

Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия

**ИСПЫТАНИЕ НА НАДЁЖНОСТЬ ГЕНЕРАТОРНЫХ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО НАПЫЛЕНИЯ**

Проведены длительные испытания образцов термоэлектрических генераторных батарей на устойчивость к циклическому изменению температуры на их теплопереходах. В зависимости от количества циклов прослежены и проанализированы изменения основных технических характеристик модулей: электрической мощности при оптимальной нагрузке, внутреннего сопротивления и ЭДС батарей при достижении расчётной разности температур. По результатам испытаний внесены коррективы в технологию изготовления батарей.

Ключевые слова: термоэлектрические генераторные батареи, надёжность, циклическое изменение температуры, характеристики батареи, механическое разрушения.

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: generator thermopiles, reliability, temperature cycling, characteristics of thermopile, mechanical destruction.

Введение

Надёжность работы термоэлектрического генератора (ТЭГ) оценивается как вероятность безаварийной работы установки в течение определённого времени, например её срока службы. При оценке пригодности и перспективности, особенно автономной термоэлектрической установки, надёжность играет первостепенную роль, поскольку выход из строя автономной морской или космической энергоустановки может иметь серьёзные последствия [1].

Основным конструктивным узлом любого ТЭГ, определяющим ресурс, наработку на отказ и, в значительной мере, стоимость всего изделия, является термоэлектрический модуль, состоящий из термоэлектрических генераторных батарей (ТГБ). ТЭГ содержат обычно десятки и сотни ТГБ и ещё большее количество спаев и соединений, каждый из которых может быть причиной нарушения работы ТЭГ.

При нагревании и охлаждении термоэлектрических элементов на контактных слоях ветвей могут возникать большие градиенты температур, а, следовательно, механические напряжения, вызывающие образование трещин, расслоение и другие повреждения термоэлектрического материала. При этом может резко увеличиться электрическое сопротивление контактов и, таким образом, снизиться мощность и КПД термоэлектрических элементов [1].

Целью настоящей работы являлось изучение надёжности ТГБ, в которых коммутацию основных элементов изделия – полупроводниковых ветвей – осуществляли методом плазменно-дугового напыления. Надёжность оценивали путём проведения длительных испытаний образцов ТГБ на устойчивость к циклическому изменению температуры на теплопереходах. Все исследуемые образцы изготавливали по единой технологии. При этом в конструкции были использованы полупроводниковые ветви теллурида-висмута, полученные методами зонной перекристаллизации и порошковой металлургии. Исследованы причины изменения основных технических характеристик ТГБ в ходе испытаний.

Методика эксперимента и образцы

Для проведения эксперимента были изготовлены мелкие партии образцов (4 – 5 шт. каждого типа) термоэлектрических генераторных батарей типа ТГБ-П-НТ-6 с использованием экструдированных ветвей и ТГБ-П-НТ-8 с ветвями, полученными методами зонной плавки и горячего прессования.

Конструкция образцов ТГБ аналогична батареям ТЭБ 7.5/2.5, представленным в [2], но имеет ряд усовершенствований (см. рис. 1).

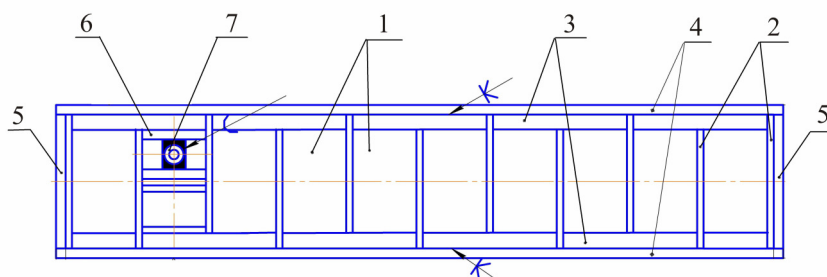


Рис. 1. Схематическое изображение ТГБ-П-НТ в разрезе: 1 – термоэлемент; 2 – стеклотекстолитовая кассета; 3 – металлическое покрытие (подкоммутационный и коммутационный слои); 4 – керамические теплопереходы; 5 – изоляционное покрытие; 6 – электрический контакт; 7 – электрический провод.

Усредненные значения технических характеристик образцов в сравнении с прототипом ТЭБ 7.5/2.5 [2] представлены в таблице 1.

Температурные поля в ТГБ непосредственно связаны с появлением механических напряжений, возникающих из-за различия в КТР элементов, образующих жёсткую конструкцию батареи. Такие термические напряжения приводят к появлению трещин, нарушению контактов и, как следствие, разрушению термоэлектрического изделия. Эти явления во многом зависят от свойств термоэлектрических материалов [1].

В ТГБ термоэлемент не является механически свободной системой, так как практически всегда связан с другими элементами конструкции (основанием, теплообменником и др.). Термоэлемент не имеет возможности свободно изменять свою форму при изменении температуры, и эта стеснённость в деформации является причиной возникновения внутренних напряжений, и если не принять специальных мер, то величина этих напряжений может превысить допустимые значения и привести к разрушению термоэлемента. Чем меньше высота термоэлемента, тем сильнее изгибается полупроводник (меньше радиус кривизны) ветви [3], тем больше возникающие механические напряжения, а, следовательно, выше вероятность разрушения термоэлемента и выхода из строя ТГБ.

Таблица 1

Технические характеристики ТГБ

Условное обозначение батареи	–	№ 1	№ 2	№ 3
Маркировка батареи производителем	ТЭБ 7.5/2.5 по данным [2]	ТГБ-П-НТ-6 ветви экструзия	ТГБ-П-НТ-8 ветви зонная плавка	ТГБ-П-НТ-8 ветви прессование
Размеры ТЭБ, мм	67 × 78.5 × 8.5	57 × 78 × 9	57 × 78 × 11	57 × 78 × 11
Количество термопар	83	68	68	68
Размеры ветвей, мм	5 × 5 × 6	5 × 5 × 6	5 × 5 × 8	5 × 5 × 8
Электрическая мощность, Вт	7.5	8.0	6.0	7.0
Напряжение при оптимальной нагрузке, В	2.5	2.0	2.05	2.3
Рабочая температура горячей стороны, °С	305	300	300	300
Рабочая температура холодной стороны, °С	100	100	100	100
Внутреннее сопротивление, Ом	≤ 0.35	0.26	0.34	0.37

Подобные утверждения подтверждаются практическими результатами испытаний: в работе [2] описана картина резкого возрастания внутреннего сопротивления (фактического выхода из строя) ТЭБ 7.5/2.5 (высота ветви 6 мм) после проведения 40 – 70 циклических изменений температуры на теплопереходах ТГБ данного типа.

Авторами также были получены весьма скромные результаты при проведении циклических испытаний на батареях типа ТГБ-П-НТ-6 (высота ветви 6 мм) с ветвями, изготовленными методами зонной плавки и прессования: батареи теряли более 5 % вырабатываемой электрической мощности по прошествии не более 100 циклов.

Для проведения циклических ресурсных испытаний была изготовлена установка, изображённая на рис. 2.

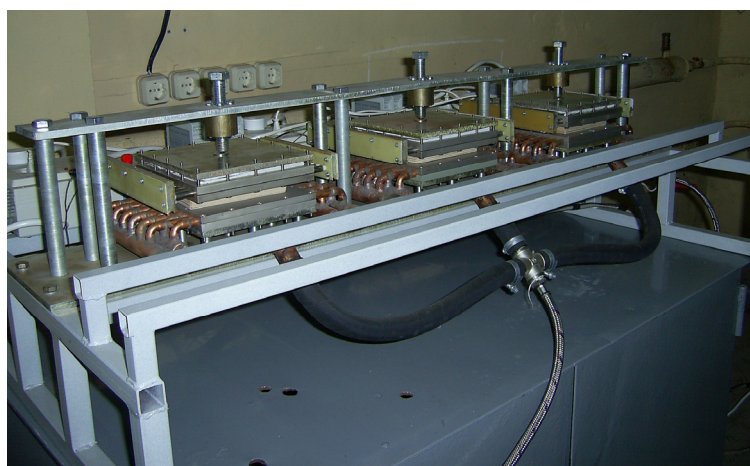


Рис. 2. Фотография установки для ресурсных испытаний ТГБ плоского типа.

Установка позволяет проводить испытания на трёх ТГБ независимо друг от друга. Каждая из трёх батарей зажимается между нагревателем, позволяющим создавать и поддерживать температуру по горячей стороне ТГБ до 450 °С, и холодильником, позволяющим поддерживать температуру по холодной стороне ТГБ от 30 °С до 100 °С. Точность поддержания температур на холодильнике и нагревателе не хуже ± 2 °С, разброс температур по площади холодильника и нагревателя не более 1 °С. Температура контролируется тремя термопарами, расположенными в разных местах по холодной стороне и двумя по горячей. Термопары, зачеканенные в нагреватель и холодильник, прилегают непосредственно к теплопереходам ТГБ. Управление мощностью нагревателя и электромагнитными клапанами холодильников осуществляется программно с ПК, подключённого к установке. Согласно методике эксперимента температура на теплопереходах образцов ТГБ изменялась согласно циклограмме, приведённой на рис. 3.

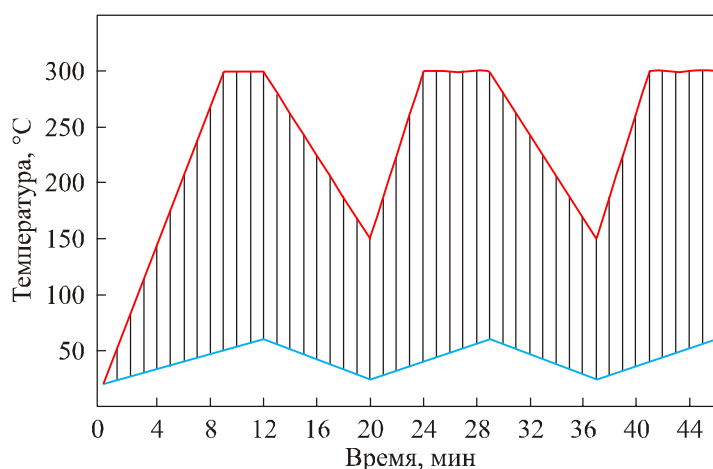


Рис. 3. График изменения температуры на теплопереходах ТГБ при проведении испытаний: красным цветом показано изменение температуры по горячей стороне, а синим по холодной стороне.

При закреплении ТГБ между нагревателем и холодильником электрические выводы ТГБ подключаются к «Блоку нагрузки» установки. При включении программы выполнения испытаний, нагревателем осуществляется нагрев горячей стороны ТГБ до температуры $T_H = 300 \pm 2$ °С. После достижения данной температуры осуществляется поддержание температуры до повышения и выравнивания температуры по холодной стороне до $T_X = 60 \pm 2$ °С. По достижении указанных температур «Блоком нагрузки», программно, осуществляется измерение вольтамперной характеристики (ВАХ) ТГБ при $\Delta T = 240$ °С. Полученные данные ВАХ с порядковым номером проведённого цикла записываются в файл.

После окончания измерения ВАХ выключается нагреватель и осуществляется полупериод охлаждения до температуры по горячей стороне 150 ± 2 °С. При этом температура по холодной стороне падает до 25...30 °С. При осуществлении процессов нагрева и охлаждения, через батарею протекает ток. На этот период «Блоком нагрузки» устанавливается сопротивление, соответствующее значению оптимальной нагрузки при данной ΔT . При установке параметров проведения испытания значение оптимальной нагрузки задаётся оператором. Диапазон измерений ВАХ и количество точек в ней так же задаётся программно. По длительности весь температурный цикл нагрева и охлаждения не превышает 17 мин для батареи типа ТГБ-П-НТ-6. На рис. 4 приведена типичная ВАХ, полученная на установке для ресурсных испытаний ТГБ при достижении заданной ΔT .

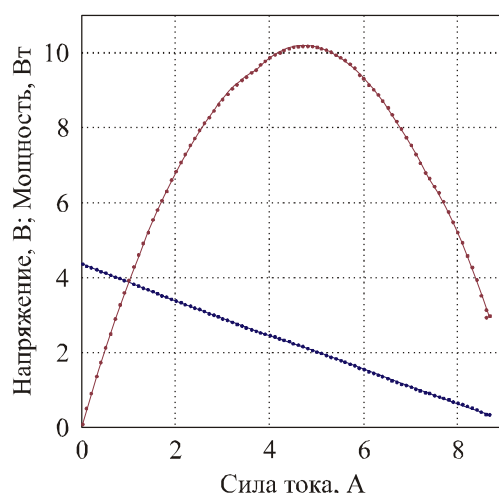


Рис. 4. ВАХ батареи № 2, полученная на установке для ресурсных испытаний: $T_r = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = 240\text{ }^\circ\text{C}$, красным цветом показано изменение мощности, синим – напряжения от величины тока.

Результаты и обсуждение

По результатам предварительно проведённых испытаний ТГБ-П-НТ-6, изготовленных с применением ветвей, полученных зонной плавкой и прессованием, было решено изготовить из этих материалов батареи типа ТГБ-П-НТ-8 с высотой ветви 8 мм. Потенциально, батареи с ветвями большей высоты более надёжны [3]. Изначально стабильность характеристик в ходе длительного испытания (более 600 циклов) показала батарея № 1 с экструдированными ветвями.

На рис. 5 приведён график изменения мощности от числа термоциклов для исследуемых образцов ТГБ.

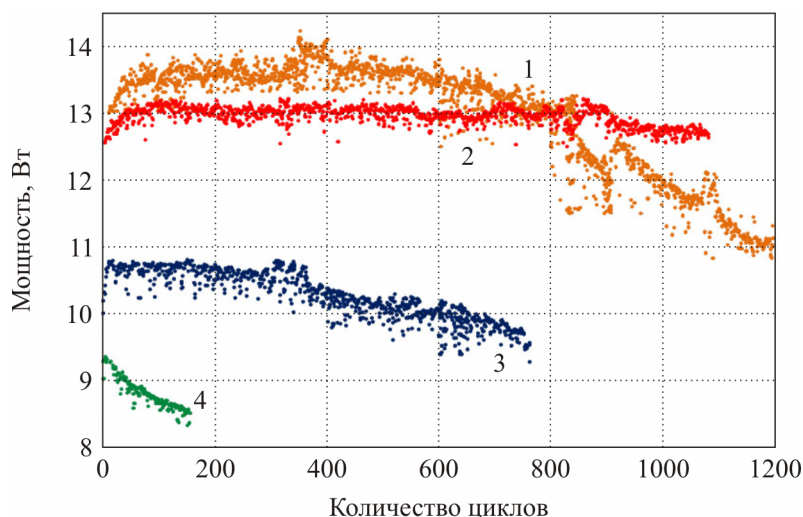


Рис. 5. График изменения максимальной мощности при $T_r = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = 240\text{ }^\circ\text{C}$, вырабатываемой образцами ТГБ-П-НТ в ходе испытаний на устойчивость к циклическому изменению температур на теплопереходах. Батарея: 1 – № 1 экструзия; 2 – № 1-М экструзия; 3 – № 2 зонная плавка; 4 – № 3 прессование.

Каждая точка на графике рис. 6 соответствует измеренному значению ЭДС (максимальное значение напряжения при отсутствии тока, см. рис. 4) в точке циклограммы, когда температура горячей стороны $T_r = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = 240\text{ }^\circ\text{C}$.

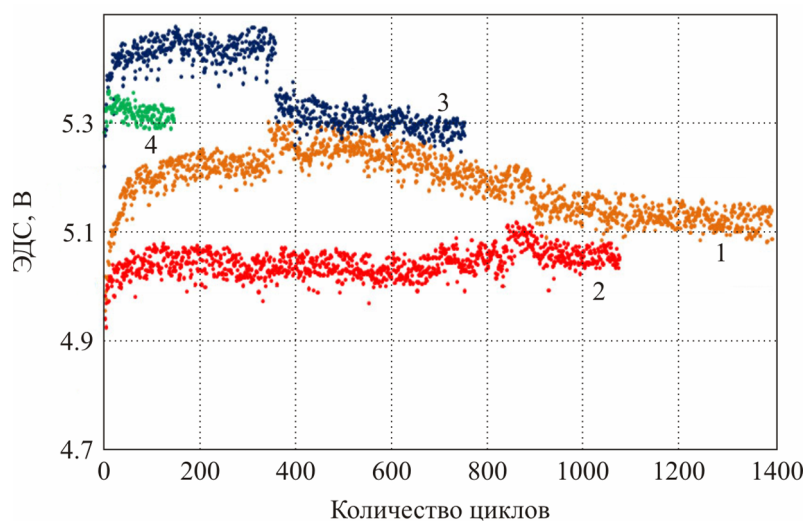


Рис. 6. График изменения ЭДС образцов ТГБ при $T_G = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ в ходе испытаний на устойчивость к циклическому изменению температур на теплопереходах.

Батарея: 1 – № 1 экструзия; 2 – № 1-М экструзия;
3 – № 2 зонная плавка; 4 – № 3 прессование.

Известно [1, 4, 5], что электрическая мощность ТГБ:

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

где

$$E_{II} = (T_G - T_X) \cdot \alpha_{cp} - I \cdot r = \Delta T \cdot \alpha_{cp} - I \cdot r \quad (2)$$

– выходное напряжение на нагрузке;

$$E = (T_G - T_X) \cdot \alpha_{cp} \quad (3)$$

– напряжение между электрическими выводами разомкнутой ТГБ, т.е. ЭДС; R – электрическое сопротивление полезной нагрузки; r – внутреннее сопротивление самой ТГБ при заданной

$$\Delta T = T_G - T_X; \quad (4)$$

T_G , T_X – температуры по горячей и холодной сторонам ТГБ соответственно;

$$\alpha_{cp} = \frac{1}{T_G - T_X} \cdot \int_{T_X}^{T_G} \alpha_{1,2}(T) dT, \quad (5)$$

где $\alpha_{1,2}(T)$ – функция коэффициента термоЭДС от температуры, характеризующая свойства материала ветвей [1, 4, 5].

Каждая точка графика, изображённого на рис. 5, получена при условии максимальной мощности, т.е. когда $R = r$ [1]. Таким образом, максимальная мощность ТГБ, отдаваемая полезной нагрузке, может достигать

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

Из формулы (6) видно, что главная характеристика, интересующая в первую очередь конечных потребителей ТГБ и конструкторов, проектирующих ТЭГ – максимальная мощность (рис. 5), отдаваемая полезной нагрузке – зависит от ЭДС (рис. 6) и внутреннего сопротивления ТГБ.

Разброс точек при близких значениях номера цикла на графиках, изображённых на рис. 5 и рис. 6, связан с наличием погрешности поддержания и воспроизведения ΔT и собственно погрешностями измерения напряжения и тока в цепи.

Анализируя графики, можно сделать следующие выводы. Для батарей № 1 и № 1-М с экструдированными ветвями и № 2 на начальном этапе проведения испытания (первые 50 – 70 циклов) наблюдается рост максимальной мощности, обусловленный ростом ЭДС батарей, что в свою очередь из (3) может быть связано с ростом «реальной» разности температур ΔT на спаях термоэлектрических элементов, т.е. снижением теплового сопротивления на теплопереходах ТГБ. Так же увеличение ЭДС на этом этапе может быть связано с ростом коэффициента термоЭДС α материала ветвей, за счёт возникающего при циклировании температурного отжига полупроводникового материала в составе работающей батареи.

Изменение температуры вдоль ветви термоэлектрического элемента вызывает термические напряжения в материале. Термические напряжения обуславливаются также неравномерными температурными полями в местах подвода и отвода тепла, что может вызвать большие потери теплового потока, который в общем случае должен пройти по теплопроводу, через электрическую изоляцию, соединительные шины между ветвями термоэлектрического элемента и многочисленные спаи и контакты между ними. Потери температурного градиента при этом могут достигать значительных величин и заметно сказаться на КПД термоэлектрического элемента [1].

Для батареи № 3 при циклировании не было отмечено столь значимого роста максимальной мощности, напротив, как и в случае с ТГБ-П-НТ-6 с ветвями из этого материала и ветвями зонной плавки, наблюдалось плавное уменьшение максимальной мощности без значительного изменения ЭДС. Падение мощности связано со значительным ростом внутреннего сопротивления ТГБ: перед проведением испытания внутреннее сопротивление батареи, измеренное при комнатной температуре составляло 0.37 Ом, а после проведения 160 температурных циклов – 0.45 Ом.

Характеристики батареи № 2 были относительно стабильными до 366 термоцикла, после которого ЭДС относительно резко снизилась на 0.1 В. Анализ ТГБ после снятия с испытаний показал растрескивание и отслоение керамического теплоперехода в одном из углов по горячей стороне батареи. В этом углу был нарушен тепловой поток через термоэлементы с образованием локального перегрева коммутации по горячей стороне. Ситуация усугублялась локальным перегревом этой области за счёт увеличившегося выделения Джоулевого тепла. Всё это ускорило процесс разрушения ТГБ (рост внутреннего сопротивления) в ходе последовавших далее термоциклов. Перед проведением испытания внутреннее сопротивление батареи, измеренное при комнатной температуре, составляло 0.361 Ом, а после проведения 765 температурных циклов – 0.407 Ом.

Разность температур на теплопереходах ТГБ приводит к возникновению статистических и динамических механических напряжений на входящих в его конструкцию компонентах. При этом циклические тепловые, а значит, и механические воздействия на конструктивные элементы модуля, соответственно сжатие, расширение и изгиб, могут приводить к механическим напряжениям, превышающим пределы прочности материалов, входящих в ТГБ. Усталость материалов при циклических механических воздействиях является причиной разрушения батарей [6].

Очевидное разрушение батареи № 1 с ветвями из экструдированного материала началось после 830 термоциклов. Максимальная мощность начала относительно резко падать, хотя ЭДС снижалась весьма медленно. Из (6) следует, что падение мощности обусловлено ростом

внутреннего сопротивления. Перед проведением испытания внутреннее сопротивление батареи, измеренное при комнатной температуре, составляло 0.26 Ом. После проведения 830 температурных циклов – 0.31 Ом. К концу испытания ТГБ (после 1620 циклов) внутреннее сопротивление батареи составляло 0.47 Ом и она продолжала генерировать 10.4 Вт максимальной мощности. Батарея № 1 была снята с испытаний, из её расположенных по периметру ветвей был извлечён термоэлемент для тщательного анализа произошедших изменений. Из термоэлемента был изготовлен боковой шлиф. Сопротивление этого образца до и после механического воздействия не поменялось.

Боковой шлиф термоэлемента исследовался с использованием оптического микроскопа OLYMPUS GX51 с увеличениями до 1000 крат. С помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 200 3D изучалась морфология образца (см. рис. 7): в режиме вторичных электронов (SE) и в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE). Элементный анализ, проведённый методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием энергодисперсионного спектрометра EDAX показал, что дефекты 4 и 5 на рис. 7 являются полостями, заполненными газом.

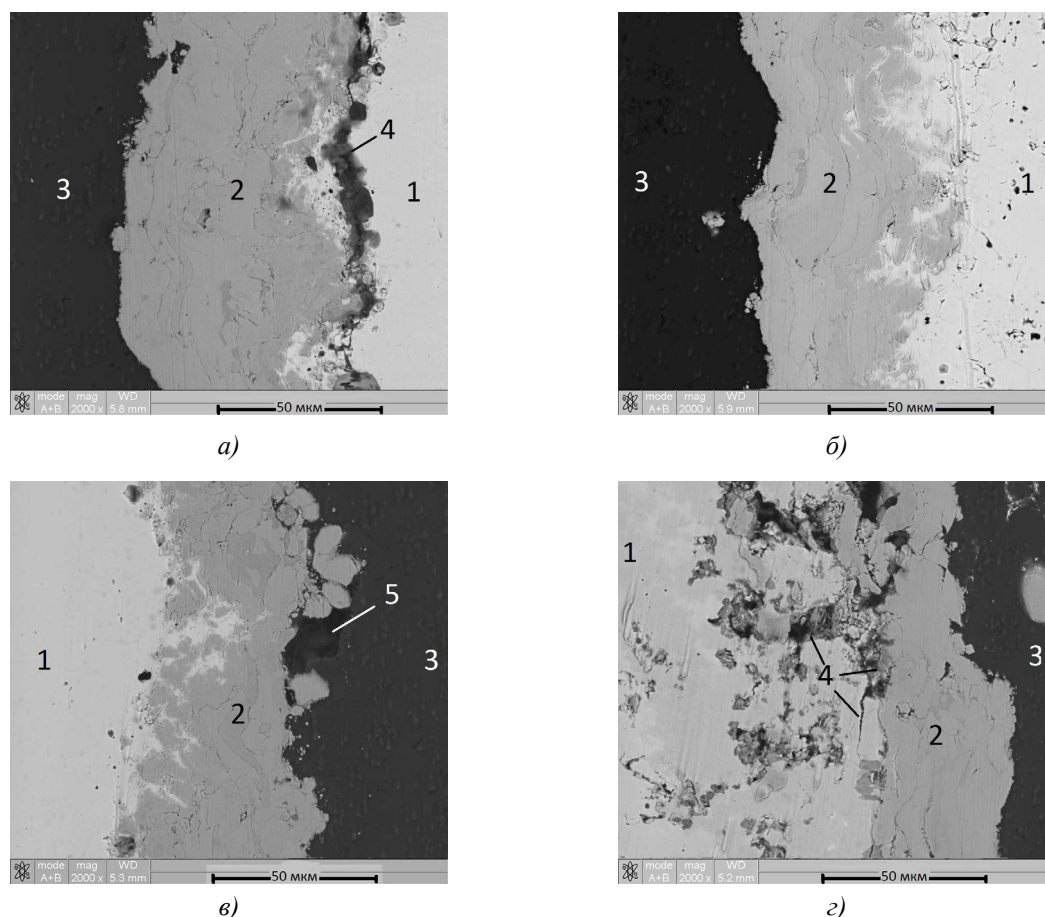


Рис. 7. РЭМ-изображение переходных слоёв приконтактной области ветвей с холодной (а и б) и горячей (в и г) стороны образца термоэлемента: ветвь n-типа (а и в) и p-типа (б и г):

- 1 – полупроводниковая ветвь теллурида висмута (экструзия);
- 2 – барьерный слой подкоммутации; 3 – коммутационный слой сплава алюминия;
- 4 – разрушения (трещины, расслоения и пр.);
- 5 – поры в коммутационном слое сплава алюминия, возникшие при напылении.

Полученные результаты испытаний ТГБ позволили внести коррективы в технологию плазменно-дугового напыления барьерного и коммутационного слоёв термоэлементов батареи. По скорректированной технологии был изготовлен образец батареи № 1-М с экструдированными ветвями. Образец был подвергнут испытанию на устойчивость к циклическому изменению температур на теплопереходах по той же методике. Результаты испытаний также представлены на рис. 5 и рис. 6. Перед проведением испытания внутреннее сопротивление батареи, измеренное при комнатной температуре, составляло 0.26 Ом, а после проведения 1085 температурных циклов – 0.275 Ом.

Основываясь на результатах работы [6], можно предположить, что, находясь в перепаде температур, батарея принимает форму эллиптического параболоида, что приводит к росту механических сдвиговых напряжений в спаях термоэлектрических элементов с увеличением координаты элемента относительно геометрического центра ТГБ. Смещение элементов в углах модуля наибольшее [6]. Зависимость величины деформации поверхностей ТГБ является линейной функцией разности температур.

Ранее авторами в работе [7] был проведён ряд механических испытаний над полупроводниковыми ветвями теллурида-висмута, полученными различными методами. Максимальные значения разрушающей нагрузки при проведении воздействия силы на сдвиг были получены именно на ветвях, полученных экструзией и зонной плавкой (батареи № 1 и № 2). Так как разрушение, возникающее от механических напряжений, происходит в основном по полупроводниковому материалу в непосредственной близости к коммутационным слоям и по переходу полупроводник-барьерный слой, немаловажным является устойчивость материала ветвей к сдвиговым механическим нагрузкам. Конечно, остаётся определяющим наличие и глубина нарушенных слоёв на поверхности коммутационных плоскостей ветвей [7-11].

Выводы

1. Установлено, что термоэлектрические генераторные батареи с полупроводниковыми ветвями из низкотемпературного материала теллурида-висмута, скоммутированными по технологии плазменно-дугового напыления, являются надёжными к циклическому изменению температур на теплопереходах и способны выдерживать более 1000 циклов изменения температуры от 300 °С до 150 °С по горячей стороне и от 60 °С до 20 °С по холодной стороне ТГБ при длительности цикла нагрева и охлаждения не более 17 мин. При этом основные технические характеристики батареи – электрическая мощность, внутреннее сопротивление и ЭДС – не снижаются более чем на 5 %.
2. Батареи, изготовленные с использованием плазменно-дугового метода коммутации с ветвями большей высоты, являются потенциально более надёжными к циклическому изменению температур на теплопереходах, чем ТГБ с теми же ветвями, но меньшей высоты.
3. Под действием перепада температур в батарее возникают механические сдвиговые напряжения, приводящие к разрушениям в основном по полупроводниковому материалу в непосредственной близости к коммутационным слоям и по переходу полупроводник-барьерный слой. Разрушения возникают как по холодной стороне, так и по горячей. Максимальные разрушения возникают в термоэлектрических элементах, находящихся в рядах ветвей по периметру батареи. При этом в углах батареи возникают максимальные механические напряжения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, Госконтракт №8095р/12669 от 18.06.2010 г., финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, с использованием приборной базы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского университета.

Литература

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. A.A. Pustovalov, V.V. Gusev, L.P. Nebera et al., ATEG Based Power Sources for Autonomous Automated Systems and Technical Facilities Controlling the State of Gas Mains and the Work of Gas Wells, *J. Thermoelectricity* 4, 65 – 71 (1998).
3. Покорный Е.Г. Расчёт полупроводниковых охлаждающих устройств / Е.Г. Покорный, А.Г. Щербина. – Ленинград: Наука, 1969. – 206 с.
4. Бурштейн А.И. Физические основы расчёта полупроводниковых термоэлектрических устройств / А.И. Бурштейн – 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. Соловьёва А.В. / 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. 76 – 82.
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.

Поступила в редакцию 11.04.2013.