

Сімкін А.В., Бірюков А.В., Рєпніков Н.І., Іванов О.Н.

Белгородський державний національний дослідницький університет
вул. Перемоги, 85, Белгород, 308015, Росія

ВИПРОБУВАННЯ НА НАДІЙНІСТЬ ГЕНЕРАТОРНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ БАТАРЕЙ, ВИГОТОВЛЕНИХ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МЕТОДУ ПЛАЗМОВО – ДУГОВОГО НАПИЛЮВАННЯ

Проведені тривалі випробування зразків термоелектричних генераторних батарей на стійкість до циклічної зміни температури на їхніх теплопереходах. Залежно від кількості циклів простежені та проаналізовані зміни основних технічних характеристик модулів: електричної потужності при оптимальному навантаженні, внутрішнього опору та ЕРС батарей при досягненні розрахункової різниці температур. За результатами випробувань внесені корективи в технологію виготовлення батарей.

Ключові слова: термоелектричні генераторні батареї, надійність, циклічна зміна температури, характеристика батареї, механічне руйнування

Long term test of generator thermopile samples for temperature cycling on their heat spreaders was performed. Depending on the number of cycles, changes in the basic technical characteristics of modules were traced and analyzed: electric power under optimal load, internal resistance and electromotive force (EMF) of thermopiles on achievement of design temperature difference. According to test results, amendments were introduced into thermopile manufacturing technique.

Key words: thermoelectric generator battery, reliability, cyclic temperature changes, characteristic battery, mechanical destruction

Вступ

Надійність роботи термоелектричного генератора (ТЕГ) оцінюється як імовірність безаварійної роботи установки протягом певного часу, наприклад її терміну служби. При оцінці придатності та перспективності, особливо автономної термоелектричної установки, надійність відіграє першочергову роль, оскільки вихід з ладу автономної морської або космічної енергоустановки може мати серйозні наслідки [1].

Основним конструктивним вузлом будь-якого ТЕГ, що визначає ресурс, напрацювання на відмову і, значною мірою, вартість усього виробу, є термоелектричний модуль, що складається з термоелектричних генераторних батарей (ТГБ). ТЕГ містять зазвичай десятки й сотні ТГБ і ще більшу кількість спаїв і з'єднань, кожне з яких може бути причиною порушення роботи ТЕГ.

При нагріванні й охолодженні термоелектричних елементів на контактних шарах віток можуть виникати великі градієнти температур, а отже, механічні напруги, що викликають утворення тріщин, розшарування та інші ушкодження термоелектричного матеріалу. При цьому може різко збільшитися електричний опір контактів і, таким чином, знизитися потужність і ККД термоелектричних елементів [1].

Метою даної роботи було вивчення надійності ТГБ, у яких комутацію основних елементів виробу – напівпровідникових віток, здійснювали методом плазово-дугового напилювання. Надійність оцінювали шляхом проведення тривалих випробувань зразків ТГБ на стійкість до циклічної зміни температури на теплопереходах. Усі досліджувані зразки виготовляли за єдиною технологією. При цьому в конструкції були використані напівпровідникові вітки телуриду вісмуту, отримані методами зонної перекристалізації та порошкової металургії. Досліджені причини зміни основних технічних характеристик ТГБ у ході випробувань.

Методика експерименту та зразки

Для проведення експерименту були виготовлені дрібні партії зразків (4 – 5 шт. кожного типу) термоелектричних генераторних батарей типу П – НТ - 6 з використанням екструдованих віток і П – НТ - 8 з вітками, отриманими методами зонної плавки та гарячого пресування.

Конструкція зразків ТГБ аналогічна батареям ТЕБ 7.5/2.5, представленим в [2], але має ряд удосконалень (див. рис. 1).

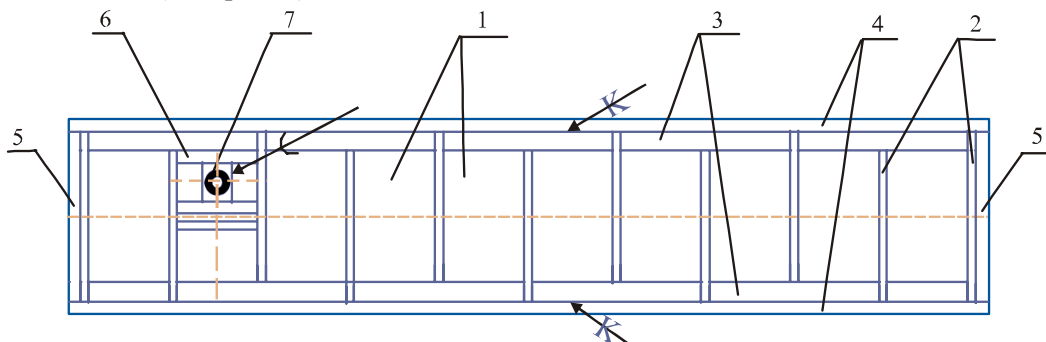


Рис. 1. Схематичне зображення ТГБ-П-НТ у розрізі: 1 – термоелемент; 2 – склотекстолітова касета; 3 – металеве покриття (підкомутаційний і комутаційний шари); 4 – керамічні теплопереходи; 5 – ізоляційне покриття; 6 – електричний контакт; 7 – електричний провід.

Температурні поля в ТГБ безпосередньо пов'язані з появою механічних напруг, що виникають через відмінність у КТР елементів, що утворюють жорстку конструкцію батареї. Такі термічні напруги приводять до появи тріщин, порушення контактів і, як наслідок, руйнування термоелектричного виробу. Ці явища багато в чому залежать від властивостей термоелектричних матеріалів [1].

У ТГБ термоелемент не є механічно вільною системою, тому що практично завжди пов'язаний з іншими елементами конструкції (основою, теплообмінником та ін.). Термоелемент не має можливості вільно змінювати свою форму при зміні температури, і ця обмеженість у деформації є причиною виникнення внутрішніх напруг, і якщо не прийняти спеціальних заходів, то величина цих напруг може перевищити допустимі значення і привести до руйнування термоелемента. Чим менша висота термоелемента, тем сильніше вигинається напівпровідник (менший радіус кривизни) віток [3], тим більші виникаючі механічні напруги, а, отже, вища імовірність руйнування термоелемента і виходу з ладу ТГБ.

Усереднені значення технічних характеристик зразків у порівнянні із прототипом ТЕБ 7.5/2.5 [2] представлено у таблиці 1.

Таблиця 1

Технічні характеристики ТГБ

Умовне позначення батареї	-	№ 1	№ 2	№ 3
Маркування батареї виробником	ТЕБ 7.5/2.5 по даним [2]	П-НТ-6 вітки екструзія	П-НТ-8 вітки зонна плавка	П-НТ-8 вітки пресування
Розміри ТЕБ, мм	67x78.5x8.5	57x78x9	57x78x11	57x78x11
Кількість термопар	83	68	68	68
Розміри віток, мм	5x5x6	5x5x6	5*5*8	5x5x8
Електрична потужність, Вт	7.5	8.0	6.0	7.0
Напруга при оптимальному навантаженні, В	2.5	2.0	2.05	2.3
Робоча температура гарячої сторони, °С	305	300	300	300
Робоча температура холодної сторони, °С	100	100	100	100
Внутрішній опір, Ом	≤ 0.35	0.26	0.34	0.37

Подібні твердження підтверджуються практичними результатами випробувань: в [2] описана картина різкого зростання внутрішнього опору (фактичного виходу з ладу) ТЕБ 7.5/2.5 (висота віток 6 мм) після проведення 40 – 70 циклічних змін температури на теплопереходах ТГБ даного типу.

Авторами також були отримані досить скромні результати при проведенні циклічних випробувань на батареях типу П-НТ-6 (висота віток 6 мм) з вітками, виготовленими методами зонної плавки та пресування: батареї втрачали більше 5% генерованої електричної потужності після проходження не більше 100 циклів.

Для проведення циклічних ресурсних випробувань була виготовлена установка, зображена на рис. 2.

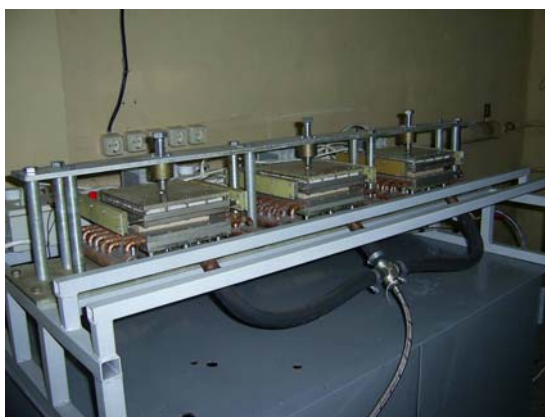


Рис. 2. Фотографія установки для ресурсних випробувань ТГБ плоского типу.

Установка дозволяє проводити випробування на трьох ТГБ незалежно одна від одної. Кожна із трьох батарей затискується між нагрівником, що дозволяє створювати й підтримувати температуру на гарячій стороні ТГБ до 450 °С, і холодильником, що дозволяє підтримувати

температуру на холодній стороні ТГБ від 30 °С до 100 °С. Точність підтримки температур на холодильнику та нагрівнику не гірше ± 2 °С, розкид температур по площі холодильника та нагрівника не більше 1 °С. Температура контролюється трьома термопарами розташованими в різних місцях на холодній стороні та двома на гарячій. Термопари, закарбовані в нагрівач і холодильник прилягають безпосередньо до теплопереходів ТГБ. Керування потужністю нагрівника та електромагнітними клапанами холодильників здійснюється програмно із ПК, підключеного до установки. Згідно з методикою експерименту температура на теплопереходах зразків ТГБ змінювалася згідно із циклограмою, наведеною на рис. 3.

При закріпленні ТГБ між нагрівником і холодильником електричні виводи ТГБ підключаються до «Блоку навантаження» установки. При включенні програми виконання випробувань, нагрівником здійснюється нагрівання гарячої сторони ТГБ до температури $T_Г=300\pm 2$ °С. Після досягнення даної температури здійснюється підтримка температури до підвищення й вирівнювання температури на холодній стороні до $T_Х=60\pm 2$ °С. Після досягнення зазначених температур «Блоком навантаження», програмно, здійснюється вимірювання вольтамперної характеристики (ВАХ) ТГБ при $\Delta T=240$ °С. Отримані дані ВАХ з порядковим номером проведеного циклу записуються у файл.

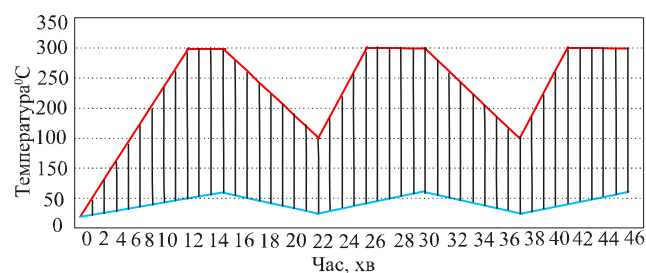


Рис. 3. Графік зміни температури на теплопереходах ТГБ при проведенні випробувань: червоним кольором показана зміна температури на гарячій стороні, а синім на холодній стороні.

Після закінчення вимірювання ВАХ, вимикається нагрівник і здійснюється напівцикл охолодження до температури на гарячій стороні 150 ± 2 °С. При цьому температура на холодній стороні падає до 25...30 °С. При здійсненні процесів нагрівання і охолодження, через батарею протікає струм. На цей період, «Блоком навантаження» встановлюється опір, відповідний до значення оптимального навантаження при даній ΔT . При встановленні параметрів проведення випробування значення оптимального навантаження задається оператором. Діапазон вимірювання ВАХ і кількість точок у ній так само задається програмно. По тривалості весь температурний цикл нагрівання й охолодження не перевищує 17 хв для батареї типу П-НТ-6. На рис. 4 наведена типова ВАХ, отримана на установці для ресурсних випробувань ТГБ при досягненні заданої ΔT .

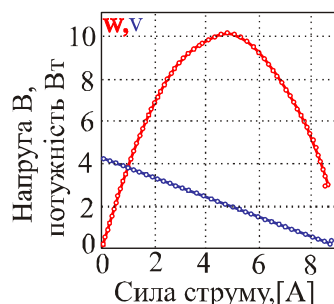


Рис. 4. ВАХ батареї №2 отримана на установці для ресурсних випробувань: $T_Г=300$ °С, $\Delta T=240$ °С, червоним кольором показана зміна потужності, синім – напруги від величини струму.

Результати й обговорення

За результатами попередньо проведених випробувань П-НТ-6, виготовлених із застосуванням віток, отриманих зонною плавкою та пресуванням, було вирішено виготовити із цих матеріалів батареї типу П-НТ-8 з висотою віток 8 мм. Потенційно, батареї з вітками більшої висоти більш надійні [3]. Спочатку стабільність характеристик у ході тривалого випробування (більше 600 циклів) показала батарея №1 з екструдованими вітками.

На рис. 5 наведений графік зміни потужності від числа термоциклів для досліджуваних зразків ТГБ.

Кожна точка на графіку рис. 6 відповідає виміряному значенню ЕРС (максимальне значення напруги при відсутності струму див. рис. 4) у точці циклограми, коли температура гарячої сторони $T_{Г} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$.

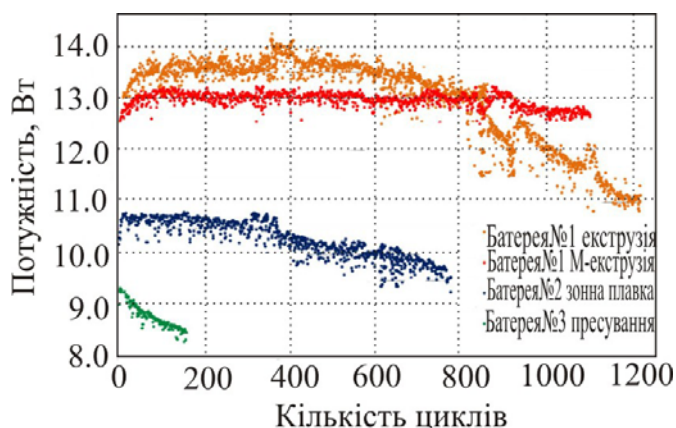


Рис. 5. Графік зміни максимальної потужності при $T_{Г} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, генерованої зразками ТГБ – П-НТ у ході випробувань на стійкість до циклічної зміни температури на теплопереходах.

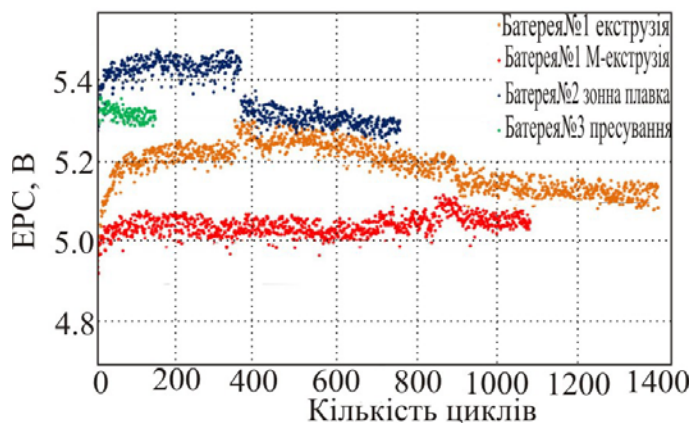


Рис. 6. Графік зміни ЕРС зразків ТГБ при $T_{Г} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ у ході випробувань на стійкість до циклічної зміни температури на теплопереходах.

Відомо [1, 4, 5], що електрична потужність ТГБ:

$$W = E_{II} \cdot I = \frac{E^2 \cdot R}{(R + r)^2}, \quad (1)$$

де

$$E_{II} = (T_{Г} - T_{Х}) \cdot \alpha_{сер} - I \cdot r = \Delta T \cdot \alpha_{сер} - I \cdot r \quad (2)$$

– вихідна напруга на навантаженні;

$$E = (T_{\Gamma} - T_{\chi}) \cdot \alpha_{\text{сеп}} \quad (3)$$

– напруга між електричними виводами розімкнутої ТГБ, тобто ЕРС;

R – електричний опір корисного навантаження;

r – внутрішній опір самої ТГБ при заданій

$$\Delta T = T_{\Gamma} - T_{\chi}; \quad (4)$$

T_{Γ} , T_{χ} – температури на гарячій і холодній сторонах ТГБ відповідно;

$$\alpha_{\text{сеп}} = \frac{1}{T_{\Gamma} - T_{\chi}} \cdot \int_{T_{\chi}}^{T_{\Gamma}} \alpha_{1,2}(T) dT; \quad (5)$$

де $\alpha_{1,2}(T)$ – функція коефіцієнта термоЕРС від температури, що характеризує властивості матеріалу віток [1, 4, 5].

Кожна точка графіка, зображеного на рис. 5 отримана за умови максимальної потужності, тобто коли $R = r$ [1]. Таким чином, максимальна потужність ТГБ, що віддається корисному навантаженню, може досягати

$$W = \frac{E^2}{4r}. \quad (6)$$

З (6) видно, що головна характеристика, що цікавить у першу чергу кінцевих споживачів ТГБ і конструкторів, що проектують ТЕГ – максимальна потужність (рис. 5), що віддається корисному навантаженню, залежить від ЕРС (рис. 6) і внутрішнього опору ТГБ.

Розкид точок при близьких значеннях номера циклу на графіках, зображених на рис. 5 і рис. 6 пов'язаний з наявністю похибки підтримки й відтворення ΔT і власне похибкою вимірювання напруги та струму в колі.

Аналізуючи графіки, можна зробити наступні висновки: для батарей №1 і № 1-М з екструдованими вітками і №2 на початковому етапі проведення випробування (перші 50 – 70 циклів) спостерігається ріст максимальної потужності, обумовлений ростом ЕРС батарей, що у свою чергу з (3) може бути пов'язане з ростом «реальної» різниці температур ΔT на спаях термоелектричних елементів, тобто зниженням теплового опору на теплопереходах ТГБ. Так само, збільшення ЕРС на цьому етапі може бути пов'язане з ростом коефіцієнта термоЕРС α матеріалу віток, за рахунок виникаючого при циклюванні температурного відпалу напівпровідникового матеріалу в складі працюючої батареї.

Зміна температури уздовж вітки термоелектричного елемента викликає термічні напруги в матеріалі. Термічні напруги обумовлюються також нерівномірними температурними полями в місцях підведення й відводу тепла, що може викликати більші втрати теплового потоку, який у загальному випадку повинен пройти по теплопроводу, через електричну ізоляцію, сполучні шини між вітками термоелектричного елемента та численні спаї і контакти між ними. Втрати температурного градієнта при цьому можуть досягати значних величин і помітно позначитися на ККД термоелектричного елемента [1].

Для батареї №3 при циклюванні не було відзначено настільки значимого росту максимальної потужності, навпаки, як і у випадку з П-НТ-6 з вітками із цього матеріалу та вітками зонної плавки, спостерігалось плавне зменшення максимальної потужності без значної зміни ЕРС. Падіння потужності пов'язане зі значним ростом внутрішнього опору ТГБ: перед проведенням випробування внутрішній опір батареї, виміряний при кімнатній температурі становив 0.37 Ом, а після проведення 160 температурних циклів – 0.45 Ом.

Характеристики батареї №2 були відносно стабільними до 366 термоциклу, після якого ЕРС відносно різко знизилася на 0.1 В. Аналіз ТГБ після зняття з випробувань показав розтріскування й відшарування керамічного теплопереходу в одному з кутів по гарячій стороні батареї. У цьому куті був порушений тепловий потік через термоелементи з утворенням локального перегріву комутації по гарячій стороні. Ситуація погіршувалася локальним перегрівом цієї області за рахунок збільшення виділення тепла Джоуля. Все це прискорило процес руйнування ТГБ (ріст внутрішнього опору) в ході наступних термоциклів. Перед проведенням випробування внутрішній опір батареї, виміряний при кімнатній температурі, становив 0.361 Ом, а після проведення 765 температурних циклів – 0.407 Ом.

Різниця температур на теплопереходах ТГБ приводить до виникнення статистичних і динамічних механічних напруг на компонентах, що входять в його конструкцію. При цьому циклічні теплові, а значить і механічні впливи на конструктивні елементи модуля, відповідно стиск, розширення та вигин, можуть приводити до механічних напруг, що перевищують межі міцності матеріалів, що входять у ТГБ. Втома матеріалів при циклічних механічних впливах є причиною руйнування батарей [6].

Очевидне руйнування батареї №1 з вітками з екструдованого матеріалу почалося після 830 термоциклів. Максимальна потужність почала відносно різко падати, хоча ЕРС знижувалася досить повільно. З (б) випливає, що падіння потужності обумовлене ростом внутрішнього опору. Перед проведенням випробування внутрішній опір батареї, виміряний при кімнатній температурі становив 0.26 Ом. Після проведення 830 температурних циклів – 0.31 Ом.

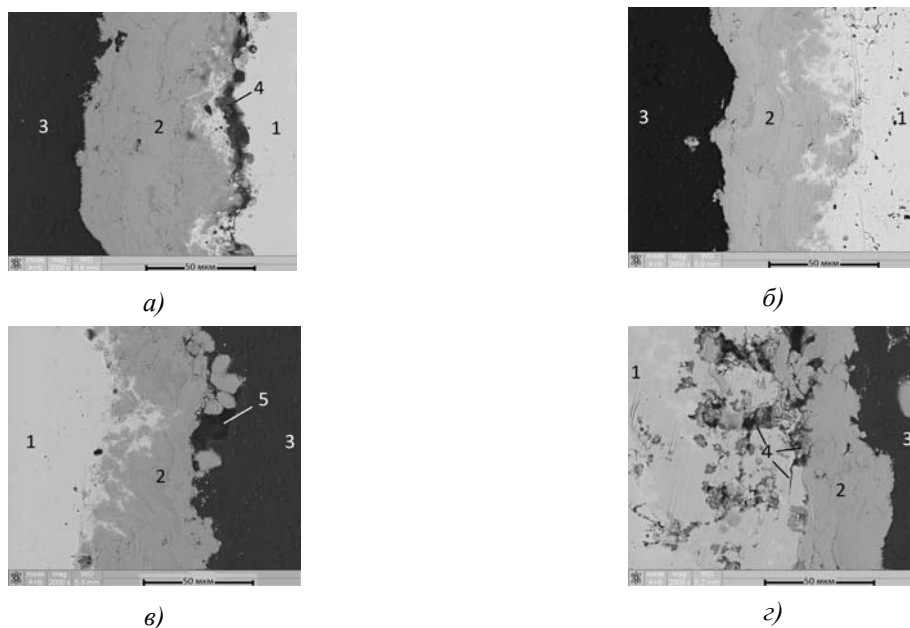


Рис. 7. РЕМ-зображення перехідних шарів приконтактної області віток з холодної (а і б) і гарячої (в і г) сторони зразка термоелемента: вітки n-типу (а і в) і р-типу (б і г): 1 – напівпровідникова вітка телуриду вісмуту (екструзія), 2 – бар'єрний шар підкомутації, 3 – комутаційний шар сплаву алюмінію, 4 – руйнування (тріщини, розшарування та ін.), 5 – пори в комутаційному шарі сплаву алюмінію що виникли при напильованні.

До кінця випробування ТГБ (після 1620 циклів) внутрішній опір батареї становив 0.47 Ом і вона продовжувала генерувати 10.4 Вт максимальної потужності. Батарея №1 була знята з випробувань, з її розташованих по периметру віток був витягнутий термоелемент для ретельного аналізу змін що відбулися в ньому. З термоелемента був виготовлений бічний шліф. Опір цього зразка до та після механічного впливу не змінився.

Бічний шліф термоелемента досліджувався з використанням оптичного мікроскопа OLYMPUS GX51 зі збільшеннями до 1000 крат. За допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ) Quanta 200 3D вивчалася морфологія зразка (див. рис. 7): у режимі вторинних електронів (SE) і в режимі обернено-розсіяних електронів (BSE). Елементний аналіз, проведений методом рентгеноспектрального мікроаналізу з використанням енерго-дисперсійного спектрометра EDAX показав, що дефекти 4 і 5 рис. 7 є порожнинами заповненими газом.

Отримані результати випробувань ТГБ дозволили внести корективи в технологію плазмодугового напилювання бар'єрного та комутаційного шарів термоелементів батареї. За скоректованою технологією був виготовлений зразок батареї № 1-М з екструдованими вітками. Зразок був підданий випробуванню на стійкість до циклічної зміни температур на теплопереходах по тій же методиці. Результати випробувань також представлені на рис. 5 і рис 6. Перед проведенням випробування внутрішній опір батареї, виміряний при кімнатній температурі, становив 0.26 Ом, а після проведення 1085 температурних циклів – 0.275 Ом.

Ґрунтуючись на результатах роботи [6] можна припустити, що перебуваючи в перепаді температур, батарея приймає форму еліптичного параболоїда, що приводить до росту механічних зсувних напруг у спаях термоелектричних елементів зі збільшенням координати елемента щодо геометричного центру ТГБ. Зсув елементів у кутах модуля найбільший [6]. Залежність величини деформації поверхонь ТГБ є лінійною функцією різниці температур.

Раніше, авторами в роботі [7], був проведений ряд механічних випробувань над напівпровідниковими вітками телуриду вісмуту, отриманими різними методами. Максимальні значення руйнівного навантаження при проведенні впливу сили на зсув були отримані саме на вітках, отриманих за допомогою екструзії та зонної плавки (батареї №1 і №2). Через те, що руйнування, що виникає від механічних напруг, відбувається в основному по напівпровідниковому матеріалу в безпосередній близькості до комутаційних шарів і по переходу напівпровідник – бар'єрний шар, важливою є стійкість матеріалу віток до зсувних механічних навантажень. Також, звичайно, залишається визначальною є наявність і глибина порушених шарів на поверхні комутаційних площин віток [7 – 11].

Висновки

1. Встановлено, що термоелектричні генераторні батареї з напівпровідниковими вітками з низькотемпературного матеріалу телуриду вісмуту, скомутованими за технологією плазмодугового напилювання є надійними до циклічної зміни температур на теплопереходах і здатні витримувати більше 1000 циклів зміни температури від 300°C до 150°C на гарячій стороні та від 60°C до 20°C на холодній стороні ТГБ при тривалості циклу нагрівання і охолодження не більше 17 хв. При цьому основні технічні характеристики батареї: електрична потужність, внутрішній опір і ЕРС не знижуються більш ніж на 5%.
2. Батареї, виготовлені з використанням плазмодугового методу комутації, з вітками більшої висоти, є потенційно більш надійними до циклічної зміни температур на теплопереходах ніж ТГБ із тими ж вітками, але меншої висоти.
3. Перебуваючи в перепаді температур, в батареї виникають механічні зсувні напруги, що приводять до руйнувань в основному по напівпровідниковому матеріалу в безпосередній близькості до комутаційних шарів і по переходу напівпровідник – бар'єрний шар. Руйнування виникають як на холодній стороні, так і на гарячій. Максимальні руйнування виникають у термоелектричних елементах віток, що перебувають у рядах, по периметру батареї, при цьому в

кутах батареї виникають максимальні механічні напруги.

4. Робота виконана при фінансовій підтримці Фонду сприяння розвитку малих форм підприємств у науково-технічній сфері, Держконтракт №8095 р/12669 від 18.06.2010 р., фінансовій підтримці Міністерства освіти і науки РФ, з використанням приладової бази Центру колективного користування науковим устаткуванням «Діагностика структури й властивостей наноматеріалів» Белгородського державного національного дослідницького університету.

Література

1. Охотин А.С. Термоэлектрические генераторы / А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский.; под ред. А.П. Регеля – М.: Атомиздат, 1971. – 288 с.
2. CATEG based power sources for autonomous automated systems and technical facilities controlling the state of gas mains and the work of gas wells / A.A. Pustovalov, V.V. Gusev, L.P. Nebera [and other] // Journal of Thermoelectricity – 1998. – № 4. – С. 65 – 71.
3. Покорный Е.Г. Расчёт полупроводниковых охлаждающих устройств / Е.Г. Покорный, А.Г. Щербина, – Ленинград: Издательство наука ленинградское отделение, 1969. – 204 с.
4. Бурштейн А.И. Физические основы расчёта полупроводниковых термоэлектрических устройств / Бурштейн А.И. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1962. – 135 с.
5. Марченко О.В. Методы расчета термоэлектрических генераторов / О.В. Марченко, А.П. Кашин, В.И. Лозбин, М.З. Максимов; – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 222 с.
6. Деформации термоэлектрического модуля при прохождении через него тока / А.В. Соловьёва, С.В. Бобженко, П.С. Крохин // Термоэлектричество – 2009. – № 1. – С. 71 – 74.
7. Повышение надёжности термоэлектрических генераторных батарей собранных с применением коммутации методом плазменно-дугового напыления / А.В. Симкин, А.В. Бирюков, Н.И. Репников, [и др.] // Доклады XIII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение» – 2012. – 540 с.
8. Преимущества использования электроэрозионной резки и газоплазменного напыления при коммутации термоэлементов на основе экструдированного теллурида висмута / А.В. Бирюков, Н.И. Репников, О.Н. Иванов [и др.] // Термоэлектричество – 2011. – № 3. – С. 36 – 42.
9. Влияние состояния контактной поверхности на адгезионную прочность коммутационных слоёв термоэлементов на основе экструдированного теллурида висмута / А.В. Симкин, А.В. Бирюков, Н.И. Репников, [и др.] // Термоэлектричество – 2012. – № 2. – С. 13 – 19.
10. Дифрактометрическое изучение структурных механизмов нарушения адгезии антидиффузионного покрытия никеля на термоэлектрических материалах *Bi-Te-Se* / В.Б. Освенский, В.В. Каратаев, Н.В. Малькова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2001. – №3. – С. 95 – 98.
11. Изучение структурных механизмов – нарушения адгезии антидиффузионного покрытия никеля на ТЭМ *Bi-Sb-Te* / В.Б. Освенский, В.В. Каратаев, Н.В. Малькова [и др.] // Материалы электронной техники – 2002. – С. 70 – 73.

Надійшла до редакції 11.04.2013