку $2 - 2.5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Ймовірно, зростання коефіцієнта пов'язане з тим, що з постійним відношенням рухливості до теплопровідності кристалічних ґраток у сполуках зі складною структурою відбувається збільшення ефективної маси носіїв заряду і з ростом концентрації носіїв або температури рівень Фермі потрапляє в підзону важких носіїв. Тоді важливу роль відіграє не тільки ширина забороненої зони, а також енергетична щільність між підзонами. Цей факт може задовільнятися в кристалах $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$, тому що в $TlInTe_2$ верхня частина валентної зони в основному утворюється з $5p$ станів атомів телуру й індію. За часткового заміщення атомів індію атомами лантанодів у формуванні верхньої частини валентної зони беруть участь $6s^2$ і $5d^1$ електрони лантанодів, відповідно термоелектричності кристалів $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$. Отримані результати свідчать, що термоелектричність твердих розчинів $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ можна збільшити, керуючи їх способом. У цьому напрямку слід продовжити дослідницькі роботи.

Висновок

У роботі методами псевдопотенціалу розраховано зонну структуру потрійної сполуки $TlInTe_2$, визначено положення валентної зони і зони провідності даної фази й викладені результати дослідження термоелектричних властивостей сплавів $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$, отриманих заміщенням тривалентних атомів індію атомами Pr, Nd, Ce, Sm і Eu у ґратках $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ в температурному інтервалі 300 – 700 К. Виявлено, що за певного температурного інтервалу ці сплави мають високі коефіцієнти термоелектричності й можуть бути використані в термоелектричних перетворювачах.

Література

1. Годжаев Э.М. Электрофизические свойства твердых растворов системы $TlInTe_2-TlGaTe_2$ / Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, С.А. Алиев // Изв.АН СССР, Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, №1. – С. 159 – 161.
2. F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media Under Extreme Pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30, 244-247 (1944).
3. G.B. Vachelet, D.R. Heman, V. Shlüter, Pseudopotentials That Work: From H to Pu, *Physical Review B* 26(8), 4199-4228 (1982).
4. Хейне В. Теория псевдопотенциалов. / В. Хейне, М.Л. Коэн, Д. Уейр – М.: Мир, 1973. – 557 с.
5. Годжаев Э.М. Электрофизические и рентгенографические исследования сплавов систем $TlInX_2-TlLnX_2$, где $X-Se, Te, Ln-Nd, Pr$ / Э.М. Годжаев, К.Д. Оруджев // Изв.АН СССР, Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16, №3. – С. 429 – 433.
6. Годжаев Э.М. Исследование электрофизических свойств твердых растворов замещения в системе $TlInTe_2-TlPrTe_2$ / Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев // Изв.АН СССР,

- Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16, №4. – С. 1296 – 1298.
7. Годжаев Э.М. Электропроводность монокристалла $TlInTe_2$ в сильных электрофизических полях / Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, В.А. Гаджиев // Изв.АН СССР, Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16, № 11. – С. 1929 – 1931.
 8. Годжаев Э.М. Теплофизические свойства $TlInTe_2$ / Э.М. Годжаев, Р.А. Керимова, Г.Г. Биннатли // Инженерно-Физический Журнал. – 2003. – Т. 76, №2. – С. 92 – 97.
 9. Акустофотовольтаический эффект в монокристаллах $TlInSe_2$, $TlInTe_2$ и $TlGaTe_2$ / Э.М. Годжаев, А.М. Назаров, Э.А. Аллахьяров [и др.] // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1184 – 1189.
 10. Годжаев Э.М. Исследование систем $TlNdSe_2$ - $TlInSe_2$ и $TlInTe_2$ - $TlNdTe_2$ / Э.М. Годжаев, К.Д. Оруджев, В.А. Мамедов // Изв.АН СССР, Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17, № 8, – С. 1388 – 1391.
 11. Годжаев Э.М. Взаимодействие в системе $TlInTe_2$ - $TlEuTe_2$ / Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, В.А. Мамедов // Изв.АН СССР, Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17, № 10. – С. 1767 – 1769.
 12. Годжаев Э.М. Диаграмма состояния и исследования электрофизических свойств сплавов системы $TlInTe_2$ - $TlSmTe_2$ / Э.М. Годжаев, В.А. Мамедов, Ш.М. Гусейнова // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, № 11. – С. 1813 – 1815.

Надійшла до редакції 05.04.2012.

УДК 537.323

Іванова Л.Д.¹, Петрова Л.І.¹, Гранаткіна Ю.В.¹, Леонтєв В.Г.¹, Іванов А.С.²,
Варламов С.А.², Прилепо Ю.П.², Сичьов А.М.², Чуйко А.Г.², Башков І.В.²

¹Федеральна державна бюджетна установа науки Інститут металургії
й матеріалознавства ім. А.А. Байкова Російської академії наук,
Ленінський просп., 49, Москва, 119991, Росія;

²ОАО «Корпорація НПО «РІФ», вул. Дорожня, 17/2,
Воронеж, 394062, Росія

СПІНІНГУВАННЯ РОЗПЛАВУ – ПЕРСПЕКТИВНИЙ МЕТОД ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ТЕЛУРИДІВ ВІСМУТУ Й СУРМИ

Пропоновану працю присвячено одержанню й дослідженню пресованих дрібнокристалічних матеріалів на основі твердого розчину $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ р- типу провідності з порошку, приготовленого спінінгуванням розплаву. Вивчено вплив режимів спінінгування розплаву (температури й швидкості обертання диска, чистоти інертного газу, використаного в камері) на розміри й морфологію порошоків, структуру гарячепресованих зразків і їх термоелектричні властивості. Досліджено механічні властивості при випробуваннях на стиск і вигин зразків, отриманих різними методами. Термоелектричні властивості матеріалів: коефіцієнт термоерс, теплопровідність виміряні за кімнатної температури й в інтервалі 100 – 700 К. Для зразків, спресованих з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву, максимальне значення термоелектричної ефективності ZT становило ~ 1.3, у той час як для матеріалів, виготовлених іншими методами, ZT не перевищує 1.1. Це виявилось можливим завдяки значному зменшенню складової теплопровідності й збільшенню коефіцієнта термоЕРС зразків, отриманих з використанням методу спінінгування розплаву.

Ключові слова: тверді розчини телуридів вісмуту й сурми, спінінгування розплаву, растрова електронна мікроскопія, механічні властивості, термоелектричні властивості.

This work is concerned with fabrication and study of pressed fine-crystalline materials based on p-type $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ solid solution of melt spun powder. The effect of melt spinning conditions (temperature and disc rotation rate, purity of inert gas used in the chamber) on the dimensions and morphology of powders, the structure of hot-pressed samples and their thermoelectric properties has been studied. Mechanical properties of samples obtained by different methods were studied during compression and bending tests. Thermoelectric properties of materials, namely thermoelectric coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity were measured at room temperature and in the range of 100 to 700 K. For samples pressed of melt spun powder the maximum value of thermoelectric figure of merit ZT was ~ 1.3, whereas for materials prepared by other methods ZT does not exceed 1.1. It became possible due to considerable reduction of lattice component of thermal conductivity and increase of thermoelectric coefficient of samples obtained by melt spinning method.

Key words: bismuth and antimony telluride solid solutions, melt spinning, scanning electron microscopy, mechanical properties, thermoelectric properties.

Вступ

Термоелектричні перетворювачі енергії нині широко застосовуються в багатьох галузях науки і техніки. Особливо актуальним є завдання підвищення ефективності термоелектричних пристроїв. Крім традиційних шляхів підвищення ефективності термоелектричних матеріалів, а саме, легування, пошук нових матеріалів, великий інтерес виявляється до дослідження впливу структури відомих термоелектричних матеріалів на їхні термоелектричні властивості, у яких значне збільшення термоелектричної ефективності (ZT) можливе за рахунок їх нанотекстурованія. Фізичні основи підґрунтя такого збільшення ZT обумовлені змінами енергетичного спектра носіїв заряду й фононів у матеріалах. Немало дослідників [1 – 5] вважає, що підвищення ZT матеріалів може бути досягнуте за рахунок таких механізмів: додаткового розсіювання фононів на границях зерен, тунелювання носіїв між наноструктурними елементами й енергетичної фільтрації носіїв на потенціальних бар'єрах між нанозернами. Додаткове розсіювання фононів на границях нанозерен за невеликого зниження рухливості носіїв заряду відбувається в тому випадку, якщо розміри зерен будуть менші від довжини вільного пробігу електронів, а це значить менші 10 – 20 нм. Згідно з теоретичними оцінками, імовірність тунелювання електронів термоелектричного матеріалу стає досить великою із проміжками між зернами майже декількох нанометрів. При цьому фонони не можуть тунелювати через вакуумний проміжок і перестають брати участь у процесах теплопровідності. У наноструктурованих матеріалах може відбуватися зміна структури електронних зон і можливе виникнення енергетичної фільтрації носіїв, коли носії заряду з високою енергією будуть долати границю між нанозернами практично не розсіюючись. Зменшення ймовірності розсіювання на границях нанозерен зі збільшенням енергії носіїв призводить до збільшення термоЕРС. Теорія прогнозує збільшення ZT нанорозмірного термоелектричного матеріалу до 3.5 у випадку, якщо будуть реалізовані всі три механізми збільшення добротності [1 – 5]. Дотепер об'ємні термоелектричні матеріали з розмірами зерна на рівні 10 – 20 нанометрів і з вакуумними зазорами між зернами 1 – 2 нм ще не отримані. Є експериментальні роботи, в яких представлені дані про матеріали з дрібнодисперсною структурою, з $ZT = 1.2 - 1.4$ [6 – 9].

Матеріали на основі твердого розчину системи $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ застосовуються для виготовлення гілок p – типу провідності термоелектричних холодильників і генераторів різного призначення. У пропонованій праці використано методику виготовлення дрібнокристалічних пресованих зразків зазначеного вище твердого розчину з порошку, отриманого методом спінінгування розплаву. Цей метод розроблений і застосовується для одержання швидко загартованих порошків і тонких стрічок аморфних, композитних і магнітних металевих сплавів [10]. Термоелектричні матеріали на основі твердих розчинів халькогенідів сурми й вісмуту методом спінінгування були вперше отримані в Сухумському фізико – технічному інституті, про що було повідомлено 1988 року в Ужгороді на VII Всесоюзній конференції "Хімія й технічне застосування халькогенідів" [11 – 13]. Останнім часом з'явилися роботи, у яких показано перспективність застосування цього методу для одержання нанорозмірних порошків [14-17] зазначених вище матеріалів. З використанням комбінації методів спінінгування розплаву й плазмово – іскрового спікання порошків були отримані матеріали твердих розчинів халькогенідів вісмуту й сурми p- типу провідності з термоелектричною ефективністю $ZT \sim 1.0$ й r-типу провідності з $ZT \sim 1.5$.

Методика експерименту

Зразки твердого розчину телуридів вісмуту й сурми одержували гарячим пресуванням з порошку, приготовленого методом спінінгування. Цей спосіб полягає в одержанні дрібних часток сплавів шляхом надшвидкого охолодження розплаву на поверхні обертового холодного диска. Попередньо сплавленний злиток нагрівали до температури, яка на 30 – 50 К перевищує температуру плавлення матеріалу. Струмін розплаву діаметром 1 – 1.5 мм виливався на поверхню водоохолоджуваного диска, що обертається із частотою від 900 до 1500 об/хв, що забезпечувало швидкість охолодження ~ 106 К/с. Процес здійснювали в атмосфері аргону за надлишкового тиску 0.2 МПа. З отриманих порошоків холодним пресуванням були приготовлені брикети, які потім піддавали гарячому пресуванню на повітрі або у вакуумі за температури 350°C і тиску 5 МПа. Зразки відпалювали в різних середовищах в атмосфері інертного газу, у струмні водню й на повітрі від 4 до 24 годин за 280, 300 і 350°C .

Морфологію й розміри часток порошку, отриманого спінінгуванням розплаву, і структуру відколів гарячо пресованих зразків вивчали на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) (LEO 1420). Рентгенографічне дослідження порошоків проводили на дифрактометрі ДРОН- УМ (Cu K_{α} -випромінювання) із графітовим монохроматором. Якісний і кількісний рентгенофазовий аналіз порошоків, отриманих спінінгуванням розплаву, проведений з використанням програми XRAYAN і міжнародної бази даних PDF (The Power Diffraction File). Механічні властивості (межі міцності, ступінь деформації, подовження) зразків, що мають однакові розміри й форму, отриманих різними методами, досліджували з деформаціями на стиск і вигин за кімнатної температури на установці INSTRON-5800 зі швидкістю деформування $v_{\text{деф}} \sim 1$ мм/хв. Термоелектричні властивості зразків: коефіцієнт термоЕРС, питомі електропровідність і теплопровідність вимірювали за кімнатної температури і в інтервалі 100 – 700 К. Граткову складову теплопровідності визначали як $\kappa_p = \kappa - \kappa_{\text{ел}}$, де $\kappa_{\text{ел}} = A\sigma T$ (A – число Лоренца, T – температура навколишнього середовища). Коефіцієнт термоелектричної ефективності матеріалів розраховували за формулою $Z = \alpha^2 \gamma / \kappa$.

Результати і їх обговорення

Порошки твердого розчину телуридів вісмуту й сурми були отримані за різних режимів спінінгування розплаву. У той час, як для порошоків, приготовлених за традиційною технологією здрібнювання злитків у кульовому млинку, характерна значна окисленість на повітрі, то на поверхні часток, одержуваних методом спінінгування розплаву, окислів не спостерігали. Склади порошоків аналізувалися за допомогою рентгенофазового методу. Установлено, що зберігається кристалічна структура порошоків, а їх склади за основними компонентами відповідають складам вихідної шихти. Дифрактограма одного з порошоків і результати її індифікування наведено на рис. 1. Аналіз даної рентгенограми й порівняння отриманих результатів з міжнародною базою даних PDF показали, що основна частина піків за інтенсивністю, кутами відбиття й міжплощинними відстанями збігається з відповідними характеристиками для твердого розчину $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, що має наступні параметри гексагональних ґраток: $a = 0.42852_{(1)}$ нм $c = 3.04916_{(13)}$ нм. Крім того, на рентгенограмі були наявні лінії, які можна віднести до спектра телуру, кількість якого оцінено як $\sim 3\%$ від загального обсягу. Таким чином, установлено, що

досліджений порошок має склад $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ і містить надлишок Te , який додавався у вихідний злиток.

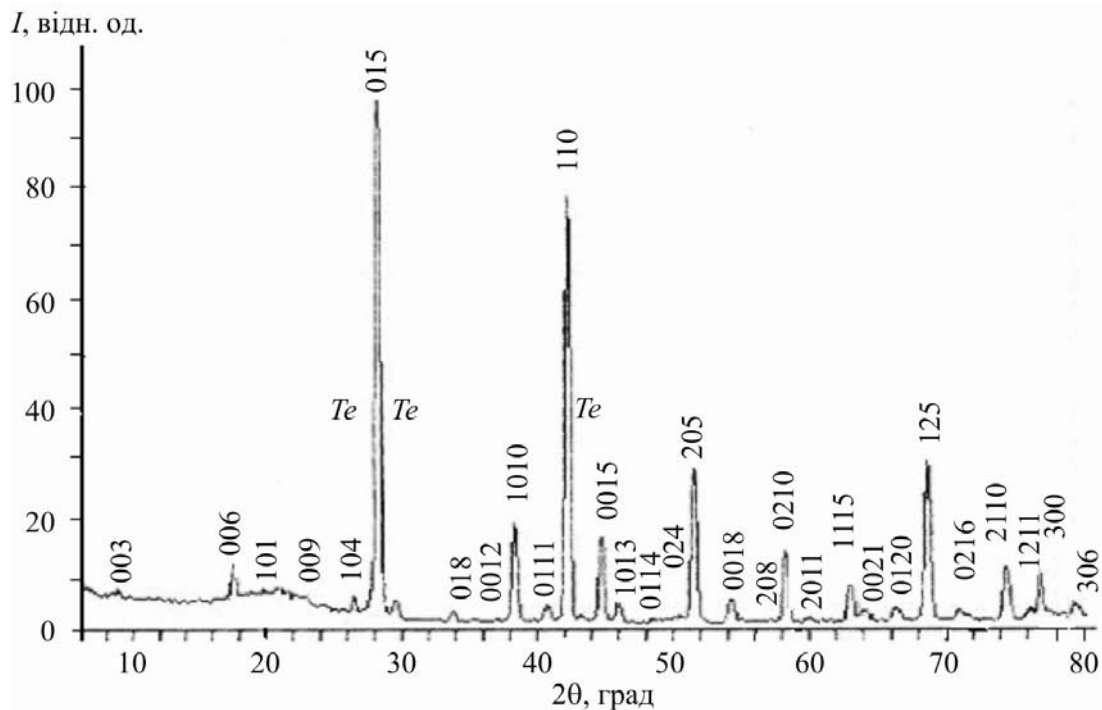


Рис. 1. Дифрактограма порошку, отриманого спінінгуванням розплаву твердого розчину $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$.

РЕМ зображення порошоків, отриманих спінінгуванням розплаву й здрібнюванням у кульовому млині, і відколів гарячо пресованих зразків, показано на рис. 2. Порошок, отриманий спінінгуванням розплаву, мав досить великі частки у формі пластин розміром від одиниць до сотень мікронів (рис. 2 а, б, в). Однак на відколі зразка після гарячого пресування цього порошку розміри зерен значно менше, ніж розміри часток вихідного порошку, їх максимальні розміри не перевищували десятків мікронів (рис. 2 г, д), хоча відомо, що за гарячого пресування зерна в зразках укрупнюються за рахунок рекристалізації. Дослідження часток порошку із великим збільшенням (рис. 2 б, в) показало, що пластинки порошку складаються з тонких лусочок, розташованих своєю плоскою стороною перпендикулярно до охолоджуваної поверхні диска. Товщина лусочок становить від одиниць до сотень нанометрів, довжина – кілька мікронів. Розміри лусочок залежать від величини градієнта кристалізації (температури диска, на який потрапляє розплав). З гарячим пресуванням частки порошку розпадаються на дрібні лусочки, з яких і формуються зерна зразків. При цьому залишається пластинчаста форма зерен у структурі зразків (рис. 2 г, д). Порошок, отриманий здрібнюванням у кульовому млині, містить як великі частки (до декількох сотень), мікронів, так і дрібні (розміром менше мікрона), які мають округлі краї (рис. 2 е, ж). У зразках, спресованих з таких порошоків (рис. 2 з, и), зберігається шарувата структура, властива цим матеріалам, але в об'ємі розподіл зерен за розмірами більш неоднорідний у порівнянні зі зразками, спресованими з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву.

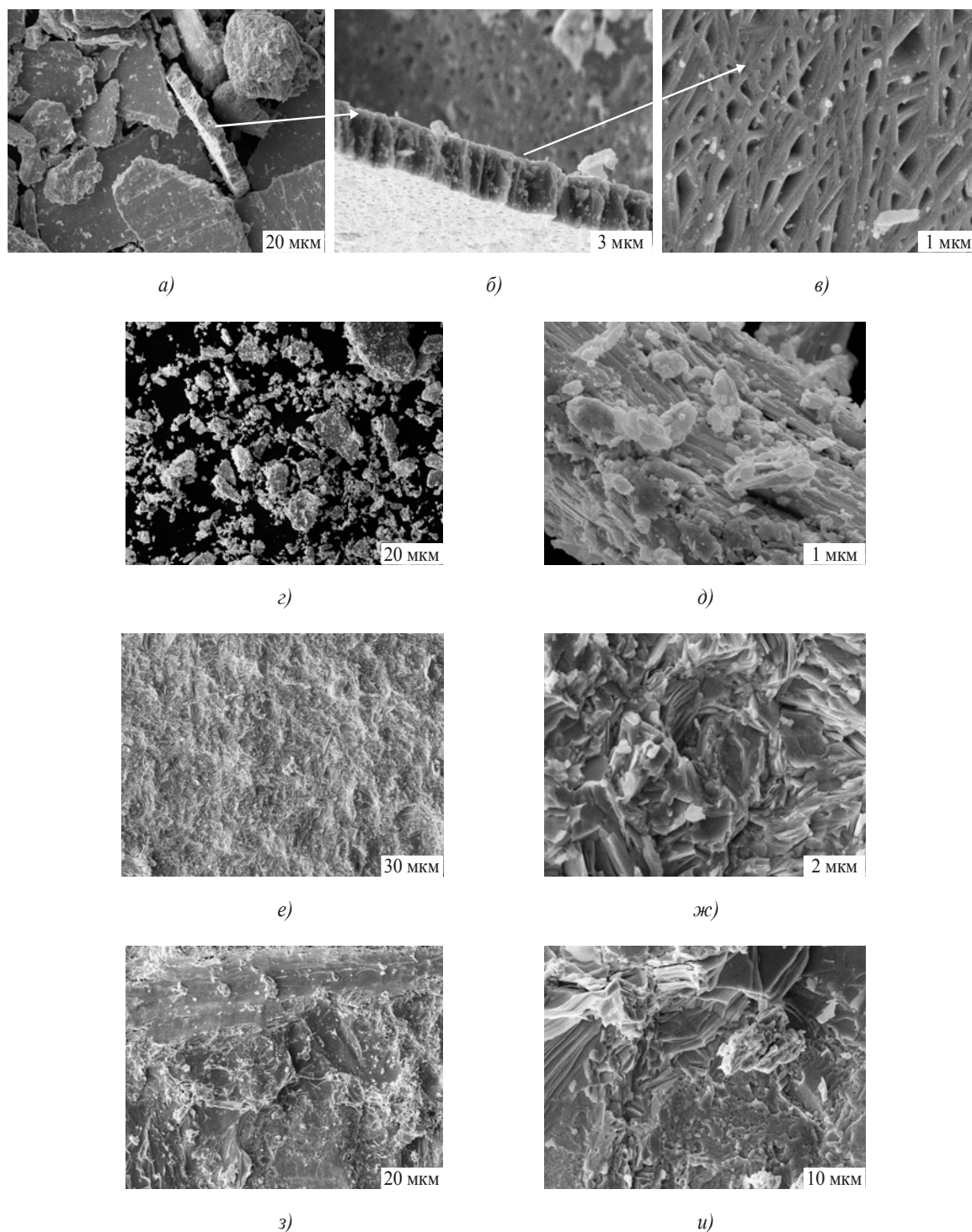


Рис. 2. РЕМ зображення порошків, отриманих спінігуванням розплаву складу $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (а, б, в) і здрібнюванням зливка в кульовому млині (е, ж), і відколів гарячепресованих зразків з порошків, отриманих спінігуванням розплаву (г, д) і здрібнюванням у млині (з, и).

На рис. 3 показані діаграми деформацій від навантаження при стискуванні (рис. 3 а) і вигині (рис. 3 б) матеріалів твердих розчинів теллуридів вісмуту і сурми, приготованих різними методами.

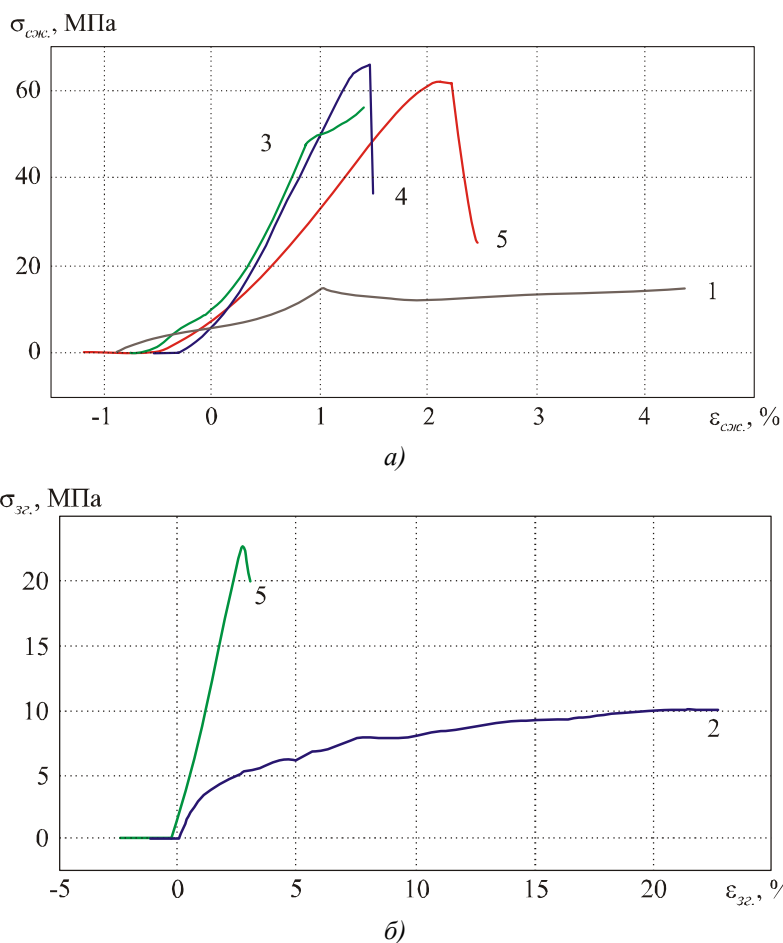


Рис. 3. Залежності деформації від напруження під час стиску (а) і вигину (б) зразків, одержаних різними методами (номери кривих відповідають номерам зразків таблиці 2), деформованих зі швидкістю інформації $v_{деф} = 1 \text{ мм/хв}$.

У таблиці 1 наведені межі міцності ($\sigma_B^{cж}$, σ_B^{3z}) й деформації (ϵ_B^{ct} , ϵ_B^{3z}) зразків, отримані з діаграм деформацій.

Таблиця 1

Максимально допустимі деформації ($\epsilon_B^{cж}$, ϵ_B^{13z}) і межі міцності ($\sigma_B^{cж}$, σ_B^{13z}) при випробуваннях на стиск і вигин зразків, отриманих різними методами

№ п/п	Спосіб отримання	СТИСК		ВИГИН	
		$\epsilon_B^{cж}$, %	$\sigma_B^{cж}$, МПа	ϵ_B^{13z} , %	σ_B^{13z} , МПа
1	Метод Чохральського, лег. Se	4.7	15		
2	Зонна плавка			22.7	10
3	Екструзія	1.4	48		
4	Гаряче пресування (злиток, подріблений в млинку)	1.5	67		
5	Гаряче пресування (порошок після спінінгування розплаву)	2.5	62	2.7	23

Встановлено, що гарячо пресовані зразки з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву цих твердих розчинів, мають досить високі межі міцності у деформаціях стиском і вигином. Руйнування таких зразків крихке, відбувається за деформації 2.5 – 2.7%. Межі міцності 62 МПа за стиску й 23 МПа за вигину. Зразки, отримані методом Чохральського й зонною плавкою, мали нижчі межі міцності на стиск (зразок № 1) і вигин (зразок № 2), однак вони пластичності і руйнування відбувається за рахунок зрушення шарів по площинах спайності. У таких зразках досить рано виникали тріщини, кількість яких із подальшим збільшенням навантаження збільшувалася, але зразки на відміну від пресованих зразків не розсипалися.

Дослідження термоелектричних властивостей – коефіцієнта термоЕРС, питомих електропровідності й теплопровідності – гарячепресованих зразків з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$, дало можливість визначити оптимальні умови й режими одержання порошків і об'ємних зразків з високою термоелектричною ефективністю. Результати досліджень за кімнатної температури термоелектричних властивостей зразків залежно від режимів термообробки, розмірів часток порошку й швидкості обертання диска, на який потрапляє розплав, наведено в таблицях 2, 3 і на рис. 4.

Установлено необхідність проведення термообробки зразків. Відпал зразків можна робити в інертній атмосфері, в атмосфері водню (при 350⁰С) або на повітрі (при 280⁰С). Це дає можливість збільшити їхню термоелектричну ефективність. Невідпалені зразки мали різну концентрацію носіїв заряду: значення коефіцієнтів термоЕРС зразків були ~ 230 мкВ/К (№ 1 і № 2), ~ 220 мкВ/К (№ 3) і 200 мкВ/К (№ 4 і № 5) (таблиця 2) і Z за кімнатної температури.

Таблиця 2

Термоелектричні властивості: α , σ , κ и Z при кімнатній температурі матеріалів в залежності від умов спінінгування розплаву і термообробки пресованих зразків

№ обр.	Розмір частинок, мм	Швидкість об.диска, об/мин	Відпал			α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см К	$Z \times 10^3$, К ⁻¹
			T, °С	атм.	Час, ч				
1	0.5 – 0.064	900	–	–	–	234	509	10.9	2.6
			350	H ₂	4	220	764	10.8	3.4
2	0.5 – 0.064	900	–	–	–	232	523	10.2	2.5
			350	Ar	4	218	762	11.0	3.3
3	< 0.064	900	–	–	–	222	556	11.0	2.5
			350	H ₂	4	221	600	9.6	3.0
4	без розсіву	1500	–	–	–	204	657	11.0	2.5
			350	H ₂	4	219	768	11.2	3.3
5	без розсіву	1500	–	–	–	203	681	11.0	2.5
			280	возд.	14	216	654	9.8	3.1

Після відпалу α усіх цих зразків склали величину ~ 220 мкВ/К. При цьому зросла σ ,

теплопровідність майже не змінилася. Можливо, за рахунок термообробки відбулося вирівнювання концентрації носіїв заряду й упорядкування нерівноважної структури. У результаті відпалу впродовж 4 годин за 350⁰С або 14 годин за 280⁰С на повітрі (рис. 4) отримане збільшення Z на 10 – 20%. Зміна швидкості обертання диска (з 900 до 1500 об/хв) майже не збільшила Z цих зразків за кімнатної температури.

Таблиця 3

Термоелектричні властивості: α , σ , κ , κ_p і Z за кімнатної температури матеріалів, відпалених 24 години 300⁰С в атмосфері аргону, залежно від розмірів часток порошку, отриманого спінінгуванням розплаву (№ 6, № 7) і подрібнюванням зливка в кульовому млині (№ 8, № 9)

№ Обр.	Швидкість об. диска, об/хв	Розмір частинок, мм	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см К	$\kappa_p \times 10^3$, Вт/см К	$Z \times 10^3$, К ⁻¹
6	1500	0.5 – 0.064	226	626	9.1	6.2	3.5
7	1500	< 0.064	240	580	9.0	6.3	3.5
8	–	0.5 – 0.064	203	800	11.2	7.4	2.9
9	–	0.5 – 0.064	194	1030	14.6	9.6	2.6

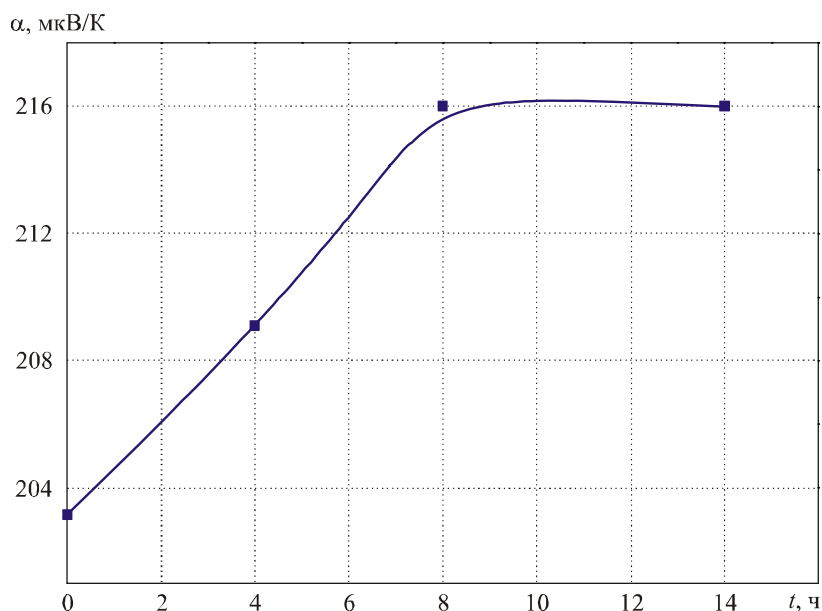


Рис. 4. Залежність коефіцієнта термоЕРС від часу відпалу за 280⁰С на повітрі зразків з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву.

Щоб визначити вплив розміру часток порошку, отриманого спінінгуванням, на Z матеріалів із цього порошку (таблиця 3, № 6 і № 7) порівняно з матеріалами, отриманими з

порошку, подрібненого в млині (таблиця 3, № 8 і № 9) були досліджені ці зразки, відпалені 24 години за 600 К в атмосфері аргону. За кімнатної температури термоелектрична ефективність зразків № 6 і 7 становить $(3.5 \pm 0.2) 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, що суттєво вище, ніж у зразків № 8 і № 9, для яких $Z = (2.8 \pm 0.2) 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Термоелектричні характеристики: α , σ , κ , κ_p і Z за кімнатної температури зразків твердого розчину телуридів вісмуту й сурми із близькими значеннями концентрації носіїв заряду (величиною α), отриманих різними методами, наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

Термоелектричні властивості матеріалів в залежності від методів одержання за кімнатної температури.

№ п/п	Метод отримання зразків	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см К	$\kappa_p \times 10^3$, Вт/см К	$Z \times 10^3$, K^{-1}
1	Метод Чохральського, лег. Se	200	1060	13.5	8.5	3.1
2	Зонна плавка	200	1200	16.0	10.2	3.0
3	Екструзія	208	960	12.9	8.2	3.2
4	Гаряче пресування, злиток подріблений в млину	200	700	10.2	6.8	2.75
5	Гаряче пресування, порошок після сплінін розплаву	212	780	10.0	6.3	3.5
6	Горячее пресування порошок після сплінін розплаву	230	587	9.4	6.7	3.3

В гарячо пресованих зразках з порошків, отриманих здрібнюванням злитків у кульовому млині й спінінгуванням розплаву, спостерігалось зниження як загальної, так і ґраткової складової теплопровідності, у порівнянні з іншими зразками. Крім цього, зразки з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву, мали більш високий коефіцієнт термоЕРС, завдяки чому їх Z вище, чим у зразків, отриманих іншими методами. Гарячо пресований зразок з $\alpha = 212$ мкВ/К з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву, має Z на $\sim 30\%$ вище, чим Z зразка того ж складу з порошку, отриманого здрібнюванням злитка в кульовому млині і на 15% вище, чим Z зразка з тією ж концентрацією носіїв заряду, отриманого екструзією.

Температурні залежності термоелектричних властивостей (α , σ , κ , Z і ZT) в інтервалі 100 – 700 К гарячепресованих зразків, з порошків, отриманих спінінгуванням розплаву телуридів вісмуту й сурми при різних умовах спінінгування (№ 2, № 6, № 7), і з порошків, подрібнених у кульовому млині (№ 9), представлені на рис. 5. Для одержання порошків використовували злиток того самого складу твердого розчину. Зразки було відпалено 24 години при 300°C в атмосфері аргону. Матеріали з порошків різної крупності, отримані спінінгуванням розплаву (№ 6 і № 7, таблиця 2), мали максимальне значення $ZT = 1.32$ і 1.2. Для гаряче пресованого зразка (№ 9, таблиця 3), отриманого з порошку, подрібненого

в кульовому млині, максимальне значення ZT не перевищувало 0.8. В основному збільшення термоелектричної ефективності зразків з порошку, отриманого спінінгуванням розплаву, відбувалося за рахунок низької теплопровідності ґратки й більш високого значення коефіцієнта термоЕРС, що привело до зростання ZT на $\sim 30\%$.

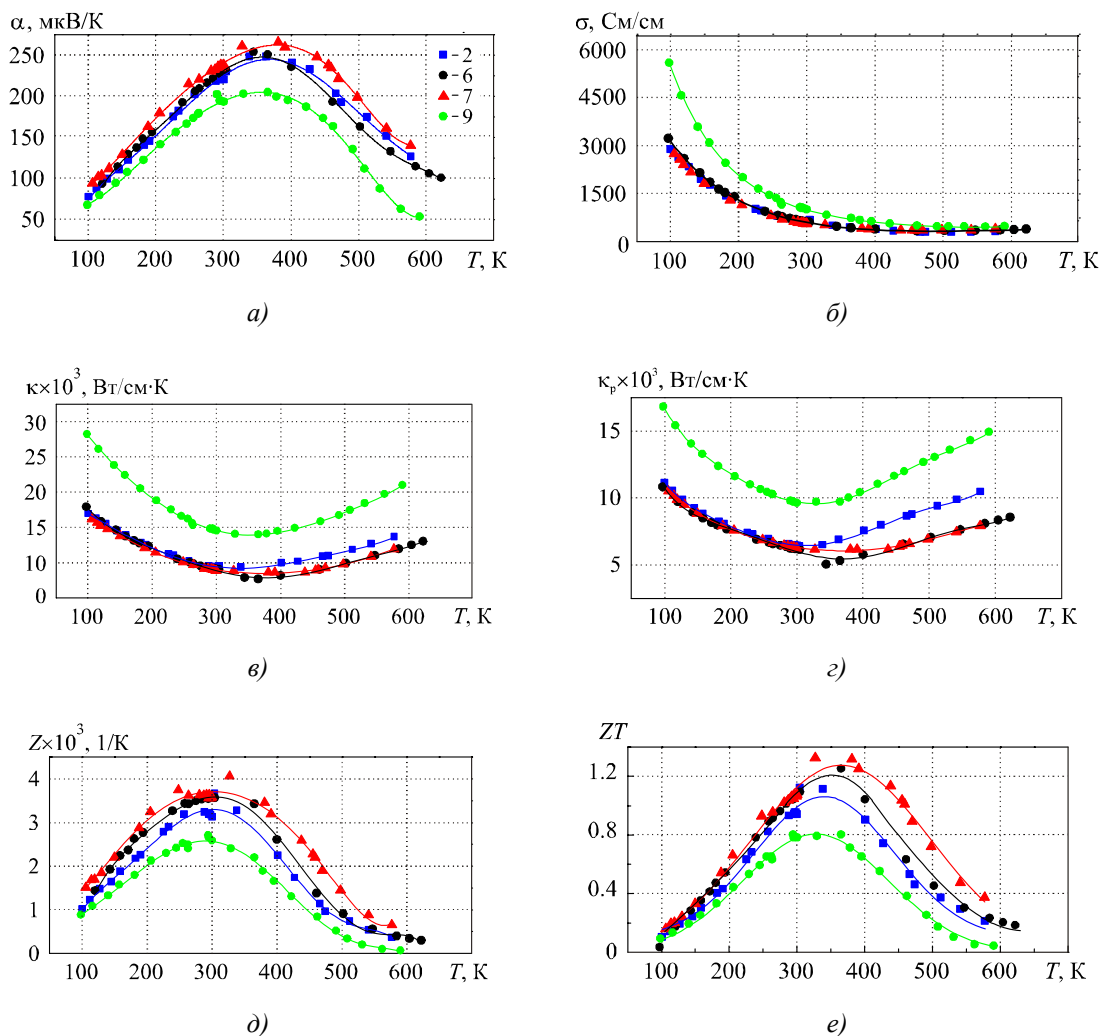


Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС (а), електропровідності (б), загальної (в) й ґраткової теплопровідності (г), коефіцієнта термоелектричної ефективності (д) и ZT (е) зразків з порошків, отриманих спінінгуванням розплаву (№ 2, № 6, № 7) й подрібнених в кульовому млині (№ 9) (номери кривих відповідають номерам зразків таблиць 2 й 3).

Висновки

Вивчено вплив режимів спінінгування розплаву на розміри й морфологію часток порошків твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ р- типу провідності. Досліджено термоелектричні й механічні властивості матеріалів зазначеного вище твердого розчину, отриманих різними методами. Знайдені оптимальні умови одержання зразків з використанням методу спінінгування розплаву з коефіцієнтом термоелектричної ефективності $Z = (3.5 \pm 0.2) 10^{-3} K^{-1}$ за кімнатної температури й $ZT \sim 1.3$.

Порівнянно зі звичайно використовуваними матеріалами, отриманими методами спрямованої кристалізації або екструзією, у гарячо пресованих зразках на основі розчину телуридів вісмуту й сурми з порошку, приготовленого спінінгуванням розплаву, суттєво знижується ґраткова складова теплопровідності й збільшується коефіцієнт термоЕРС, що призводить до збільшення термоелектричної ефективності матеріалу на ~ 15%.

Роботу виконано за фінансової підтримки РФФІ (проект № 01109-а).

Література

1. P.J. Lin-Chung and T.I. Reinecke, Thermoelectric Figure of Merit of Composite Superlattice Systems, *Physical Review B* 51(19), 13244-13247 (1995).
2. L.D. Hicks, T.C. Harman and M.S. Dresselhaus, Use of Quantum-Well Superlattices to Obtain a High Figure of Merit from Nonconventional Thermoelectric Materials, *Appl. Phys. Lett.* 63(23), 3230-3232 (1993).
3. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Effect of Quantum-well Structure on Thermoelectric Figure of Merit, *Physical Review B* 47(19), 2727-12731 (1993).
4. R.G. Yang and G. Chen, Thermal Conductivity Modeling of Periodic Two-Dimensional Nanocomposites, *Phys. Rev. B* 69, 195316/1-10 (2004).
5. Булат Л.П., Пшенай-Северин Д.А., Каратаєв В.В., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Драбкин И.А., Пивоваров Г.И., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю. О пределе термоэлектрической добротности в объемных нанокристаллических структурах на основе теллурида висмута // Термоэлектрики и их применения: Доклады XII Межгосударственного семинара (ноябрь 2010 г.) – Санкт-Петербург: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, – 2010. – С. 41.
6. Yi Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen and Z. Ren, Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks, *Nano Letters* 8, 2580/1-4 (2008).
7. B. Poudel, Q. Hao, Yi Ma, Y.C. Lan, A. Minnich, Yu Bo, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.Y. Chen, Y.M. Lui, M.S. Dresselhaus, G.G. Chen, Z. Ren, High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, *Science* 320(5876), 634-638 (2008).
8. Объемные наноструктурные термоэлектрики на основе теллурида висмута / Л.П. Булат, В.Т. Бублик, И.А. Драбкин [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 70 – 75.
9. M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.P. Fleurial and P. Gogna, New Directions For Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Adv.Mater.* 19, 1043-1053 (2007).
10. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – Изд. 2-е. М.: Наука-Физматмет. – 2007. – 416 с.
11. Структура сплава $(Bi, Sb)_2Te_3$, полученного закалкой жидкого состояния / О.Ш. Гогишвили, Г.Г. Кононов, С.П. Криворучко [и др.] // VII Всесоюзная конференция «Химия и техническое применение халькогенидов» – Ужгород. – 1988. – С. 367.
12. Получение сплавов на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом сверхбыстрого охлаждения расплавов / О.Ш. Гогишвили, С.П. Лалыкин, С.П. Криворучко [и др.] // VII Всесоюзная конференция «Химия и техническое применение халькогенидов» –

Ужгород. – 1988. – С. 368.

13. Свойства горячепрессованных образцов сплава $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$, полученного высокоскоростной закалкой / О.Ш. Гогишвили, С.П. Криворучко, И.И. Овсянко [и др.] // VII Всесоюзная конференция «Химия и техническое применение халькогенидов» – Ужгород. – 1988. – С. 372.
14. S. Wang, W. Xie, H. Lie and X. Tang, Enhanced Performances of Melt Spun $Bi_2(Te, Se)_3$ for *n*-type Thermoelectric Legs, *Intermetallics* 19, 1024-1031 (2011).
15. W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang and T. Tritt, Unique Nanostructures and Enhanced Thermoelectric Performance of Melt-Spun *BiSbTe* Alloys, *J. Appl. Phys.* 94, 102111/1-3 (2009).
16. W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang and T. Tritt, High Thermoelectric Performance *BiSbTe* Alloy with Unique Low-Dimensional Structure, *J. Appl. Phys.* 105, 113713/1-8 (2009).
17. W. Xie, J. He, H. Kang, X. Tang., S. Zhu, M. Laver, S. Wang, J. Copley, C. Brown, Q. Zhang and T. Tritt, Identifying the Specific Nanostructures Responsible for the High Thermoelectric Performance of $(Bi, Sb)_2Te_3$ Nanocomposites, *Nano Lett.* 10, 3283-3289 (2010).

Надійшла до редакції 25.06.2012.

УДК 621.039.634

Ямагучі С.^{1,2}, Іванов Ю.¹, Осагара А.Г.³, Емото М.³,
Окамото Ю.⁴, Накацугава Х.⁵, Китагава Х.⁶, Хамабе М.¹,
Ватанабе Ф.¹, Сан Ж.¹ і Кавахара Т.^{1,2}

¹CASER, Університет Чубу, Аічі, 487-8501, Японія;

²Кафедра Електр. Техн. Університет Чубу, Аічі, 487-8501, Японія;

³Національний інститут ядерних досліджень, Гіфу 509-5292, Японія;

⁴Національна академія оборони, Йокосука, 239-8686, Японія;

⁵Національний університет Йокогами, 240-8501, Японія;

⁶Університет Шимане, Мацуе, 690-8504, Японія

ІДЕЯ СТВОРЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ДИВЕРТОРА З ВИКОРИСТАННЯМ КАРБІДУ КРЕМНІЮ ДЛЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ З ЯДЕРНОГО СИНТЕЗУ

Для скорочення поверхні взаємодії плазми з метою продовження часу утримання високотемпературної плазми ядерному реактору необхідна диверторна пластина. Пластина, що закріплюється на вакуумній камері, має бути попередньо охолодженою. Функцією дивертора є регулювання потоку плазмових часток, для чого він розташовується в системі нагнітання (вантажній системі). Тепловий потік до диверторної пластини ядерного реактора досить великий, майже 10 MW/m² і частки високої енергії, так само як і випромінювання плазми зазнають бомбардування на поверхні пластини. Тепловий потік на поверхні диверторної пластини рівний по величині тепловому потокові усередині космічної енергетичної установки, однак у тепловому потоці космічної енергетичної установки відсутні частки високої енергії. Для видалення теплового потоку з поверхні диверторної пластини зворотню сторону пластини необхідно охолодити за допомогою потоку води, крім того, для реалізації теплового опору пластина повинна бути тонкою. Внаслідок цього, перепад температур на пластині перевищує 1500 К. У справжньому експерименті вуглець і вольфрам використовуються як матеріали для виготовлення диверторної пластини внаслідок їхньої високої теплопровідності й високої температури плавлення. Один з авторів (SY) запропонував використовувати термоелектричний дивертор для генерування електричного струму ще в 2002 р., однак коефіцієнти термоЕРС цих матеріалів, так само як і вихідна потужність, недостатньо високі. У даній роботі ми пропонуємо використовувати карбід кремнію (SiC) як новий матеріал для виготовлення термоелектричного дивертора, оскільки його теплопровідність вища від теплопровідності вольфраму, коефіцієнт термоЕРС SiC дорівнює майже 100 мВ/К, він не плавиться і має температуру сублімації 2700 К. Ми також пропонуємо з'єднання термоелектричної емісії із системою термоелектричного генерування. Крім цього, обговорюється структура диверторної пластини і її ККД щодо видаленню тепла й генеруванню електроенергії.

Ключові слова: термоелектричне охолодження, перетворення енергії, ядерний синтез, високотемпературні матеріали.

Fusion reactor needs a divertor plate to reduce a plasma surface interaction in order to realize long confinement time of high temperature plasmas. The plate is attached on the vacuum vessel, and it should be cooled. The function of the divertor is to control the plasma particle flow, and it is set with

the pumping system. The heat flux to the divertor plate is quite high as the order of 10 MW/m^2 in fusion reactor, and the high-energy particles and the radiation from the plasma are bombarded on the surface of the plate. The heat flux on the divertor plate is the same as the inside of the rocket engine, but the heat flux of the rocket engine does not include high-energy particles. In order to remove the heat flux from the divertor plate, the reverse side of the plate is cooled by the water flow, and the plate should be thin to realize the low thermal resistance. Therefore, the temperature difference of the plate is higher than 1500 K . Carbon and tungsten are used in the present experiment as materials for the divertor plate because they possess high thermal conductivity and high melting point temperature. One (SY) of authors proposed the thermoelectric divertor to generate electric power in 2002, however, the Seebeck coefficients of these materials are not high and the output power of the thermoelectric divertor is not high. Here, we propose to use silicon carbide (SiC) as a new material for the thermoelectric divertor again because its thermal conductivity is higher than tungsten, the Seebeck coefficient of SiC is the order of $100 \mu\text{V/K}$, and it does not melt and its sublimation temperature is 2700 K . In the paper we also propose thermionic emission combined with the thermoelectric conversion system. We discuss the structure of the divertor plate and its performance about the heat removal and electric power generation.

the heat removal and electric power generation.

Key words: thermoelectric cooling, energy conversion, nuclear fusion, high temperature materials.

Вступ

Для зменшення поверхні взаємодії плазми з метою продовження часу втримання високотемпературної плазми ядерному реактору потрібна диверторна пластина [1,2]. Пластина закріплюється на вакуумній камері й система нагнітання вакууму, як і система охолодження, з'єднуються з диверторною пластиною для регулювання припливу часток і нагнітання, а також температури пластини [3,4]. Оскільки час ізоляції енергії плазми тим більша, чим більша плазма, і залежить від експериментального правила скейлінга [5,6,7], тепловий потік до диверторної пластини в ядерному реакторі [8] надзвичайно великий, майже 10 MW/m^2 , частки високої енергії плазми також зазнають бомбардуванню на пластині. Тепловий потік на інверторній пластині такий же, як і на внутрішній стінці космічної енергетичної установки, тому видалення тепла важливе для керування ядерними експериментами й реакторами.

Така структура й робочий режим добре підходять для генерування термоелектричної потужності внаслідок високої різниці температур, і один з наших авторів висунув ідею створення термоелектричного дивертора (ТЕД) для генерування електроенергії ще 1996 р. [10] і 2002 [11], а також ідею створення терміонного дивертора (ТІД) і його структури в 1996 р. [12]. Однак, оскільки коефіцієнти термоЕРС цих матеріалів (вуглець і метали) невисокі, а їх добротність досить низька, вихідна потужність ТЕД надто маленька. У цій роботі з метою підвищення ккд ТЕД ми пропонуємо як новий матеріал використовувати карбід кремнію (SiC). Теплопровідність SiC вища, ніж у вольфраму, молібдену й вуглецю, крім того, коефіцієнти термоЕРС SiC становить майже 100 MW/m^2 , [13, 14, 15], внаслідок чого можна чекати більш високої вихідної напруги ТЕД. Він не плавиться, і температура його сублімації рівна $\sim 3000 \text{ K}$, тому він є високотемпературним матеріалом. Якщо встановити ТЕД на термоядерному реакторі, можна розглядати також концепцію ТІД одночасно з ТЕД для збільшення виходу електричного струму. У цій роботі ми пропонуємо обговорити нову структуру диверторної пластини й оцінити її ККД щодо видалення теплоти, генеруванню електроенергії й перспективи продовження експериментів з даним приладом.

Ідея створення термоелектричного дивертора на основі SiC

Для того, щоб генерувати плазму високої температури, необхідно скоротити взаємодію плазма- стінка, для чого в 60- х і 70- х у роках минулого століття токамаках використовували лімітер. Однак матеріал, з якого виготовлений лімітер, проникає в плазму як домішка, оскільки температура поверхні лімітера може перевищувати 2500 К. Радіаційні втрати домішок досить високі, внаслідок чого час утримання енергії для термоядерного реактора обмежується і є досить нетривалим. Розроблена конфігурація дивертора в кристалах магнітного втримання, таких як, наприклад, токамак і гелікоїдальна система, для зниження рівня забруднення плазми домішками. Таку систему можна назвати магнітним лімітером, і магнітне поле основної плазми не стикається ні зі стінкою, ні із самим лімітером. Внаслідок цього плазма високої температури реалізується в конфігурації дивертора в багатьох експериментальних приладах і в цей час є стандартною магнітною конфігурацією.

На рис 1 показано концепцію експериментів із синтезу. Він заснований на рис. 1(в) у посиланні [4]. Деякі частини рисунка змінені, наприклад, що прохолоджує канал на першій стінці дивертора в точці X означає, що величина пологоїдального магнітного поля дорівнює нулю, а верхні частини точки X є основною плазмою, і все це називається конфігурацією дивертора. Точкові лінії означають магнітні поверхні, які складаються з ліній магнітного поля. Частки плазми рухаються в основному вздовж ліній магнітного поля, і стінку, де лінії магнітного поля перетинаються, потрібно охолодити для їхнього втримання. Рівень випромінювання плазми досить високий, тому першу стінку необхідно охолодити. На стінці заряджені частки плазми нейтралізуються, і їх можна відкачувати з вакуумної камери. Це важливий процес для контролю над густиною плазми. На вихідному рисунку показано, що додані термоелектричні модулі (TE модулі), які з'єднані зі стінкою вакуумної камери, у якій потік часток бомбардується, як показано на рис.1.

TE модуль складається з SiC напівпровідників N- і P- типу, з'єднаних з високотемпературним металом типу вольфраму з гарячої сторони. Холодна сторона напівпровідника з'єднана з міддю, і мідні частини охолоджуються за допомогою води.

Конфігурація, у своїй основі ідентична конфігурації диверторної пластини. Плазмова сторона TE модуля є його гарячою стороною внаслідок того, що температура потоку часток плазми дуже висока і є в наявності випромінювання, тоді як інша сторона холодною. З цих причин TE модуль має великий перепад температур і може генерувати електричний струм.

Функціями TED повинні бути такі:

- 1) видалення тепла зі стінок вакуумної камери,
- 2) відкачування часток плазми для контролю над густиною плазми,
- 3) генерування електричного струму.

Дві перші функції збігаються з такими у вихідного дивертора у той час як остання додана вперше. Внаслідок цього матеріал для TED має високу теплопровідність і стійкість до бомбардування частками високої енергії плазми й тепловому ударові (швидкій зміні температур) і, крім того, коефіцієнт термоЕРС повинен бути високим, а питомий опір навпаки низьким, для того, щоб генерування електроенергії стало можливим. Матеріалами для виготовлення першої стінки дивертора є вольфрам і молібден, оскільки вони мають високу точку плавлення й високу теплопровідність. Вуглець і його похідні також використовуються, оскільки також мають високу теплопровідність і можуть застосовуватися за високих температур. Однак внаслідок того, що їх коефіцієнт термоЕРС досить низький, вони не занадто добре підходять як матеріали з термоелектричної точки зору. Від цих матеріалів не слід очікувати значного виходу електроенергії.

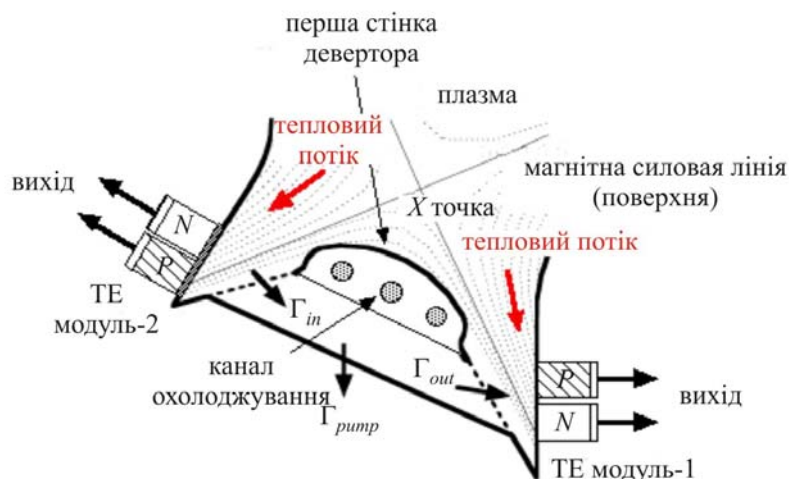


Рис.1 Установка термоелектричного дивертора (ТЕД) і магнітна конфігурація плазми.

Для розв'язку проблеми ми пропонуємо карбід кремнію, SiC . Його теплопровідність вища теплопровідності вольфраму, молибдену й вуглецю, тому він добре охолоджується й дає можливість зберегти структуру даного дивертора. Коефіцієнт термоЕРС SiC також вищий, ніж у вольфраму, молибдену й вуглецю, що робить його придатним для генерування електричного струму, як показано на рис.1. Нині ми не маємо у своєму розпорядженні достатніх даних про характеристики SiC за високих температур, а відомі характеристики перелічені в таблиці 1. Для з'єднання напівпровідників р-типу й п-типу на гарячій стороні добре підходить вольфрам, оскільки він стійкий до бомбардування частками високої енергії плазми, і використовується в даному експерименті. Добрим напівпровідником п-типу є SiC навіть у високотемпературному режимі, однак виготовлення р-типу викликає труднощі. Тому можливим варіантом виготовлення напівпровідника р-типу для високотемпературного режиму роботи є B_4C . Звичайно, вибір напівпровідника р-типу для високотемпературного режиму роботи не становить труднощів. Але, оскільки теплопровідність B_4C невисока, його використання в диверторі обмежене.

Таблиця 1

Характеристики високотемпературних матеріалів

Матеріал	ТП (точка плавлення) ТВ (точка возгонки) [K]	Теплопровідність [Вт/м·К]	Коеф. термоЕРС [мкВ/К]	Питомий опір [Ом·м]	Коментарі
Вольфрам	3695/ТП	~ 170 $\cong 300$ К	< 10	5.2×10^{-8} $\cong 300$ К	Для першої стінки
Вуглець	3915/ТВ	100 ~ 300	< 10	$10^{-6} \sim 10^{-2}$	Високотемпературна електропровідність в алмазах
B_4C [16]	2763/ТП	30 ~ 42 $\cong 300$ К	~ 120 $\cong 1000$ К	~ 0.006 $\cong 1000$ К	Використовується в ядерному реакторі
SiC	3003/ТВ	~ 490	> 400	< 0.0001	Нова ідея

Дуже важливо оцінити генерування електроенергії за використанням SiC . Очікувана добротність SiC , показана в таблиці 1, становитиме $\sim 10^{-5} [K^{-1}]$, і це значення невелике через присутність $BiTe$, але різниця температур модуля висока і становить 1500 К, внаслідок чого ККД вихідної електроенергії не дуже низький, і його можна оцінити за допомогою такого рівняння:

$$\varepsilon = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + \frac{Z(T_H + T_C)}{2}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{Z(T_H + T_C)}{2} + \frac{T_C}{T_H}}}, \quad Z = \frac{\alpha^2}{\kappa\rho} \quad (1)$$

де α – коефіцієнт термоерс, κ – теплопровідність, ρ – питомий опір, T_H – температура гарячої сторони елемента, T_C – температура холодної сторони елемента.

Результат розрахунків ККД показано на рис.2. ККД термоелектричних перетворень показаний на вертикальній осі, а на горизонтальній – коефіцієнт якості Z . Якщо значення Z перевищує $10^{-5} K^{-1}$, ККД більший 1%.

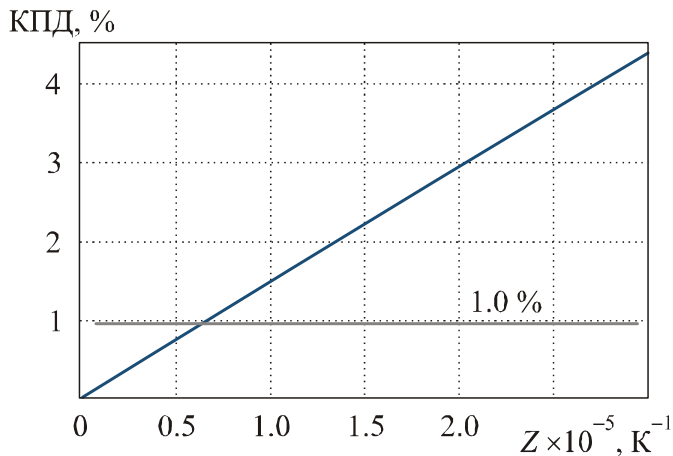


Рис. 2. КПД термоелектричного дивертора, в якому використаний (SiC), при різниці температур 1500 К.

Розгляд перспектив подальшого розвитку

Ідея створення SiC ТЕД приваблива для диверторної пластини, але, на жаль, на даний момент експериментальних даних недостатньо для роботи SiC і подібних матеріалів за високих температур. Тому описана проблема являє собою цікавий випадок для вивчення. З'єднання з металами теж важливо, і для гарячої сторони використовується вольфрам, а мідь приєднує до електрода, як показано на рис. 1. У цьому змісті необхідно розвивати технологію з'єднання, що нелегко, оскільки поширення теплової енергії, як правило, різне для цих матеріалів. Плазма є одним із середовищ із електропровідністю, і питомий опір вздовж лінії магнітного поля низький, оскільки електрони в плазмі можуть легко рухатися уздовж лінії поля. У перпендикулярному напрямку магнітного поля, однак, воно є високим. Більше того, питомий опір високотемпературної плазми низький. Таким чином, якщо вийде встановити ТЕД уздовж лінії магнітного поля, можна зневажити сполученням вольфрам- пластини при виготовленні ТЕД. Однак конфігурація магнітного поля контролюється за допомогою струмів магніту й плазми. Якщо ж уважно глянути на конфігурацію дивертора на рис.1, можна побачити багато можливих варіантів застосування ТЕД.

Ще один з варіантів використання пов'язаний з терміонною емісією [12]. Ми розташуємо два електроди у вакуумну камеру, як показано на рис.3. Один з них - W -пластина 1, а другий - W -пластина 2. Вони електрично з'єднані за допомогою лінії магнітного поля й плазми. Слід також стежити за тим, щоб температура поверхні W -пластини 1 була низькою, а W -пластини 2 - високою. Різниця температур між двома пластинами залежить від дизайну пластин і контролю роботи плазми й охолоджувальної системи. Система може працювати як генератор терміонної емісії, якщо приєднати її до електродів і кабелів, як показано на рис.3.

Випромінювання плазми високої температури досить сильне, внаслідок чого можна чекати термоіонної емісії, посиленої фотонами, і просторовий кут між двома пластинами для плазми відрізняється на рис.3, і це означає, що можна реалізувати різницю температур для цих двох поверхневих пластин. Якщо електричне з'єднання між двома пластинами здійснюється, термоелектричну частину можна встановити за пластинами. Внаслідок високої температури або сильного випромінювання пластина може випромінювати електрони, тоді як низькотемпературна пластина - поглинати електрони із плазми; напівпровідник p -типу слід приєднувати позаду гарячої пластини, а напівпровідник n -типу слід з'єднати з холодною пластиною. Тоді можна чекати виходу енергії як від термоелектричного, так і від термоіонного перетворень, згідно із запропонованою схемою. Доброю ідеєю є також застосування звичайної схеми, що не є термоядерним реактором.

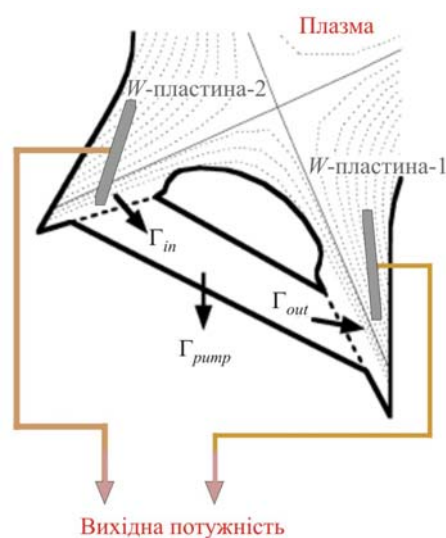


Рис.3 Схема дивертора з підвищеною термоелектричною й термоіонною емісією для підвищення вихідної потужності.

Подяка Автори висловлюють подяку професорові Ацуо Йюші, ректорові університету Чубу, за підтримку дослідницьких робіт. Двоє авторів, (SY,YI) також вдячні професорові Леву Булату, зав.кафедрою електричної інженерії й електроніки Санкт-Петербурзького Державного університету низькотемпературних і харчових технологій за підтримку, обговорення й організацію презентації на XIV Форумі з термоелектрики в м.Москва, РФ.

Литература

1. A.W. Leonard, W. Suttrop, T.H. Osborne, T.E. Evans, D.N. Hill, A. Herrmann, C.J. Lasnier, D.N. Thomas, J.G. Watkins, W.P. West, M. Weinlich and H. Zohm, Divertor Heat and Particle Flux due to ELMs in DIII-D and ASDEX-upgrade, *J. Nucl. Materials* 241-243, 628-632 (1997).
2. A. Herrmann, T. Eich, S. Jachmich, M. Laux, P. Andrew, A. Bergmann, A. Loarte, G. Matthews, J. Neuhauser, ASDEX Upgrade team, Contributors to EFDA-JET Work Programme, Stationary and Transient Divertor Heat Flux Profiles and Extrapolation to ITER, *J. Nucl. Materials* 313-316, 759-767 (2003).
3. M.S. Tillack, A.R. Raffray, X.R. Wang, S. Malang, S. Abdel-Khalik, M. Yoda and D. Youchison, Recent US Activities on Advanced He-cooled W-alloy Divertor Concepts for

- Fusion Power Plants, *Fusion Eng. Des.* 86, 71-98 (2011).
4. A.S. Kukushkin, H.D. Pacher, G. Federici, G. Janeschitz, A. Loarte, G.W. Pacher, Divertor Issues on ITER and Extrapolation to Reactors, *Fusion Eng. Des.* 65, 355-366 (2003).
 5. A. Sagara, O. Motojima, K. Watanabe, S. Imagawa, H. Yamanishi, O. Mitarai, T. Satow, H. TIKARAISHI, FFHR Group, Blanket and Divertor Design for Force Free Helical Reactor (FFHR), *Fusion Eng. Des.* 29, 51-56 (1995).
 6. D.N. Hill, A review of ELMs in Divertor Tokamaks, *J. Nucl. Materials* 241-243, 182-198 (1997).
 7. T. Tsunematsu, The Scaling Law of Energy Confinement Time for ITER, *Fusion Eng. Des.* 15, 309-310 (1992).
 8. P. Gavila, B. Riccardi, S. Constans, J.L. Jouvelot, I. Vastra Bobin, M. Missirlian, M. Richou, High Heat Flux Testing of Mock-ups for a Full Tungsten ITER Divertor, *Fusion Eng. Des.* 86, 1652-1655 (2011).
 9. E. Visca, F. Escourbiac, S. Libera, A. Mancini, G. Mazzone, M. Merola, A. Pizzuto, Testing of High Heat Flux Components Manufactured by ENEA for ITER Divertor, *Fusion Eng. Des.* 84, 309-313 (2009).
 10. S. Yamaguchi, Thermoelectric Energy Conversion in Fusion Reactor, *J. Plasma Fusion Res.* 72, 1283-1291 (1996) (in Japanese).
 11. S. Yamaguchi, Thermoelectric Conversion and its Application for Nuclear Fusion, *J. Plasma Fusion Res.* 78, 19-35(2002) (in Japanese).
 12. S. Yamaguchi, S. Ohyabu and O. Motojima, A Proposal for Divertor Cooling and Electric Power Generation in Plasma Fusion Device, Proc. 1996 Int. Conf. on Plasma Physics (ICPP96) (Nagoya, Japan, 1996), 1394-1397.
 13. K. Koumoto, T. Seki, C.H. Pai and H. Yanagida, CVD Synthesis and Thermoelectric Properties of Boron Carbide, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 100, 853-857 (1992).
 14. Y. Arita, K. Suzuki and T. Matsui, Development of High Temperature Calorimeter: Heat Capacity Measurement by Direct Heating Pulse Calorimetry, *J. Phys. Chem. Solids.* 66, 231-234 (2005).
 15. S. Fukuda, T. Kato, Y. Okamoto, H. Nakatsugawa, H. Kitagawa, S. Yamaguchi, Thermoelectric Properties of Single-Crystalline SiC and Dense Sintered SiC for Self-Cooling Devices, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 031301 (2011).
 16. M. Bouchacourt, F. Thevenot, The Correlation Between the Thermoelectric Properties and Stoichiometry in the Boron Carbide Phase B_4C - $B_{10.5}C$, *J. Mater. Sci.* 20, 1237-1247 (1985).

Надійшла до редакції 25.06.12.

Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р.



Анатичук Л.І.

Інститут термоелектрики НАН і
МОНмолодьспорту України вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна



Кобилянський Р.Р.

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ
ПОКАЗІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО
ТЕПЛОМІРА В УМОВАХ РЕАЛЬНОЇ
ЕКСПЛУАТАЦІЇ**

У роботі наведено результати комп'ютерних досліджень впливу теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації. Побудовано тривимірну фізичну, математичну та комп'ютерну модель біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з тепловою ізоляцією. Встановлено, що наявність медичної теплової ізоляції на термоелектричному тепломірі та біологічній тканині може змінювати покази тепломіра до 35 %.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, термоелектричний тепломір, медична теплова ізоляція.

This paper presents the results of computer investigations of thermal insulation effect on thermoelectric heat meter readings under real-service conditions. Three-dimensional physical, mathematical and computer models of biological tissue having on its surface thermoelectric heat meter with thermal insulation are constructed. It is established that the presence of medical thermal insulation on thermoelectric heat meter and biological tissue can change heat meter readings up to 35 %.

Keywords: computer design, thermoelectric heat meter, medical thermal insulation.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Відомо [1, 2], що запальні процеси супроводжуються зміною тепловиділення, яка може стати надійним індикатором різноманітних захворювань. Будь-які зміни тепловиділення людини можуть легко визначатися термоелектричними тепломірами [3, 4], які є ефективним засобом локальної діагностики організму людини, виявлення на ранніх стадіях запальних процесів, онкозахворювань, аномалій кровообігу та аналізу стану організму в екстремальних умовах [5-8]. Вплив таких тепломірів на об'єкт дослідження вивчався за допомогою комп'ютерного моделювання в роботах [9, 10].

Під час дослідження тепловиділення людини важливу роль відіграє спосіб кріплення тепломіра до поверхні тіла людини, просторова орієнтація тепломіра, наявність теплової ізоляції на тепломірі (медичний бинт, одяг тощо), що може істотно спотворювати температурне поле досліджуваної ділянки тіла людини та впливати на покази термоелектричного тепломіра.

Метою пропонованої роботи – визначення впливу теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації.

Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним тепломіром та тепловою ізоляцією

Згідно з фізичною моделлю (рис. 1) ділянка біологічної тканини тіла людини являє собою структуру із трьох шарів шкіри (епідерміс 1, дерміс 2, підшкірний шар 3) і внутрішньої тканини 4 та характеризується теплопровідністю κ_i , питомою теплоємністю C_i , густиною ρ_i , швидкістю перфузії крові ω_b , густиною крові ρ_b , теплоємністю крові C_b і питомим тепловиділенням q_{met} внаслідок процесів метаболізму (табл.1). Відповідні шари біологічної тканини 1-4 розглядаються як об'ємні джерела тепла q_i , де

$$q_i = q_{met} + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_i \cdot (T_b - T), \quad i=1..4. \quad (1)$$

Геометричні розміри кожного такого шару складають a_i , b_i , l_i . Температури на границях відповідних шарів біологічної тканини складають T_1, T_2, T_3, T_4 .

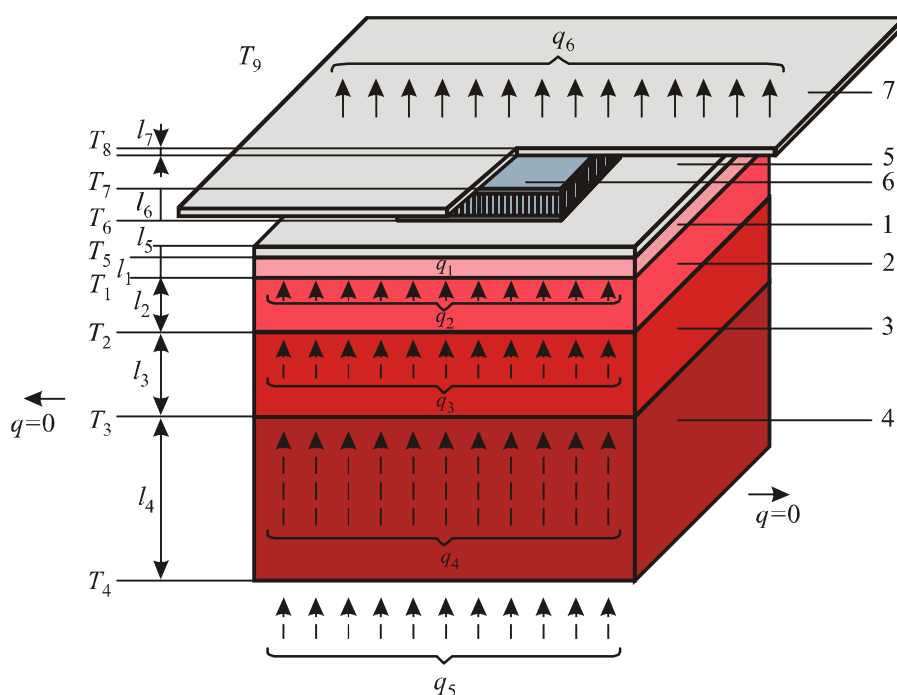


Рис.1. Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним тепломіром та тепловою ізоляцією:

1 – епідерміс, 2 – дерміс, 3 – підшкірний шар, 4 – внутрішня тканина,
5, 7 – теплова ізоляція, 6 – термоелектричний тепломір

Термоелектричний тепломір 5 являє собою прямокутний брусок з геометричними розмірами a_5 , b_5 , l_5 , що характеризується коефіцієнтом теплопровідності κ . З теорії відомо [3, 4], що термоелектрорушійна сила (ЕРС) термоелектричного градієнтного тепломіра визначається наступним чином:

$$E = \alpha \cdot N \cdot \Delta T. \quad (2)$$

Тут α – коефіцієнт термоЕРС, N – кількість віток термоелектричного матеріалу в тепломірі, ΔT – перепад температури між верхньою та нижньою гранями термоелектричного тепломіра. Як правило, кількість віток термоелектричного матеріалу в тепломірі становить $N = 1500-2500$ шт. Моделювання тепломіра з такою кількістю елементів є громіздким завданням навіть для сучасних персональних комп'ютерів. Разом з тим з формули (2) видно, що основний вплив на значення ЕРС тепломіра вносить перепад температур ΔT між гранями

тепломіра. Тому для досягнення поставленої в нашій роботі мети цілком достатньо замінити термоелектричний тепломір з великою кількістю елементів монолітним однорідним зразком з еквівалентною теплопровідністю κ . Тоді на основі розрахованого ΔT можна легко визначити значення ЕРС тепломіра згідно з формулою (2).

Таблиця 1.

Теплофізичні властивості біологічної тканини тіла людини [11-15]

Шари біологічної тканини	Епідерміс	Дерміс	Підшкірний шар	Внутрішня тканина
Товщина, l (мм)	0.08	2	10	30
Питома теплоємність, C (Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹)	3590	3300	2500	4000
Теплопровідність, κ (Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹)	0.24	0.45	0.19	0.5
Густина, ρ (кг·м ⁻³)	1200	1200	1000	1000
Метаболізм, $q_{\text{мет}}$ (Вт·м ⁻³)	368.1	368.1	368.3	368.3
Швидкість перфузії крові тканини, ω_b (м ³ ·с ⁻¹ ·м ⁻³)	0	0.00125	0.00125	0.00125
Густина крові, ρ_b (кг·м ⁻³)	1060	1060	1060	1060
Теплоємність крові, C_b (Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹)	3770	3770	3770	3770

Оскільки фізична модель являє собою ділянку біологічної тканини із чотирьох шарів, причому в інших сусідніх шарах відбуваються однакові біохімічні процеси, то можемо вважати, що перетікання тепла вздовж біологічної тканини не відбувається ($q=0$).

Поверхневий шар ділянки шкіри (епідерміс l) з температурою T_5 перебуває в стані теплообміну з тепловою ізоляцією 5 з геометричними розмірами a_5 , b_5 , l_5 та температурою на поверхні контакту T_6 . На поверхні теплової ізоляції 5 розміщено термоелектричний тепломір 6 з геометричними розмірами a_6 , b_6 , l_6 та температурою на поверхні контакту T_7 . За відсутності теплової ізоляції 6 теплообмін поверхні шкіри з навколишнім середовищем з температурою T_9 враховано коефіцієнтом теплообміну α_1 та коефіцієнтом випромінювання ε_1 . Теплообмін шкіри шляхом потовиділення не враховується.

На поверхні термоелектричного тепломіра 6 розміщено додаткову теплову ізоляцію 7 з геометричними розмірами a_7 , b_7 , l_7 . Вільна поверхня теплової ізоляції 7 з температурою T_8 перебуває в стані теплообміну з навколишнім середовищем з температурою T_9 , що враховано коефіцієнтом теплообміну α_2 та коефіцієнтом випромінювання ε_2 . Питомий тепловий потік з поверхні теплової ізоляції 7 в навколишнє середовище становить q_6 , а питомий тепловий потік внутрішніх органів людини – q_5 .

Математичний опис та комп'ютерна модель

Загальне рівняння теплообміну в біологічній тканині має такий вигляд [11-15]:

$$\rho \cdot C \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_b \cdot (T_b - T) + q_{met}, \quad (3)$$

де ρ – густина відповідного шару біологічної тканини ($\text{кг}/\text{м}^3$), C – питома теплоємність шару біологічної тканини ($\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$), ρ_b – густина крові ($\text{кг}/\text{м}^3$), C_b – питома теплоємність крові ($\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$), ω_b – швидкість перфузії крові ($\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-3}$), T_b – температура крові людини (К), причому $T_b = 310.15$ К, q_{met} – кількість тепла від метаболізму ($\text{Вт}/\text{м}^3$).

Доданок у лівій частині рівняння (3) являє собою швидкість зміни теплової енергії, що міститься в одиниці об'єму біологічної тканини. Три доданки у правій частині цього рівняння являють собою відповідно швидкість зміни теплової енергії за рахунок теплопровідності, перфузії крові та тепла метаболізму.

Для рішення поставленої у нашій роботі задачі достатньо розглянути тривимірну стаціонарну модель. Тоді рівняння (3) набуде вигляду (4):

$$k \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_b \cdot (T_b - T) + q_{met} = 0. \quad (4)$$

Стаціонарне рівняння теплообміну в біологічній тканині (4) розв'язувалося з відповідними граничними умовами (5-6):

$$\begin{cases} q_i \Big|_{x=0} = 0, \\ q_i \Big|_{x=a} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} q_i \Big|_{y=0} = 0, \\ q_i \Big|_{y=a} = 0, \end{cases}, \quad i=1\dots 4. \quad (5)$$

$$\begin{cases} T_4 \Big|_{z=0} = 310.15 \text{ К}, \\ q_6 \Big|_{z=b} = \alpha_1 \cdot (T_9 - T_8) + \alpha_2 \cdot (T_9 - T_8). \end{cases} \quad (6)$$

Тут q_i – щільність теплового потоку відповідного шару біологічної тканини, абсолютна температура нижньої поверхні внутрішньої ткани 4, T_8 – абсолютна температура поверхні теплової ізоляції 7, T_9 – температура навколишнього середовища, α_1 – ефективний коефіцієнт теплообміну поверхні шкіри, α_2 – ефективний коефіцієнт теплообміну тепломіра і теплової ізоляції. На межах між шарами біологічної тканини виконуються умови рівності температур теплового балансу.

З метою визначення впливу теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра було створено тривимірну комп'ютерну модель біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з тепловою ізоляцією. Для цього було використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [16], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині з врахуванням кровообігу та метаболізму.

Розрахунок розподілів температур і густини теплових потоків у біологічній тканині та термоелектричному тепломірі здійснювався методом скінченних елементів (рис.2), суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість скінченних елементів і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференціальним рівнянням другого порядку з відповідними граничними умовами.

Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття і забезпечується використанням великої кількості скінченних елементів [16].

3. Результати комп'ютерного моделювання

За допомогою комп'ютерного моделювання було отримано розподіли температури та ліній густини теплового потоку в біологічній тканині тіла людини і термоелектричному тепломірі (рис.3 – 5), а також побудовано ізотермічні поверхні в біологічній тканині (рис.6, 7) з урахуванням крайових ефектів у тривимірній комп'ютерній моделі.

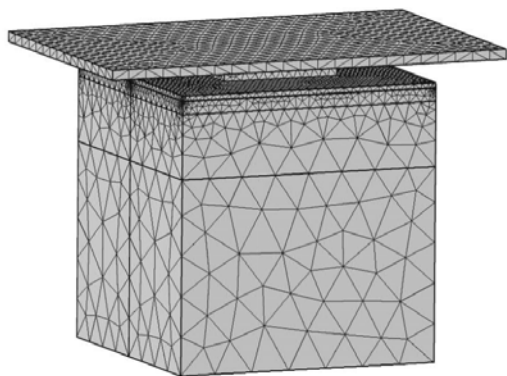


Рис. 2. Сітка методу скінченних елементів.

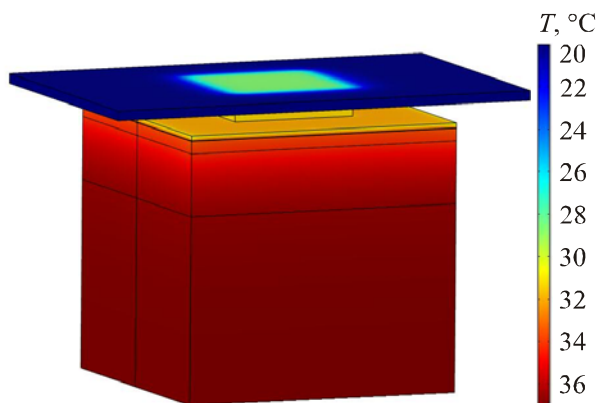


Рис. 3. Розподіл температури в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з тепловою ізоляцією

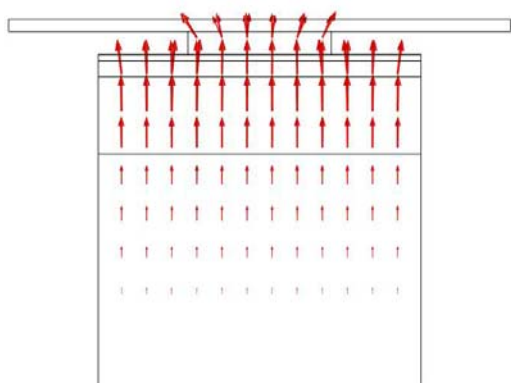


Рис. 4. Розподіл ліній густини теплового потоку в біологічній тканині, на поверхності якої знаходиться термоелектричний тепломір з тепловою ізоляцією.

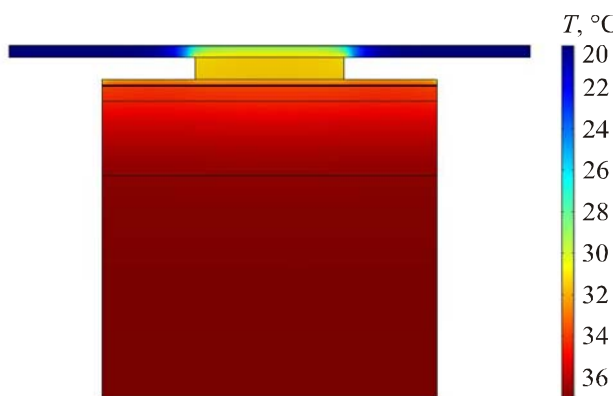


Рис. 5. Розподіл температури в розрізі біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з тепловою ізоляцією.

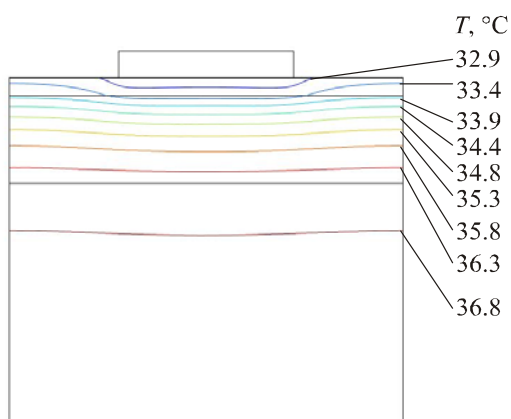


Рис. 6. Ізотермічні поверхні в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір без теплової ізоляції.

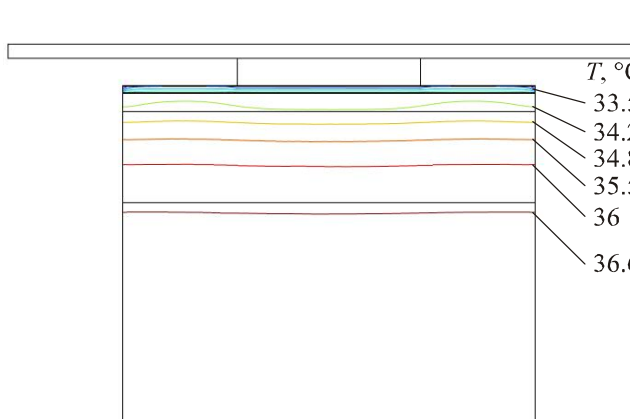


Рис. 7. Ізотермічні поверхні в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з тепловою ізоляцією.

Для визначення перепаду температур між гранями термоелектричного тепломіра було виконано усереднення отриманих розподілів температури на верхній та нижній поверхнях тепломіра, оскільки такі розподіли є нерівномірними. Як приклад, показано розподіли температури вздовж лінії в центрі нижньої (рис.8) та верхньої (рис.9) поверхонь термоелектричного тепломіра.

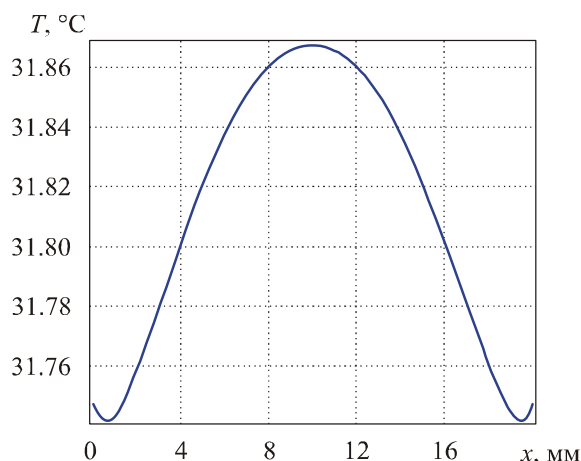


Рис. 8. Розподіл температури на нижній поверхні термоелектричного тепломіра з тепловою ізоляцією, що виходить за межі тепломіра.

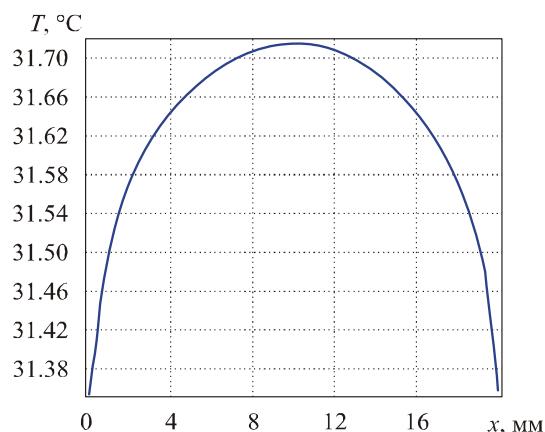


Рис. 9. Розподіл температури на верхній поверхні термоелектричного тепломіра з тепловою ізоляцією, що виходить за межі тепломіра.

На рис.10 наведено розподіл температури на поверхні біологічної тканини, на якій знаходиться термоелектричний тепломір з тепловою ізоляцією. На рис.11 відповідно показано розподіл температури на поверхні зовнішньої теплової ізоляції.

Комп'ютерним моделюванням було визначено вплив теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації. Встановлено залежність перепаду температур на термоелектричному тепломірі від товщини теплової ізоляції на тепломірі (кількості зовнішніх шарів бинту $N_{зовн.}$) за різної товщини теплової ізоляції між біологічною тканиною і тепломіром (кількості внутрішніх шарів бинту $N_{зов.}$) для випадку, коли зовнішня теплова ізоляція не виходить (рис.12) та виходить (рис.13) за межі тепломіра.

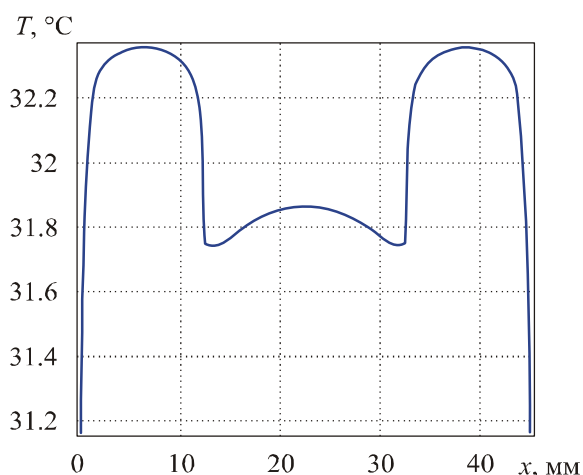


Рис. 10. Распределение температуры на поверхности биологической ткани, на которой находится термоэлектрический тепломер с тепловой изоляцией.

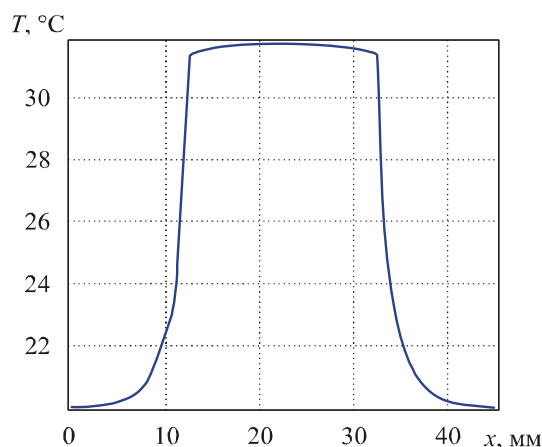


Рис. 11. Распределение температуры на поверхности тепловой изоляции, которая находится на термоэлектрическом тепломере.

Комп'ютерним моделюванням було визначено вплив теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації. Встановлено залежність перепаду температур на термоелектричному тепломірі від товщини теплової ізоляції на тепломірі (кількості зовнішніх шарів бинту $N_{зовн}$) за різної товщини теплової ізоляції між біологічною тканиною і тепломіром (кількості внутрішніх шарів бинту $N_{вн}$) для випадку, коли зовнішня тепла ізоляція не виходить (рис. 12) та виходить (рис. 13) за межі тепломіра.

З рис. 12 видно, що збільшення товщини теплової ізоляції між біологічною тканиною і термоелектричним тепломіром, а також збільшення товщини зовнішньої ізоляції на тепломірі однозначно приводить до зменшення перепаду температур між гранями тепломіра. Зменшення показів термоелектричного тепломіра може сягати 35 % порівнянно з випадком відсутності теплової ізоляції. Нерівномірність розміщення кривих на рис. 12, 13 обумовлена відмінністю коефіцієнтів теплообміну поверхні шкіри та поверхні термоелектричного тепломіра.

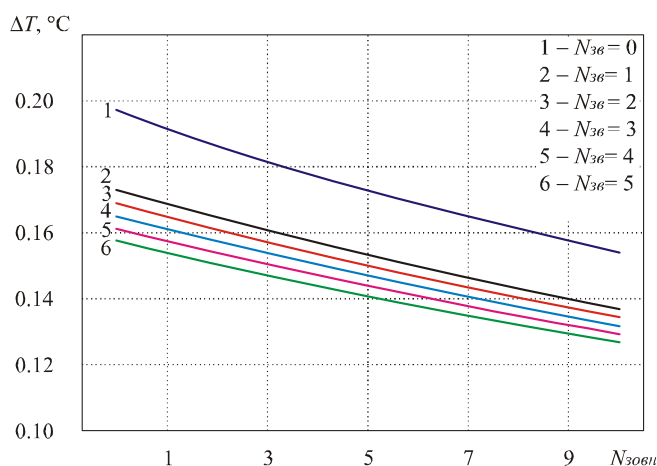


Рис.12. Залежність перепаду температур на термоелектричному тепломірі від товщини теплової ізоляції на тепломірі (кількості зовнішніх шарів бинту $N_{зовн}$) за різної товщини теплової ізоляції між біологічною тканиною та тепломіром (кількості внутрішніх шарів бинту $N_{вн}$) для випадку, коли зовнішня тепла ізоляція не виходить за межі верхньої грані тепломіра.

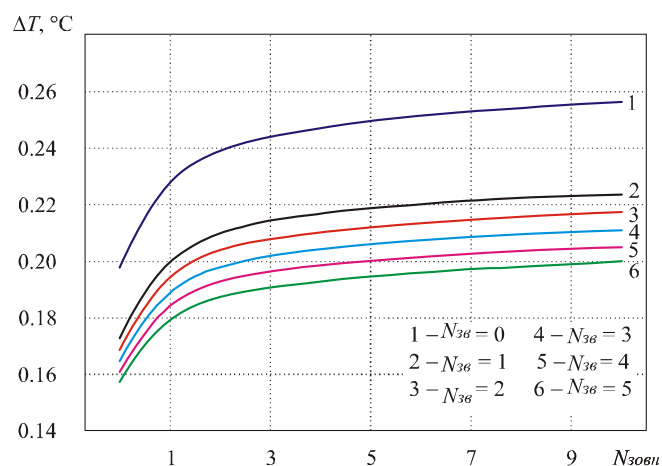


Рис.13. Залежність перепаду температур на термоелектричному тепломірі від товщини теплової ізоляції на тепломірі (кількості зовнішніх шарів бинту $N_{зовн}$) за різної товщини теплової ізоляції між біологічною тканиною та тепломіром (кількості внутрішніх шарів бинту $N_{вн}$) згідно з фізичною моделлю, коли зовнішня тепла ізоляція виходить за межі тепломіра.

Для випадку, коли зовнішня тепла ізоляція виходить за межі верхньої грані тепломіра, її вплив на перепад температур змінюється на протилежний (рис. 13).

Таким чином, збільшення товщини теплової ізоляції на біологічній тканині призводить до зменшення перепаду температур між гранями тепломіра, однак збільшення при цьому товщини ізоляції на тепломірі – до збільшення відповідного перепаду температур. Це пояснюється тим, що тепла ізоляція на термоелектричному тепломірі відіграє роль своєрідного теплообмінника. З рис.13 видно, що наявність зовнішньої теплової ізоляції на термоелектричному тепломірі може збільшувати покази тепломіра до 30 % порівнянно з випадком відсутності такої ізоляції.

Також встановлено, що наявність теплової ізоляції на біологічній тканині та термоелектричному тепломірі дійсно впливає на покази тепломіра. Теплова ізоляція не завжди призводить до зменшення показів тепломіра. В деяких випадках призводить до їх збільшення, оскільки тепла ізоляція відіграє роль своєрідного теплообмінника. Це, у свою чергу, необхідно враховувати при вимірюванні теплових потоків тіла людини шляхом створення тотожних умов за повторних вимірюваннях.

Висновки

1. За допомогою комп'ютерного моделювання досліджено вплив теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації. Встановлено, що наявність теплової ізоляції на термоелектричному тепломірі не завжди призводить до зменшення його показів, а в деяких випадках призводить до їх збільшення, оскільки тепла ізоляція відіграє роль своєрідного теплообмінника.
2. Встановлено, що наявність медичної теплової ізоляції на термоелектричному тепломірі та біологічній тканині може змінювати покази тепломіра до 35 %. Цю обставину необхідно враховувати при вимірюванні теплових потоків тіла людини шляхом створення тотожних умов під час повторних вимірюваннях.

Література

1. Ладька Р.Б. Полупроводниковые тепломёры в диагностике и лечении заболеваний суставов / Р.Б. Ладька, Д.Н. Москаль, В.Д. Дидух // Медицинская техника. – 1992. – № 6. – С. 34 – 35.

2. Применение полупроводниковых тепломеров в диагностике и лечении / Р.Б. Ладька, О.Н. Дакалюк, Л.П. Булат [и др.] // Медицинская техника. – 1996. – № 6. – С. 36 – 37.
3. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. / Л.И. Анатычук – К.: Наукова думка, 1979. – 766 с.
4. Геращенко О.А. Основы теплотриии. / О.А. Геращенко – К.: Наукова думка, 1971. – 192 с.
5. Термоэлектрический полупроводниковый тепломер / Л.И. Анатычук, Н.Г. Лозинский, П.Д. Микитюк [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 1983. – №5. – с. 236.
6. Термоэлектрический тепломер / Л.И. Анатычук, Л.П. Булат, Д.Д. Гуцал [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 1989. – №4. – С. 248.
7. Демчук Б.Н. Термоелектричні датчики для ортопедії / Б.Н. Демчук, Л.Я. Кушнерик, И.М. Рубленик // Термоелектричество. – 2002. – № 4. – С. 80 – 85.
8. Ащеулов А.А. Термоэлектрический прибор для медико-биологической экспресс-диагностики / А.А. Ащеулов, Л.Я. Кушнерик // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – №4. – 2004. – С. 38 – 39.
9. Анатычук Л.И. Исследование влияния термоэлектрического тепломера на определение тепловыделения человека / Л.И. Анатычук, Р.Р. Кобылянський // Термоелектричество. – 2012. – №4. – С. 64 – 70.
10. Анатичук Л.І. 3D-модель для визначення впливу термоелектричного тепломіра на точність вимірювання тепловиділення людини. / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – 2012. – Т. 2, Вип. 1. – С. 15 – 20.
11. S.C. Jiang, N. Ma, H.J. Li and X.X. Zhang, Effects of Thermal Properties and Geometrical Dimensions on Skin Burn Injuries, *Burns* 28, 713-717 (2002).
12. M.P. Cetingul, C.Herman, Identification of Skin Lesions from the Transient Thermal Response Using Infrared Imaging Technique, *IEEE*, 1219-1222 (2008).
13. M. Ciesielski, B. Mochnacki and R. Szopa, Numerical Modeling of Biological Tissue Heating. Admissible Thermal Dose, *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science* 1(10), 11-20 (2011).
14. Florin Filipoiu, Andrei Ioan Bogdan and Iulia Maria Carstea, Computer-Aided Analysis of the Heat Transfer in Skin Tissue, *Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements*, 2010, p. 53-59.
15. Daniela Carstea, Ion Carstea and Iulia Maria Carstea, Interdisciplinarity in Computer-Aided Analysis of Thermal Therapies, *WSEAS Transactions on Systems and Control* 6(4), 115-124 (2011).
16. COMSOL Multiphysics User's Guide, COMSOLAB, 2010, p.804.

Надійшла до редакції 23.01.2013

Лобунець Ю.М.



Лобунець Ю.М.

Інститут термоелектрики НАН і МОНмолодьспорту України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

ОЦІНКА ХАРАКТЕРИСТИК ОТЕС С ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМ ПЕРЕТВОРЮВАЧЕМ ЕНЕРГІЇ

Розглянута можливість використання термоелектричних генераторів у системах перетворення теплової енергії океану (ОТЕС). Дано оцінку ефективності таких схем, показано можливість створення ОТЕС з прийнятими техніко – економічними характеристиками.

Ключові слова: тепла енергія океану; термоелектричний генератор; ОТЕС

The possibility of using thermoelectric generators in systems of ocean thermal energy conversion (OTEG) is considered. Performance evaluation of such configurations is made, the possibility of creating OTEG with acceptable technical and economic features is shown.

Key words: ocean thermal energy; thermoelectric generator; OTEG.

Вступ

Світовий океан є природним акумулятором сонячної енергії, тепловміст якого оцінюється в 20...25 кВт·ч/м³. Незначної частини енергії, що зберігається в океані, було б достатньо для покриття всіх потреб людства. Однак цей ресурс важкодоступний, оскільки сучасні технології перетворення теплової енергії океану ще не досягли рівня, достатнього для широкомасштабного застосування.

Незважаючи на те, що низка реалізованих пілотних проектів підтвердила можливість отримання цілком прийнятних техніко-економічних характеристик ОТЕС [1, 2] ця технологія не має комерційного розвитку. Причина цього – необхідність великих капіталовкладень у здійснення проектів ОТЕС – вони оцінюються сумою майже 1 млрд. \$ США для станції потужністю 200...300 МВт, що, природно, є серйозним стримуючим фактором на шляху використання джерела енергії. Тим не менше, дослідження і роботи в галузі ОТЕС не припиняються. Вони направлені, в першу чергу, на відпрацювання найбільш капіталоемних компонентів системи – теплообмінників, турбін, трубопроводів холодної і теплої води.

Як показує досвід, використання сучасних систем перетворення відтворюваних джерел енергії (фотоелектричні перетворювачі, вітрогенератори), їх широке запровадження стало можливим завдяки комерційному використанню малопотужних систем (майже 1...100 кВт) й введенню спеціальних поглинаючих тарифів, що забезпечують прибутковість експлуатації таких систем. Для перетворювачів теплової енергії океану використання малопотужних генераторів вважається неприйнятним, оскільки суттєвий вплив на економічність системи надає масштабний фактор – зі зниженням рівня

потужності, нижчої ніж, 10 МВт, питомі капіталовкладення в ОТЕС різко зростають (рис. 1.). Це пов'язано з особливостями використовуваної системи перетворення енергії, заснованої на використанні паротурбінного циклу на низькокиплячому теплоносієві.

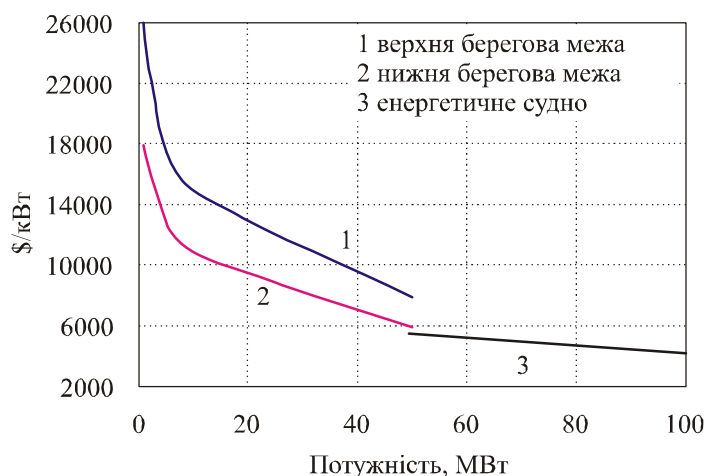


Рис. 1. Залежність питомої вартості ОТЕС від рівня потужності, [1].

У запропонованій роботі розглядається можливість використання в ОТЕС термоелектричного перетворювача теплової енергії; аналізуються можливості використання таких пристроїв у діапазоні потужностей майже 0.1 МВт.

Схема ОТЕС з термоелектричним перетворювачем енергії (ОТЕС)

Подібно до класичної схеми ОТЕС в розглядуваній схемі як джерело теплової енергії використовується тепла вода поверхневих шарів океану, а як сток тепла – холодна вода глибинних шарів.

Основні елементи схеми:

- термоелектричний генератор із системами підведення й відведення тепла;
- трубопроводи холодної і теплої води;
- помпи;
- перетворювач постійного струму ОТЕС у змінний струм промислових параметрів (мережевий інвертор).

Усі елементи схеми, крім термоелектричного генератора, є стандартними; їх характеристики можна визначити, знаючи вихідні дані (потужність, витрати теплоносіїв, гідравлічний опір системи і т.п.).

Термоелектричний генератор являє собою батарею, яка складається з **n** стандартних модулів, оснащену системами підведення й відведення тепла у вигляді протиструмного теплообмінника. Особливістю схеми є суттєва залежність характеристик генератора від режиму протікання теплоносіїв. Зміна масової витрати впливає як на наявний та робочий перепад температур (тобто на потужність і ККД генератора), так і на термічний й гідравлічний опір теплообмінників (тобто на розміри та вартість пристрою, а також на затрати енергії на власні потреби). Тому при аналізі характеристик ОТЕС необхідно використати математичну модель, що враховує взаємозв'язок між вказаними параметрами з урахуванням особливостей реальної конструкції.

Для визначення характеристик генератора використаємо математичну модель ТЕГ протиструмного типу у вигляді [3]

$$\theta(J, Y) = C_1 + C_2 Y - 0.5 J^2 Y^2 / I_0, \quad (1)$$

де $C_1 = (a_2 Bi_x t_x - a_1) / (J - Bi_x + a_2 (J + Bi_x));$ (2)

$$C_2 = C_1 (J + Bi_x) - Bi_x t_x; \quad (3)$$

$$a_1 = J^2 / I_0 - 0.5 J^2 (J - Bi_x) / I_0 + Bi_x t_x; \quad (4)$$

$$a_2 = J - Bi_x - 1. \quad (5)$$

Тут $\theta = T/t_0$ – безрозмірна температура термоелемента; Y – безрозмірна координата; $J = jeh/\lambda$ – безрозмірна густина струму; e – коефіцієнт термоЕРС; λ – коефіцієнт теплопровідності; α – коефіцієнт тепловіддачі; $Bi = \alpha h/\lambda$ – критерій Біо; $I_0 = zt_0$ – критерій Іоффе; $z = e^2 \sigma/\lambda$ – термоелектрична добротність матеріалу; h – висота термоелемента; $t_0 = t_x$ – визначальна температура; t_x – температура холодної води; t_2 – температура теплої води.

Індекси «х» і «г» відповідають холодній і теплій стороні термобатареї.

Для конкретизації поточного значення температур теплоносіїв t_x, t_2 скористаємося відомим виразом для перепаду температур теплоносія в протиструмному теплообміннику

$$\Delta t = A(t_{20} - t_{x0}), \quad (6)$$

де t_{20} і t_{x0} – початкові температури теплоносіїв;

$$A = 1 / (1 + W / KS); \quad (7)$$

$W = G_0 C_p$ – водяний еквівалент теплоносія, кДж/сек; $K = 1 / (1/\alpha_2 + 1/\alpha_x + h/\lambda)$ – коефіцієнт теплопередачі. Вт/м²К; S – поверхня теплообміну, м².

Вважаючи зміну температур теплоносія в межах одного модуля настільки малою, що нею можна знехтувати, отримаємо вирази для температур теплоносіїв

$$t_x(x) = t_{x0} + dt; \quad (8)$$

$$t_2(x) = t_{20} - dt; \quad (9)$$

де $dt = \Delta t / n;$

Розв'язуючи систему рівнянь (1 – 9), можна знайти розподіл температур в термобатареї й, відповідно потужність термоелектричного генератора.

Як зазначалося вище, параметри термоелектричного генератора суттєво залежать від витрати теплоносіїв та інтенсивності теплообміну на поверхнях модулів. Суттєвий вплив на економічність ОТЕС також чинить гідравлічний опір теплообмінника, від якого залежать затрати потужності на власні потреби. Всі ці параметри взаємопов'язані, вигляд цих зв'язків визначається в основному конструкцією теплообмінника.

Для конкретизації вихідних даних використовуємо характеристики стандартного пластинчастого теплообмінника типу Funke FP-10 потужністю 100 кВт (рис. 2).

Наведені на рисунку дані апроксимуються залежностями типу

$$S(G_o, dP) = (aG_o - b) dP^c; \quad (10)$$

$$\alpha(G_o, dP) = d G_o dP^e, \quad (11)$$

де G_o – витрата теплоносія, кг/сек.

Як вихідні використовуємо також такі дані:

- температура теплої води $t_{zo} = 27$ °С;
- температура холодної води $t_{xo} = 5$ °С;
- добротність термоелектричного модуля $z = 0.003$;
- висота термоелементів $h = 0.5$ мм;
- розміри модуля 40×40 мм;
- вартість одного модуля – 3 \$;
- питома вартість теплообмінника – 250 \$/м²;
- сумарна довжина трубопроводів 3000 м;
- ціна трубопроводу – 10 \$/м;
- вартість насосів – 75 \$/(кг/сек);
- ціна інвертора – 150 \$/кВт;

Усі цінові характеристики взято з каталогів виробників [4].

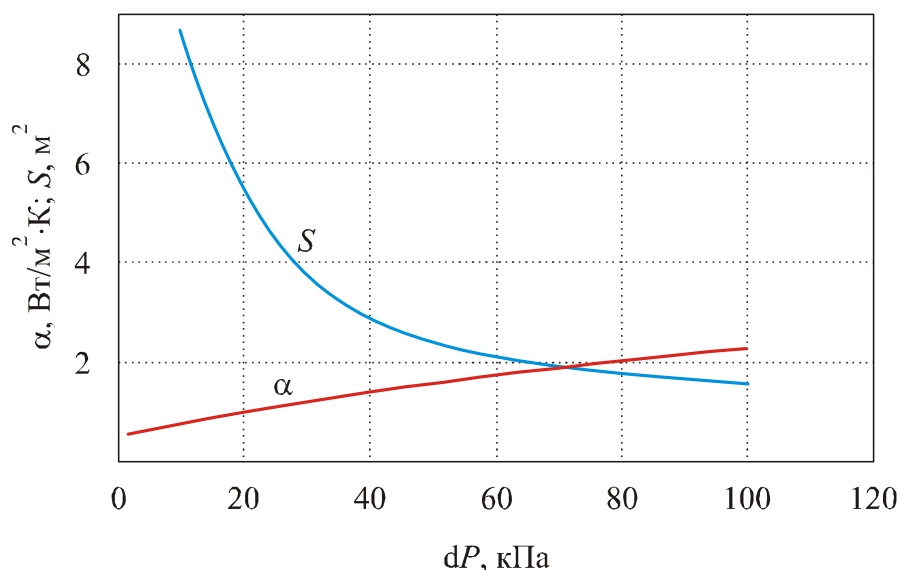


Рис. 2. Взаємозв'язок між інтенсивністю теплообміну α , Вт/см²К площею теплообміну S , м², і гідравлічним опором dP теплообмінника потужністю 100 кВт (відповідає ОТЕС потужністю 1 кВт).

Аналіз математичної моделі ОТЕС показав, що в розглянутих умовах визначальним режимним параметром, який суттєво впливає на вартість системи в цілому, є гідравлічний опір теплообмінників, який можна варіювати в досить широких межах заданій потужності теплообмінника й витрати теплоносія (відповідно до принципу гідротеплової аналогії при цьому відповідно змінюється й термічний опір). Питому вартість ТЕГ, оптимізованого за витратою теплоносія для різних значень гідравлічного опору теплообмінників, ілюструє рис. 3.

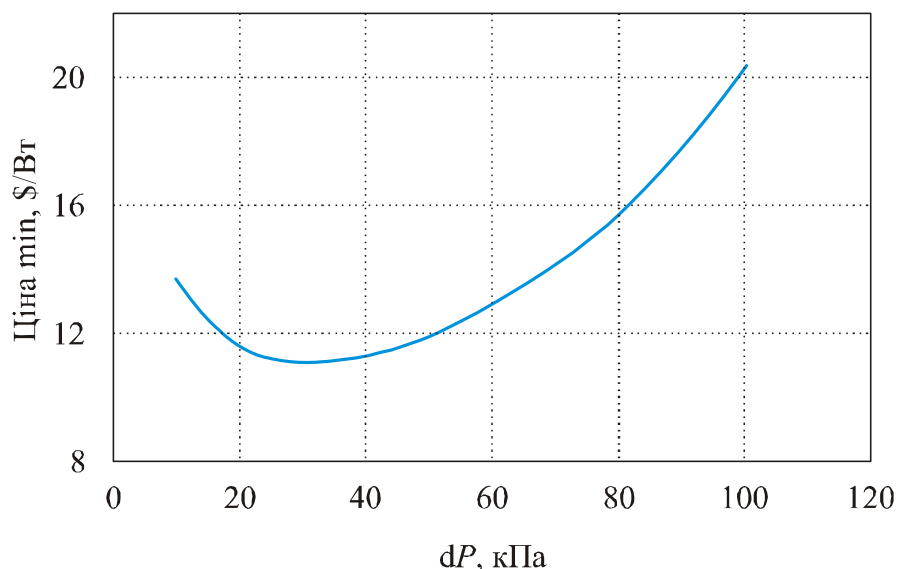


Рис. 3. Залежність питомої вартості ТЕГ (\$/Вт корисної потужності) від гідравлічного опору теплообмінника.

На рис. 4. показано залежності відносної корисної потужності (N_{net}/N_o), повної потужності N_o , відносної потужності живильних насосів (N_{pump}/N_o) і питомої вартості ОТЕГ (\$/Вт) від витрати теплоносія (кг/сек) для генератора з корисною потужністю 100 кВт.

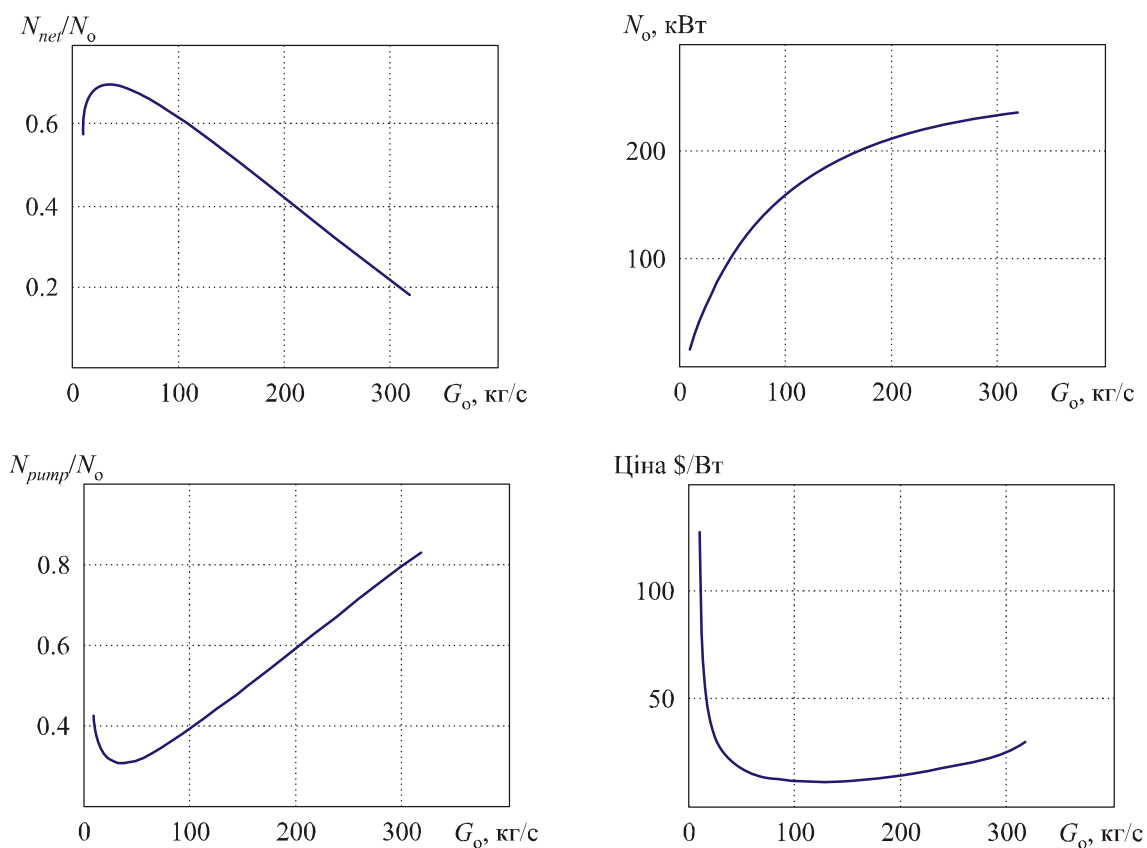


Рис. 4. Залежно характеристик ОТЕС потужність 100 кВт від витрати теплоносія (кг/с).
 N_o – повна потужність; N_{net}/N_o – відносна корисна потужність; N_{pump}/N_o – відносна потужність живлень носіїв; ціна – питома вартість ОТЕС, \$/кВт.

Отримані дані дають можливість визначити основну техніко-економічну характеристику розглянутої схеми ОТЕС – собівартість виробленої електроенергії. Для генератора потужністю 100 кВт із зазначеними вище вихідними даними вартість проекту становить:

- генеруюча частина – 1 млн. 110 тис. \$США;
- трубопроводи – 50 тис. \$США;
- насоси – 20 тис. \$США;
- інвертор – 15 тис. \$США;
- інші витрати (50%) – 600 тис. \$США;
- Усього: 1 млн. 795 тис. \$США;

За 100% завантаженні ОТЕС вироблення електроенергії становить майже 900 тис.кВтг/рік, що для стандартних строків амортизації в 20 років дає собівартість електроенергії майже 0.1 \$/кВтг. З урахуванням експлуатаційних витрат, податкових відрахувань і прибутки експлуатуючої організації ця цифра може зрости ще максимум на 50%, тобто до 0.15 \$/кВтг.

Для порівняння можна зазначити, що сучасний feed-in tariff для систем фотоелектричного перетворення сонячної енергії в розглянутому діапазоні потужностей становить 0.3...0.6 \$/кВтг [4-6]. Тобто існуючі тарифи в 2...4 рази перевищують отримані для ОТЕС значення, що підтверджує високу конкурентоспроможність проаналізованої схеми ОТЕС.

Висновки

Аналіз термоелектричної системи перетворення теплової енергії океану показав принципову можливість створення ОТЕС у діапазоні потужностей 100 кВт із техніко-економічними характеристиками, прийнятними для широкого комерційного використання.

Література

1. Luis A. Vega Ph.D, Economics of Ocean Thermal Energy Conversion (OTEC): An Update, 2010 *Offshore Technology Conference* (Houston, Texas, USA, 3-6 May 2010).
2. G.C. Nihous and M.A. Syed, A Financing Strategy for Small OTEC Plants, *Energy Convers. Mgmt.* 38(3), 201-211 (1997).
3. Лобунец Ю.Н. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии / Ю.Н. Лобунец – Киев: Наук. Думка, 1989. – 175 с.
4. <http://pv.energytrend.com/pricequotes>
5. <http://www.nerc.gov.ua/?id=4225>
<http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2012/06/japan-approves-feed-in-tariffs>

Надійшла до редакції 04.01.2013

Білинський-Слотило В.Р., Вихор Л.М., Михайловський В.Я.

Інститут термоелектрики НАН і МОН молодьспорту України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

ПРОЕКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРНИХ МОДУЛІВ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИЛІЦИДІВ *Mg* І *Mn*

*Представлені результати комп'ютерного проектування генераторних модулів з секційних та функціонально-градієнтних термоелементів, а також каскадних структур з матеріалів на основі силіцидів *Mg* і *Mn*. Визначено оптимальні концентрації легуючих домішок для матеріалів секцій та оптимальні розподіли домішок для термоелементів з функціонально-градієнтних матеріалів (ФГТМ). Розраховано оптимальні значення термоелектричних параметрів матеріалів для двокаскадних генераторних модулів, що забезпечують максимальний ККД за умов температур 323–773 К. Показано, що максимальний ККД модулів з однорідних матеріалів на основі силіцидів досягає 6.5 %, модулів з двосекційних термоелементів – 8.5 % і двокаскадних генераторів – 8.1 %. Використання матеріалів на основі Bi_2Te_3 для холодних секцій або холодного каскаду модуля підвищує ККД до 10 %.*

Ключові слова: генераторні модулі, рекуперація тепла, перетворювачі енергії, термоефективність.

The results of computer simulation of sectional thermoelectric modules, functionally graded materials based modules, as well as stage structures from Mg and Mn silicide-based materials are presented in this work. The optimal concentrations of doping impurities for the materials of sections and optimal inhomogeneity distributions in functionally graded materials based thermoelements (FGTM) have been defined. The optimal values of thermoelectric parameters have been estimated thus providing maximum efficiency for the two-stage generator modules within the temperature range of 323-773 K. It has also been demonstrated that in silicide-based modules manufactured from homogeneous silicide-based materials maximum efficiency equals $\eta \approx 6.5\%$, whereas in modules made from two-section thermoelements it is $\eta \approx 8.5\%$, and $\eta \approx 8.1\%$ for two-stage generator modules. The use of Bi_2Te_3 -based materials for cold sections or for cold stage of the module, can improve their efficiency up to $\sim 10\%$.

Keywords: generator modules, heat recovery, energy converters, efficiency.

Вступ

Термоелектричний спосіб прямого перетворення теплової енергії в електричну широко застосовується для утилізації теплових відходів різноманітних промислових установок та двигунів внутрішнього згоряння [1, 2]. Рівень температур таких джерел тепла досягає 800–900 К. Тому розробка і виготовлення високоефективних, дешевих, екологічно безпечних термоелектричних перетворювачів енергії (генераторних модулів) для рекуператорів тепла з робочим температурним діапазоном 300–800 К є актуальною задачею.

Для генераторних модулів необхідно застосовувати термоелектричні матеріали, температурна залежність добротності Z яких досягає максимального значення в робочому

інтервалі температур генератора. Окрім цього для широких практичних застосувань термоелектричних матеріалів поряд з вимогою високої добротності важливими показниками є дешевизна вихідних компонентів, механічна міцність і екологічна безпека. Для генераторних модулів з робочими температурами в інтервалі 300 – 800 К цим вимогам повною мірою відповідають термоелектричні матеріали на основі силіцидів окремих металів (*Mg*, *Mn*, *Fe*) [3 – 5], серед яких найбільш перспективними є леговані тверді розчини на основі *MgSi* і *MnSi* *n*-типу і *p*-типу провідності відповідно. Ці сполуки характеризується подібними фізико-хімічними, механічними та вартісними параметрами і тому можуть використовуватись в якості матеріалів для виготовлення генераторних термоелементів середньотемпературного діапазону.

Метою даного дослідження є розрахунок оптимального рівня легування для силіцидів магнію і марганцю та оцінка характеристик генераторних модулів з однорідних, секційних, функціонально-градієнтних і каскадних структур на основі цих матеріалів.

Оптимізація матеріалів та модулів з однорідних, секційних та функціонально-градієнтних термоелементів на основі *MgSi* і *MnSi*

Технології виготовлення зразків та результати експериментальних досліджень термоелектричних властивостей силіцидів на основі магнію і марганцю наведені в ряді наукових публікацій [6-17]. Аналіз цих результатів показав, що зважаючи на високі значення добротності ефективними для генераторних термоелементів можуть бути наступні матеріали:

для віток *n*-типу провідності

- $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$ ($0.005 \leq x \leq 0.01$), отриманий шляхом плавлення вихідних компонентів з подальшим гарячим пресуванням [6]. Максимальна добротність ZT такого легованого вісмутом силіциду досягає 0.62 при 675 К для складу $x=0.0075$.

- $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ ($0.02 \leq x \leq 0.03$), який отримано шляхом двоступеневої твердофазної реакції у поєднанні з іскровим плазмовим спіканням [7]. Максимальна добротність цього легованого сурмою силіциду $ZT \approx 1.0$ при 640 К для складу $x=0.025$.

для віток *p*-типу провідності:

- $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ ($0 \leq x \leq 0.003$), отриманий за допомогою індукційної плавки спресованих порошків вихідних компонентів з подальшим іскровим плазмовим спіканням [8]. Максимальна добротність такого силіциду марганцю, легованого алюмінієм, $ZT \approx 0.65$ при 850 К для складу $x=0.0015$.

- $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$ ($0.2 \leq x \leq 1.6$), отриманий за допомогою індукційної плавки з подальшим гарячим пресуванням [9]. Максимальна добротність таких легованих германієм зразків $ZT \approx 0.6$ при 830 К для складу $x=0.8$.

Експериментальні залежності термоЕРС α , електропровідності σ та теплопровідності κ цих матеріалів від температури T і концентрації відповідних домішок x використовувались для розрахунку оптимальних характеристик генераторних модулів в режимі максимального ККД. Розрахунки проводилися комп'ютерними методами, розробленими на основі теорії оптимального керування [18 – 20]. Концентраційно-температурні залежності α , σ , κ апроксимувалися двовимірними поліномами у вигляді $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(x, T)$, $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(x, T)$, $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(x, T)$. Коефіцієнти поліномів вводилися в комп'ютерну програму, як вхідні дані для проектування термоелектричних модулів.

Результати розрахунку оптимальних концентрацій домішок в силіцидах для однорідних і двосекційних термоелементів та параметрів генераторних модулів на основі цих матеріалів в

режимі максимального ККД за умов робочого інтервалу температур 323 – К наведено в таблиці 1. Оцінка параметрів виконана для модулів розміром 40×40 мм², які містять 32 термоелементи з висотою віток $L=5.6$ мм і площею перерізу 4×4 мм². Величини контактних опорів у розрахунках приймали рівними $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см².

Таблиця 1

Оптимальні концентрації домішок в силіцидах Mg і Mn та параметри генераторних модулів на їх основі при перепаді температур 323 – 773 К

Матеріали віток		<i>n</i> -тип $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$	<i>n</i> -тип $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$	<i>n</i> -тип $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$	<i>n</i> -тип $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$
Параметри		<i>p</i> -тип $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$	<i>p</i> -тип $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$	<i>p</i> -тип $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$	<i>p</i> -тип $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$
Модулі з однорідними вітками					
Оптимальна концентрація домішок	x_n	0.008	0.008	0.025	0.025
	x_p	0.0021	0.8	0.00203	1.04
Потужність, Вт		8	7.3	15.8	13.7
ККД, %		4.2	4.2	6.5	6.2
Модулі з двосекційними вітками					
Оптимальна концентрація домішок	$x_n^{зар}$	0.00825	0.008	0.027	0.02675
	$x_n^{хол}$	0.0074	0.00725	0.0255	0.02575
	$x_p^{зар}$	0.00204	0.92	0.0021	0.98
	$x_p^{хол}$	0.0018	0.8	0.00165	0.896
Висоти секцій, мм	$\ell_n^{зар}$	2.8	2.8	3.2	3.2
	$\ell_n^{хол}$			2.4	2.4
	$\ell_p^{зар}$			2.4	2.4
	$\ell_p^{хол}$			3.2	3.2
Міжсекційна температура, К	T_n	547	550	505	507
	T_p	545	539	582	580
Потужність, Вт		12.7	11.4	20.4	17.6
ККД, %		6.3	6.1	8.5	8.0

Аналіз отриманих результатів показує, що ККД модулів з двосекційних термоелементів в 1.3 – 1.5 рази перевищує ККД модулів із однорідних матеріалів. Найвищий ККД приблизно 8.5% досягається на модулях з двосекційних термоелементів,

виконаних з матеріалів $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ n -типу провідності та $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ p -типу. Тому саме ці сполуки доцільно використовувати для створення функціонально-градієнтних термоелектричних матеріалів, що утворюються шляхом формування неоднорідного розподілу домішок.

На рис.1 показані розраховані комп'ютерними методами оптимальні розподіли концентрації сурми x_n вздовж вітки n -типу провідності із $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ та концентрації алюмінію x_p вздовж вітки p -типу із $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$. За розрахунками максимальний ККД модуля з таких ФГТМ при перепаді температур 323 – 773 К досягає 8.5 %, а потужність 19.9 Вт, що фактично не надає переваг модулю з ФГТМ порівняно з його аналогом із двосекційних термоелементів.

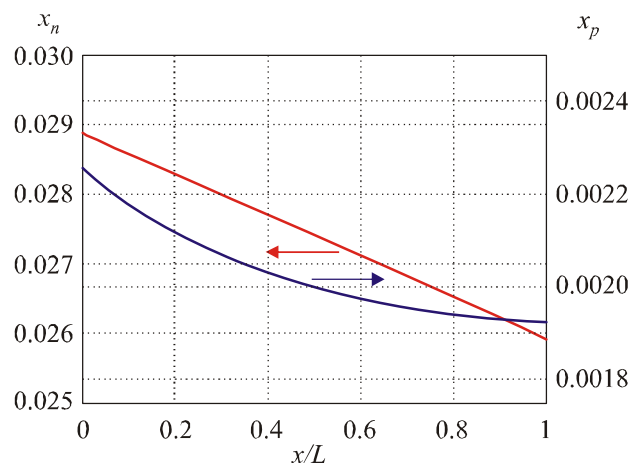


Рис.1. Оптимальні розподіли концентрації сурми x_n вздовж вітки n -типу провідності із $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ та концентрації алюмінію x_p вздовж вітки p -типу із $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ для генераторних модулів. $x/L=0$ відповідає холодній стороні вітки.

Результати оптимізації модулів з матеріалів на основі $Bi-Te$ та силіцидів Mg і Mn

Загальновідомо, що в діапазоні температур 300 – 450 К найбільш ефективними матеріалами для термоелектричних генераторів є сполуки на основі $Bi-Te$. Тому раціональними моделями генераторних модулів з робочим інтервалом температур 323 – 773 К є наступні:

- модулі з двосекційними вітками, в яких низькотемпературні секції виконані з матеріалів на основі $Bi-Te$, а високотемпературні – з силіцидів Mg і Mn ;
- двокаскадні модулі з низькотемпературним каскадом на основі $Bi-Te$ і високотемпературним на основі силіцидів Mg і Mn .

Результати розрахунку параметрів модулів з двосекційних віток наведено в таблиці 2. Тут подано оптимальні значення характеристик (електропровідності σ і термоЕРС α) матеріалів на основі $Bi-Te$ n - і p -типу провідності для низькотемпературних секцій та концентрацій домішок x_n , x_p в силіцидах Mg і Mn для високотемпературних секцій. Електричні потужності та ККД були розраховані для модулів двох різних конструкцій. Отримано, що використовуючи для холодних секцій матеріали на основі $Bi-Te$ замість силіцидів можна підвищити ККД з 8.5% до 9.6% (модуль №1). Оптимізація конструкції модуля шляхом пошуку оптимальних співвідношень висоти секцій у вітках і відповідної оптимальної площі перерізу віток дозволяє досягти ККД 10% (модуль №2). При цьому витрати термоелектричних матеріалів для цієї конструкції модуля зменшуються в 2.5 рази.

Таблиця 2

Параметри генераторних модулів із двосекційних віток з матеріалів на основі *Bi-Te* та силіцидів *Mg* і *Mn* в умовах робочого перепаду температур 323 – 773 К

Параметр			Значення параметра	
			Модуль №1	Модуль №2
Параметри матеріалів секцій	холодна	$n-(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований I_2 [19]	$\sigma_n(300\text{ K})=1340\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ $\alpha_n(300\text{ K})=187\text{ мкВ/К}$	
		$p-(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований Pb [19]	$\sigma_p(300\text{ K})=1680\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$ $\alpha_p(300\text{ K})=164\text{ мкВ/К}$	
	гаряча	$n-Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ [7]	$x_n=0.027$	
		$p-Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ [8]	$x_p=0.00195$	
Висоти секцій, мм	холодна	$n-(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований I_2 [19]	$\ell_n=2.4$	$\ell_n=0.9$
		$p-(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований Pb [19]	$\ell_p=3.2$	$\ell_p=0.9$
	гаряча	$n-Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ [7]	$\ell_n=3.2$	$\ell_n=2.1$
		$p-Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ [8]	$\ell_p=2.4$	$\ell_p=2.1$
Температура на границі секцій, К		T_n	526	473
		T_p	582	480
Кількість пар віток			32	48
Площа перерізу віток, мм ²			4×4	1.8×4.3
Електрична потужність P , Вт			22.9	30.8
ККД η , %			9.6	10

Результати розрахунку параметрів двокаскадних модулів різних конструкцій за умови послідовного з'єднання холодного і гарячого каскадів, а також теплової та електричної узгодженості каскадів наведено в таблиці 3. У модулі №3 для обох каскадів обрано матеріали на основі силіцидів. В модулях №4 і №5 для низькотемпературного каскаду пропонується *Bi-Te*. В таблиці 3 подано оптимальні для кожного з каскадів значення параметрів матеріалів на основі *Bi-Te* та оптимальні концентрації домішок в силіцидах *Mg* і *Mn*, а також розраховані значення потужностей та ККД модулів. Залежності ККД і потужності модулів №3 і №4 від температури гарячої поверхні модулів показані на рис. 2.

Таблиця 3

Параметри двокаскадних генераторних модулів з матеріалів
 на основі силіцидів Mg і Mn та Bi-Te в умовах робочого перепаду
 температур 323 – 773 К

Параметр		Значення параметра		
		Модуль №3	Модуль №4	Модуль №5
Параметри матеріалів	холодний каскад	$n\text{-Mg}_2(\text{Si}_{0.3}\text{-Sn}_{0.7})_{1-x}\text{Sb}_x$ [7] $x=0.0255$	$n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0.90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$, легований I_2 [19] $\sigma_n(300\text{ K})=1365\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ $\alpha_n(300\text{ K})=189\text{ мкВ/К}$	
		$p\text{-Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1.80}$ [8] $x=0.00165$	$p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$, легований Pb [19] $\sigma_p(300\text{ K})=1570\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ $\alpha_p(300\text{ K})=175\text{ мкВ/К}$	
	гарячий каскад	$n\text{-Mg}_2(\text{Si}_{0.3}\text{-Sn}_{0.7})_{1-x}\text{Sb}_x$ [7] $x=0.027$	$n\text{-Mg}_2(\text{Si}_{0.3}\text{-Sn}_{0.7})_{1-x}\text{Sb}_x$ [7] $x=0.025$	
		$p\text{-Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1.80}$ [8] $x=0.0021$	$p\text{-Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1.80}$ [8] $x=0.00203$	
Висоти віток, мм	холодний каскад	3		
	гарячий каскад	3	3	5.6
Кількість пар віток	холодний каскад	48		
	гарячий каскад	48	48	32
Площі перерізу віток, мм ²	холодний каскад	1.8×4.3		
	гарячий каскад	1.8×4.3	1.8×4.3	4×4
Міжкаскадна температура, К		518	501	489
Електрична потужність, P, Вт		10.2	11.9	8.9
ККД η , %		8.1	10.2	9.4

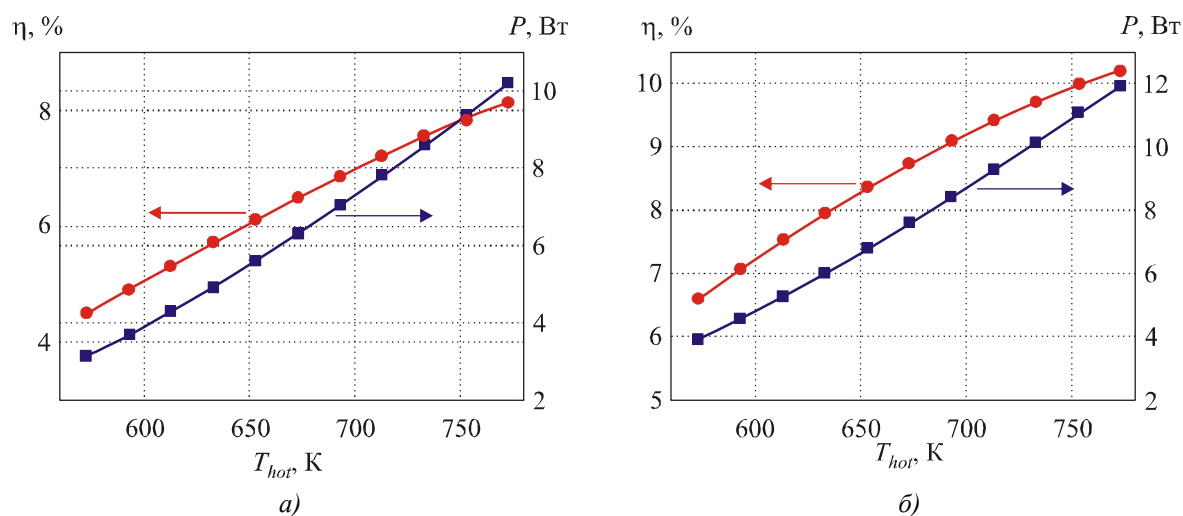


Рис.2. Залежності ККД η та електричної потужності P двокаскадних модулів №3 (а) та №4 (б) від температури гарячої поверхні модуля T_{hot} . Температура холодної поверхні модуля $T_c=323$ К.

Використання в низькотемпературному каскаді матеріалів на основі *Bi-Te* замість силіцидів і оптимізація конструкції можуть забезпечити ККД таких модулів на рівні 10 %. Відзначимо, що для виготовлення модуля №4 необхідно затратити в 2.5 рази менше матеріалу ніж для модуля №5, а його ефективність і потужність при цьому вищі.

З наведених даних видно, що при застосуванні для каскадів і секцій аналогічних матеріалів ККД двокаскадних модулів фактично не перевищує ККД модулів з двосекційних віток.

Висновки

Методами комп'ютерного моделювання визначено оптимальні склад та концентрації домішок в силіцидах *Mg* і *Mn*, що забезпечують максимальний ККД генераторних модулів з цих матеріалів за умов робочого перепаду температур 323 – 773 К.

Застосування в модулях на основі силіцидів *Mg* і *Mn* двосекційних або ФГТМ віток замість однорідних матеріалів дозволяє збільшити їх ККД в 1.3 – 1.5 рази. Заміною силіцидів в низькотемпературних секціях віток на телурид вісмуту можна забезпечити підвищення ККД до 10%.

Дослідження двокаскадних структур показали, що використання в холодному каскаді матеріалів на основі *Bi-Te*, а в гарячому силіцидів магнію і марганцю дозволяє забезпечити перетворення теплової енергії в інтервалі температур 323 – 773 К з ККД ~ 10 %.

Такі значення ефективності генераторних модулів при відносно низькій вартості силіцидів дозволяє розширити можливості та області практичного використання термоелектричних перетворювачів теплової енергії в електричну.

Література

1. T. Kajikawa, Current State of Thermoelectric Power Generation Technology in Japan, *J. Thermoelectricity* 2, 21-31 (2007).
2. Kh.M. Saqr, M.Kh. Mansour and M.N. Musa. Thermal Design of Automobile Exhaust-Based Thermoelectric Generators: Objectives and Challenges, *J. Thermoelectricity* 1, 59-66 (2008)
3. C.B. Vining. Thermoelectric Properties of Silicides, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed.by

- D.M. Rowe, 1995, p. 277-285.
4. U. Birkholz, E. Gross, U. Stoehrer, Polycrystalline Iron Disilicide as a Thermoelectric Generator Material, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe, 1995, p. 287-298.
 5. M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev, Silicides, *CRC Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*, Ed. by D.M. Rowe, (2006), p. 31-1 – 31-14.
 6. Zh. Du, T. Zhu and X. Zhao, Enhanced Thermoelectric Properties of $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42}$ Compounds by Bi Doping, *Materials Letters* 66 (1), 76-78 (2012).
 7. W. Liu, Q. Zhang, X. Tang, H. Li and J. Sharpet, Thermoelectric Properties of Sb-doped $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$, *J. Electronic Materials* 40 (5), 1062-1066 (2011).
 8. W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao and X. Tang, Improved Thermoelectric Properties of Al-doped Higher Manganese Silicide Prepared by a Rapid Solidification Method, *J. Electronic Materials* 40 (5), 1233-1237 (2011).
 9. A.J. Zhou, T.J. Zhu, X.B. Zhao, S.H. Yang, T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf and E. Mueller, Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge Additions, *J. Electronic Materials* 39 (9), 2002-2007 (2010).
 10. M.J. Yang, L.M. Zhang, L.Q. Han, Q. Shen and C.B. Wang, Simple Fabrication of Mg_2Si Thermoelectric Generator by Spark Plasma Sintering, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* 16, 277-280 (2009).
 11. T. Sakamoto, T. Iida, A. Matsumoto, Ya. Honda, T. Nemoto, J. Sato, T. Nakajima, H. Taguchi and Y. Takanashi, Thermoelectric Characteristics of a Commercialized Mg_2Si Source Doped with Al, Bi, Ag, and Cu, *J. Electronic Materials* 39 (9), 1708-1713 (2010).
 12. T. Sakamoto, T. Iida, Sh. Kurosaki, K. Yano, H. Taguchi, K. Nishio and Y. Takanashi, Thermoelectric Behavior of Sb- and Al-doped n-Type Mg_2Si Device under Large Temperature Differences, *J. Electronic Materials* 40 (5), 629-634 (2011).
 13. R. Song, Y. Liu and T. Aizawa, Solid State Synthesis and Thermoelectric Properties of Mg-Si-Ge System, *J. Materials Science & Technology* 21 (5), 618-622 (2005).
 14. Q. Zhang, J. He, T.J. Zhu et al. High Figures of Merit and Natural Nanostructures in $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ Based Thermoelectric Materials, *Applied Physics Letters* 93, 102109 (2008).
 15. J. Zhou, X. Li, G. Chen and R. Yang, Semiclassical Model for Thermoelectric Transport in Nanocomposites, *Physical Review B* 82, 115308 (2010).
 16. J. Tani, H. Kido, Thermoelectric Properties of Al-doped $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x \leq 0.1$), *J. Alloys and Compounds* 466, 335-340 (2008).
 17. Y.-J. Shi, Q.-M. Lu, X. Zhang and J.-X. Zhang, Microstructure and Thermoelectric Properties of Higher Manganese Silicides, *J. Inorganic Materials* 26 (7), 691-695 (2011).
 18. Анатычук Л.И. Термоелектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоелектрические материалы. / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор – Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
 19. L.N. Vikhor, L.I. Anatyshuk, Generator Modules of Segmented Thermoelements, *Energy Conversion and Management* 50, 2366-2372 (2009).
 20. Вихор Л.Н. Компьютерное проектирование термоелектрических генераторных модулей / Л.Н. Вихор // Термоелектричество. – 2005. – №2. – С. 60 – 67.

Надійшла до редакції 18.01.2013.

Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Прибила А.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН молодьспорту України
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна
Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

ПРО ВПЛИВ СИСТЕМИ ТЕПЛООБМІНУ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО КОНДИЦІОНЕРА

Наводяться результати розрахунку ефективності термоелектричного кондиціонера з урахуванням впливу системи теплообміну. Визначено оптимальні режими роботи системи теплообміну для досягнення максимальної ефективності кондиціонера.

Ключові слова: кондиціонер, теплообмін, термоелектрика.

Results of calculation of the efficiency of thermoelectric air conditioner with regard to the effect of heat exchange system are presented. Optimal operating conditions of heat exchange system for achieving the highest air conditioner efficiency are determined.

Keywords: air conditioning, heat, thermoelectricity.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Покращення ефективності термоелектричних кондиціонерів (ТЕК) [1] у більшості випадків зводиться до підвищення добротності [2] термоелектричних матеріалів. Однак, їх ефективність не меншою мірою залежить і від теплообмінних приладів та систем, якими здійснюється передача теплової енергії через термоелектричні перетворювачі енергії (так звані теплові насоси). Попередній аналіз показує, що реальні значення ефективності термоелектричних кондиціонерів значно нижчі від очікуваних навіть за досягнутих значень добротності матеріалу. Це пов'язано з тим, що під час проектування та оптимізації термоелектричної апаратури переважно користуються спрощеними фізичними моделями [3-6], що не враховують якості систем теплообміну, теплових та електричних втрат, які можуть значно погіршити енергетичні характеристики ТЕК. У роботі [7] розглянуто методику розрахунку ефективності ТЕК для узагальнених фізичних моделей термоелектричних перетворювачів енергії.

Мета пропонованої роботи – аналіз впливу реальної системи теплообміну на ефективність термоелектричного кондиціонера та оптимізація його роботи. Для цього здійснено багатопараметричну комп'ютерну оптимізацію ефективності ТЕК з врахуванням експериментально визначених характеристик системи теплообміну.

1. Фізична модель ТЕК

Фізичну модель ТЕК зображено на рис. 1. Охолодження замкненого об'єму 1 здійснюється за допомогою термоелектричних модулів охолодження 7. Система відведення

тепла складається з холодного та гарячого контурів 5, 10. Холодний контур містить рідинно-повітряний теплообмінник 3 з вентилятором 2, рідинний насос 4 та рідинний теплообмінник 6. Холодний контур забезпечує відведення тепла з камери охолодження 1 до термоелектричних модулів. Гарячий контур містить рідинний теплообмінник 8, рідинний насос 9 та рідинно-повітряний теплообмінник 11 з вентилятором 12. Гарячим контуром забезпечується відведення тепла від термоелектричних модулів у оточуюче середовище. Споживачами електричної енергії в фізичній моделі є термоелектричні модулі, електричною потужністю W_m , вентилятори рідинно-повітряних теплообмінників електричною потужністю W_{V1} та W_{V2} , і рідинні насоси електричною потужністю W_{N1} та W_{N2} відповідно для холодного і гарячого контурів.

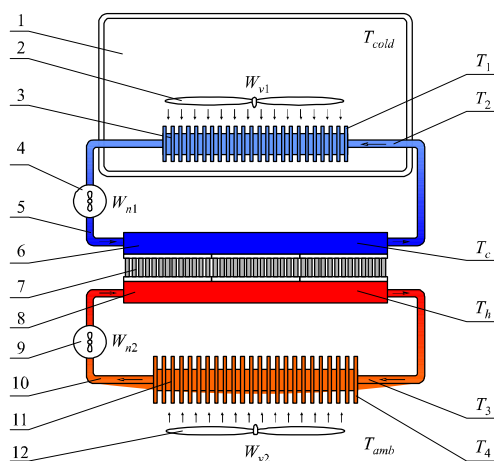


Рис. 1. Фізична модель термоелектричного теплового насоса: 1 – камера охолодження; 2, 12 вентилятори; 3, 11 – рідинно-повітряні теплообмінники; 4, 9 – рідинні насоси, 5, 10 – рідинні контури; 6, 8 – рідинні теплообмінники, 7 – термоелектричні модулі охолодження.

2. Ефективність ТЕК

Система кондиціонування характеризується такими параметрами, як холодопродуктивність Q_0 , тобто кількістю теплоти, що відводиться з камери охолодження (вона залежить від різниці температур на термоелектричних модулях, від натікань тепла через ізоляцію камери кондиціонера із оточуючого середовища та від якості системи теплообміну), а також холодильним коефіцієнтом ε , що є відношенням холодопродуктивності Q_0 до затраченої електричної енергії на живлення термоелектричних модулів, вентиляторів та рідинних насосів. Очевидно, що реальний холодильний коефіцієнт ТЕК буде значно відрізнятися від холодильного коефіцієнта термоелектричних модулів. Причому він буде залежним від значень електричної потужності усіх споживачів системи.

$$\varepsilon(W_{N1}, W_{N2}, W_{V1}, W_{V2}, W_m, N) = \frac{Q_0}{W_{N1} + W_{N2} + W_{V1} + W_{V2} + W_m} \quad (1)$$

де N – кількість термоелектричних модулів.

Отже, для досягнення максимального холодильного коефіцієнта ТЕК необхідно знайти оптимальні режими роботи кожної з компонент системи теплообміну. Для цього в роботі використано експериментальні залежності параметрів компонент системи теплообміну від потужності споживання ними електричної енергії та проведено пошук багатопараметричного максимуму холодильного коефіцієнта за допомогою чисельних методів.

2.1. Рівняння теплових та енергетичних балансів

Запишемо рівняння теплових балансів у кондиціонері:

$$\begin{cases} Q_{r1} = Q_{\text{ТЕБ}} \\ Q_{r2} = Q_{\text{ТЕБ}} + W_0 \end{cases} \quad (2)$$

тут Q_{r1} – тепло, що поглинається на рідинно-повітряному теплообміннику холодного контура. Воно визначає холодопродуктивність кондиціонера Q_0 і відповідає теплу, що поглинається на холодній стороні термоелектричної батареї, Q_{r2} – тепло, що розсіюється на рідинно-повітряному теплообміннику гарячого контура. Воно відповідає теплу, яке виділяється на гарячій стороні термоелектричної батареї, $Q_{\text{ТЕБ}}$ – холодопродуктивність термоелектричної батареї, W_0 – потужність живлення термоелектричної батареї.

Баланс температур матиме такий вигляд:

$$T_{\text{amb}} = T_{\text{cold}} - \Delta T_{r1} - \Delta T_{t1} + \Delta T_{\text{ТЕБ}} - \Delta T_{t2} - \Delta T_{r2} \quad (3)$$

де T_{amb} – температура навколишнього середовища, T_{cold} – задана температура в ізольованій камері, $\Delta T_{r1} = T_{\text{cold}} - T_1$ – спад температури на рідинно-повітряному теплообміннику холодного контура, $\Delta T_{t1} = T_2 - T_c$ – спад температури на рідинному теплообміннику холодного контура, $\Delta T_{\text{ТЕБ}} = T_h - T_c$ – спад температури на термоелектричній батареї, $\Delta T_{t2} = T_h - T_3$ – спад температури на рідинному теплообміннику гарячого контура, $\Delta T_{r2} = T_3 - T_{\text{amb}}$ – спад температури на рідинно-повітряному теплообміннику гарячого контура.

Введемо наступні функціональні залежності характеристик компонент кондиціонера.

$Q_m(W_m, \Delta T, T_h)$ – холодопродуктивність термоелектричних модулів у залежності від електричної потужності модулів, перепаду температури на модулях та температури гарячої сторони модулів;

$G(W_N, N)$ – залежність витрати рідини у теплообмінному контурі від потужності живлення насоса та кількості термоелектричних модулів;

$Q_r(W_N, W_V, \Delta T_r, N) = F_r(W_N, W_V, N) \cdot \Delta T_r$ – теплова потужність, що передається рідинно-повітряним теплообмінником залежно від потужностей живлення рідинного насоса та вентилятора і різниці температур між повітрям і рідиною на вході теплообмінника;

$Q_t(\Delta T_b, W_N, N) = F_t(W_N, N) \cdot \Delta T_t$ – теплова потужність, що передається рідинним теплообмінником залежно від різниці температур між поверхнею термоелектричного модуля і рідиною на вході теплообмінника, потужності живлення рідинного насоса та вентилятора і різниці температур між повітрям і рідиною на вході теплообмінника.

Виходячи з цього, отримаємо такі співвідношення для знаходження перелічених в (3) спадів температур:

$$Q_{r1} = F_r(W_{n1}, W_{v1}, N) \cdot \Delta T_{r1} = Q_0 \quad (4)$$

$$Q_{r2} = F_r(W_{n2}, W_{v2}, N) \cdot \Delta T_{r2} = Q_0 + W_0 \quad (5)$$

$$Q_{t1} = F_t(W_{n1}, N) \cdot \Delta T_{t1} = Q_0 \quad (6)$$

$$Q_{t2} = F_t(W_{n2}, N) \cdot \Delta T_{t2} = Q_0 + W_0 \quad (7)$$

Холодопродуктивність кондиціонера шукатимемо з рівняння (8)

$$Q_0 = Q_{TEB}(W_0, \Delta T_{TEB}, T_h) \quad (8)$$

Вираз для спаду температури на термоелектричній батареї ΔT_{TEB} отримаємо, підставивши (4) – (7) в (2):

$$\begin{aligned} \Delta T_{TEB} = T_{amb} - T_{cold} + Q_0 & \left(\frac{1}{F_r(W_{n_1}, W_{v1}, N)} + \frac{1}{F_t(W_{n1}, N)} \right) + \\ & + (Q_0 + W_0) \left(\frac{1}{F_r(W_{n_2}, W_{v2}, N)} + \frac{1}{F_t(W_{n2}, N)} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Вираз для T_h отримаємо з рівняння

$$T_h = T_{amb} + \Delta T_{r2} + \Delta T_{t2}. \quad (10)$$

Підставивши (4) і (6) в (10), отримаємо:

$$T_h = T_{amb} + (Q_0 + W_0) \left(\frac{1}{F_r(W_{n_2}, W_{v2}, N)} + \frac{1}{F_t(W_{n2}, N)} \right). \quad (11)$$

Вирази (8), (9) та (11) утворюють систему рівнянь для знаходження холодопродуктивності кондиціонера Q_0 , яку розв'язують відносно Q_0 , ΔT_{TEB} , T_h для заданих величин T_{amb} , T_{cold} та функцій $F_r(W_n, W_v, N)$, $F_t(W_n, N)$ та $Q_{TEB}(W_0, \Delta T_{TEB}, T_h)$.

Холодильний коефіцієнт кондиціонера знаходять з (1). Цільовою функцією оптимізації буде холодильний коефіцієнт кондиціонера, а параметрами оптимізації – електричні потужності компонент кондиціонера.

2.2. Методи оптимізації

Досить громіздкі та складні критерії оптимуму, описані вище, зумовлюють необхідність використання чисельних методів для пошуку оптимального значення цільової функції.

Цільова функція термоелектричного кондиціонера — холодильний коефіцієнт — функція нелінійна, що залежить від сукупності параметрів, які в свою чергу виражені неявно, за допомогою множини емпіричних рівностей. Тому немає можливості використання методів пошуку екстремуму першого та другого порядків (через неможливість визначення похідних). Для реалізації пошуку оптимального значення холодильного коефіцієнта був застосований безградієнтний метод нульового порядку – модифікований метод Хука-Дживса [8].

На кожній ітерації головного циклу програми розв'язується система нелінійних рівнянь (8 – 11) та визначається холодопродуктивність. У програмі розраховуються коефіцієнти апроксимуючих поліномів, за допомогою яких визначаються емпіричні співвідношення між фізичними параметрами задачі оптимізації.

3. Оптимізація ТЕК

3.1. Емпіричні функції параметрів компонент ТЕК

Термоелектричні модулі. На основі експериментальних досліджень залежності холодопродуктивності термоелектричного модуля охолодження Алтек-127 від потужності живлення та температур теплообмінників на його гарячій і холодній гранях у чисельних

розрахунках функція холодопродуктивності модуля Q_m була апроксимована аналітичними залежностями:

$$Q_m(W_m, \Delta T, T_h) = [F_m(W_m)(1 - 0.0015\Delta T) - (1.334 - 0.00233T_h)\Delta T] \times (0.07217 + 0.00317T_h), \quad (12)$$

де
$$F_m = (8.45\sqrt{W_m} - 0.115 - 0.37W_m + 3.25). \quad (13)$$

Рідинні насоси. Залежність витрати рідини у теплообмінному контурі від потужності насоса та кількості модулів визначалася таким чином:

$$G(W_n, N) = \frac{\Delta P_{\max}(W_n)}{r_g + NR_g^t}, \quad (14)$$

де $\Delta P_{\max}(W_n)$ – залежність максимального тиску насоса від його потужності, R_g^t – гідроопір рідинного теплообмінника, r_g – гідроопір теплообмінного контура без теплообмінників.

З експериментів з рідинним насосом було встановлено такі залежності:

$$\Delta P_{\max}(W_n) = 0.01283W_n \text{ (атм.)}, \quad (15)$$

$$G(W_n, N) = \frac{0.01283W_n}{6.31 \cdot 10^{-4} + N \cdot 1.835 \cdot 10^{-3}} \text{ (мл/с)}. \quad (16)$$

Рідинно-повітряні теплообмінники. Експериментальними дослідженнями встановлено значення потужності, які вони можуть передати від рідини до повітря залежно від перепаду між температурою води на вході теплообмінника та температурою повітря, витрати рідини у теплообмінному контурі та потужності живлення вентилятора $Q_r(\Delta T_r, G, W_v)$. Враховуючи те, що $G = G(W_n, N)$, а $Q_r \sim \Delta T_r$, величину Q_r отримано в такому вигляді:

$$Q_r(W_n, W_v, \Delta T, N) = F_r(W_n, W_v, N) \cdot \Delta T_r, \quad (17)$$

де $F_r(W_n, W_v, N)$ – експериментальна функція, яка характеризує теплообмінник.

Для досліджуваного теплообмінника функцію F_r було апроксимовано таким чином:

$$F(W_n, W_v, N) = [15.5783 + 0.3402G(W_n, N) - 0.0018G(W_n, N)^2] \times [0.15 + 0.14125W_v - 0.00437W_v^2]. \quad (18)$$

Рідинні теплообмінники. Експериментально визначено залежність потужності рідинного теплообмінника $Q_t(\Delta T_t, G)$ від перепаду температури між водою на вході теплообмінника та поверхнею теплообмінника і від витрати води в теплообмінному контурі. Враховуючи, що $G = G(W_n, N)$ та $Q_t \sim \Delta T_t$, залежність Q_t шукатимемо в такому вигляді:

$$Q_t(\Delta T_t, W_n, N) = F_t(W_n, N) \cdot \Delta T_t, \quad (19)$$

де $F_t(W_n, N)$ – експериментальна функція, що характеризує теплообмінник.

Для досліджуваного теплообмінника функцію F_t апроксимовано так:

$$F_t(W_n, N) = N [2.5349 + 0.08292G(W_n, N) - 3.02648 \cdot 10^{-4} G(W_n, N)^2]. \quad (20)$$

Результати оптимізації ТЕК

Результатом оптимізації термоелектричного кондиціонера є знаходження умов роботи компонент кондиціонера, за яких його холодильний коефіцієнт досягає максимального значення.

Використовуючи алгоритми та програму, описану в п. 2, зробили розрахунки холодильного коефіцієнта кондиціонера ϵ_0 для наступних вхідних параметрів задачі:

- температура навколишнього середовища $T_{amb} = 20, 25, 30, 35, 40$ °С,
- зниження температури в камері $\Delta T = T_{amb} - T_{cold} = 10, 15, 20$ °С.

У таблицях 1 – 3 наведено результати розрахунку максимального холодильного коефіцієнта ϵ_{max} кондиціонера та його холодопродуктивності залежно від кількості термоелектричних модулів N . Також в таблицях 1 – 3 наведено, за яких потужностей живлення систем кондиціонера досягається максимальне значення холодильного коефіцієнта.

Таблиця 1

Максимальний холодильний коефіцієнт кондиціонера за $T_{amb} = 20$ °С, $\Delta T = 10$ °С

N	ϵ_{max}	Q_0 , Вт	W_0 , Вт	W_{n1} , Вт	W_{v1} , Вт	W_{n2} , Вт	W_{v2} , Вт
2	0.519	24.38	21	5	8	5	8
4	0.628	32.01	25	5	8	5	8
6	0.667	36.01	28	5	8	5	8
8	0.676	38.58	31	5	8	5	8.1
10	0.668	41.86	35	5	8.5	5	9.5
20	0.587	41.36	48	5	10	5	12

Таблиця 2

Максимальний холодильний коефіцієнт кондиціонера за $T_{amb} = 20$ °С, $\Delta T = 15$ °С

N	ϵ_{max}	Q_0 , Вт	W_0 , Вт	W_{n1} , Вт	W_{v1} , Вт	W_{n2} , Вт	W_{v2} , Вт
2	0.422	22.34	27	5	8	5	8
4	0.475	29.92	35	5	8	5	8
6	0.481	32.68	42	5	8	5	8
8	0.468	36.94	50	5	8	7	11
10	0.448	40.06	58	5	9.5	9	12
20	0.331	40.99	87	5	11	21	12

Таблиця 3

Максимальний холодильний коефіцієнт кондиціонера за $T_{amb} = 20$ °С, $\Delta T = 20$ °С

N	ϵ_{max}	Q_0 , Вт	W_0 , Вт	W_{n1} , Вт	W_{v1} , Вт	W_{n2} , Вт	W_{v2} , Вт
2	0.334	20.03	34	5	8	5	8
4	0.353	28.70	51	5	8	8	9.5
6	0.340	38.48	75	5	8	16	10
8	0.320	43.0	87	5	9	22	12
10	0.26	40.2	124	5.6	10.5	25	12
20	0.18	39.3	162	6	12	28	12

На рис. 2 наведено порівняння холодильного коефіцієнта термоелектричних модулів та кондиціонера за інших оптимальних умов роботи компонент ТЕК.

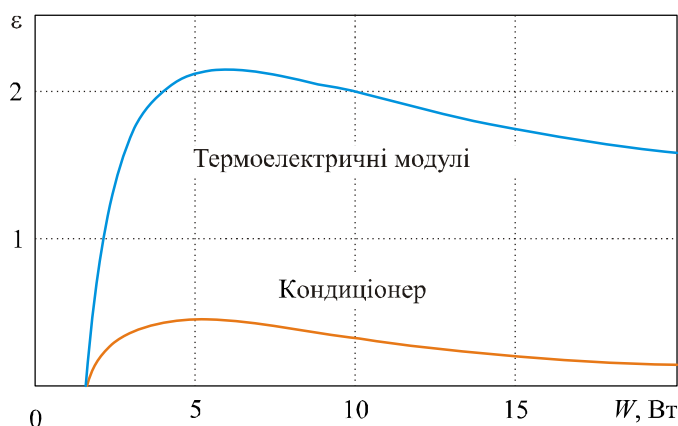


Рис. 2. Залежності холодильного коефіцієнта термоелектричних модулів та ТЕК від потужності живлення електричних модулів. $T_{amb} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Висновки

1. Розроблено фізичну і математичну модель кондиціонера, алгоритми та комп'ютерну програму пошуку багатопараметричного максимуму холодильного коефіцієнта ТЕК.
2. Для конкретних конструкцій термоелектричного кондиціонера виявлено багатопараметричні максимуми холодильного коефіцієнта в діапазонах потужностей роботи термоелектричної батареї, рідинних насосів, повітряних вентиляторів для заданої глибини охолодження.
3. Встановлено, що навіть за оптимальних умов роботи компонент кондиціонера холодильний коефіцієнт ТЕК відрізняється у ~ 7 разів від холодильного коефіцієнта термоелектричних модулів. Це свідчить про необхідність вдосконалення компонент теплообмінних систем ТЕК.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлектричество. Т.2. Термоэлектрические преобразователи энергии / Л.И. Анатичук – Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
2. Анатичук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество. – 2007. – №2. – С. 7 – 20.
3. Термоелектричний кондиціонер для приміщень / Л.І. Анатичук, К. Місава, Н. Судзукі [та ін.] // Термоелектрика. – 2003. – №1. – С. 53 – 56.
4. Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для транспортних засобів / Ю.Ю. Розвер // Термоелектрика. – 2003. – №2. – С. 70 – 72.
5. <http://www.fujitaka.com>
6. <http://www.hi-z.com>
7. Анатичук Л.І. Про вплив теплообмінних систем на ефективність термоелектричних приладів / Л.І. Анатичук, А.В. Прибила // Термоелектрика. – 2012. – №3. – С. 39 – 44.
8. Вержбицкий В.М. Численные методы (линейная алгебра и нелинейные уравнения): Учеб. пособие для вузов / В.М. Вержбицкий – М.: «Издательский дом «ОНИКС 21 век», 2005. – 432 с.

Надійшла до редакції 19.12.2012.

УДК 621.317.7.087.6

Гищук В.С



Гищук В.С.

Інститут термоелектрики НАН і МОНмолодьспорту України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029 Україна

ЕЛЕКТРОННИЙ РЕГІСТРАТОР З ОБРОБКОЮ СИГНАЛІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО СЕНСОРА ТЕПЛООВОГО ПОТОКУ

У роботі наведено результати розробки електронного реєстратора з обробкою сигналів термоелектричного сенсора, який призначений для вимірювання густини теплового потоку та температури тіла людини контактним способом. Показано особливості його конструкції, технічні характеристики та функціональну блок-схему.

Ключові слова: електронний реєстратор, термоелектричний сенсор, тепловий потік.

This paper presents the results of electronic recorder development with processing signals from thermoelectric sensor intended for contact measurement of human heat flux density and temperature. Its structural features, technical characteristics and functional block-diagram are shown.

Key words: electronic recorder, thermoelectric sensor, heat flux.

Вступ

Термоелектричні сенсори набувають все ширшого застосування в різних галузях медицини. Важливим фактором при дослідженні теплових потоків тіла людини за допомогою таких сенсорів є точність та швидкодія реєстрації сигналів термоелектричних сенсорів.

Потреба у високій точності та швидкодії теплометричних вимірювань приводить до ускладнення електричних схем та збільшення габаритних розмірів приладів для реєстрації сигналів термоелектричних сенсорів. Розробки приладів такого класу [1-4] мають відносно високу похибку вимірювань, великі габаритні розміри, низьку швидкодію та не мають можливості регулювання інтервалу часу вимірювань. Основним недоліком таких приладів є відсутність внутрішньої пам'яті для збереження результатів вимірювань та необхідність зовнішнього джерела живлення. Тому актуальною є розробка автономного електронного реєстратора, який характеризується підвищеною точністю вимірювань сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку та швидкістю обробки і збереження результатів вимірювань.

Метою цієї роботи – розробка електронного реєстратора з обробкою сигналів термоелектричного сенсора, який забезпечує одночасне вимірювання теплового потоку та температури тіла людини із записом інформації про їх величини в часі.

Конструкція та технічні характеристики електронного реєстратора

В Інституті термоелектрики НАН і МОНМС України було розроблено електронний реєстратор з обробкою сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку (рис.1).



Рис.1. Електронний регістратор з обробкою сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку:
1 - електронний регістратор, 2 – термоелектричний сенсор

Блок-схема приладу (рис.2) складається з таких функціональних вузлів: термоелектричний сенсор із вбудованою термопарою для вимірювання теплового потоку і температури тіла людини, підсилювач сигналу термопари з компенсатором температури навколишнього середовища, аналогово-цифрові перетворювачі (АЦП) для перетворення аналогових сигналів сенсора у цифрові, блок обробки цифрових сигналів для збереження і графічного відображення даних на дисплеї.

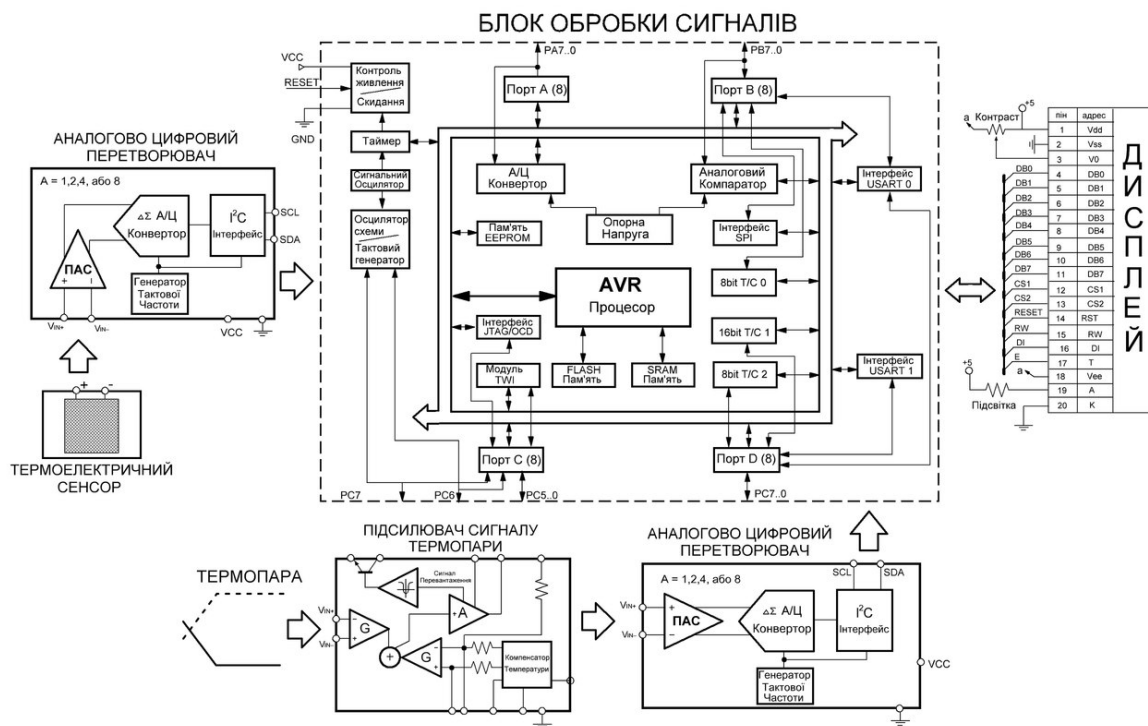


Рис.2. Блок-схема приладу.

Основним функціональним вузлом блоку обробки сигналів є мікроконтролер [5], який працює на частоті до 20 МГц, що забезпечує високу швидкість обробки сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку та містить 32кБайти внутрішньої пам'яті. За допомогою персонального комп'ютера здійснюється програмування мікроконтролера, який, у свою чергу, керує роботою інших функціональних вузлів блок-схеми, виведенням інформації на дисплей та записом даних у внутрішню пам'ять приладу.

На лівій боковій стінці приладу вмонтовано роз'єм для підключення термоелектричного сенсора теплового потоку, кнопка вмикання та роз'єм для підзарядки батареї живлення.

Термоелектричний сенсор під'єднано до електронного реєстратора за допомогою miniUSB-роз'єму. Це дає змогу замінювати термоелектричні сенсори у випадку виходу їх з ладу та використовувати сенсори різної конфігурації і геометричних розмірів, що надає зручність в експлуатації приладу.

На передній стінці корпусу вмонтовано рідкокристалічний монохромний дисплей з роздільною здатністю 128×64 пікселів. Одному пікселю екрана дисплея відповідає 5 мВ електрорушійної сили термоелектричного сенсора. На дисплеї у вигляді графіка відображаються значення теплового потоку відповідної ділянки тіла людини у мілівольтах (мВ) та значення температури у градусах Цельсія (°C). Таким чином, попередні результати вимірювань можна аналізувати безпосередньо з графіка, що відображається на дисплеї.

Живлення приладу відбувається за допомогою літій-іонної батареї ємністю 1000 мА/год, що забезпечує 10 годин неперервної роботи приладу. Напруга живлення приладу становить 3.3 В, споживаний струм – 100 мА, точність вимірювання температури тіла людини ± 0.1 °C, точність вимірювання ЕРС термоелектричного сенсора – 2-3 мВ. Габаритні розміри електронного реєстратора – (90×58×24) мм, вага приладу – 0.15 кг.

Висновки

1. Розроблено електронний реєстратор сигналів, що дає можливість одночасно визначати температуру і теплові потоки із записом інформації про їх величини в часі упродовж 10 годин. Приладом забезпечується візуалізація сигналів у вигляді графіків, залежних від часу. Передбачено передачу інформації на персональний комп'ютер для подальшої її обробки згідно заданого алгоритму.
2. Прилад дає можливість визначати особливості тепловиділення на поверхні шкіри людини для кореляції з її станом.

Автор щиро вдячний академіку НАН України Анатичуку Л.І. за запропоновану тему роботи та допомогу під час її виконання.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. / Л.И. Анатычук // – К.: Наук. думка, 1979. – 766 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлектрический полупроводниковый тепломер / Л.И. Анатычук, Н.Г. Лозинский, П.Д. Микитюк, Ю.Ю. Розвер // Приборы и техника эксперимента. – 1983. – №5. – С. 236.
3. Ащеулов А.А. Термоэлектрический прибор для медико-биологической экспресс-диагностики / А.А. Ащеулов, Л.Я. Кушнерик // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – №4. – 2004. – С. 38-39.
4. L.K. Holtermann, *Patent US 4198859*, Heat flow probe, 1980.
5. Евстифеев А.В. Микроконтроллеры AVR семейств Tiny и Mega фирмы ATMEL. – М.: Издательский дом «Додэка XXI». / А.В. Евстифеев // – 2008. – 430 с.

Надійшла до редакції 28.12.2012

НОВИНИ

МІЖНАРОДНА
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА АКАДЕМІЯ
КІН-ІЧІ УЄМУРА
(До 90-річчя від дня народження)



6 лютого.2013р. виповнилося 90 літ від дня народження Кін-ічі Уємури – академіка Міжнародної термоелектричної академії, доктора технічних наук.

Кін-ічі Уємура народився в префектурі Сага в Японії. Освіту (бакалавр технічних наук) одержав у Токійському університеті на факультеті машинобудування (1946 р.) Наукові інтереси Кін-ічі Уємури охоплюють широке коло актуальних проблем сучасної термоелектрики.

З 1956 року професійна діяльність Уємури нерозривно пов'язана з термоелектрикою. Він досліджував електрофізичні властивості термоелектричних напівпровідникових матеріалів, процеси теплообміну, розробляв термоелектричні модулі і пристрої на їх основі в Лабораторії термоелектричних досліджень технічного відділу компанії Komatsu Co. Ltd.

Кін-ічі Уємура очолював науково-дослідні проекти з термоелектричного охолодження. Тематика: технологія одержання надчистих *Bi*, *Te*, *Sb* та інших вихідних матеріалів; підвищення термоелектричної добротності матеріалів на основі телуриду вісмуту; технології виготовлення термоелектричних модулів для холодильників і кондиціонерів, у тому числі потужнострумових ($I_{\max} = \sim 30A$) термоелектричних модулів без керамічних підкладок.

Ці дослідження лягли в основу його докторської дисертації, блискуче захищеної в Токійському університеті 1961 року. А успішне завершення проектів послужило основою створення 1960 року в дочірній компанії Komatsu Electronics Inc., відділу термоелектрики який очолив Кін-ічі Уємура. З 1960 по 1988 р., він був відповідальним за всю термоелектричну діяльність компанії.

Високий міжнародний науковий авторитет, неабиякий організаторський талант вченого, комерційний успіх його розробок привели до створення у 1990 р. Інституту термоелектричних технологій Японії (ІТТ), директором якого він став.

Кін-ічі Уємура успішно поєднував науково-виробничу, адміністративну і громадську діяльність. Був організатором 12-ї Міжнародної конференції з термоелектрики (ICT93) і Міжнародних коротких курсів з термоелектрики (SCT93) у Йокогамі, Японія. У 1993-1996 р. виконував функції члена Ради Міжнародного термоелектричного товариства. 1994 р. обраний академіком і віце-президентом Міжнародної термоелектричної академії (МТА). Член редколегії журналу «Термоелектрика». У 2002 р. нагороджений Почесним Золотим призом Міжнародної термоелектричної академії (МТА) за фундаментальний внесок у розвиток термоелектрики. Зараз Кін-Ічі Уємура знаходиться на заслуженому відпочинку.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН і МОНмолодьспорту України вітають Кін-ічі-Уємуру з 90-літнім ювілеєм і бажають йому успіхів у багатогранній діяльності, здоров'я і довголіття.



ПАСТОРІНО ДЖОРДЖІО

(ДО 75-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)

Свій 75-річний ювілей святкує нині італійський вчений, член-кореспондент Міжнародної термоелектричної академії, президент компанії PELTECH srl., бакалавр машинобудування Пасторіно Джорджіо.

Основні напрямки його наукових досліджень і практичних розробок – пошуки можливостей реалізувати нову концепцію термоелектричних установок на основі концепції «платформи».

Концепція «платформи» означає:

- рішення в рамках економічної ефективності;
- швидка відповідь на нові вимоги;
- впевненість у виконанні.

Дослідження, зроблені Поторіно Джорджіо, дали можливість знайти оригінальний підхід щодо проектування термоелектричних пристроїв (модульна структура, виготовлена із комплекту базових компонентів із загальними визначеннями інтерфейсів, з використанням однакових термоелектричних методів зв'язку, що керуються обмеженнями геометричної конструкції і загальних методів зборки). Оригінально спроектовані модульні компоненти є частиною базового комплекту частин платформи, в тому числі встановлені комерційні компоненти, які індивідуально характеризуються відносно обмежень конструкції платформи. Власна математична модель для прогнозування характеристик будь-якої установки із платформи розроблена і зберігається разом з базою даних про параметри компонентів платформи, властивості й ціни, даючи можливість, таким чином, осмислити нові рішення для будь-яких спеціальних основних експлуатаційних характеристик з точним і надійним прогнозуванням параметрів і вартості виробництва. Більше того, розробка нових замовлених рішень відповідає відбору нової комбінації добре відомих елементів у рамках загальновідомої конструкції платформи, встановлюючи передумови на найближчий час випуску нового виробу на ринок відносно будь-якого рішення.

Науково-дослідницькі пошуки Пасторіно Джорджіо здобули високу оцінку на Міжнародній виставці (Італія, 2006 р.). Він удостоєний нагороди Dame Design Award Metz (категорія «Переможець»).

Пасторіно Джорджіо – один із головних організаторів міжнародного семінару 14 липня 2005 р. в Комо в честь першовідкривача термоелектрики Алессандра Вольта.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН та МОНМС України, редакція журналу «Термоелектрика» вітають шановного Пасторіно Джорджіо зі славним ювілеєм, бажають доброго здоров'я, творчих успіхів і щасливого довголіття.

СЕМЕНЮК ВОЛОДИМИР ОЛЕКСІЙОВИЧ

(ДО 75-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)

3 лютого цього року виповнилося 75 літ від дня народження Володимира Олексійовича Семенюка – відомого вченого в галузі термоелектрики, академіка Міжнародної термоелектричної академії.

1960 року він закінчив Одеську державну академію холоду. З цим навчальним і науковим закладом пов'язана наукова і педагогічна діяльність Володимира Олексійовича упродовж багатьох років.



Наукові інтереси В. О. Семенюка формувалися під безпосереднім впливом засновника наукової школи в галузі енергетики і холодильної техніки, професора В. С. Мартиновського, вчених у галузі термоелектрики А.Ф.Йоффе, Л.І. Анатичука, Л.С.Стільбанса, Є.К.Йорданішвілі та ін.

Володимир Олексійович зробив вагомий внесок у розвиток нерівноважної термодинаміки і фізики термоелектричних явищ, уперше розв'язав цілу низку варіаційних задач в галузі термоелектрики; які лягли в основу створення сучасних комп'ютерних методів проектування термоелектричних приладів і пристроїв.

Вченим розв'язано низку важливих інженерних задач в галузі термоелектрики, зокрема проблем теплообміну в термоелектричних пристроях, підвищення ефективності і швидкодії каскадних охолоджувачів, задач використання об'ємних термоелектричних охолоджуючих елементів з програмованими неоднорідними вітками. Ним досліджена і успішно розв'язана проблема зниження контактних опорів в термоелектричних охолоджувачах, що дало можливість створити ефективні технології мікромініатюризації термоелектричних пристроїв; розвинута теорія і практика термоелектричного приладобудування, розроблені параметричні ряди термоелектричних мікромодулів, які успішно конкурують на світовому ринку. В розробці деяких термоелектричних проектів В. О. Семенюк успішно співпрацював з багатьма науковими центрами США і Західної Європи.

В. О. Семенюк – автор понад 100 наукових праць, авторських свідоцтв і патентів, зокрема монографії (у співавторстві з академіком НАН України Л. І. Анатичуком) “Оптимальне керування властивостями термоелектричних матеріалів і приладів”. У 2006 та 2012 роках результати його досліджень в галузі теорії та практики термоелектричного приладобудування включені у вигляді розділів у міжнародні довідники з термоелектрики “Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano” та “Thermoelectrics and its Energy Harvesting”

Володимир Олексійович особливу увагу приділяє підготовці наукових кадрів вищої кваліфікації. Він блискучий лектор, його доповіді на наукових конференціях і міжнародних форумах незмінно викликають у їх учасників великий інтерес.

Визнанням міжнародного рівня наукових досягнень В.О.Семенюка було обрання його 1995 року дійсним членом Міжнародної термоелектричної академії. В.О. Семенюк – член Міжнародного і Європейського термоелектричних товариств, член Американського Інституту аеронавтики й астронавтики, член Ради директорів Європейського термоелектричного товариства.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН та МОНмолодьспорту України, редакція журналу “Термоелектрика” щиро вітають шановного Володимира Олексійовича зі славним 75-річчям, бажають доброго здоров'я і щасливого довголіття!



МЕЛЬНИЧУК СТЕПАН ВАСИЛЬОВИЧ

(ДО 65-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)

14 січня 2013 року наукова громадськість відзначила 65-річний ювілей Степана Васильовича Мельничука – доктора фізико-математичних наук, професора, академіка Міжнародної термоелектричної академії, лауреата Державної премії України в галузі науки і техніки, ректора Чернівецького національного університету ім. Юрія Федьковича.

Народився Степан Васильович Мельничук у селі Топорівці Новоселицького району Чернівецької області.

Закінчив з відзнакою фізичний факультет Чернівецького державного університету та аспірантуру на кафедрі теоретичної фізики ЧНУ.

Трудовий шлях Степан Мельничук розпочав 1973 року на посаді інженера, а згодом молодшого наукового співробітника Чернівецького відділення Інституту напівпровідників Академії наук України; через два роки захистив кандидатську дисертацію (“Дослідження домішкових станів в екситонному діелектрику”).

З 1976 року працює старшим викладачем, а згодом доцентом кафедри теоретичної фізики; після захисту докторської дисертації (“Локалізовані стани в електронному і коливному спектрах напівпровідників $A^{IV}B^{VI}$, легованих 3d-елементами”) – професором цієї ж кафедри.

2001 року С. В. Мельничука призначено проректором з наукової роботи, а 2004 – першим проректором ЧНУ. У березні 2005 року Степана Васильовича обрано ректором Чернівецького національного університету ім. Ю. Федьковича.

Професор Мельничук С. В. – автор і співавтор понад 170 наукових праць, зокрема монографії, підручника та кількох навчальних посібників для студентів і двох підручників для середньої загальноосвітньої школи. Під його керівництвом захищено 11 кандидатських та 1 докторська дисертація.

Коло наукових інтересів професора охоплює питання математичного моделювання фізичних характеристик напівпровідникових матеріалів і структур, які використовуються для елементів та пристроїв обчислювальної електронної, в тому числі інфрачервоної, техніки, що відображено в монографії (у співавторстві) “Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості” (2000 р.)

Професора Мельничука С. В. удостоєно високого звання лауреата Державної премії України в галузі науки і техніки (2007 р.)

Указом Президента України за значний особистий внесок у розвиток вітчизняної освіти, багаторічну плідну наукову та педагогічну діяльність Степана Васильовича Мельничука нагороджено орденом “За заслуги” III ступеня (2008 р.).

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН та МОНмолодьспорту, засновники журналу “Термоелектрика” і його редакція сердечно вітають шановного Степана Васильовича зі славним 65-річчям, щиро бажають міцного здоров'я і творчої наснаги на багато літ!

ХЮБЕР ТІТО

(ДО 65-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)



Нинішній 2013-й – рік ювілейний для відомого вченого-фізика, член-кореспондента Міжнародної термоелектричної академії, доктора, професора університету Говарда Хюбера Тіто.

Наукова і педагогічна діяльність Хюбера Тіто пов'язана з багатьма навчально-науковими закладами, де він обіймав різні посади: викладач Національного університету Комахью, Аргентина (1973-1976 рр.), асистент університету Брауна (1976-1983 рр.), старший викладач фізики, ад'юнкт-професор фізики університету Пуерто-Ріко (1983-1991 рр.), ад'юнкт-професор фізики Політехнічного Університету, Бруклін, Нью-Йорк (1991-1998 рр.), професор Гарвардського університету (2000 р.) та ін.

Основні напрями наукових досліджень і практичних розробок професора Хюбера Тіто такі:

- термоелектричні мікрогенератори і мікротермопари;
- матеріали на основі вісмутівих нанопроводів;
- нанокompозитний синтез;
- термічний опір вздовж інтерфейсів;
- оптичні нанокompозити; експериментальне дослідження оптичних властивостей нанокompозитів металів і напівпровідників;
- нанокompозити, синтезовані вприскуванням під високим тиском пористих діелектриків як оптичні матеріали;
- оптичні властивості розсіяного водню: пористі матеріали і вкраплення;
- напівпровідникові нанодротові композити для термоелектрики;
- скануюча силова мікроскопія на наноструктурних провідникових композитах і полімерних матеріалах;
- синтез, обробка і характеристика дротів на основі вісмуту;
- компактний термомагнітний криоохолоджувач на основі нанокompозитів;
- нанотрубки на основі GaN: виготовлення, характеристика і застосування;

За успішну працю професор Хюбер Тіто удостоєний стипендії Національної комісії з атомної енергії (Аргентина) та стипендії НАТО (1981 р.).

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН та МОНМС України, редакція журналу «Термоелектрика» вітають шановного Хюбера Тіто з ювілеєм, бажають міцного здоров'я і творчих успіхів у праці.

УДК 53.01



Хошдурдиєв Х.О.

Хошдурдиєв Х.О.

Госконцерн «Туркменхімія», просп. А. Ниязова, 11,
Ашхабад, 744036, Туркменістан

**ЗЕМНА ТЕРМОЕЛЕКТРИКА – ОСНОВА ЕНЕРГЕТИКИ
ЛЮДСТВА**

Нафта й інші горючі копалини утворюються з неорганічних карбонатів і води електрохімічним відновленням їх за допомогою проходження через них земних електричних струмів, утворених за рахунок високої температури земних надр (термострум). Вуглекислий газ, утворений при їхньому згорянні, що поглинається Землею й перетворений у неорганічні карбонати в її надрах, є вихідною сировиною їх утворення, і через циклічність процесу "утворення-горіння", аналогічно кругообігу води в Природі, ресурси горючих копалин є нескінченними. У межах цієї теорії чітко пояснюються такі глобальні явища Природи, як нефотосинтетичний процес виділення кисню Землею через океани, так і поглинання вуглекислого газу Землею через водні поверхні.

Ключові слова: термоток, електровідновлення, горючі копалини

Oil and other fossil fuels are formed of inorganic carbonates and water in the course of their electrochemical reduction by passing electric currents generated due to high temperature of the Earth's interior (thermal currents). Carbon dioxide formed during their combustion, absorbed by the Earth and converted into inorganic carbonates in its depths is the initial raw material of their formation, and due to the cyclic "formation-combustion" process, similar to water circulation in nature, the resource of fossil fuels is never-ending. Within this theory, clear definition is given of such global natural phenomena as non-photosynthetic process of oxygen release by the Earth through the oceans and absorption of carbon dioxide by the Earth through water surfaces.

Key words: thermal currents, electric reduction, fossil fuels.

Вступ

Практично вся енергетика, використовувана людством, припадає на частку горючих копалин і без них сьогоdnішній рівень людської цивілізації важко уявити. Нафта ж серед них займає центральне місце через її особливо цінні якості. Для деяких країн вона просто життєва необхідність і значною мірою є основою державної політики. Серед корисних копалин немає жодного продукту, який міг би порівнятися за своєю значимістю з нафтою. За рік у світі споживається величезна кількість енергії, еквівалентної в енергетичному ефекті використанню більше 11 млрд. тонн нафти. Основна частка джерел енергії припадає на нафту, вугілля й природний газ, що становлять близько 87% усіх енергоресурсів, що витрачаються. Причому перше місце продовжує зберігати нафта, на яку припадає більше 1/3 усього світового енергобалансу.

Однак, незважаючи на це, концептуального наукового фундаменту, на якому можна було б побудувати теорію нафти, що пояснює її походження у Земній корі та добре узгоджується з наукою,

практики і логіки нема. Тому розробка наукової теорії для цієї галузі науки є досить актуальним науковим завданням, що має також велику практичну цінність. Для того, щоб будь-яка теорія в галузі природознавства, що особливо має відношення до питань енергії й енергетики, мала шанс на існування, вона повинна бути не тільки в суперечності з фундаментальними законами природознавства й логіки, але має бути в повній згоді з ними. Одним з таких законів є перший закон термодинаміки або по – іншому "Закон збереження енергії", зміст якого полягає в тому, що енергію неможливо ні створити, ні знищити – вона переходить із одного виду в інший.

Це положення ми візьмемо за основу, на якій спробуємо побудувати теорію появи нафти й усіх інших горючих копалин.

Отже, нафта є енергетичним матеріалом або, по-іншому, володіє енергією. Якщо в ній енергія, то природно виникає питання: звідки вона взяла цю енергію або, висловлюючись мовою термодинаміки, який вид енергії перетворився в енергію нафти? Причому, перетворювана в нафту енергія повинна бути цілком достатньою, щоб покрити енергію, еквівалентну як мінімум 11 мільярдам тонн нафти щорічно. З наведеної вище інформації логічно випливає, що в надрах Землі має бути постійно діюче джерело енергії і його енергія переходить в енергію нафти.

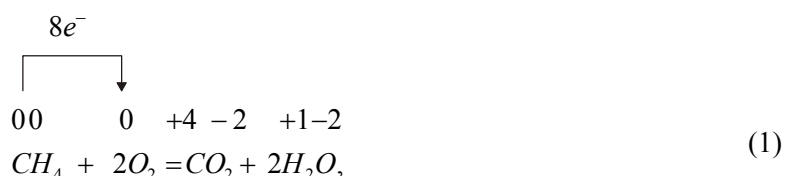
Цікаво, а що це може бути?

Це питання буде генеральною лінією, відповідно до якої буде проведений пошук шляхів розробки теорії утворення нафти.

Теорія утворення вуглеводів

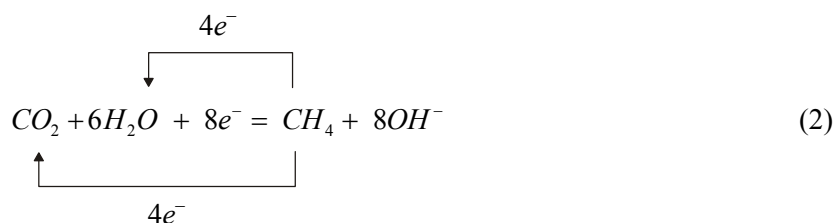
Завдання створення нової теорії утворення вуглеводнів сформулюємо у вигляді розв'язку зворотного завдання задачі повного горіння вуглеводнів за наявності кисню (чому саме так – буде ясно з подальшого викладу).

Найпростішим їх представником є метан – CH_4 . Напишемо хімічне рівняння його повного горіння за наявності кисню.



На символах елементів цифрами зазначено їхні відповідні ступені окислення .

Як видно з рівняння (1), реакція є окисно-відносною. Кожна молекула метану, віддаючи в сукупності 8 електронів двом молекулам кисню, перетворюється в одну молекулу вуглекислого газу й дві молекули води. Виникає природне запитання: чи можна одержати вихідні продукти реакції (1) – $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, якщо в суміш кінцевих продуктів ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) передати 8 електронів? Іншими словами – чи можливо реакцію (1) здійснити у зворотньому напрямку.



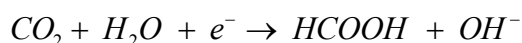
Походження хімічних процесів за рівнянням (2) означає оборотність рівняння (1). Це означає оборотність процесів, описуваних цими рівняннями, що перебуває в повній

згоді із Законом оборотності, що є фундаментальним законом Природи й принциповим висновком з універсальної термодинаміки [2, 3], основи якої розроблені туркменським ученим професором М.Мамедовим.

Виникає друге природне запитання – чи є експериментальні дані як основні критерії істини щодо електровідновлення карбонатних сполук до нижчих ступенів окислення вуглецю? Так – ці процеси успішно протікають у реакторах – електролізерах [4]. Крім того, з відновленням окису вуглецю на катоді утворюються суміш вуглеводнів – метан за реакцією:



або за відновленням двоокису вуглецю – мурашина кислота



Причому, процеси відновлення хімічних речовин, у тому числі вуглецю, відбуваються як на постійному, так і на змінному електричному струмі [5].

Отже, проміжні висновки:

1. І теоретична й експериментальна база запропонованої електрохімічної теорії утворення нафти досить міцна.
2. З проходженням електричного струму через окислені форми вуглецю вони відновлюються до менш окислених форм та іноді повністю до вуглеводнів.

Для проведення електровідновлення карбонатних сполук в електролізерах необхідні такі умови: наявність електропровідного середовища та електричного струму; наявність карбонатного матеріалу для електровідновлення.

Якщо ми покажемо, що в Земній корі наявні ті ж або близькі умови для вищевказаного процесу, як і в електролізерах, то це дасть нам право допустити ідею про проходження аналогічних процесів і в Земній корі.

Класична геоелектрика вважає, що електричний струм у Землі виникає завдяки впливу потоку сонячної плазми (так званого "Сонячного вітру") на магнітосферу [6, 7]. Однак, на наш погляд, основним джерелом Земної електрики є висока температура центру Землі (5000°C) [8], завдяки якій утворюється термострум, спрямований із центру Землі на всю її поверхню.

Наявність постійно існуючого магнітного поля Землі [8] – прямий доказ існування постійного електричного струму в ній. Тому що термострум є за своєю природою струмом постійним, поле, створюване ним, теж має бути постійним. Якщо постійне магнітне поле Землі становить 99% усього магнітного поля Землі, то логічно виходить, що в Землі діє в основному постійний струм і тому, що термострум за своєю природою є постійним струмом, то логічно він повинен бути спричиненим високою температурою центру Землі.

Наявність же карбонатних матеріалів у Землі не викликає сумнівів: до складу практично всіх гірських порід, як правило, входять вапняки, доломіти й інші карбонати. У даній роботі під карбонатами маються на увазі всі мінеральні, а також якоюсь мірою окислені сполуки вуглецю.

Отже, зазначена наявність у Земній корі всіх умов електровідновлення карбонатів свідчить, що вона електропровідна, в ній тече електричний струм і там же є велика кількість карбонатних мінералів.

Відомо [9], що найбільше число нафтових родовищ розташоване на границях тектонічних плит, які відділяються одна від іншої просторами, заповненими рідкою магмою, зовнішнім проявом якої є вулкани, гейзери, грязьові вулкани, джерела гарячих або теплих вод. Інакше кажучи, це ділянки на земній поверхні, у яких виявляється найбільший потік тепла із Земних надр. Згідно з принципами лінійної нерівноважної термодинаміки, якщо наявність хоча б один потік у якомусь напрямку, то наявні усі інші можливі потоки. Нас у цьому випадку цікавить теоретична можливість потоку електрики із центру Землі до її поверхні. Останні досягнення термодинамічної теорії, точніше принцип потоків, що є одним з висновків лінійної нерівноважної термодинаміки, розробка якої, як вище про це згадано, пов'язана з іменем професора Мамедова, також підтверджує теоретичну можливість термоструму.

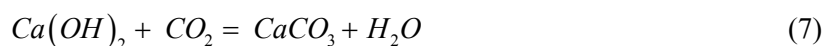
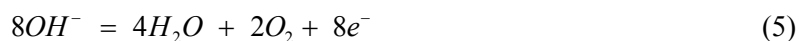
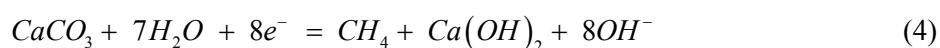
Із цих міркувань стає зрозумілою причина переважного розташування нафтових родовищ на границях геологічних "тектонічних" плит: природно, що за інших рівних умов, де найбільший потік тепла й відповідно електрики, там більше нафти й газу.

Отже, уся вище наведена інформація призводить до такого логічного висновку: нафта утворюється в надрах Землі завдяки проходженню через карбонати й воду земних електричних струмів. Інакше кажучи, під впливом земних електричних струмів, створюваних високою температурою Земних надр, відбувається перехід неорганічних карбонатів в органічні, так звані "горючі копалини".

Основні рівняння вуглеводноутворення

Для більшої наочності розглянемо повний цикл згоряння з одержанням енергії на земній поверхні й поглинання продуктів згоряння (CO_2) Землею для метану, який є найпростішим вуглеводнем – за тим шляхом, який пропонується в даній теорії:

$$-Q \rightarrow 8e^- \quad (3)$$



Прокоментуємо схему й рівняння (3 – 7).

Схема (3) означає, що тепло Землі, що по суті є різновидом енергії, яку позначаємо через Q , дає по Землі потік електронів 8 або просто електричний струм. Далі цей потік електронів, пройшовши через карбонат кальцію й воду (4), відновлює карбонатний вуглець і водень води з утворенням метану, гідроокису кальцію й гідроксильної групи.

Гідроксильні групи передаються по "естафетних реакціях" через дренажну оболонку Землі й через океани виносяться на поверхню Землі у вигляді кисню й води, попередньо піддаючись реакції рекомбінації при переході електрона у вихідну точку в (4). Утворений метан у вигляді природного газу виносяться на поверхню Землі й використовується як енергія (6) і при цьому виділяється та первісна енергія E , яка по суті є

теплом Землі, перетвореним у термострум і далі метан у вигляді енергії хімічних зв'язків у молекулі метану. При цьому також утворюються вуглекислий газ і вода. Далі утворена вода включається в загальний кругообіг води в природі, а вуглекислий газ через водяні поверхні й дренажну оболонку Землі в остаточному підсумку потрапляє в те місце в Землі, звідки його добули у вигляді метану. Природно, при цьому він буде моментально схоплений гідроокисом кальцію з утворенням карбонату кальцію. Причому, рівняння (3), (4), (5), а також (7) описують процеси, що відбуваються в надрах Землі, а процес, описуваний рівнянням (4), відбувається на поверхні Землі.

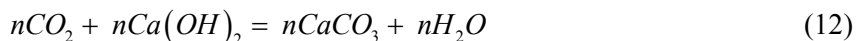
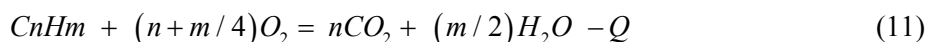
Таким чином, наша "подорож" по рівняннях (1 – 5) привела нас до вихідного рівняння (3), на підставі цього цілком природно вважати, що ми маємо справу із циклічним процесом.

Рівняння (3 – 7) дають точний матеріальний баланс, що є додатковим аргументом на користь запропонованої теорії. Описані рівняннями (3 – 7) процеси для метану як окремий випадок з безлічі варіантів процесів утворення горючих копалин можна зобразити нижченаведеними рівняннями (8 – 12) для всіх горючих копалин:

$$-Q \rightarrow (4n + m)e^- \quad (8)$$



$$(4n + m)OH^- = (4n + m) / 2H_2O + (4n + m) / 4O_2 + (4n + m)e^- \quad (10)$$



У вище наведених рівняннях (8) – (12) усі види горючих копалин зображуються однією формулою C_nH_m , не цілком зрозумілою для неспеціалістів, і у зв'язку з цим потрібен невеликий коментар.

Насамперед, n і m – тільки позитивні цілі числа.

Формула C_nH_m , як правило, означає при

1. $m = 2n + 2$ – аліфатичні вуглеводні – гомологи метану;
2. $m = 2n$ – олефінові або циклоаліфатичні вуглеводні;
3. $m = n$ – ароматичні вуглеводні;
4. $m \rightarrow 0$ або $m = 0$ – вугілля.

Ще раз про генезис

Однією з основних труднощів "Теорії походження видів" Ч.Дарвіна є відсутність у природі так званих "проміжних біологічних видів" – живих організмів, що стоять між рибою й плазуючими, рибою й птахами, плазуючими і птахами і так далі, які, згідно з еволюційною теорією, колись існували, й далі привели до існуючого різноманіття біологічних видів. Знаходження в природі метаморфізованих останків подібних гіпотетичних тварин підкріпило б дану теорію й, можливо, призвело до її визнання. Однак вони в природі відсутні, – принаймні, дотепер жодна палеонтологічна розкопка у світі не виявила їх, а це змушує сумніватися в істинності такої теорії.

"Теорія походження видів" присвячена питанням генезису біологічних видів, а пропонується на розгляд учених і фахівців теорія походження горючих копалин розглядає питання генезису нафти й інших горючих копалин і проведення аналогії між цими теоріями з метою усунення недоліків першої і другої теорії цілком природно. Отже, якщо виразитися популярною мовою, дана теорія стверджує, що нафта утворюється з будь-якої гірської породи (каменю), що містить карбонати.

Карбонати – це солі вугільної кислоти H_2CO_3 ($CaCO_3$ – кальцит, вапняк, мармур; $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ – доломіти і т.д., які входять до складу безлічі гірських порід), і у своєму складі містять кислотний залишок – фрагмент CO_3^{2-} , який і є об'єктом електровідновлення земними струмами й по логіці речей у складі нафти повинні бути присутніми сполуки, що містять кисень. Але чи підтверджується ця обставина фактами?

Дійсно, до складу нафти входить цілий ряд сполук, що містять кисень – "ці компоненти нафти представлені кислотами R-COON, фенолами $ArOH$, кетонами, ефірами RCOOR і лактонами, рідше ангідридами й фурановими сполуками і їх сумарний зміст складає 5 – 10% [10]. Це свідчить на користь тієї ідеї, що прабатьком нафти є кисневмісні сполуки, якими є карбонати.

Відомо, що нафта по-англійськи називається *stone oil*, що в перекладі означає "кам'яна олія". Ще одна назва нафти по-англійському – *petroleum*. У геологічному словнику можна знайти, що *petro* означає камінь, а *oleum* – олія. Знову ми прийшли до кам'яної олії. Чому люди назвали цю олію кам'яною, а не залізною, ні алюмінієвою, ні дерев'яною, ні земляною? Чому ці назви – камінь і олія – нерозлучні?

Одне безперечно: якщо ваше прізвище Іванов, то на початку вашого роду була людина з іменем Іван! І аналогічно, якщо матеріал називається "Stone oil", то в походженні цього "oil", "stone" також має істотне, якщо не головне, значення.

У Туркменістані є місто Балканабат, яке раніше мало назву Небитдаг. По-туркменськи "небит" означає "нафта", "даг" означає "гора" і сукупний переклад – "Нефтегорск". Але місто здебільшого – це камені, й знову ми маємо «нерозлучні» "stone" і "oil". Може, це все випадковості? Зарубаємо собі на носі: у природі випадковостей не буває.

Сланці (рис. 1) належать до теригенних гірських порід з паралельним (шаруватим) розміщенням низькотемпературних мінералів, як видно з рисунка нижче, – це просто камінь.

Чисто візуальне порівняння цих двох сланців показує, що в пальному з них видно багато органічного вуглецю, який напевно утворювався зі свого ж неорганічного «побратима». Однак чи є в складі горючих сланців неорганічні карбонати?

Звернемо увагу на інформацію:

"Горючий сланець (рис. 2) складається переважно з мінеральних (кальцити ($CaCO_3$), доломіт ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), гідрослюди, монтморилоніт, каолініт, польові шпати, кварц, пірит і ін.) та органічних частин (кероген), остання становить 10 – 30 % від маси породи й тільки в сланцях найвищої якості досягає 50 – 70 %" [11]. Як кажуть, коментарі тут не потрібні.

Закінчимо етимологію (етимологія – розділ лінгвістики, що вивчає походження слів) слова «нафта» словами великого російського хіміка

Д.І.Менделєєва: "Найважливіша обставина є розміщення нафтових місцевостей біля гірських кряжів" [12, с.239].



Рис. 1. Сланец.



Рис. 2. А это уже горячий сланец.

На підтвердження й обґрунтування цілком вірних зауважень великого вченого можна додати: до складу практично всіх гірських порід входять карбонати. Гори є в основному результатом вулканічної діяльності, яка із плином величезних часових інтервалів затихла. У цей час відзвук діяльності, давно уже затихлої, проявляються в гірських районах у вигляді гарячих джерел води – гейзерів, грязьових вулканів або навіть діючих вулканів. Іншими словами, в горах або близько біля них є й нафтоутворюючі мінерали, і потік тепла із Земних надр, що також є причиною електричного потоку, і виконує основну роботу нафтоутворення. Однак це зовсім не означає, що поза горами не може бути нафти. Горючі копалини будуть і є там, де є карбонатні мінерали (а вони можуть бути й у глибині Землі!) і потік тепла й відповідно електрики із Земних надр!

Ще один приклад. Відомо, що Норвегія – другий у світі нетто-експортер газу й посідає шосте місце у світі з експорту нафти" [13]. Але для нас найголовнішим є те, що ця скандинавська країна зі світовими запасами вуглеводнів перебуває поруч із Ісландією, по – іншому називаною "Країною гейзерів і вулканів". Природно, що сусідство місць величезних потоків тепла з Земних надр і достаток вуглеводнів також не випадкове географічне явище. Таких прикладів можна навести дуже багато, просто практично всі великі родовища вуглеводнів розташовані на розламах геологічних тектонічних плит.

Глобальний енергетичний цикл

Процеси, описувані вище рівняннями (8 – 12), можна показати у вигляді циклічного процесу, як зазначено нижче. Оскільки цей цикл описує утворення і використання всіх звичайних горючих копалин і через те, що вони становлять основу практично всієї (близько 90%) енергетики, використовуваної людством, то логічно назвати його "Глобальним енергетичним циклом". (рис. 3)

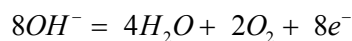


Рис. 3. Глобальний енергетичний цикл.

Літери n і m в індексах і коефіцієнтах мають однакові значення. Природно вважати, що коефіцієнти n і m є функціями від параметрів, що характеризують умови походження процесу. Логічно й те, що вугілля також утворюється за вищевказаною схемою за великого дефіциту або під час відсутності води в зоні електровідновлення. Таким чином, викладена теорія утворення нафти, суть якої полягає в тому, що нафта й інші горючі копалини утворюються в надрах Землі шляхом електровідновлення неорганічних карбонатів в "органічні карбонати", (по-іншому названі горючими копалинами) земними струмами, утвореними високою температурою центру Землі, відповідає на всі питання, які були поставлені у вступі. Крім того, дана теорія, з одного боку, прогнозує виділення кисню із Земних надр, з іншого боку – поглинання вуглекислого газу Землею, причому обидва ці процеси до фотосинтетичного процесу ніякого відношення не мають. Але чи має місце виділення кисню із Землі? Так, цей процес має місце в природі. Звернемо увагу на таку інформацію: "Відомо, що основним постачальником кисню в атмосферу є не рослинність, а світовий океан" [14, 15]. Цілковито природне питання: а в океан він звідки надходить? Справа в тому, що, як видно з картини й з рівнянь вище, у якості продукту реакції електровідновлення карбонатів утворюється гідроксильна група, що являє собою заряджену хімічну частку. Вона, як і протон H^+ , має властивість передаватися по водному ланцюжку на величезні відстані завдяки так званим "естафетним реакціям" [16] по дренажній оболонці Землі [17, 18] за схемою



і так далі, поки гідроксильні групи дійдуть до водної поверхні, де й відбудеться їхня розрядка з утворенням кисню за відомою схемою:



і в остаточному підсумку кисень потрапить в атмосферу, зрозуміло, через водні поверхні. Чи має місце факт поглинання вуглекислого газу Землею? Так, має. Звернемося до фактів.

Ставки та інші маленькі прісноводні водойми поглинають вуглець із атмосфери в набагато більших кількостях, ніж прийнято вважати. Джон і його колеги з Університету Айови продемонстрували це на прикладі невеликих фермерських водойм. Вони дійшли висновку, що, по-перше, на оброблюваних землях США невеликі ставки поглинають в 20 - 50 раз більше атомів вуглецю, ніж посаджені на тій же площі дерева. А, по-друге, у співвідношенні поглинання – площа ставок значно обганяє більші озера.

За оцінками учених, у світі майже 300 мільйонів природних ставок і озер сумарною площею близько 4,2 мільйонів км², що у рази більше наведених вище даних. Більш як 90% цих водойм площею менше гектара. На думку Даунинга внесок ставок і озер у кругообіг вуглецю не менший, ніж океанів з усіма їхніми водоростями" [19].

Природно, що розчинений у воді вуглекислий газ також рухається в Землі по дренажній її оболонці й зрештою потрапляє в те місце, звідки його вилучили у вигляді горючих копалин.

Близкість родовищ і землетрусів до геологічних границь (названих тектонічними плитами), відповідно до положень даної теорії утворення нафти, наводить на думку, що, можливо, землетруси відбуваються в тих випадках, коли винос кисню із зони електровідновлення утруднений або неможливий через різний характер факторів – через утворення "гримучої суміші", що являє собою суміш кисню з паливом.

Узагальнюючи все вищенаведене, можна констатувати, що викладена теорія претендує на теоретичне встановлення існування низки не відомих раніше явищ природи – наявність термоструму в Землі через високу температуру її центру, утворення горючих копалин за допомогою проходження земних струмів через карбонати й воду. Вона також пояснює раніше не відомі явища Природи, таких як надходження основного обсягу кисню в атмосферу через океани, поглинання вуглекислого газу Землею й логічно обґрунтовує нову точку зору на землетруси.

Отже, якщо не вичерпається тепло Землі (а воно не вичерпається) то нафта, газ тут будуть завжди! Це і є принцип нескінченності енергетичних ресурсів Землі. Це основний висновок із запропонованої теорії. У зв'язку з цим поняття "непоновлювані джерела енергії", до яких дотепер віднесли горючі копалини, втрачає зміст, тому що вони, як показано, відновляються. Причому, за логікою речей, виходить, що й поновлення вуглеводнів і вугілля будуть відбуватися в основному в тих самих географічних координатах, де вони утворювалися дотепер і продовжують утворюватися й сьогодні.

Таким чином, можна констатувати, що виявлено раніше не відоме явище природи, яке полягає в тому, що горючі копалини утворюються з неорганічних карбонатів шляхом їхнього електровідновлення в "органічний" карбонат (вугілля) або його сполуками (нафта, газ) земними струмами, утвореними високою температурою центру землі.

Отже, висловлені раніше автором гіпотези [20, 21] і теорії [22] утворення нафти й усіх горючих копалин повністю доведені.

За логікою речей виходить, що Земля є природним конвертером енергії свого ж тепла за допомогою термоелектрики в енергію горючих копалин і одночасно виробляє кисень й передає його через водні поверхні в атмосферу Землі, являючись його основним постачальником.

Література

1. Тенденции мировой энергетики. www.rcb.ru
2. Мамедов М.М. Закон обратимости стационарных неравновесных процессов – фундаментальный закон Природы, вытекающий из второго начала термодинамики. Естественные и технические науки. / М.М. Мамедов, Н.М. Мамедов – М.: Изд. "Спутник +", 2008 г. – № 2. – С. 18 – 19.
3. Мамедов М.М. Основы универсальной неравновесной термодинамики / М.М. Мамедов, Б.М. Мамедов // Актуальные проблемы современной науки. – 2012. – № 1. – С. 115 – 118.
4. Интенсификация электрохимических процессов. – Москва: Наука, 1988. – С. 149.
5. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. / Л.П. Шульгин – Ленинград: Наука, 1974. – С. 16 – 29.
6. Краев А.П. Основы геоэлектрики. / А.П. Краев – Ленинград: Недра, 1965.
7. Баласанян С.Ю. Динамическая геоэлектрика. / С.Ю. Баласанян – Новосибирск: Наука, 1990.
8. Большая Энциклопедия Кирилла и Мефодия. Электронный вариант. 2007.
9. Калинин М.К. Неорганическое происхождение нефти в свете современных данных. / М.К. Калинин – М.: Недра, 1968.
10. <http://dic.academic.ru/>
11. Горючий сланец www.wikipedia.ru
12. Менделеев Д.И. Нефтяная промышленность в Северо-Американском штате Пенсильвания и на Кавказе. Типография товарищества «Общественная польза». СПб, 1877.
13. Нефть и газ. www.norvegia.ru/About_Norway/business/industries/oilgas/
14. Поставщик кислорода – мировой океан. www.astronet.ru www.oceanvt.ru
15. Кислород из Земных глубин. www.rust.su
16. Хайретдинов И.А. Введение в электрогеохимию. / И.А. Хайретдинов – Москва: Наука, 1980.
17. Вернадский В.И., 1954-1960. Избранные сочинения, тт.1-5. М., Издательство АН СССР.
18. Григорьев С.М. Роль воды в образовании Земной коры (Дренажная оболочка Земной коры). / С.М. Григорьев – М.: Недра, 1971.
19. Пруды поглощают углерод. Газета ("Нейтральный Туркменистан", 04.06.2008 г. стр.3) со ссылкой на Интернет-сайт "Известия науки". www.gazeta.ru
20. «О физико-химической версии образования углеродистых энергетических веществ в Земной коре». «Наука и техника в Туркменистане», Ашгабат, «Ылым», 2005. – № 4. – С. 35 – 43.
21. «О физико-химической версии образования горючих ископаемых в Земной коре». Естественные и технические науки, Москва, «Спутник +», 2005. – № 2. – С. 166 – 170.
22. «Электрохимическая теория образования нефти». Естественные и технические науки, Москва, «Спутник +», 2011. – № 2. – С. 253 – 255.

Надійшла до редакції 11.06.2011.