

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,
видається 4 рази на рік

№ 4

2021

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

Л.М. Вихор

Б.І. Стадник

В.В. Лисько

О.Я. Лусте

С.В. Мельничук

О.І. Рогачова

А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

Ю. Грін, *Німеччина*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

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

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

Редактори

В.М. Крамар, П.В. Горський, О.Я. Лусте, Т.Г. Подбегаліна

Схвалено до друку Вченою радою Інституту термоелектрики
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:

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

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

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

Підписано до друку: 27.09.2021 Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

Надруковано з оригінал-макету, виготовленого редакцією журналу «Термоелектрика»,
у типографії видавництва “Букрек”,
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України, 2021

ЗМІСТ

Матеріалознавство

Рибчаков Д.Є., Сербин М.В. Комп'ютерний метод опису технологій та властивостей термоелектричних матеріалів на основі $Bi_2 - Te_3$, отриманих методом пресування 5

Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядковуваних сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 2. Хімічний зв'язок та діаграми стану $Bi-Pb-Te$. 13

Конструювання

Анатичук Л.І., Черкез Р.Г., Щербатий Д.В. Комп'ютерне моделювання проникного генераторного термоелемента 28

Метрологія і стандартизація

Анатичук Л.І., Гаврилюк М.В., Лисько В.В., Руснак О.С., Тінко Е.В. Стендові експериментальні дослідження термоелектричного джерела тепла та електрики для транспортних засобів великої потужності 41

Термоелектричні вироби

Анатичук Л.І., Гаврилюк М.В., Лисько В.В. Обладнання для визначення параметрів генераторних термоелектричних модулів 50

Анатичук Л.І., Гаврилюк М.В., Лисько В.В. Обладнання для визначення параметрів термоелектричних модулів охолодження 58

УДК 537.32; 519.688



Рибчаков Д.Є.

Рибчаков Д.Є.
Сербин М.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatyach@gmail.com



Сербин М.В.

**КОМП'ЮТЕРНИЙ МЕТОД ОПИСУ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
Bi₂Te₃, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПРЕСУВАННЯ**

У даній роботі наводяться результати дослідження літературних джерел в яких описуються технології та властивості термоелектричних матеріалів отриманих методом пресування. Наводяться результати одного з етапів створення програмного продукту для опису технологій отримання та властивостей термоелектричного матеріалу на основі сполук Bi-Te. Бібл. 13 рис. 2, табл. 1.

Ключові слова: метод гарячого пресування, метод холодного пресування, динамічні елементи, телурид вісмуту.

Вступ

Термоелектричне матеріалознавство є важливим напрямком у розвитку термоелектрики. Тому що, досягнення в цій галузі в цілому визначають можливості та багатогранність практичних використань термоелектричного перетворення енергії [1]. Підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів є досить важливою та поширеною проблемою. Характеристики термоелектричних матеріалів можна визначити за формулою:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

де α – коефіцієнт Зеебека, σ - електропровідність, κ – теплопровідність.

Одним з способів отримання термоелектричних матеріалів є метод пресування. Важливою перевагою пресованих термоелектричних матеріалів (ТЕМ) на основі Bi₂Te₃ є висока механічна міцність у порівнянні з матеріалами, що кристалізуються з розплаву. Крім того, порошкова металургія сприяє підвищенню продуктивності та економії. Матеріали, отримані пресуванням порошку, мають, як правило, меншу величину ефективності Z через розорієнтування зерен в обсязі матеріалу [2].

Метою даної роботи є: дослідження термоелектричних характеристик твердих розчинів на основі телуриду вісмуту отриманих методом пресування. Застосування модифікованої комп'ютерної програми з дослідженням методу пресування та характеристик термоелектричних матеріалів на основі сполук *Bi-Te*.

Залежність термоелектричних характеристик матеріалів на основі Bi_2-Te_3 отриманих методом пресування

Пресовані матеріали на основі Bi_2Te_3 отримують з порошку попередньо синтезованого матеріалу, з суміші порошоків вихідних компонентів, взятих у стехіометричному співвідношенні [3]. Використовують два методи пресування: холодне пресування, яке полягає в брикетуванні порошку в холодній пресформі з подальшим спіканням у вакуумі, в атмосфері водню, інертного газу, і гаряче пресування порошку в нагрітій пресформі з додатковим відпалом зразка. Матеріали, отримані методами пресування, мають підвищену міцність за рахунок меж зерен, що перешкоджають поширенню розколу по площинах спайності. Крім того, цей метод є відносно недорогим. Однією з важливих термоелементних характеристик пресованих матеріалів є їх здатність витримувати ударні навантаження та термічні напруги. У (табл. 1) вказані термоелектричні характеристики матеріалів на основі *Bi-Te* отримані методом пресування.

Таблиця 1

Технології отримання та властивості термоелектричних матеріалів отриманих методом пресування.

Робоча температура, К	$Z, 10^{-3}, K^{-1}$	α , мВ/К	σ , Ом $^{-1}$ см $^{-1}$	κ , Вт/м·К	Тип матеріалу:	Склад матеріалу:	Довжина злитку, мм	Діаметр злитку, мм	Тиск пресування, МПа	Температура пресування, К	Джерело:
613-723	1.7	160	-	1.4	<i>N</i>	$(Bi_2Te_3)_{0.95}$ $(Bi_2Se_3)_{0.05}$	-	10 × 1	60	-	[1]
450-530	1.4	290	454	1.3	<i>P</i>	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	-	-	30	480	[2]
100-250	1.4	215	-	1.2	<i>P</i>	$BiSbTe$	-	1.25 - 25	-	-	[3]
380, 400, 420	2.69	223	-	0.95 1.09 1.17	<i>P</i>	$Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ $Te_{0.5}$	-	30	200	-	[4]

Продовження таблиці 1

700	3	-	-	-	N	$Bi_{0.5}Sb_{0.5}Te_{0.5}$	5×10	-	30	400 - 585	[5]
400-500	3	226	780	1.17	P	$Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$	-	-	700	450	[6]
25-250	0.45	171	0,25	0.55	P	$25\%Bi_2Te_3+$ $75\%Sb_2Te_3$	-	-	70	-	[7]
623-773	1.92	235	533	1.53	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ (120:1)	$5 \times 5 \times 10$	-	500	500	[8]
533-693	0.71	180	-	0.61	N	$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$	20×13	-	-	-	[9]
200-700	2.52	180	900	1.4	N	$Bi_2Te_{2.88}Se_{0.1}$ $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$	$30 \times 30 \times$ 20	-	-	-	[10]
200-700	2.41	180	900	1.4	P	$Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$	$30 \times 30 \times$ 20	-	-	-	[10]
200-600	1.65	175	890	16.5	N	$Bi_2Te_{2.3}Se_{0.7}$	-	-	-	-	[11]
200-600	2.45	182	1250	16.9	P	$Bi_{0.56}Te_{2.9}$ $Sb_{1.44}Se_{0.1M}$	-	-	-	-	[11]
300-550	3	-	-	-	P	$Bi_{0.4}Sb_{16}Te_3+Pb$	-	-	800	-	[12]
300-550	2	-	-	-	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	-	-	800	-	[12]
100-400	3.12	171	-	-	P	$Sb_{1.51}Bi_{0.49}Te_3$	$4 \times 2 \times 2$	-	1200	-	[13]

Всі данні в таблиці були впроваджені в програмний продукт для опису технологій та властивостей термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*. Подальше оновлення бази даних програмного продукту буде описано в подальших статтях.

Подальший розвиток програмного продукту для опису технологій та властивостей термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*.

Наразі в програмний продукт була впроваджена функція додавання нових записів в якій містяться данні про технологію вирощування та характеристики термоелектричного матеріалу на основі сполук *Bi-Te*. Загальний алгоритм роботи даної функції наступний.

- Виклик користувачем функції додавання.
 - Створення динамічної форми, та всіх її компонентів, згідно обраного методу отримання термоелектричних матеріалів.
 - Після занесення користувачем всіх необхідних даних про режим отримання термоелектричного матеріалу, програма перевіряє правильність даних.
 - Програма переходить в режим додавання даних.
 - Створюється новий запис у базі даних.
 - Перехід програми в робочий режим.
 - Видалення динамічної форми та всіх її компонентів.
- Загальний вигляд вікна додавання записів представлено на рис. 1.

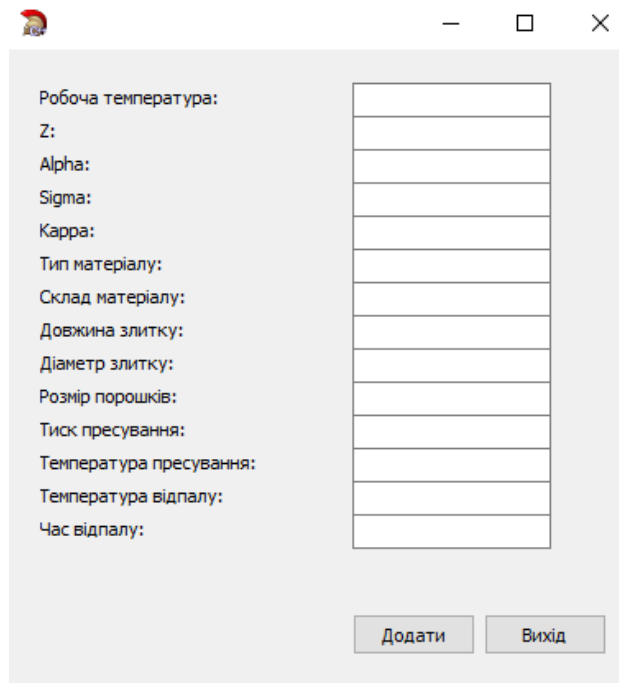
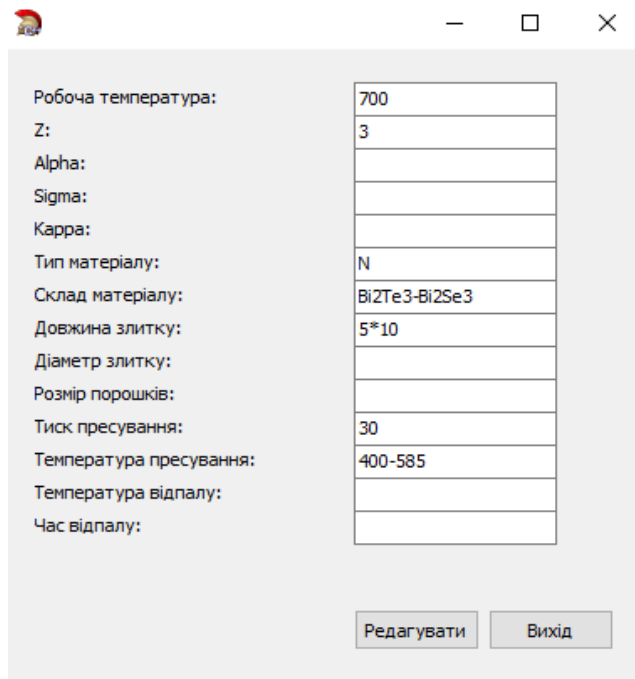


Рис. 1. Загальний вигляд вікна додавання записів.

Також була реалізована функція редагування вже наявних записів. Загальний алгоритм роботи даної функції наступний.

- Виклик користувачем функції редагування.
- Створення динамічної форми, та всіх її компонентів, згідно обраного методу отримання термоелектричних матеріалів.
- Переніс інформації з обраного запису в вікно редагування.
- Після внесення користувачем всіх необхідних коректив в режим отримання термоелектричного матеріалу, програма перевіряє правильність даних.
- Здійснюється перехід програми в режим редагування даних.
- Редагування обраного запису у базі даних.

- Перехід програми в робочий режим.
 - Видалення динамічної форми та всіх її компонентів.
- Загальний вигляд вікна редагування записів представлено на рис. 2



Робоча температура:	700
Z:	3
Alpha:	
Sigma:	
Карра:	
Тип матеріалу:	N
Склад матеріалу:	Bi2Te3-Bi2Se3
Довжина злитку:	5*10
Діаметр злитку:	
Розмір порошоків:	
Тиск пресування:	30
Температура пресування:	400-585
Температура відпалу:	
Час відпалу:	

Редагувати Вихід

Рис. 2. Загальний вигляд вікна редагування записів.

Слід зазначити, що в залежності від обраного методу отримання термоелектричного матеріалу створюється відповідне вікно додавання та редагування записів про режим отримання термоелектричного матеріалу. Подальший розвиток програмного продукту буде описано в майбутніх статтях.

Висновки

1. Проведено дослідження літературних джерел в яких описуються термоелектричні матеріали на основі *Bi-Te* отримані методом пресування.
2. Дані дослідження були додані до бази даних програмного продукту для опису технологій та властивостей отримання термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*.
3. Ведені нові функції в програмний продукт для опису технологій та властивостей отримання термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*.
4. Подальші версії програмного продукту будуть описані в наступних статтях.

Література

1. J.Y. Yang, X.A. Fan, R.G. Chen, W. Zhu, S.Q. Bao, X.K. Duan. Consolidation and thermoelectric properties of n-type bismuth telluride based materials by mechanical alloying and hot pressing. // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – P. 270–273.

2. Haoxiang Wei, Jiaqi Tang, Dongyan Xu. Effect of abnormal grain growth on thermoelectric properties of hot-pressed $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloys. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020.
3. Bed Poudel, Qing Hao, Yi Ma, Yucheng Lan, Austin Minnich, Bo Yu, Xiao Yan, Dezhi Wang, Andrew Muto, DaryooshVashaee, Xiaoyuan Chen, Junming Liu, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, Zhifeng Ren. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. // - 2008. – P. 634-638.
4. J. Seo, K. Park, D. Lee and C. Lee. Microstructure and thermoelectric properties of P-TYPE $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ compounds fabricated by hot pressing and hot extrusion. // *ScriptaMaterialia*. - Vol. 38. - No. 3. – 1998. - pp. 477–484.
5. Heon Phil Ha, Young Joo Oh, Dow Bin Hyun and Eui Pak Yoon. Thermoelectric Properties of n-type Bismuth Telluride Based Alloys Prepared by Hot Pressing and Zone Melting Method. // *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.* - Vol.10. - No.2. - (Sept. 2002).
6. Taek-Soo Kim, Ik-Soo Kim, Taek-Kyung Kim, Soon-Jik Hong, Byong-Sun Chun. Thermoelectric properties of p-type 25% Bi_2Te_3 +75% Sb_2Te_3 alloys manufactured by rapid solidification and hot pressing. // *Materials Science and Engineering*. - B90. –2002. – P. 42–46.
7. Jianxu Shi, Hualing Chen, ShuhaiJia, Wanjun Wang. Rapid and Low-cost Fabrication of Thermoelectric Composite Using Low-Pressure Cold Pressing and Thermocuring Methods. // *Materials Letters*. – 2018. - P. 299-302.
8. G.Kavei, K. Ahmadi and A. Seyyedi. Hot pressing effect on $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ mechanical and thermoelectric properties. // *Bull. Mater. Sci.* - Vol. 34. - No. 7. – 2011. - pp. 1591–1597.
9. Xi'an Fan, Zhenzhou Rong, Fan Yang, Xinzhi Cai, Xuewu Han, Guangqiang Li. Effect of process parameters of microwave activated hotpressing on the micro structure and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 basedalloys. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – P. 282-287.
10. Штерн Ю. И. Исследование электрофизических свойств и определение механизмов тепло- и электропроводности в термоэлектрических материалах на основе Bi_2Te_3 . // Московский государственный институт электронной техники. – 2008.
11. А. В. Симкин, А. В. Бирюков, Н. И. Репников, В. В. Ховайло. Термоэлектрическая эффективность низкотемпературных генераторных материалов и возможности ее повышения. // *Вестник Челябинского государственного университета*. - 2015. - № 7. - Физика. - Вып. 20. - С. 21–29.
12. O. Ben-Yehuda, R. Shuker, Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, and M. P. Dariel. Highly textured Bi_2Te_3 -based materials for thermoelectric energy conversion. // *Journal of Applied Physics*. – 2007.
13. J. Navratil, Z. Staryand T. Plechzek. Thermoelectric propertiesof P-type antimony Bismuth telluride alloys prepared by cold pressing. // *Materials Research Bulletin*. - Vol. 31. - No. 12. – 1996. - pp. 1559-1566.

Автори виражають подяку академіку НАНУ Анатичуку Лук'яну Івановичу за запропоновану тему статті.

Надійшли до редакції: 15.09.2021

Рибчаков Д.Е., Сербин М.В.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина,
e-mail: anatysh@gmail.com

**КОМПЬЮТЕРНЫЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ
И СВОЙСТВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ Bi_2-Te_3 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ**

В данной работе приводятся результаты исследования литературных источников, в которых описываются технологии и свойства термоэлектрических материалов полученных методом прессования. Приводятся результаты одного из этапов создания программного продукта для описания технологий получения и свойств термоэлектрического материала на основе соединений $Bi-Te$. Библиография: 13. рис. 2. табл. 1.

Ключевые слова: метод горячего прессования, метод холодного прессования, динамические элементы, теллурид висмута.

Rybchakov D.E., Serbyn M.V.

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,
e-mail: anatysh@gmail.com

**COMPUTER METHOD OF DESCRIPTION OF THE
TECHNOLOGIES AND PROPERTIES OF Bi_2-Te_3 -BASED
THERMOELECTRIC MATERIALS OBTAINED
BY THE PRESSING METHOD**

This paper presents the results of the study of literary sources describing the technologies and properties of thermoelectric materials obtained by the pressing method. The results of one of the stages of creating a software product for the description of the production technologies and properties of thermoelectric material based on $Bi-Te$ compounds are given. Bibliography: 13, Fig. 2, Table 1.

Key words: hot pressing method, cold pressing method, dynamic elements, bismuth telluride

References

1. Yang J.Y, Fan X.A., Chen R.G., Zhu W., Bao S.Q., Duan X.K. (2006). Consolidation and thermoelectric properties of n-type bismuth telluride based materials by mechanical alloying and hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, 270–273.

2. Wei Haoxiang, Tang Jiaqi, Xu Dongyan (2020). Effect of abnormal grain growth on thermoelectric properties of hot-pressed $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 817 (15). – 2020. – p. 153 – 284
3. Poudel Bed, Hao Qing, Ma Yi, Lan Yucheng, Minnich Austin, Yu Bo, Yan Xiao, Wang Dezhi, Muto Andrew, Vashaee Daryooshe, Chen Xiaoyuan, Liu Junming, Dresselhaus Mildred S., Chen Gang, Ren Zhifeng (2008). High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 634-638.
4. Seo J., Park K., Lee D. and Lee C. (1998). Microstructure and thermoelectric properties of *p*-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ compounds fabricated by hot pressing and hot extrusion. *Scripta Materialia*, 38 (3), 477 – 484.
5. Ha Heon Phil, Oh Young Joo, Hyun Dow Bin and Yoon Eui Pak (2002). Thermoelectric properties of *n*- type bismuth telluride based alloys prepared by hot pressing and zone melting method. *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, 10(2), Sept (2002).
6. Kim Taek-Soo Kim, Kim Ik-Soo, Kim Taek-Kyung, Hong Soon-Jik, Chun Byong-Sun (2002). Thermoelectric properties of *p*-type 25% Bi_2Te_3 +75% Sb_2Te_3 alloys manufactured by rapid solidification and hot pressing. *Materials Science and Engineering*, B90, P. 42–46.
7. Shi Jianxu, Chen Hualing, Jia Shuhai, Wang Wanjun (2018). Rapid and low-cost fabrication of thermoelectric composite using low-pressure cold pressing and thermocuring methods. *Materials Letters*, 299-302.
8. Kavei G., Ahmadi K and Seyyedi A. (2011). Hot pressing effect on $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ mechanical and thermoelectric properties. *Bull. Mater. Sci.*, 34 (7), 1591–1597.
9. Fan Xi'an, Rong Zhenzhou, Yang Fan, Cai Xinzhi, Han Xuewu, Li Guangqiang (2015). Effect of process parameters of microwave activated hot pressing on the microstructure and thermoelectric properties of Bi-Te-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 282-287.
10. Shtern Yu.I. (2008). Issledovaniie elektrofizicheskikh svoistv i opredeleniie mekhanizmov teplo- i elektroprovodnosti v termoelektricheskikh materialakh na osnove Bi_2Te_3 [Study of electrophysical properties and determination of the mechanisms of thermal and electrical conductivity in Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials]. *National Research University of Electronic Technology (MIET)* [in Russian].
11. Simkin A.V., Biriukov A.V., Repnikov N.I., Khovailo V.V. (2015). Termoelektricheskaiia effektivnost nizkotemperaturnykh generatornykh materialov i vozmozhnosti yeio povysheniia [Thermoelectric figure of merit of low-temperature generator materials and possibilities of its improvement]. *Bulletin of Cheliabinsk State University*, 7. Physics. Issue 20, 21–29.
12. Ben-Yehuda O., Shuker R., Gelbstein Y., Dashevsky Z. and Dariel M. P. (2007). Highly textured Bi_2Te_3 -based materials for thermoelectric energy conversion. *Journal of Applied Physics*, 101,113707.
13. Navratil J., Sary Z. and Plechzek T. (1996). Thermoelectric properties of *P*-type antimony bismuth telluride alloys prepared by cold pressing. *Materials Research Bulletin*, 31 (12), 1559-1566.

Submitted: 15.09.2021

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук, доцент¹
Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук²
Білинський-Слотило В.Р., канд. фіз.-мат. наук¹

¹Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна, e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua,
e-mail: slotulo@gmail.com

²Військово-технічний університет
ім. Ярослава Домбровського, вул. ген. Сільвестра Каліського, 2,
Варшава 46, 00-908, Польща, e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ УПОРЯДКОВАНИХ СПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ. 2. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ДІАГРАМИ СТАНУ *Bi-Pb-Te*

*Розроблено комплексний підхід для побудови теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем перспективних термоелектричних матеріалів. Представлено розрахунки ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (нго) в системі *Bi-Pb-Te* в залежності від міжатомних віддалей. Методами триангуляції побудовано схему розподілу фазових областей та ізотермічні перерізи в системі *Bi-Pb-Te*. На основі проміжних бінарних сполук *Pb-Te*; *Bi-Te*; *Pb-Bi*.*

Ключові слова: теоретичні моделі, хімічний зв'язок, нееквівалентні гібридні орбіталі, ефективні радіуси, електронна густина, енергія дисоціації, діаграми стану.

Вступ

Телурид вісмуту вважається найбільш вивченим термоелектричним матеріалом. Має високі термоелектричні параметри [1, 2].

Однак, незважаючи на багаторічні дослідження його фізико-хімічних властивостей, багато важливих питань залишаються не з'ясованими. Відкритим залишається питання про хімічні зв'язки, а теоретичне розуміння багатьох емпіричних залежностей пов'язане з переглядом поглядів на проблему міжатомних взаємодій [3].

У зв'язку з цим актуальним питанням залишається вивчення проблем синтезу нових матеріалів на основі телуридів з програмованими властивостями. При цьому пошук нових перспективних термоелектричних матеріалів все частіше зводиться до необхідності вивчення багатокомпонентних систем. Причиною є те, що в таких системах утворюються тверді фази

змінного складу в межах яких здійснюється перехід як по хімічному складу, так і структури з відповідними змінами фізичних властивостей [4, 5].

Природа хімічного зв'язку в таких системах змінюється в широких межах, що відображається на зміні структури ближнього порядку міжатомної взаємодії і пов'язане з особливостями діаграм стану та фазових та фазових перетворень як у твердому стані, так і в розплавах [6].

Однак слід зауважити, що при дослідженні складних систем класична схема розбиття їх на суму односторонніх експериментів уже не виявляє умов появи потрібних властивостей з перспективою їх зміни в потрібному напрямку оскільки такі системи нелінійні, а послідовної теорії фазових перетворень з позиції хімічного зв'язку ще немає [7].

Відбувається пошук нових способів і підходів до вирішення таких задач. Особливу актуальність і значимість набуває питання яким чином загальні принципи можна плідно використати для розв'язування поставлених нелінійних задач? Відповідь на це запитання пов'язана з багатошаровою структурою теоретичних знань в різних областях, що мають справу з нелінійними системами. Пізнання їх можливе на шляхах міждисциплінарного синтезу. Основою такого синтезу, згідно [7], є енергетичний підхід. При цьому енергія, як загальна міра різних видів взаємодії, розглядається як зі сторони її організаційної структури, так і функції стану. Об'єднання електронної, коливної та конфігураційної складових енергії дало можливість провести розрахунки процесів упорядкування в сплавах статистичними методами [8]; закономірностей формування ближнього порядку хімічного зв'язку в розплавах – квантово хімічними методами [9]; перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків в потрійних системах – методами мікроскопічної теорії з використанням розв'язків обернених задач та молекулярних моделей [10].

Дана робота є продовженням комплексних досліджень [3 – 10] і присвячена побудові теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем *Bi-Pb-Te*. Новим в дослідженні телуридів було те, що для розв'язування поставленої задачі використано метод, заснований на геометричних властивостях трикутника [11]. Цей математичний підхід - метод тріангуляції - дає можливість розв'язати ряд задач фізики, хімії, математики... Зокрема в хімії при вивченні діаграм стану потрійних систем такий підхід дозволяє провести їх розподіл на більш прості бінарні з урахуванням закономірностей хімічної взаємодії (розчинності; заміщення; обміну; утворення сполук; утворення твердих розчинів та механічних сумішей).

В даній роботі розв'язується обернена задача тріангуляції: по експериментально встановлених і наведених в [12] діаграмах стану подвійних сплавів з урахуванням хімічної взаємодії між елементами *Bi*, *Pb*, *Te*, що знаходяться у вершинах трикутника, побудовано схему розподілу фазових областей для різних ізотермічних перерізів в системі *Bi-Pb-Te*, а параметри фазових перетворень – розраховано теоретично методами квантової хімії [7].

Наявність такої інформації дає можливість описати теоретично процеси плавлення та кристалізації в потрійних системах *Bi-Pb-Te* та оптимізувати синтез нових матеріалів на їх основі з програмованими властивостями.

Теоретичні моделі діаграм стану.

При побудові теоретичної моделі *Bi-Pb-Te* необхідно було узагальнити результати експериментальних досліджень бінарних діаграм стану *Pb-Te*; *Bi-Te*; *Pb-Bi* [12]; фізико-хімічних властивостей та результатів досліджень квантових закономірностей вихідних компонентів[9,10]. Спочатку було дано аналіз бінарних діаграм стану і побудовано ізотермічні перерізи при різних температурах. Далі шляхом побудови відповідних конодних трикутників було визначено кількісні співвідношення співіснуючих фаз та встановлено межі рівноваги фаз в областях рідина – кристал. Це дозволило передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення. Отримані результати приведені на рис 1-4, де введено наступні позначення:

- α - тверда фаза на основі *Bi*;
- β - тверда фаза на основі *Te*;
- γ - тверда фаза на основі *Pb*;
- ϵ - тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук *Bi-Te*;
- ζ - тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук *Pb-Te*;
- σ - тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук *Pb-Bi*;
- δ - тверда фаза на основі проміжної потрійної сполуки *Bi-Pb-Te*.
- L*- рідина-рідина.

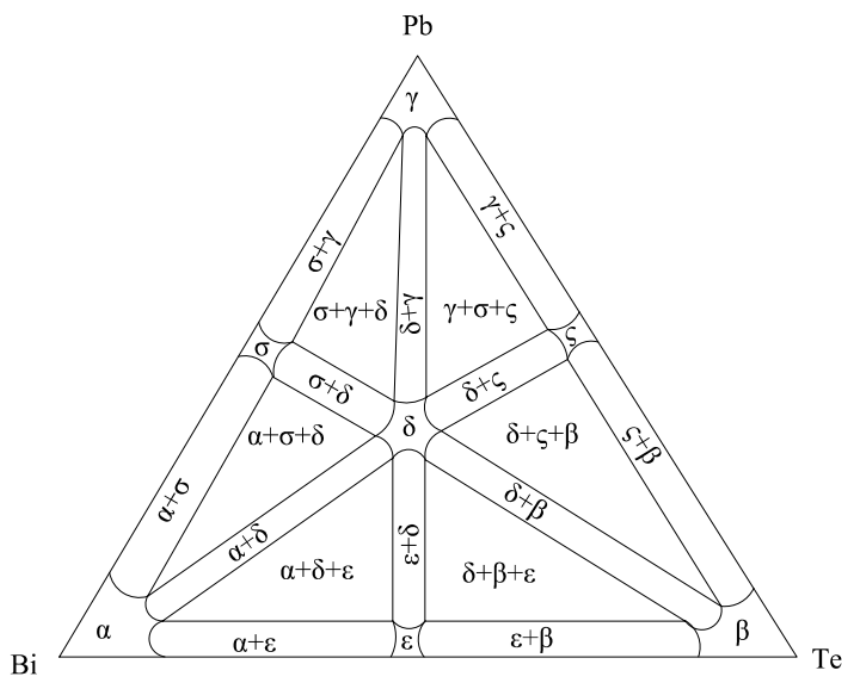


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані *Bi-Pb-Te*.

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей *Bi-Pb-Te* у твердому стані. Чітко прослідковується поділ потрійної системи *Bi-Pb-Te* на шість впорядкованих потрійних підсистем. Це дає можливість розглядати питання міжатомної взаємодії як з позиції діаграм

стану так і хімічного зв'язку. Слід також зауважити, що при наявності додаткових експериментальних даних число впорядкованих потрійних систем може бути і більшим.

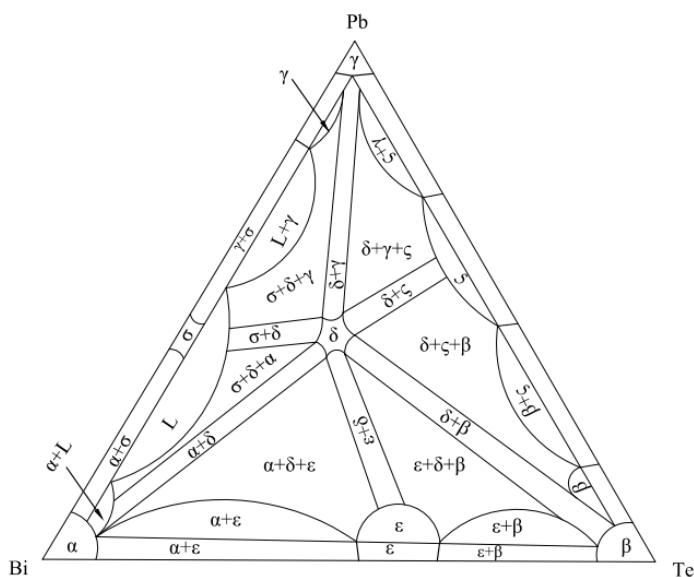


Рис. 2. Ізотермічний переріз Bi-Pb-Te при $t = 200^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 200^\circ\text{C}$, яка є нижчою за температуру плавлення компонентів Bi, Pb, Te і в той же час вищою за температуру першої евтектики системи Pb-Bi. Більшу частину перерізу Pb-Bi займає рідина L. Двофазна рівновага $(L+\alpha)$, $(L+\gamma)$, $(L+\sigma)$ здійснюється первинними кристалами α і γ , а також σ - кристалами (На основі сполук Bi_mPb_m) і рідиною.

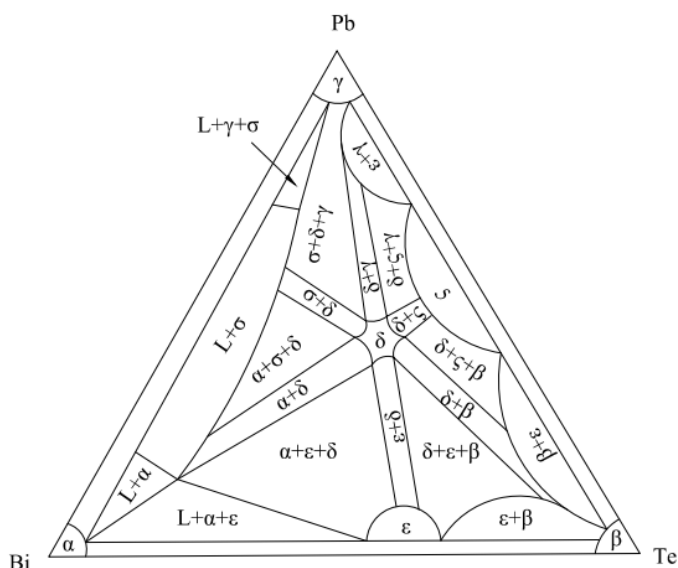


Рис. 3. Ізотермічний переріз Bi-Pb-Te при $t=300^\circ\text{C}$.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз при температурі 300°C , яка є дещо нижчою за температуру плавлення компонентів Pb та Te. Як і попередньому випадку більшу частину

перерізу *Pb-Bi* займає рідина *L*, але на відміну від попереднього випадку на перерізі присутні коноїдні трикутники з рівноважними фазами ($L+\alpha+\epsilon$) та ($L+\gamma+\sigma$), які здійснюються первинними кристалами. α та γ , а також ϵ та σ кристалами (на основі сполук Bi_nTe_m та Bi_ePb_k) і рідиною *L*. Саме такий поділ потрійних систем на окремі сектори подвійних діаграм стану дає можливість досліджувати тонку структуру охолодження і нагріву окремих елементів в залежності від їх оточення та процесів формування ближнього порядку хімічного зв'язку.

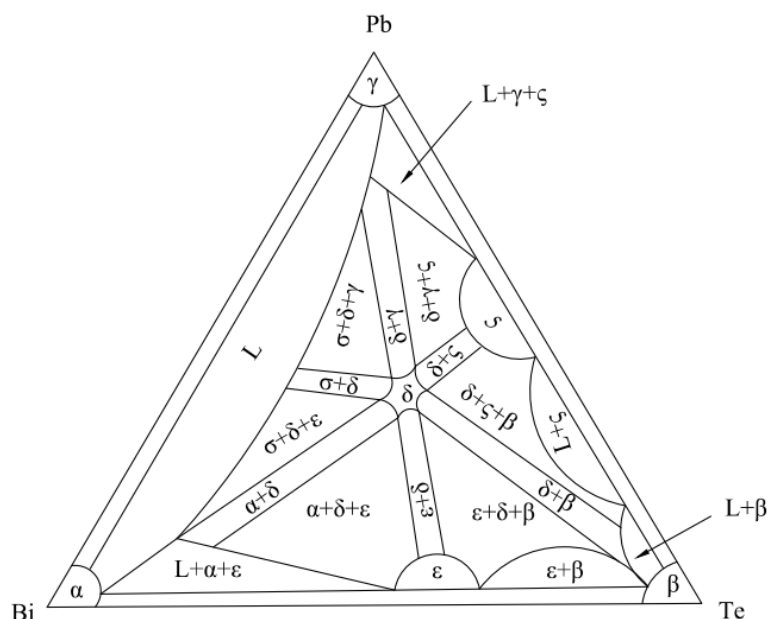


Рис. 4. Ізотермічний переріз *Bi-Pb-Te* при $t=400^\circ\text{C}$.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз при $t=400^\circ\text{C}$, яка вища від температури плавлення *Bi* та *Pb*. Весь переріз *Bi-Pb* займає рідина, а на діаграмах *Bi-Te* та *Pb-Te* трифазні рівноваги представлені коноїдним трикутниками із фазами ($L+\alpha+\epsilon$) та ($L+\gamma+\sigma$). Сплави трикутника *Bi-Pb-Te* при даній температурі знаходяться у твердому стані. Таким чином, приведені ізотермічні зрізи дають можливість:

1. Визначити кількісні співвідношення співіснуючих фаз та їх концентрацій;
2. Встановити межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал та перетвореннями в твердому стані;
3. Розрізнити діаграми стану, що відповідають хімічним сполукам та твердим розчинам різних концентрацій і механічним сумішам;
4. Відділити межі діаграм стану евтектичного та перитектичного типу.
5. Передбачити випадки інконгруентного плавлення хімічних сполук, склад яких відрізняється від складу вихідної сполуки.

Однак, слід також відзначити, що самі лише ізотермічні зрізи ще не вказують температурних точок фазових переходів багатокомпонентних систем. В таких випадках застосовують додатково методи, які поєднують аналітичні та топологічні підходи з

розрахунками енергії взаємодії компонентів в обох фазах, і підвищують роль теоретичних розрахунків при побудові діаграми стану потрійних систем.

Теоретичні моделі хімічного зв'язку упорядкованих сплавів *Bi-Pb-Te*

Теоретичний аналіз емпіричних залежностей процесів кристалізації пов'язаний з переглядом поглядів на проблему міжатомної взаємодії та появою нових представлень, що не завжди є результатом розвитку існуючих теорій, а здебільшого заперечує деякі з них.

Аналітичні співвідношення, що відображають квантові закономірності міжатомної взаємодії в телури були приведені в роботах [9, 10]. Однак єдиного кількісного методу розрахунку електронної будови сполук і сплавів телуру на основі як квантовомеханічного так і емпіричного підходу ще немає.

Так, наприклад, розрахунок розподілу електронної густини між взаємодіючими атомами методами квантової механіки не враховує того, що різний вид їх гібридних орбіталей впливає на силу зв'язку електронів з ядром, а розподіл електронної густини навколо ізолюваного атома(іона), згідно методу розрахунку, має сферичну симетрію. Цей факт входить в протиріччя з тим, що утворення хімічного зв'язку супроводжується перебудовою валентних електронних оболонок взаємодіючих атомів, та перерозподілом електронної густини вздовж хімічних зв'язків.

З іншого боку врахування статистичних закономірностей дозволило отримати залежність електронів n на зовнішній оболонці атома від радіуса Фермі r_F . Встановлення співвідношення між r_F та n можна вважати початком кількісної теорії хімічного зв'язку[13].

Емпіричну інформацію про властивості атомів та іонів на основі досвіду і традицій кристалохімічного підходу можна об'єднати ввівши представлення про неполяризовані іонні радіуси $R_{ин}$ [13]. Оскільки і функції, в які входять радіуси Фермі $r_F = f(n)$ і рівняння, в які входять $R_{ин}$ визначають електронні конфігурації взаємодіючих атомів в залежності від довжини і числа утворених ними зв'язків, то все це дає підстави вважати поняття радіуса Фермі і неполяризованого радіуса тотожними і позначати одним символом R_u – ефективні іонні радіуси.

Незважаючи на недосконалість, з теоретичної точки зору, понять кристалохімічного радіуса іонів, електронегативності, поляризованоті та інших емпіричних критеріїв їх позитивна роль в систематизації експериментальних даних і розвитку представлень про природу міжатомної взаємодії не викликає сумнівів, оскільки визначення чисельних значень цих критеріїв проводиться на основі узагальнення дослідних даних в поєднанні з їх інтерпретацією з позицій квантової механіки, в яких зосереджена важлива інформація про природу міжатомних взаємодій.

Найбільш корисним при пошуках форми графічного розв'язку задачі про зв'язок R_u із n виявилися чисельні значення електронегативності. Взаємозв'язок $\tan \alpha = \frac{\Delta \log R_u}{\Delta n}$ і електронегативності не дає можливості змінювати співставлювані величини довільно, фіксуючи положення прямих в координатах $\log R_u = f(n)$. Добре узгодження комплексу

дослідних даних про різні фізико-хімічні властивості атомів та їх іонів з величинами R_u та $\tan \alpha$ дає постульована залежність

$$\log R_{uA}^x = \log R_{uA}^0 - x \tan \alpha, \quad (1)$$

де R_{uA}^0 – радіус атомів в незбудженому стані, а x – валентність, що дозволяє стверджувати що вивід рівнянь для іонних радіусів ґрунтується на узагальненні основного емпіричного матеріалу фізики та хімії і їх корисність визначається тим наскільки їх використання дозволяє подолати труднощі сучасної теорії хімічного зв'язку і отримати досить точний і фізично обґрунтований результат міжатомної взаємодії.

Як уже відмічалось, утворення хімічного зв'язку супроводжується перебудовою валентних електронних оболонок взаємодіючих атомів. Можливість використання системи іонних радіусів для їх описання слідує із основних положень квантової механіки. Оскільки рівняння системи іонних радіусів описують зміну R_u атомів A і B при зміні числа електронів на орбіталях кожного, то допускаючи рівність абсолютних значень зарядів взаємодіючих атомів, залежність (1) приймає вигляд системи рівнянь[13]:

$$\lg R_{uA}^{+x} = \lg R_{uA}^0 - x \tan \alpha_A, \quad (2)$$

$$\lg R_{uB}^{-x} = \lg R_{uB}^0 + x \tan \alpha_B, \quad (3)$$

$$d_1^0 = \log R_{uA}^{+x} + \log R_{uB}^{-1}, \quad (4)$$

Наявність d_{min} і двох можливих значень z_{ef} для $d_1 > d_{min}$ з позиції кристалохімічного підходу обґрунтовується збільшенням міжядерної відстані при зміні іонності та ковалентності між одними і тими ж партнерами.

Основним недоліком такого підходу є те, що в багатьох випадках між'ядерні відстані $A-B$ в молекулярних і кристалічних сполуках і сплавах менші від значення d_{min} і розраховувати заряд іонів по діаграмах $z_{ef} = f(d)$ неможливо. Тому подолати труднощі можна лише відмовившись від спроби трактування розв'язку системи (2)-(4) з точки зору кристалохімічного підходу. Причиною є те що в самій системі (2)-(4) об'єднуються ідеї теорії поляризації і концепції електронегативності (ЕН), так як вона описує сумісну зміну поляризованості аніона і катіона в залежності від $\tan \alpha$. З позиції квантовомеханічного підходу до розв'язання проблеми хімічного зв'язку система (2)-(4) формально розглядає геометричні умови контакту сферичних електронних оболонок з різною густиною на межі. При цьому єдина квантова система замінюється арифметичною сумою частин, що зберігають свою індивідуальність, а складний процес перебудови електронних оболонок взаємодіючих атомів зводиться до простої передачі електронів з орбіталей одного на орбіталі другого. Таким чином, неохідні додаткові критерії що дозволяють кристалохімічну систему (2)-(4) перевести на мову квантової хімії. Необхідно врахувати, що в зоні зв'язуючих локалізованих орбіталей сферична симетрія електронної

густини порушена і для $d_l > d_{min}$ утворення зв'язків $A-B$ супроводжується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії і цей зв'язок стає донорним.

Таким чином при $d_l \neq d_{min}$ зміна значень z_{ef} атомів має змінюватися так щоб забезпечувалася рівність густини станів на межі відповідних іонів. Ця умова виконується, якщо вилучення $(+\Delta e)$ електронів, чи їх локалізація $(-\Delta e)$, на даному напрямку зв'язку однаково змінюють значення зарядів які має дана пара при $d_l = d_{min}$, тобто $z_{efA}(B) = z_{min} A(B) + (\Delta e/z)$. Розраховані таким чином z_{ef} та R_u характеризують для довільного d_l умови збереження неперервності хвильової функції в зоні взаємодіючих атомів. Ці умови описуються системою рівнянь:

$$d_l = R_{uA}^{zA} + R_{uB}^{zB} \quad (5)$$

$$\log R_{uA}^{zA} = \log R_{uA}^0 - \left(z_{min A} + \frac{\Delta e}{r} \right) \tan \alpha, \quad (6)$$

$$\log R_{uB}^{zB} = \log R_{uB}^0 - \left(z_{min B} + \frac{\Delta e}{r} \right) \tan \beta, \quad (7)$$

Зовні рівняння (2)-(4) та (5)-(7) подібні, але в дійсності заміна x на $\left(z_{min} + \frac{\Delta e}{r} \right)$ змінює їх фізичний зміст. Функція $d_l = f(z_{ef})$ розраховується у відповідності з традиціями кристалохімічного підходу ($Z_A = Z_B$), коректна з квантомолекулярної точки зору лише при $d = d_{min}$, але цього виявляється достатньо, щоб система (5)-(7) розв'язувалась при відомому d_l . При такому підході система (5)-(7) дозволяє узгодити теоретичну частину з експериментальною і була розв'язана при всіх можливих значеннях d_i в розглянутих сполуках. Таким чином, в результаті врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу, вираз для енергії хімічних зв'язків набуває виду:

$$D_{A-B}^{(i)} = \frac{c_1 (R_{uA}^0 + R_{uB}^0)}{(\tan \alpha_A + \tan \alpha_B)} \left(\frac{c_2 d_i}{d_l^2 - R_{uA} R_{uB}} - \frac{1}{d_i} \right) \quad (8)$$

де $R_{uA(B)}^0$ і $\tan \alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2)-(4) для атомів A і B , а R_{uA} і R_{uB} – ефективні радіуси їх іонів, в зв'язках $A-B$ довжиною d_i , i -кількість нееквівалентних міжатомних відстаней в розглядуваних сполуках; C_1 - коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії (вимірюється в електровольтах); C_2 - коефіцієнт залежний від типу кристалічної структури та хімічного зв'язку і вибирається безрозмірним.

Приведені рівняння були використані при розрахунках ефективних зарядів, ефективних радіусів і енергій дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків сполук і сплавів, що входять до складу потрійної системи $Bi-Pb-Te$. Результат розрахунків коефіцієнтів рівнянь (2)-(4) $R_u^{(0)}$ та $\tan \alpha$ вихідних компонентів приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь вихідних компонентів

Z	Елемент	$R_u^{(0)}(A)$	$\tan\alpha$
52	Te	1.57	0.076
82	Pb	1.53	0.0675
83	Bi	1.63	0.068

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} і енергії дисоціації для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i ($1 \leq i \leq 8$) структурних модифікацій вісмуту приведені в табл. 2.

Таблиця 2

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i різних структурних модифікацій вісмуту.

Параметри	Bi							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{екс}(A)$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5	3.7	4.7
$d_i^{меоп}(A)$	2.805	2.9033	3.009	3.1008	3.3036	3.5034	3.7008	4.7024
$R_u(A)$	1.4025	1.45165	1.5045	1.5504	1.651	1.7517	1.8504	2.3512
Δq_i	0.13	0.10064	0.06936	0.0435	-0.111	-0.0625	-0.11	-0.318
$D_i(ev)$	2.8536	2.75524	2.6634	2.577	2.421	2.2829	2.1595	1.700

Результати розрахунків для телуру та свинцю приведені в таблицях 3 та 4.

Таблиця 3

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i різних структурних різновидів телуру.

Параметри	Te							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{екс}(A)$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.3	3,5	3,7	4.7
$d_i^{меоп}(A)$	2.8024	2.9046	3.00558	3.1018	3.30056	3.4998	3.7014	4.7042

Продовження таблиці 3

$R_{ui}(A)$	1.4012	1.4523	1.50279	1.5509	1.65028	1.7499	1.8507	2.3521
Δq_i	0.0988	0.06764	0.038	0.01064	-0.04332	-0.09424	-0.143	-0.35112
$D_i(eV)$	2.45927	2.37447	2.29533	2.2213	2.0866	1.9674	1.86107	1.465097

Таблиця 4

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на різних міжатомних відстанях d_i різних структурних різновидів Pb.

Параметри	Pb							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{exc}(A)$	2.8	2.9	3.0	3,1	3,3	3.5	3.7	4.7
$d_i^{meop}(A)$	2.80057	2.90024	3.00345	3.1006	3.302	3.50032	3.7016	4.699
$R_{ui}(A)$	1.400285	1.45012	1.50428	1.5503	1.651	1.75016	1.8508	2.3495
Δq_i	0.07695	0.046575	0.0162	0.011475	-0.06615	-0.1168	-0.1654	-0.3726
$D_i(eV)$	2.6984	2.5272	2.5185	2.43729	2.289562	2.15873	2.04204	1.60756

Що стосується вказаних вище параметрів для сполук Bi-Te, Pb-Te та Pb-Bi то вони приведені в таблицях 5,6,7.

Таблиця 5

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних відстанях d_i різних структурних різновидів Bi-Te.

Параметри	Bi-Te							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{exc}(A)$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5	3.7	4.7
$d_i^{meop}(A)$	2.803	2.906	3.0048	3.106	3.303	3.502	3.702	4.707
$R_{ui}^{Bi}(A)$	1.438	1.488	1.536	1.584	1.681	1.775	1.871	2.347
$R_{ui}^{Te}(A)$	1.365	1.418	1.468	1.522	1.622	1.727	1.831	2.36
Δq_i	0.1152	0.08352	0.05472	0.02736	-0.0288	-0.0785	-0.126	-0.3355
$D_i(eV)$	2.6429	2.5664	2.4672	2.38814	2.24367	2.115826	2.00169	1.576

Таблиця 6

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних віддальх d_i різних структурних різновидів Pb-Te.

Параметри	Pb-Te							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{exc}(A)$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5	3.7	4.7
$d_i^{meop}(A)$	2.804	2.904	2.998	3.104	3.302	3.504	3.7062	4.7037
$R_{ui}^{Pb}(A)$	1.392	1.4378	1.4827	1.531	1.6231	1.7163	1.8096	2.2635
$R_{ui}^{Te}(A)$	1.412	1.4662	1.5153	1.573	1.6771	1.7877	1.8966	2.4402
Δq_i	0.0868	0.0574	0.0290	-	-0.05455	-0.106	-0.1549	-0.36162
$D_i(ev)$	2.5718	2.4828	2.40	2.344	2.18132	2.05638	1.945	1.5291

Таблиця 7

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{ui} , енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних віддальх d_i різних структурних різновидів Pb-Bi.

Параметри	Pb-Bi							
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
$d_i^{exc}(A)$	2.	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5	3.7	4.7
$d_i^{meop}(A)$	2.8028	2.90014	3.0014	3.11	3.306	3.5027	3.7051	4.704
$R_{ui}^{Pb}(A)$	1.3574	1.40464	1.4535	1.506	1.601	1.6952	1.7928	2.273
$R_{ui}^{Bi}(A)$	1.4454	1.4955	1.5479	1.604	1.705	1.8075	1.9123	2.451
Δq_i	0.104	0.0745	0.0447	0.01355	-0.0393	-0.0894	-0.1382	-0.3455
$D_i(ev)$	2.773	2.677	2.588	2.504	2.3528	2.2181	2.098	1.65148

В приведених таблицях значення коефіцієнтів C_1 і C_2 при розрахунках в першому наближенні вибрані рівними одиниці.

Обговорення результатів

Як слідує з результатів, приведених в таблиці 2 з ростом міжатомних відстаней енергія дисоціації, відповідних хімічних зв'язків зменшується, перерозподіл електронної густини в інтервалі міжатомних відстаней $3.1 \leq d_i \leq 3.3$ мінє знак. Це означає, що хімічні зв'язки можуть за певних умов бути як донорами так і акцепторними. В свою чергу це підтверджує експериментально встановлений факт [14], що в сполуках вісмут має різні ступені окислення, які можуть приймати значення від -3 до +5 і можуть проявляти електронні властивості в

напівпровідникових розплавах як металізуючі рідини, напівметалічні рідини та напівпровідники з одно- та двобічним розташуванням [15].

Таким чином використання отриманих результатів досліджень електронних властивостей вісмуту дають можливість прогнозувати форму ліквідуса, а значить і тип плавлення отриманого матеріалу.

Що стосується телуру, то з ростом міжатомних відстаней енергія дисоціації хімічних зв'язків спадає, а перерозподіл електронної густини змінює знак, як і вісмут. Телур також може мати різний ступінь окислення +4, +6 та -2, має напівпровідникові властивості. В розплавах з вісмутом та свинцем веде себе як напівметалічна рідина.

Отримані в роботі результати розрахунків ефективних зарядів, ефективних радіусів, енергій дисоціації добре узгоджуються з результатами термічного перегрупування атомів, при формуванні ближнього порядку хімічного зв'язку в системах *Bi-Te*, *Pb-Te* та *Pb-Bi*, що розширює технологічні можливості при розляді фазових перетворень, на які впливають такі фактори як руйнування існуючих зв'язків та утворення нових. Це дає можливість проводити розрахунки впливу складу на утворення зародків нової фази впливу розподілу фазових складових на фізичні властивості отримуваних матеріалів.

Висновки

1. Запропоновано метод побудови теоретичних моделей упорядкованих сплавів *Pb-Bi-Te* з використанням геометричних властивостей трикутника.
2. Побудована схема розподілу фазових областей та ізотермічні перерізи в потрійних системах *Bi-Pb-Te*.
3. Проведено розрахунки ефективних радіусів ефективних зарядів, енергій дисоціації в потрійних системах *Bi-Pb-Te*.
4. Отримані результати узгоджуються з результатами розрахунків параметрів хімічного зв'язку методами мікроскопічної теорії [3-5], [7] і можуть бути використані при розробці технологічних режимів отримання нових матеріалів на основі *Bi-Pb-Te*.

Література

1. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов. И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – М: Наука, 1972. – 320 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка. 1979. – 768 с.
3. Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р. Моделі хімічного зв'язку Bi_2Te_3 // Термоелектрика. – 2017. – №3. – с. 13-22.
4. Belotskij D.P., Manik O.N. On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. №1. J. Thermoelectricity, (1996) №1, 21-47.
5. Belotskij D.P., D.P., Manik O.N. On the relationship of electronic properties and structures of

- melts to the diagrams of state in the thermoelectric material. 2. Phase changes and electronic properties of melts// J. Thermoelectricity, (1996). №2, 23-57.
6. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 1. Хімічний зв'язок та діаграми стану In-Cd-Sb// Термоелектрика. – 2021. – №2. – с. 32-42.
 7. Маник М.О. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. // Україна. Чернівці: Прут. – 1999. – С. 432.
 8. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів антимонідів кадмію // Термоелектрика. – 2018. – №4. – с. 14-28
 9. А.А. Ащеулов, О.Н. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Билинский-Слотыло Молекулярная модель и химическая связь телура // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. – Т. 89, № 5-6. – С. 46 – 50.
 10. А.А. Ащеулов, О.М. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білінський-Слотило Особливості хімічного зв'язку телуру // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 389 – 394.
 11. Барчій І. Є., Переш Є. Ю., Різак В. М., Худолій В. О. Гетерогенні рівноваги // Україна, Ужгород: вид. Закарпаття. – 2003. – 211с.
 12. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М: Металлургиздат, 1962, т. 1,2.
 13. Приходько Э. В. О взаимосвязи термодинамических характеристик ионов с параметрами их электронного строения // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1991. – №2 – С. 1–4.
 14. А.І. Гончаров, М.Ю. Корнілов. Довідник з хімії. // Україна, Київ: видавниче об'єднання "Вища школа". -1974. -304с.
 15. Білоцький Д.П. Маник О.М. Про взаємозв'язок електронних властивостей і структури розплавів термоелектричних матеріалів з діаграмами стану. Класифікація електронних розплавів напівпровідників// Термоелектрика. – 2004. – №1. – с.33 – 48.

Надійшла до редакції: 20.09.2021

Маник О.М., канд. физ.-мат. наук, доцент¹
Маник Т.О., канд. физ.-мат. наук²
Білінський-Слотило В.Р., канд. физ.-мат. наук¹

¹Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина,
e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua, e-mail: slotulo@gmail.com

²Военно-технический университет им. Ярослава Домбровского,
ул. ген. Сильвестра Калиского, 2, Варшава 46, 00-908, Польша,
e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УПРАВЛЯЕМЫХ СПЛАВОВ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. 1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ *Bi-Pb-Te*

Разработан комплексный подход для построения теоретических моделей упорядоченных сплавов тройных систем перспективных термоэлектрических материалов. Представлены расчеты эффективных радиусов, перераспределения электронной плотности и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (нго) в системе Bi-Pb-Te в зависимости от межатомных расстояний. Методами триангуляции построена схема распределения фазовых областей и изотермические сечения в системе Bi-Pb-Te. На основе промежуточных бинарных соединений Pb-Te; Bi-Te; Pb-Bi.

Ключевые слова: теоретические модели, химическая связь, неэквивалентные гибридные орбитали, эффективные радиусы, электронная плотность, энергия диссоциации, диаграммы состояния.

Manik O.M., *Cand. of Phys. and Math. Sciences, docent*¹

Manik T.O., *Cand. of Phys. and Math. Sciences*²

Bilynskyi-Slotylo V.R., *Cand. of Phys. and Math. Sciences*¹

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

2 Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

²Yaroslav Dombrowski Military-Technical University, 2 gen. Sylwester

Kaliski str., Warsaw 46, 00-908, Poland, e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

THEORETICAL MODELS OF ORDERED ALLOYS OF TERNARY SYSTEMS THERMOELECTRIC MATERIAL. 2. CHEMICAL BOND AND STATE DIAGRAMS OF *Bi-Pb-Te*

A comprehensive approach has been developed for the construction of theoretical models of ordered alloys of ternary systems of promising thermoelectric materials. Calculations of effective radii, redistribution of electron density and dissociation energy of non-equivalent hybrid orbitals (NHO) in the Bi-Pb-Te system depending on interatomic distances are presented. Triangulation methods were used to construct the distribution scheme of phase areas and isothermal sections in the Bi-Pb-Te system based on intermediate binary compounds Pb-Te; Bi-Te; Pb-Bi.

Key words: theoretical models, chemical bond, non-equivalent hybrid orbitals, effective radii, electron density, dissociation energy, state diagrams.

References

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikoviyie termoelektricheskiie materaily na osnove Bi₂Te₃ [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi₂Te₃]. Moscow: Nauka [in Russian].*
2. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroystva: Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: Reference book]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].*
3. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2017). Chemical bond models of Bi₂Te₃. *J. Thermoelectricity*, 3, 13-22.
4. Belotskiy D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. *J. Thermoelectricity*, 1, 21-47.
5. Belotskiy D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship of electronic properties and structures of melts to the diagrams of state in the thermoelectric material. 2. Phase changes and electronic properties of melts. *J. Thermoelectricity*, 2, 23-57.
6. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2021). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. Chemical bond and diagrams of state of In-Cd-Sb. *J. Thermoelectricity*, 2, 32-42.
7. Manik O.M. (1999). *Bahatofaktornyi pidkhid v teoretychnomu materialoznavstvi. [Multi-factor approach in theoretical materials science]. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].*
8. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2018). Theoretical models of ordered cadmium antimonide alloys. *J. Thermoelectricity*, 4, 14-28
9. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2010). Molecular model and chemical bond of tellurium. *Tekhnologiya i konstruirovaniie v elektronnoi apparature*, 89 (5-6). pp. 46–50.
10. Ashcheulov A.A., Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2011). Peculiarities of tellurium chemical bond. *Physics and Chemistry of Solid State*, 12 (2), 389 – 394.
11. Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Rizak V.M., Khudolii V.O. (2003). *Heterogenni rivnovahy. [Heterogeneous equilibria]. Uzhhorod: Zakarpattia Publ. [in Ukrainian].*
12. Hansen M., Anderko K. (1962). *Struktura dvoynykh splavov. [Structure of double alloys]. Moscow: Metallurgizdat, Vol.1,2 [in Russian].*
13. Prikhodko E.V. (1991). On the relation between thermodynamic characteristics of ions with the parameters of their electronic structure. *Izvestia VUZ. Black metallurgy*, 2, 1–4.
14. Goncharov A.I., Kornilov M.Yu. (1974). *Chemistry handbook. Kyiv: Vyscha Shkola [in Ukrainian].*
15. Bilotskii D.P., Manik O.M. (2004). On the relationship between electronic properties and structure
16. of melts of thermoelectric materials with state diagrams. Classification of electronic melts of semiconductors. *J. Thermoelectricity*, 1, 33 – 48.

Submitted: 20.09.2021

УДК 53.082

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}
Черкез Р.Г. *канд. фіз-мат. наук, в.о. професор*^{1,2}
Щербатий Д.В.²

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatych@gmail.com;

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОНИКНОГО ГЕНЕРАТОРНОГО ТЕРМОЕЛЕМЕНТА

В роботі представлені результати комп'ютерних досліджень 3D моделі проникного генераторного термоелемента. Приведено фізичну модель та конструкцію проникного термоелемента, представлено її математичний опис. Створено метод розрахунку термоелемента на основі пакета прикладних комп'ютерних програм Comsol Multiphysics. Розраховано залежності енергетичних характеристик термоелемента з матеріалів на основі Bi-Te-Se-Sb від висоти вітки термоелемента.

Ключові слова: проникний термоелемент, комп'ютерне моделювання, генерація електричної енергії, енергетичні характеристики.

Вступ

Найбільш широке застосування термоелектричних перетворювачів енергії засновано на використанні термопарного елемента [1, 2]. Ефективність перетворення енергії якого визначається параметром добротності використаних матеріалів Z . Тому, пошук матеріалів з максимальним значенням параметра добротності стає основною задачею термоелектричного матеріалознавства. Однак, незважаючи на інтенсивні дослідження, в цьому напрямку, суттєвого зростання добротності за останні 20-30 років не спостерігається [3, 4]. Максимальні значення безрозмірного параметру добротності термоелектричних матеріалів промислового використання залишаються на рівні $1 \div 1.2$. Отже, для покращення ефективності необхідно використання нових, нетрадиційних підходів які полягають у використанні інших нетрадиційних варіантів фізичних моделей термоелементів, що є основною складовою термоелектричного перетворювача енергії.

Одним із них є використання термоелементів із розвиненою внутрішньою поверхнею

теплообміну – проникних термоелементів. В таких термоелементах теплообмін з джерелом та стоком тепла відбувається не тільки на спаях, а й в об'ємі вітки. Вже перші теоретичні [5] та експериментальні [6] дослідження для охолодження потоків газів показали на їх перспективність. Вони вказують на можливість покращення ефективності перетворення енергії в $1.3 \div 1.4$ рази.

Однак, такі дослідження були проведені для моделі яка складна для практичної реалізації. Тому, необхідно створення та дослідження більш реальної 3D моделі проникного термоелемента, що є метою даної роботи.

Фізична модель та її математичний опис

Фізичну модель проникного термоелемента, у якого теплообмін з теплоносієм відбувається не тільки через комутаційні пластини, а й з бічними поверхнями вітки, наведено на рис. 1. Вона включає вітки n – та p – типу провідності (2, 10) охоплені адіабатичною ізоляцією 1 та 8, які разом утворюють канали 5, 6, 9. Через канал 6 подається теплоносієм 7 з температурою T_h який перетікає через канали 3, 5 та 5, 9. Вітки виконані з однорідного матеріалу на основі *Bi-Te* з максимальним значенням добротності Z в інтервалі температур $20 \div 320$ °С. Температурну залежність параметрів матеріалу слід врахувати. Комутаційні пластини c виконані з міді, комутаційний опір – 10^{-6} Ом см². Температура T_0 нижніх комутаційних пластин термостатовано. Вітки n – та p – типу провідності з'єднані між собою тонким прошарком 14, теплопровідністю, електропровідністю та товщиною яких нехтуємо. Матеріал віток є однорідним і ізотропним з відомими температурними залежностями: електропровідності $\sigma(T)$, коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$, теплопровідності $\kappa(T)$. В термоелектричному середовищі враховані об'ємні ефекти Трмсона, Джоуля-Ленса та приконтактного ефекту Пельтьє. Температура теплоносія на вході в термоелемент приймалась рівній температурі гарячих спаїв. Розмір термоелементу в напрямі, перпендикулярному до площини рисунка – d , величина $d = a$. Площина $d = 0$ і $d = a$ є адіабатичними ізоляціями, що формують канали 5, 6, 9, Тертя між теплоносієм та адіабатичними ізоляціями 1, 8 відсутнє.

На бічній поверхні віток 2 комутаційних пластин 4 які знаходяться в тепловому контакті з теплоносієм 4, теплообмін описується законом Ньютона-Ріхмана:

$$q_0 = \alpha_T(t - T), \quad (1)$$

де α_T – коефіцієнт теплообміну, T – температура вітки термоелемента, t – температура теплоносія.

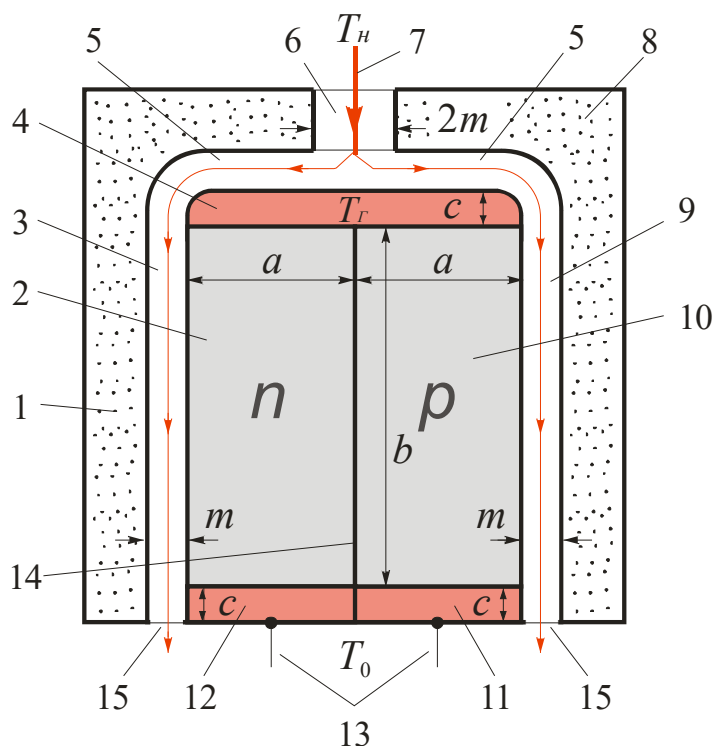


Рис. 1. Фізична модель проникного термоелемента: 1 - адіабатична ізоляція, 2 - витки n-типу, 3 - канали, 4 - комутаційна пластина, 5 - канал, 6 - канал, 7 - теплоносії, 8 - адіабатична ізоляція, 9 - канал, 10 - витка p-типу, 11, 12 - комутаційні пластини, 13 - електричні контакти, 14 - прошарок між відками n- і p-типу, 15 - виходи каналів.

Система рівнянь, що описує розподіл температури і потенціалу в термоелектричному середовищі описується фундаментальними законами збереження енергії та носіїв струму [7]:

$$\vec{\nabla} \vec{W} = 0 \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \vec{i} = 0 \quad (3)$$

де $\vec{W} = \vec{q} + U\vec{i}$ - густина потоку енергії.

Використавши узагальнені закони Фур'є та Ома для термоелектричного середовища:

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T + \alpha \vec{i} T \quad (4)$$

$$\vec{i} = -\sigma (\vec{\nabla} U + \alpha \vec{\nabla} T) \quad (5)$$

де U – потенціал, κ – коефіцієнт теплопровідності, α – коефіцієнт термоЕРС, σ – електропровідність.

Можна отримати систему диференціальних рівнянь для знаходження розподілів температур та потенціалів:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\nabla} \kappa \bar{\nabla} T + \frac{i^2}{\sigma} - T \bar{i} \bar{\nabla} \alpha &= 0; \\ \bar{\nabla} (-\sigma (\bar{\nabla} U + \alpha \bar{\nabla} T)) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Для опису руху теплоносія в каналі використовується система рівнянь Нев'є-Стокса та рівняння неперервності, а для розподілу температури в теплоносії – рівняння теплопровідності.

Рівнянь Нев'є-Стокса та рівняння неперервності можна записати у вигляді [8]:

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{d\bar{g}}{dt} &= \rho \bar{F} - \bar{\nabla} P + \mu \bar{\nabla}^2 \bar{g} + \frac{1}{3} \mu \bar{\nabla} (\text{div} \bar{g}), \\ \text{div} \rho \bar{g} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Ліва частина (7) являє собою силу інерції рідини. Перший доданок у правій частині (7) – масову силу, другий – дію поверхневих сил тиску (нормальних напружень), а останні два доданки – дію дотичних складових поверхневих сил (сил внутрішнього тертя).

Теплообмін в рідині описується рівнянням теплопровідності [9]:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\bar{g} \bar{\nabla}) T \right) = -(\bar{\nabla} \bar{q}) + \sum_{i,j} \tau_{ij} S_{ij} - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\bar{g} \bar{\nabla}) \rho \right) + Q \quad (8)$$

де ρ – густина, C_p – теплоємність, T – температура, \bar{g} – вектор швидкості рідини, \bar{q} – густина потоку тепла, P – тиск, τ_{ij} – тензор в'язкого напруження, де η – в'язкість, I – одиничний тензор, \bar{S}_{ij} – тензор швидкості деформації.

Оскільки дана задача розглядається для стаціонарного випадку, то ліва частина першого рівняння системи (7) рівна нулю. Впливом масових сил також нехтуємо, тоді перший доданок у лівій частин цього ж рівняння теж рівний нулю. Рівняння (8) теж необхідно записати для стаціонарного випадку, а нагрівом рідини за рахунок внутрішнього тертя, стисненням рідини, а також нагрівом рідини за рахунок внутрішніх джерел тепла нехтуємо. Тоді система рівнянь Нев'є-Стокса, неперервності та теплопровідності для даної задачі запишеться у виді:

$$\left. \begin{aligned} -\vec{\nabla}P + \mu\vec{\nabla}^2\vec{g} + \frac{1}{3}\mu\vec{\nabla}(\operatorname{div}\vec{g}) &= 0, \\ \operatorname{div}\rho\vec{g} &= 0, \\ \rho C_p(\vec{g}\vec{\nabla})T + \vec{\nabla}\vec{q} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Граничні умови, що описують спряжену задачу використовуються в даній задачі мають наступний вигляд:

– для термоелектричного середовища:

$$\text{температура} - \begin{cases} T|_0 = 300K \\ T|_{z_h} = \alpha_T(T_h - T) \end{cases}, \quad (10)$$

$$\text{потенціал} - \begin{cases} U|_0 = 0 \\ U|_{x_3} = U_0 \end{cases}, \quad (11)$$

– для теплоносія:

$$\text{швидкість} - \begin{cases} g|_0 = g_0 \\ g|_{z_h} = P_0 = 0 \\ g|_{S_0} = 0 \end{cases}, \quad (12)$$

$$\text{температура на вході} - t|_{z_h} = T_h \quad (13)$$

де g_0 – початкова швидкість теплоносія, U_0 – фіксоване значення потенціалу, S_0 – бічна поверхня термоелемента.

Реалізація поставленої задачі в пакеті прикладних комп'ютерних програм Comsol Multiphysics

Для розрахунку поставленої задачі було обрано пакет прикладних комп'ютерних програм Comsol Multiphysics, а саме – рівняння в часткових похідних (*PDE modes*). Де одним із способів представлення рівняння є коефіцієнтна форма:

$$e_a \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla}(-c\vec{\nabla}\vec{u} - \alpha\vec{u} + \gamma) + \beta\vec{\nabla}u + a\vec{u} = f \quad (14)$$

Дане рівняння використано для термоелектричного середовища і приведено до вигляду $\vec{\nabla}(-c\vec{\nabla}\vec{u})=0$. Для цього e_a , d_a , α , γ , β , a зануляються, а величину c записують у вигляді матриці:

$$c = \begin{pmatrix} \kappa + \alpha^2 \sigma T + \sigma U \alpha & \alpha T \sigma + \sigma U \\ \alpha \sigma & \sigma \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Причому вектор \vec{u} має такий вигляд матриці:

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} T \\ U \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Для опис руху та теплообміну рідини використовується модуль Comsol Multiphysics – Non-Isothermal Flow [11]. Модуль включає систему рівнянь Нав'є-Стокса, рівняння неперервності та рівняння теплопередачі рідини, змінному в часі чи стаціонарному режимі. Розрахунок приведеної моделі, в стаціонарному режимі, проводився за співвідношеннями:

$$\left. \begin{aligned} \rho(\vec{\nabla}\vec{\nabla})\vec{u}_2 &= \vec{\nabla} \left[-PI + \mu(\vec{\nabla}\vec{g} + (\vec{\nabla}\vec{g})^T) - \frac{2}{3}\mu(\vec{\nabla}\vec{g})I \right], \\ \vec{\nabla}(\rho\vec{g}) &= 0, \\ \rho C_p \vec{\nabla}T + \vec{\nabla}(\kappa\vec{\nabla}T) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Значення електричного струму розраховувалось через інтеграл по площі поперечного перерізу S_V :

$$I = \iint_{S_V} I_n dS_V, \quad (19)$$

де $I_n = n_x I_x + n_y I_y + n_z I_z$ - вектор густини електричного струму. Значення I_x I_y I_z визначались співвідношеннями:

$$I_x = -\sigma \frac{\partial U}{\partial x} - \sigma \alpha \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (20)$$

$$I_y = -\sigma \frac{\partial U}{\partial y} - \sigma \alpha \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (21)$$

$$I_z = -\sigma \frac{\partial U}{\partial z} - \sigma \alpha \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (22)$$

Витрата теплоносія визначалась інтегруванням швидкості v по площі перерізу каналу S_{V1} :

$$G = \iint_{S_{V1}} v dS_{V1} \quad (23)$$

Електрична потужність термоелемента $W = I \cdot U$, тепловий потік, що надходить до термоелемента $Q_h = GC_p \Delta t$.

Основним параметром, що характеризує ефективність роботи термоелемента в режимі генерації електричної енергії є коефіцієнт корисної дії, який визначається співвідношенням:

$$\eta = \frac{W}{Q_h} \quad (24)$$

Результати комп'ютерних досліджень характеристик повітряного проникного термоелемента в матеріалів на основі *Bi-Te-Se-Sb*

Розрахунок проводився для матеріалів на основі *Bi-Te-Se-Sb*. Функціональні залежності параметрів матеріалу - коефіцієнта термоЕРС α , теплопровідності k та електропровідності σ від температури [3].

Моделювання проникного термоелемента здійснювалось в програмі Comsol Multiphysics для наступної базової конструкції (рис.1): висота $b = 10$ мм, довжина 10 мм, ширина $a = 10$ мм. Розміри нижньої комутації – висота $c = 1$ мм, довжина 10 мм, ширина $a = 10$ мм; верхньої – висота $d = 1$ мм, довжина $c = 10$ мм, ширина 10 мм. Матеріал комутації – мідь. Ці прорізи в комутації разом з вітками утворюють систему каналів для прокачки теплоносія. Конструкція враховує наявність перехідного шару припою товщиною 0.3 мм. На рис. 2 представлено розбиття такої конструкції на скінченні елементи.

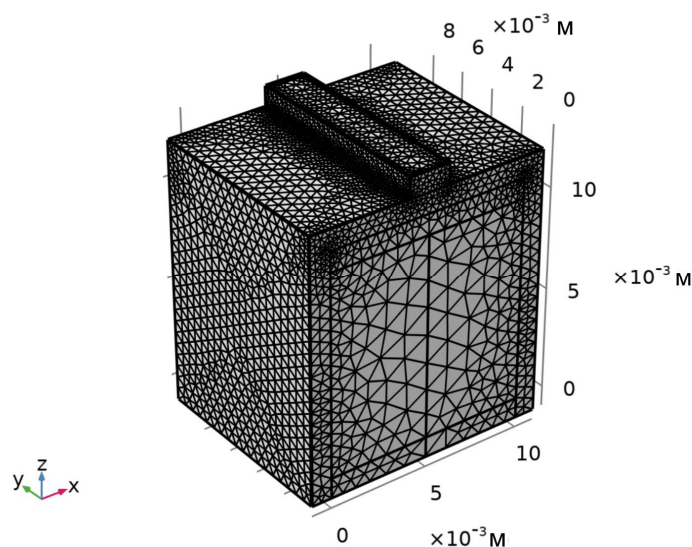
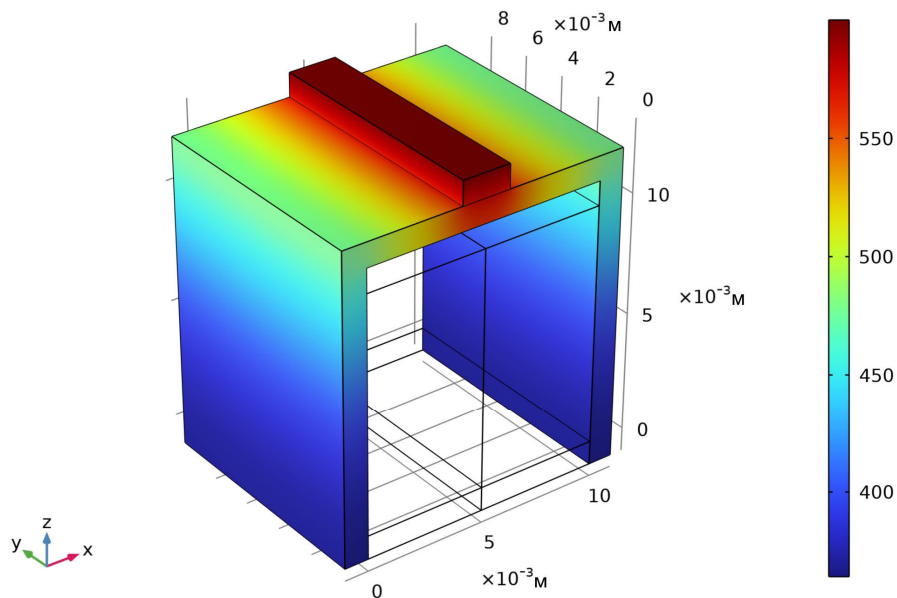
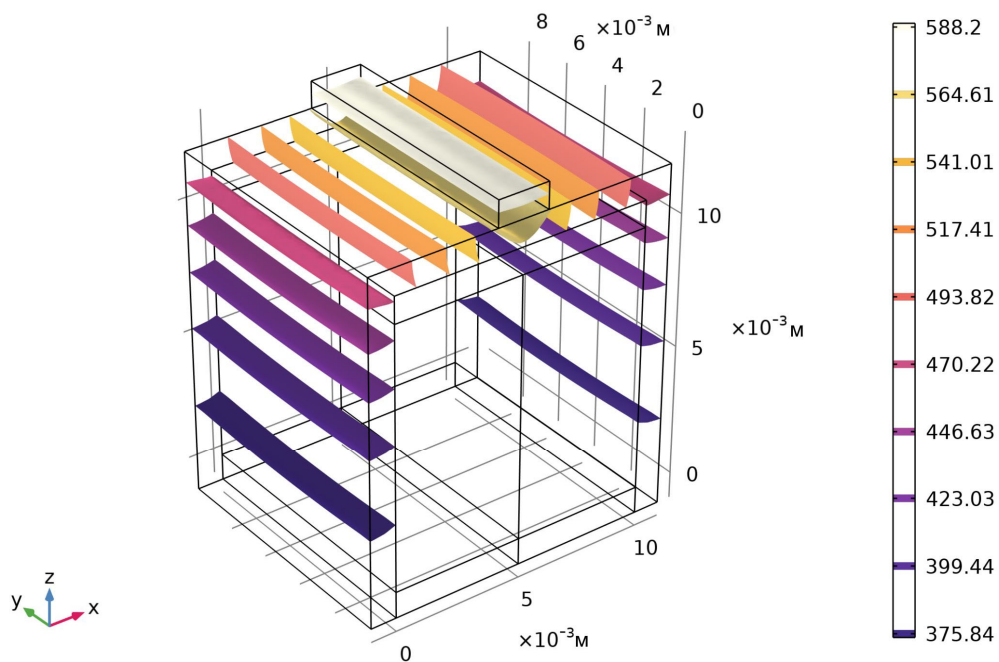


Рис. 2. Геометрична сітка.

При температурі газу на вході 600К отримано розподіли температур в теплоносії рис.3 та матеріалі термоелемента рис. 4.

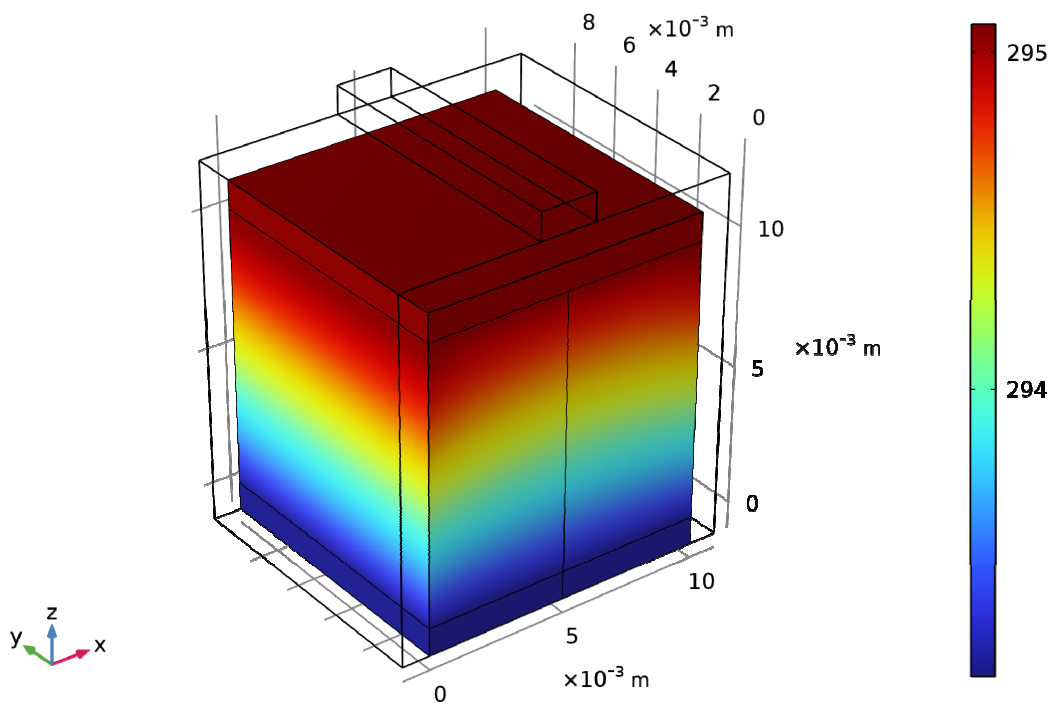


а) розподіл температур

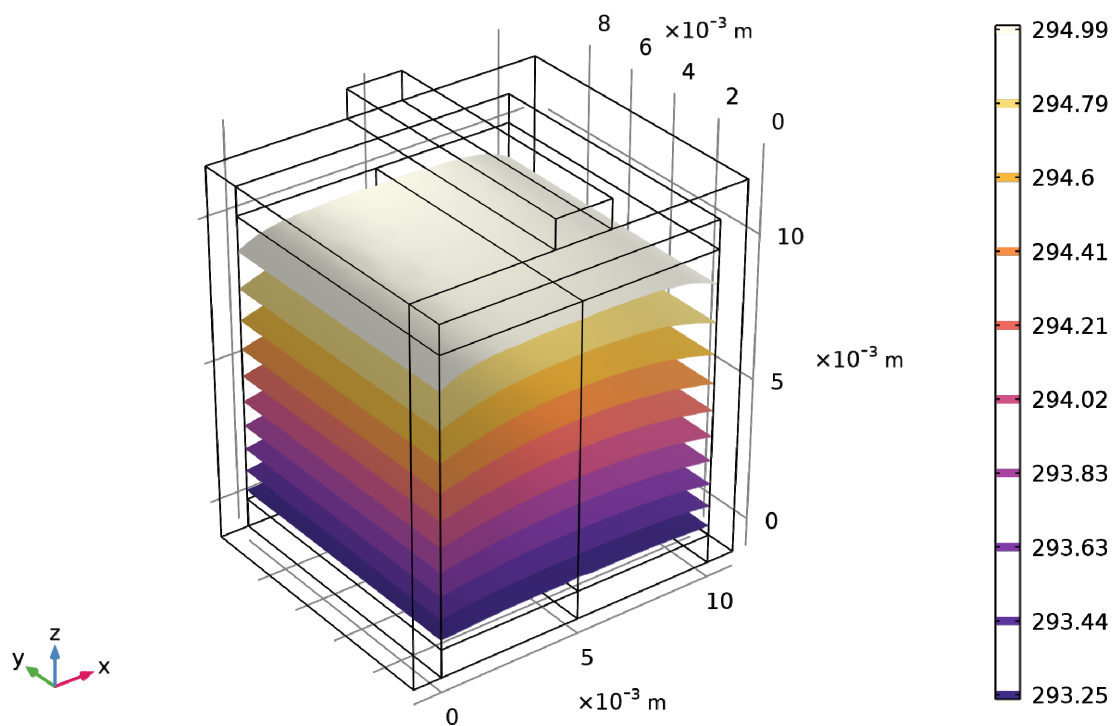


б) ізотермічні поверхні

Рис. 3. Розподіли температур та ізотермічні поверхні в теплоносії



а) розподіл температур



б) ізотермічні поверхні

Рис.4. Розподіли температур та ізотермічні поверхні
в матеріалі термоелемента.

Висота віток термоелемента задавалась рівною 1 мм, 5 мм, 10 мм, 15 мм, 20 мм. Коефіцієнт теплообміну між водою і термоелементом - α_t , в законі Ньютона-Ріхмана, складав величину $1000 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Для вказаних параметрів визначались середньоінтегральні характеристики термоелемента: температури повітря на виході з термоелемента - $t_{\text{вих}}$; електрорушійна сила термоелемента - ЕРС; значення електричного струму I , A ; витрати повітря - G ; електрична потужність W ; коефіцієнт корисної дії η . Залежності цих параметрів від висоти вітки l , для випадку коли температура повітря на вході в термоелемент складала 600K представлено в таблиці.

Таблиця

l , мм	$t_{\text{вих}}$, К	ЕРС, В	I , А	G , м ³ /с	W , 10^{-8} , Вт	η , (%)
1	473.60	0.00003	0.0004782	0.00047	1.43	1.57
5	414.13	0.00017	0.0001539	0.00680	2.62	1.84
10	365.01	0.00038	0.0001355	0.00599	5.13	2.87
15	355.62	0.00062	0.0000822	0.00582	5.09	1.56
20	299.98	0.00243	0.0000215	0.00480	5.22	0.83

Отже, існують такі раціональні висоти віток термоелемента при яких ККД має максимальні значення. Для виявлення екстремальних можливостей проникного термоелемента необхідним є проведення багатопараметричної оптимізації його конструкційних та теплофізичних параметрів.

Висновки

1. Розроблено 3D модель проникного термоелемента для охолодження потоків рідин та газів в пакеті прикладних комп'ютерних програм Comsol Multiphysics.
2. Визначено розподіли температур в матеріалі віток термоелемента та теплоносії, потенціалів в термоелементі, швидкостей повітря та енергетичні характеристики проникного термоелемента з матеріалів на основі *Bi-Te-Se-Sb*.

3. Необхідно проведення багатопараметричної оптимізації конструкційних та теплофізичних параметрів проникного термоелемента, що дасть можливість визначити максимальні характеристики.

Література

1. Анатычук Л. И Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Справочник – Киев: Наукова думка, 1979. – 762 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлектричество, Т.1. Физика термоэлектричества. Черновцы. – 2008. – 388с.
3. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials // Nature materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 105 – 114.
4. Анатычук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества // Термоэлектричество. – 2007. – №2. – С. 7 – 20.
5. Anatyshuk L. I., Vikhor L. N., Cherkez R. G. Optimal control of semiconductor material inhomogeneity for permeable cooling thermocouples // Thermoelectricity. – 2000. – №3. – P. 45 – 55.
6. Анатичук Л.І., Черкез Р.Г., Дем'янюк Д.Д., Бухараєва Н.Р. Дослідження енергетичних характеристик проникного площинного термоелемента // Термоелектрика. – 2012. – № 2. – С. 88 – 92.
7. Анатычук Л. И., Семенюк В. А. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. – Чв: Прут, 1992. – 264 с.
8. Каденко І.М., Харитонов О.М., Єрмоленко Р.В. Основи тепло гідравліки ядерних енергетичних установок. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2010. – 320 с.
9. Охрименко Д.И. Применение пакета COMSOL Multiphysics 3.4 для решения задач гидродинамики и теплообмена в химической технологи: Курс. роб. – Д., 2009. – 64с.
10. Бирюлин Г.В. Теплофизические расчеты в конечно-элементном пакете COMSOL / FEMLAB: Методическое пособие. – С.-П.: СПб ГУ ИТМО, 2006. – 78 с.
11. <http://www.comsol.com>.

Надійшли до редакції: 17.09.2021

Анатычук Л.И., *акад. НАН Украины*^{1,2}
Черкез Р.Г. *канд. физ-мат. наук, и.о. професор*^{1,2}
Щербатий Д.В.²

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина, *e-mail: anatysh@gmail.com*

²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федыковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОГО ГЕНЕРАТОРНОГО ТЕРМОЭЛЕМЕНТА

В работе представлены результаты компьютерных исследований 3D модели проницаемого генераторного термоэлемента. Описаны физическая модель и конструкция проницаемого термоэлемента, представлено ее математическое описание. Создан метод расчета термоэлемента на основе пакета прикладных компьютерных программ Comsol Multiphysics. Рассчитаны зависимости энергетических характеристик термоэлемента из материалов на основе Bi-Te-Se-Sb от высоты ветки термоэлемента.

Ключевые слова: проницаемый термоэлемент, компьютерное моделирование, генерация электроэнергии, энергетические характеристики.

Anatychuk L.I. *acad. National Academy
of Sciences of Ukraine*^{1,2}

Cherkez R.G. *doc. phys.– mat. sciences,
Acting professor*^{1,2}

Shcherbatyi D.V.²

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,
e-mail: anatych@gmail.com;

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynsky str., 58000, Chernivtsi, Ukraine

COMPUTER SIMULATION OF A PERMEABLE GENERATOR THERMOELEMENT

The paper presents the results of computer studies of a 3D model of a permeable generator thermoelement. A physical model and design of a permeable thermoelement are given, and its mathematical description is presented. A method for calculating a thermoelement based on the Comsol Multiphysics software package has been developed. The dependences of the energy characteristics of a thermoelement made of Bi-Te-Se-Sb based materials on the height of the thermoelement leg are calculated.

Key words: permeable thermoelement, computer simulation, electric energy generation, energy characteristics.

References

1. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva: Spravochnik. [Thermo*

- elements and thermoelectric devices: Handbook*]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Anatychuk L.I. (2008). *Termoelektrichestvo. T.1. Fizika termoelektrichestva [Thermoelectricity. Vol.1. Physics of Thermoelectricity]*. Chernivtsi [in Russian].
 3. Snyder G.J., Toberer E.S. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7, 105-114.
 4. Anatychuk L.I. (2007). Current status and some prospects of thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 2, 7 – 20.
 5. Anatychuk L. I., Vikhor L. N., Cherkez R. G. (2000). Optimal control of semiconductor material inhomogeneity for permeable cooling thermocouples. *J. Thermoelectricity*, 3, 45 – 55.
 6. Anatychuk L.I., Cherkez R. G., Demianyuk D.D., Bukharayeva N.R. (2012). Research on the energy characteristics of a permeable planar thermoelement. *J. Thermoelectricity*, 2, 88 – 92.
 7. Anatychuk L.I., Semeniuk V.A. (1992). *Optimalnoie upravleniie svoistvami termoelektricheskikh materialov i priborov [Optimal control of the properties of thermoelectric materials and devices]*. Chernivtsi: Prut [in Russian].
 8. Kadenko I.M., Kharytonov O.M., Yermolenko R.V. (2010). *Osnovy teplohydrauliky yadernykh enerhetychnykh ustanovok [Basics of thermal hydraulics of nuclear power plants]*. Kyiv: Publishing and Polygraphic Centre “Kyiv University” [in Ukrainian].
 9. Okhrymenko D.I. (2009). *Primeneniie paketa COMSOL Multiphysics 3.4 dlia resheniia zadach gidrodinamiki i teploobmena v khimicheskoi tekhnologii: Kursovaia rabota [Using COMSOL Multiphysics 3.4 to solve fluid dynamics and heat transfer problems in chemical engineering: Coursework]* [in Russian].
 10. Biriulin G.V. (2006). *Teplofizicheskiie raschioty v konechno-elementnom pakete COMSOL. FEMLAB: Metodicheskoe posobiie [Thermophysical calculations in the COMSOL finite element package. FEMLAB: Methodical Guide]*. St-Petersburg: ITMO University [in Russian].
 11. <http://www.comsol.com>.

Submitted: 17.09.2021

УДК 62-69

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}

Гаврилюк М.В.¹

Лисько В.В., *канд. фіз.-мат. наук*^{1,2}

Руснак О.С.¹, Тінко Е.В.²

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatyuch@gmail.com;

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

СТЕНДОВІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ДЖЕРЕЛА ТЕПЛА ТА ЕЛЕКТРИКИ ДЛЯ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ ВЕЛИКОЇ ПОТУЖНОСТІ

Розглянуто конструкцію термоелектричного генератора електричною потужністю до 350 Вт для живлення електричною енергією та забезпечення автономної роботи передпускових джерел тепла та електрики з тепловою потужністю до 40 кВт для транспортних засобів великої потужності. Наведено опис стенду для дослідження характеристик розробленого термоелектричного генератора та результати експериментальних досліджень макетного зразка генератора. Бібл. 8, рис. 4, табл. 1.

Ключові слова: передпусковий нагрівник, термоелектричний генератор, стендові дослідження.

Вступ

Експлуатація транспортних засобів в умовах понижених температур навколишнього середовища вимагає застосування методів попередньої теплової підготовки двигунів до запуску. Для цього все ширше використовуються передпускові нагрівники, що працюють від палива транспортних засобів та здійснюють розігрів охолоджуючої рідини двигунів [1, 2].

Важливим є передпусковий прогрів двигуна і для великогабаритної техніки цивільного та військового призначення. Основними причинами, які обумовлюють ускладнений запуск такої техніки за понижених температур навколишнього середовища є: збільшення в'язкості моторного масла на деталях шатунно-поршневої групи двигуна внутрішнього згорання (ДВЗ); підвищення в'язкості змазки в агрегатах трансмісії; застигання палива в паливопроводах, паливному фільтрі та інших частинах паливної системи; погіршення умов займання палива в циліндрах двигуна, що зв'язано із пониженням його випаровуваності та низькими температурами повітря, що надходить

до циліндрів ДВЗ з навколишнього середовища; замерзання охолоджуючої рідини в системі охолодження двигуна; зменшення потужності стартер-генератора внаслідок зниження ємності акумуляторних батарей; перевитрата палива при холодному запуску ДВЗ. Вплив наведених факторів за понижених температур проявляється одночасно, що призводить до скорочення ресурсу роботи двигуна та передчасного виходу техніки з ладу. При цьому суттєво збільшується ймовірність виникнення раптових порушень та відмов в роботі техніки.

Визначальним фактором, що обмежує можливість масового використання передпускових нагрівників є розряд акумуляторної батареї під час роботи передпускового обладнання [3]. Ефективним методом вирішення цієї проблеми є застосування термоелектричного генератора, який працює від тепла нагрівника та забезпечує автономне живлення його компонент [4-6]. Крім того надлишок електричної енергії термогенератора може використовуватись для підзарядки акумуляторної батареї та живлення іншого обладнання.

У роботах [7, 8] показано можливість використання термоелектричних джерел тепла та електрики для покращення експлуатаційних можливостей транспортних засобів великої потужності та наведено результати розробки та оптимізації конструкції термоелектричного генератора для таких джерел.

Метою даної роботи є проведення експериментальних досліджень розробленого макетного зразка термоелектричного генератора для підтвердження його очікуваних характеристик.

Опис конструкції термоелектричного генератора

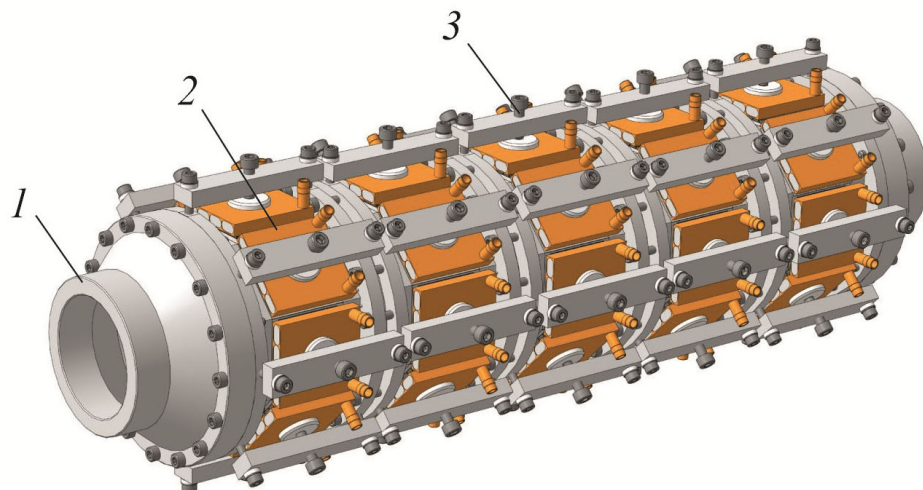
Основним вузлом передпускового джерела тепла та електрики для транспортних засобів великої потужності, що забезпечує автономну роботу системи без розряджання акумулятора транспортного засобу є термоелектричний генератор, загальна конструкція та зовнішній вигляд якого показана на рис. 1. Проведене комп'ютерне проектування [8] дозволило оптимізувати конструкцію такого генератора.

Термоелектричний генератор містить п'яти секційну систему гарячих теплообмінників, подача гарячого повітря до якої від джерела тепла здійснюється вентилятором, який разом з паливним насосом входить до складу джерела тепла (не показано на рисунку).

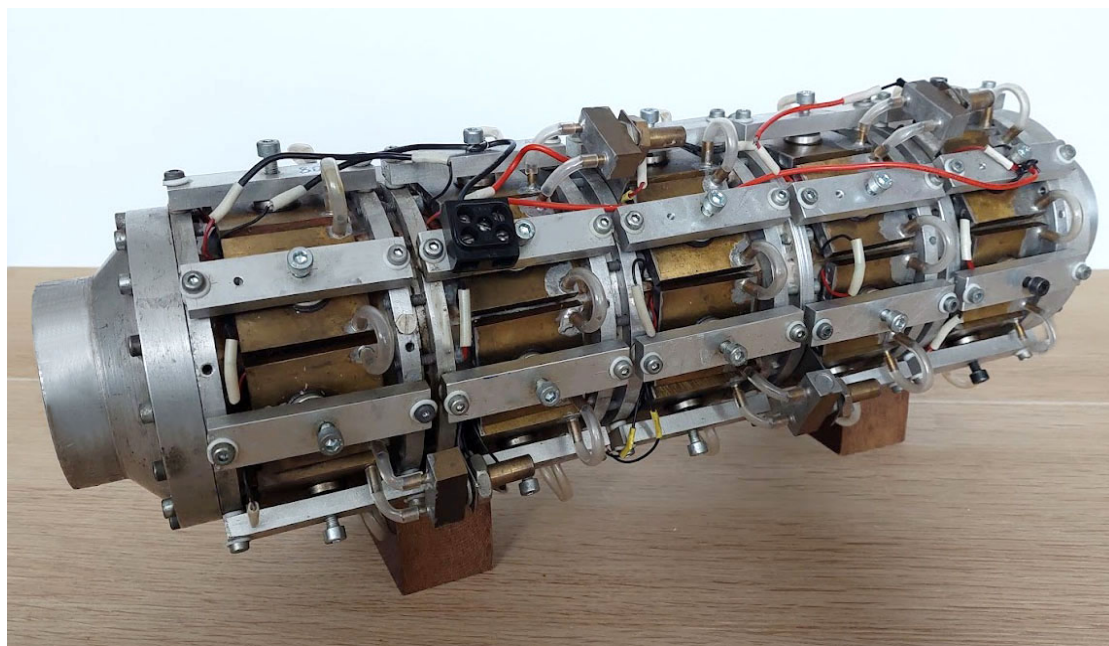
На зовнішній поверхні теплообмінників знаходяться термоелектричні модулі, тепло від яких відводиться системою рідинних теплообмінників. Тепловий контакт між термоелектричними модулями та теплообмінниками забезпечується притискними пристроями. Вільний об'єм між гарячим та холодними теплообмінниками заповнено тепловою ізоляцією.

Конструкція гарячих теплообмінників (рис. 2) кожної секції (діаметр та кількість каналів) підібрана таким чином, щоб забезпечувати оптимальний режим роботи термоелектричних модулів. Термоелектричний модуль 10 затискається між посадочним місцем 9 на гарячому теплообміннику та холодним теплообмінником 11 за допомогою притиску. Притиск складається з притискної планки 4, притискного гвинта 5 та диску 6 і кріпиться до гарячого

теплообмінника за допомогою гвинтів 7 з фторопластовими шайбами 3. Між поверхнею модуля і гарячого теплообмінника розміщується електроізолятор – слюдяна прокладка 8.



а)



б)

Рис. 1 – Конструкція (а) та зовнішній вигляд (б)
термоелектричного генератора для передпускового джерела тепла
та електрики для транспортних засобів великої потужності:

1– система гарячих теплообмінників;

2– система холодних теплообмінників;

3 – притискні пристрої

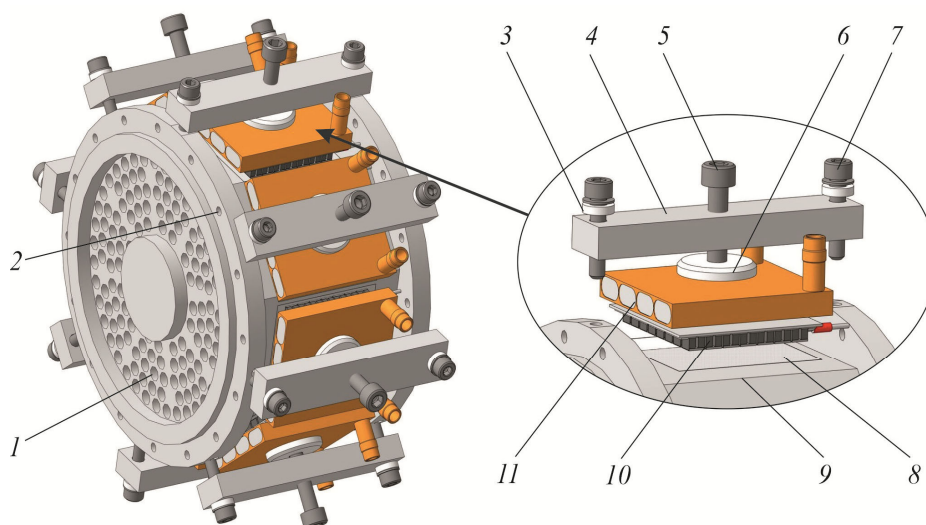


Рис. 2 – Конструкція гарячого теплообмінника термоелектричного генератора: 1 – канали для пропускання гарячого газу; 2 – отвори для скріплення секцій гарячого теплообмінника між собою; 3 – фторопластопі шайби; 4 – притиска планка; 5 – притискний гвинт; 6 – притискний диск; 7 – гвинти для кріплення притиску до теплообмінника; 8 – слюдяна пластинка; 9 – посадочне місце термоелектричного модуля; 10 – термоелектричний модуль; 11 – холодний теплообмінник

Холодні теплообмінники складаються з корпусу з матеріалу з високою теплопровідністю (міді), у якому зроблено наскрізні канали, об'єднані у послідовне коло системою заглушок. Всі холодні теплообмінники з'єднані послідовно у два паралельні ланцюги та об'єднані з гідравлічним контуром системи охолодження двигуна транспортного засобу. Циркуляція рідкого теплоносія в контурі «нагрівник-двигун» здійснюється насосом. Для контролю температури теплоносія на одному з холодних теплообмінників розташовано датчик перегріву.

Генератор містить 40 генераторних модулів типу Altec-1061, які якнайкраще підходять для використання в передпускових джерелах тепла. Модулі електрично з'єднані між собою. Комутація модулів підбирається таким чином, щоб вихідна напруга нагрівника відповідала напрузі на акумуляторі транспортного засобу.

Термоелектричного генератора має електричну потужність до 350 Вт, якої вистачатиме для живлення електричною енергією передпускових нагрівників типу PROHEAT M90 24 Вт (з корисною тепловою потужністю 26 кВт та споживаною електричною потужністю до 230 Вт) або ОЖД30.8106010 (з корисною тепловою потужністю 30 кВт та споживаною електричною потужністю до 140 Вт). Така система з врахуванням теплової енергії термоелектричного генератора (близько 10 кВт) буде еквівалентною за тепловою потужністю – 36 – 40 кВт (але автономною) і дозволить замінити передпусковий нагрівник типу ПЖД-44Ш (з корисною тепловою потужністю 37 кВт та споживаною електричною потужністю до 340 Вт), що широко використовується у цивільній та військовій техніці великої потужності.

Опис стенду для дослідження характеристик розробленого термоелектричного генератора та результати експериментальних досліджень

Схему стенду для експериментальних досліджень макетного зразка термоелектричного генератора наведено на рис. 3. Термоелектричний генератор 1 підключено до джерела тепла 7 дизельного на дизельному паливі. У системі рідинних холодних теплообмінників 3 за допомогою помпи 4 прокачувався теплоносій, витрата якого вимірювалась витратоміром 9. У рідинному контурі також містився радіатор 8 для віддачі тепла з генератора до оточуючого середовища і підтримання необхідної температури теплоносія.

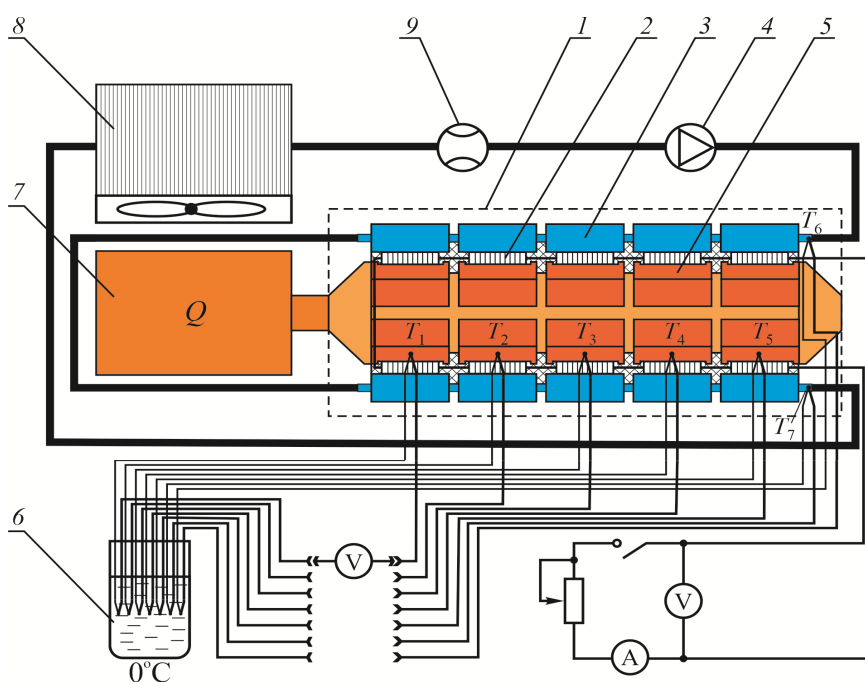


Рис. 3 – Схема стенду для експериментальних досліджень характеристик розробленого макетного зразка термоелектричного генератора: 1 – термоелектричний генератор; 2 – термоелектричні модулі; 3 – холодні теплообмінники; 4 – циркуляційна помпа; 5 – гарячі теплообмінники; 6 – посудина Дьюара; 7 – джерело тепла на дизельному паливі; 8 – радіатор

Температури гарячих теплообмінників $T_1 - T_5$ секцій 1 – 5 термоелектричного генератора, а також температура теплоносія на вході T_6 та виході T_7 з системи холодних теплообмінників вимірювались за допомогою хромель-алюмелевих термопар, холодні спаї яких було занурено до посудини Дьюара 6.

У результаті проведених експериментальних досліджень (табл. 1) розробленого макетного зразка термоелектричного генератора джерела тепла та електрики для транспортних засобів великої потужності було встановлено, що на повній потужності джерела тепла розроблений генератор має електричну потужність близько 350 Вт.

Таблиця 1

Результати стендових досліджень термоелектричного генератора

T_1 , °C	T_2 , °C	T_3 , °C	T_4 , °C	T_5 , °C	T_6 , °C	T_7 , °C	G_T , м ³ /год	E , В	U , В	I , А	W , Вт
Теплова потужність джерела тепла ~ 5 кВт											
183.2	181.3	175.8	170.0	164.2	19.8	25.5	0.7	20.77	10.39	13.75	142.8
Теплова потужність джерела тепла ~ 10 кВт											
294.9	293.8	284.8	275.3	263.3	20.1	30.9	0.7	35.06	17.53	20.07	351.8

У табл. 1: $T_1 - T_5$ – температури гарячих теплообмінників 1 – 5 секцій термоелектричного генератора відповідно; T_6 – температура теплоносія на вході до системи холодних теплообмінників; T_7 – температура теплоносія на виході з системи холодних теплообмінників; G_T – витрата теплоносія у системі холодних теплообмінників; E – ЕРС термоелектричного генератора; U – напруга термоелектричного генератора у режимі узгодженого навантаження; I – струм термоелектричного генератора у режимі узгодженого навантаження; W – електрична потужність термоелектричного генератора у режимі узгодженого навантаження.

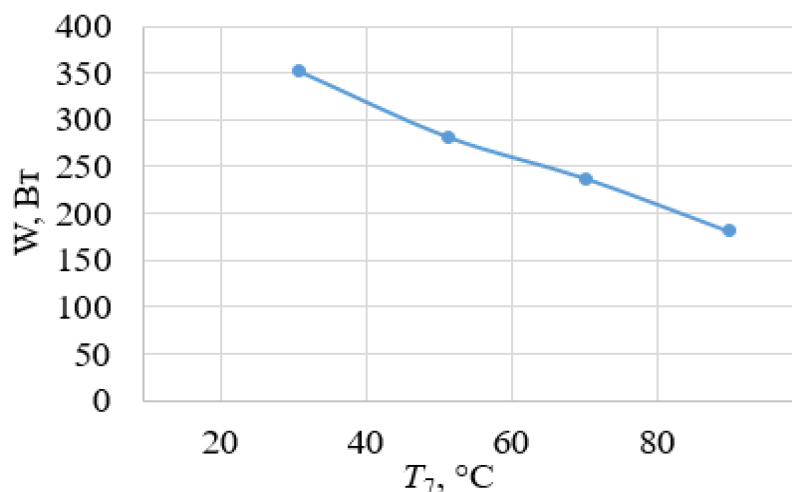


Рис. 4. Залежність потужності генератора W від температури теплоносія T_7 у системі рідинних теплообмінників

Залежність потужності генератора W від температури теплоносія T_7 у системі рідинних теплообмінників (відводу тепла від термоелектричних модулів) наведено на рис. 4. Як видно з рисунка, при підвищенні температури теплоносія (T_7 – від 30 до 90 °C) потужність генератора знижується від 350 Вт до 180 Вт.

Отримані результати з врахуванням можливих похибок експерименту відповідають очікуванню за результатами комп'ютерного проектування.

Висновки

1. Описано конструкцію термоелектричного генератора електричною потужністю до 350 Вт та тепловою – до 10 кВт. У поєднанні з передпусковим нагрівником тепловою потужністю 25-30 кВт, генератор утворюватиме автономну систему передпускового розігріву з тепловою потужністю до 40 кВт.
2. Створено стенд для дослідження характеристик розробленого термоелектричного генератора для передпускового джерела тепла та електрики для транспортних засобів великої потужності.
3. Проведено стендові експериментальні дослідження макетного зразка розробленого термоелектричного генератора. Встановлено, що при температурі теплоносія у системі охолодження термоелектричного генератора у діапазоні від 30 до 90 °С потужність термоелектричного генератора складає від 180 Вт до 350 Вт, що повністю відповідає очікуваним значенням.

Література

1. Резник Л.Г., Ромалис Г.М., Чарков С.Т. Эффективность использования автомобилей в различных условиях эксплуатации. М.: Транспорт, 1989. – 128 с.
2. Техническая эксплуатация автомобилей: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и дополн. / Е.С. Кузнецов, А.П. Болдин, В.М. Власов и др. - М.: Наука, 2001, 535 с.
3. Михайловський В.Я., Максимук М.В. Режимы работы автомобилей при пониженных температурах. Необходимость использования нагревателей та рациональність застосування термогенераторів для їх роботи // Термоелектрика. – 2014.- №3.- С. 20-31.
4. Пат. (UA) на винахід № 102303 МПК F01N 5/00 H01L 35/00. Термоелектричне джерело живлення для автомобіля / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я. – Опубл. 25.06.2013, бюл. №12, Заявка u2011 13957 від 28.11.2011.
5. Пат. (UA) №72304. МПК: F01N 5/00; H01L35/00. Автомобільний обігрівач з термоелектричним джерелом живлення / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я. – Опубл. 10.08.2012, бюл. №15, Заявка u2012 02055 від 23.02.2012.
6. Пат. (UA) №124999. МПК: F02N 19/10; H01L35/00. Автомобільний обігрівач з термоелектричним джерелом живлення / Максимук М.В. – Опубл. 25.04.2018, бюл. №8, Заявка u2017 11819 від 04.12.2017.
7. Л.І. Анатичук, В.В. Лисько. Про можливість використання термоелектричних генераторів для транспортних передпускових нагрівачів великих потужностей // Термоелектрика – 2019, №3. – С. 80-92.
8. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Комп'ютерне проектування термоелектричного генератора для джерела тепла та електрики для транспортних засобів великої потужності // Термоелектрика. – 2021, №2. –С. 74-79.

Надійшли до редакції:02.08.2021

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}

Гаврилюк М.В.¹

Лысько В.В., *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}

Руснак О.С.¹, Тинко Е.В.²

¹Інститут термоелектричності НАН і МОН України, ул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна, e-mail: anatykh@gmail.com ;

²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
ул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

СТЕНДОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛА И ЭЛЕКТРИКИ ДЛЯ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ

Рассмотрена конструкция термоэлектрического генератора электрической мощностью до 350 Вт для питания электрической энергией и автономной работы предпусковых источников тепла и электричества с тепловой мощностью до 40 кВт для транспортных средств большой мощности. Представлено описание стенда для исследования характеристик разработанного термоэлектрического генератора и результаты экспериментальных исследований макетного образца генератора. Библ. 8, рис. 4, табл. 1.

Ключевые слова: предпусковой отопитель, термоэлектрический генератор, стендовые исследования.

L. I. Anatykhuk, *acad. National Academy
of Sciences of Ukraine*^{1,2}

M. V. Havryliuk,¹

V.V. Lysko, *cand. phys. - math. Sciences*²

O. S. Rusnak¹, E.V. Tinko²

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine
e-mail: anatykh@gmail.com;

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynsky str., 58000, Chernivtsi, Ukraine

EXPERIMENTAL BENCH STUDIES OF THERMOELECTRIC SOURCE OF HEAT AND ELECTRICITY FOR HEAVY DUTY VEHICLES

The design of a thermoelectric generator with an electrical power of up to 350 W for supplying electrical energy and ensuring autonomous operation of pre-start sources of heat and electricity with a thermal power of up to 40 kW for high duty vehicles is considered. A description of the bench for studying the characteristics of the developed thermoelectric generator and the results of experimental investigations of the generator model sample are presented. Bibl. 8, Fig. 4, Table 1.

Key words: starting pre-heater, thermoelectric generator, bench studies.

References

1. Reznik L.G., Romalis G.M., Charkov S.T. (1989). *Effektivnost ispolzovaniia avtomobilei v razlichnykh usloviakh ekspluatatsii [The efficiency of using cars under different operating conditions]*. Moscow: Transport [in Russian].
2. Kuznetsov E.S., Boldin A.P., Vlasov V.M., et al. (2001). *Tekhnicheskaiia ekspluatatsiia avtomobilei: Uchebnik dlia vuzov. 4 izdaniie, pererab. i dopoln. [Technical operation of cars: Textbook for universities. 4th ed. revised and enlarged]*. Moscow: Nauka [in Russian].
3. Mykhailovsky V.Ya., Maksumuk M.V. (2014). Automobile operating conditions at low temperatures. The necessity of applying heaters and the rationality of using thermal generators for their work. *J. Thermoelectricity*, 3, 20-31.
4. *Patent of Ukraine № 102303 F01N 5/00 H01L 35/00* (2013). L.I. Anatyshchuk, V.Ya. Mykhailovsky. Thermoelectric power supply for automobile [in Ukrainian].
5. *Patent of Ukraine № 72304 F01N 5/00; H01L 35/00* (2012). L.I. Anatyshchuk, V.Ya. Mykhailovsky. Automobile heater with thermoelectric power supply [in Ukrainian].
6. *Patent of Ukraine № 124999 F02N 19/10; H01L 35/00*. Maksymuk M.V. Automobile heater with thermoelectric power supply [in Ukrainian].
7. Anatyshchuk L.I., Lysko V.V. (2019). On the possibility of using thermoelectric generators for high-power transport starting pre-heaters. *J. Thermoelectricity*, 3, 80-92.
8. Anatyshchuk L.I., Lysko V.V. (2021). Computer design of a thermoelectric generator for heat and electricity supply to heavy-duty vehicles // *J. Thermoelectricity*. – 2021, №2. – С. 74-88.

Submitted: 02.08.2021

Анатичук Л.І., Гаврилюк М.В., Лисько В.В.

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

ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ГЕНЕРАТОРНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МОДУЛІВ

Представлено результати розробки конструкції автоматизованого обладнання для визначення параметрів генераторних термоелектричних модулів. Обладнання створено на основі абсолютного методу, що дозволяє проводити вимірювання параметрів модулів у реальних умовах їх експлуатації, інструментально мінімізувати основні джерела похибок вимірювань, а також визначити термоелектричні властивості матеріалів у складі цих модулів. Блок керування вимірюваннями побудовано на основі багатоканального аналогово-цифрового перетворювача. Обробка та відображення результатів вимірювань проводяться за допомогою комп'ютера, результати відображаються у вигляді графіків і таблиць.

Ключові слова: термоелектричний модуль, генерація електричної енергії, електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, термоелектричний матеріал, автоматизація, комп'ютеризація.

Вступ

Загальна характеристика проблеми.

Контроль якості термоелектричних генераторних модулів відіграє важливу роль при розробці цих модулів та створенні на їх основі термоелектричних генераторів. Цей контроль здійснюється шляхом вимірювання параметрів модулів – електричної потужності та ККД, а також їх залежностей від температури [1]. Одним з найкращих методів вимірювань при цьому є абсолютний метод [2, 3], який дозволяє проводити вимірювання у реальних умовах експлуатації модулів та дає можливість інструментальної мінімізації основних джерел похибок вимірювань.

Крім того, абсолютний метод дозволяє додатково отримати інформацію про властивості матеріалу у складі модуля – термоЕРС, електропровідності та теплопровідності пари термоелектричних віток [4, 5]. Ця інформація є корисною для оптимізації матеріалу для конкретних застосувань модулів у термоелектричних генераторах різного типу, а також для вдосконалення конструкції самих модулів.

Мета цієї роботи – розробка конструкції обладнання для визначення параметрів генераторних термоелектричних модулів, а також властивостей термоелектричного матеріалу у складі цих модулів.

1. Опис методики вимірювань

Схему абсолютного методу визначення параметрів генераторних термоелектричних модулів наведено на рис. 1. Модуль розміщується між двома тепловирівнюючими пластинами, які у свою чергу розташовані між електричним нагрівником та тепломіром. Тепломір другою стороною контактує з термостатом.

За допомогою електричного нагрівника на модулі створюється заданий перепад температур та вимірюється ЕРС $E_{ТЕМ}$, що виникає на виводах модуля. Після цього до виводів модуля підключається

узгоджене електричне навантаження, при якому напруга на виводах модуля стане рівною половині ЕРС. Вимірюються величини електричного струму $I_{ТЕМ}$, що проходить через модуль, напруги на його виводах $U_{ТЕМ}$ та за допомогою тепломіра визначається величина теплового потоку Q_1 , що відводиться від холодної сторони модуля до термостату. Електрична потужність модуля P та його ККД η визначаються за формулами

$$P = I_{ТЕМ} \cdot U_{ТЕМ}, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{P}{Q_1 + P_{ТЕМ}}. \quad (2)$$

де $I_{ТЕМ}$ та $U_{ТЕМ}$ – струм та напруга модуля, Q_1 – тепловий потік, що відводиться від холодної сторони модуля та визначається за допомогою тепломіра.

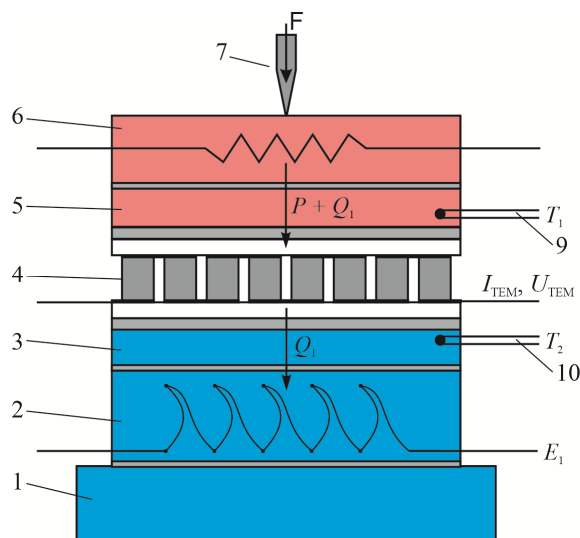


Рис. 1 – Абсолютний метод вимірювання параметрів термоелектричних генераторних модулів:
 1 – термостат; 2 – тепломір, 3, 5 – теплоірівнюючі пластини; 4 – досліджуваний модуль; 6 – нагрівник;
 8 – притиск; 10, 11 – термопар

Для знаходження властивостей термоелектричного матеріалу у складі модулів використано методику, детально описану у роботі [5]. Усереднені значення електропровідності, термоЕРС, теплопровідності та добротності матеріалу віток термоелектричного модуля визначаються за формулами

$$\sigma = \frac{1}{R_M / 2N} \frac{h_1}{a_1 \cdot b_1} \cdot K_1, \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{E / 2N}{\Delta T} \cdot K_2, \quad (7)$$

$$\kappa = \frac{Q / 2N}{\Delta T} \frac{h_1}{a_1 \cdot b_1} \cdot K_3, \quad (8)$$

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (9)$$

де R_M – опір модуля, виміряний на змінному струмі; $a_1 \times b_1$ – переріз віток; h_1 – висота віток; N – кількість пар; E – ЕРС модуля; ΔT – різниця температур між термопарами, розташованими на теплоірівнюючих пластинах, між якими знаходиться досліджуваний модуль; Q – тепловий потік через модуль; $K_1 - K_3$ –

поправочні коефіцієнти для зменшення величини похибок вимірювань, розраховані для заданої конструкції модуля та вимірювального обладнання або визначені експериментально.

2. Опис конструкції вимірювального обладнання

Обладнання для визначення параметрів генераторного термоелектричного модуля складається з держака модуля, електронних вимірювального блоку та блоку терморегулювання, блоку електричного живлення, гідравлічної арматури для підключення держака до магістралі водяного охолодження.

Обладнання є комп'ютеризованим для усунення можливих суб'єктивних похибок та підвищення точності і швидкодії вимірювань. Система автоматизації вимірювань побудована на основі 4-канального аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) з диференціальними входами, діапазон вимірюваних напруг якого – $\pm (5 \text{ мкВ} - 2.5 \text{ В})$. Диференціальні входи АЦП дозволяють проводити високоточні вимірювання напруг в електричних колах різних блоків, які можуть мати різні джерела живлення.

Зовнішній вигляд системи автоматизації вимірювань наведено на рис. 2.



Рис. 2 – Зовнішній вигляд системи автоматизації вимірювань параметрів термоелектричних генераторних модулів

Розроблена система керування є універсальною. В залежності від вибраного алгоритму вимірювання, тепловий потік може визначатись як по тепломіру так і по потужності еталонного нагрівника, за умови компенсації теплових втрат екранним нагрівником. Це дозволяє реалізувати різні алгоритми вимірювання параметрів модулів.

Держак генераторного модуля - це механічний конструктив, в який поміщається досліджуваний генераторний модуль. Держак забезпечує перенесення через модуль теплової потужності і зняття з модуля генерованої електричної напруги. Перенос теплової енергії через модуль здійснюється за допомогою двох теплообмінних блоків: нагрівного блоку і блоку відведення тепла. Зовнішній вигляд держака генераторного модуля показаний на рис. 3.

Нагрівний блок має основний еталонний нагрівник гарячої сторони генераторного модуля та елементи контролю температури та теплового потоку: термопари, захисні і екранні допоміжні нагрівники та повітряний охолоджувач.

Блок відведення тепла з холодної сторони модуля має основний водяний теплообмінник і також елементи контролю температури та теплового потоку: термопари, тепломір, допоміжні нагрівники та повітряний охолоджувач.

Для підвищення точності вимірювань і універсальності, теплообмінні блоки мають змінні елементи, які розроблені для конкретних типорозмірів модулів і які можна легко змінювати.

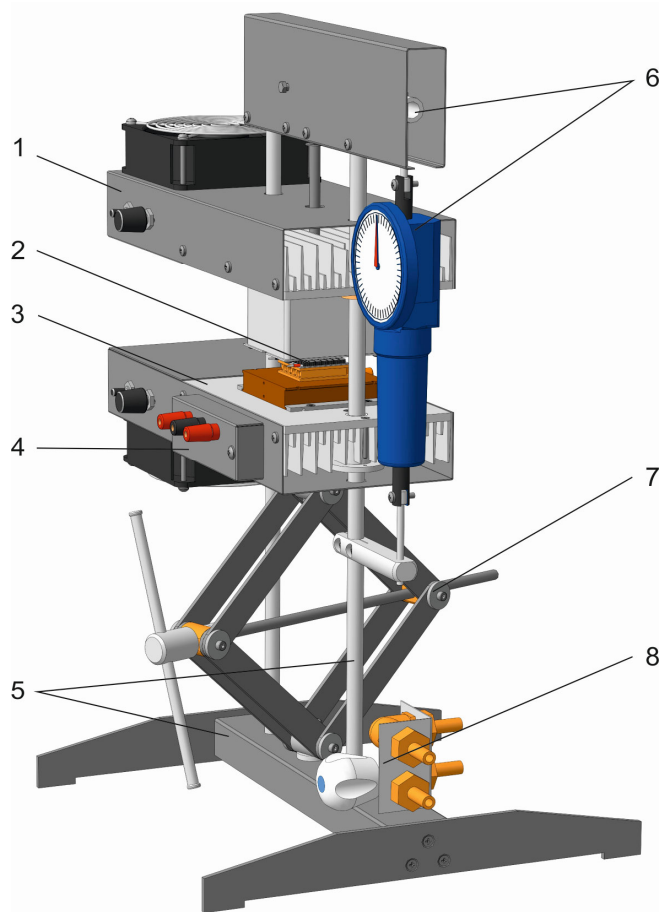


Рис. 3 – Конструкція держака генераторного модуля:

1 – нагрівний блок; 2 – генераторний модуль; 3 – блок відведення тепла;
4 – електричний клемник; 5 - несучий сталевий каркас; 6 – важільно-пружинний механізм притиску;
7 – домкратно-гвинтовий механізм переміщення теплообмінника; 8 – гідравлічна арматура

Теплообмінні блоки мають підшипники ковзання за допомогою яких вони можуть рухатись вгору-вниз вздовж двох сталевих стійок, закріплених на основі сталевий каркасу. Теплообмінні блоки мають робочі площадки між якими і затискається генераторних модулів при вимірюванні. Центри робочих площадок співвісні.

Нагрівний блок закріплений у верхній частині стійок каркасу, а блок відведення тепла на цих же стійках розміщений нижче і може переміщатись вгору-вниз за допомогою гвинтового механізму домкратного типу. Ще вище, над нагрівним блоком на стійках закріплений пристрій притиску генераторного модуля між робочими площадками теплообмінних блоків. Зусилля притиску фіксується важільно-пружинним способом, а виставляється за допомогою домкратного механізму. В якості пружини використовується стандартний динамометр.

До блоку відводу тепла прикріплений електричний клемник для підключення виводів генераторного модуля. Клемник кабелем електрично підключається до блоку електронного навантаження.

Джерелом теплової потужності для генераторного модуля у пристрої є нагрівний блок. Основою конструкції нагрівного блоку є алюмінієвий ребристий радіатор, до якого прикріплюється всі його складові частини: елементи переміщення, притиску та змінний вузол нагрівників. Для різних типорозмірів генераторних модулів передбачені співрозмірні їм нагрівні елементи - пічки. Будова нагрівного блоку показано на рис. 4.

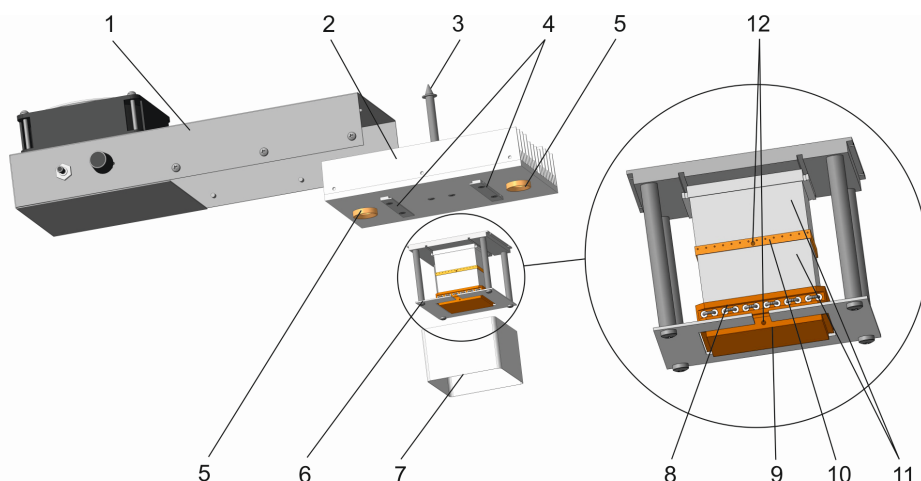


Рис. 4 – Будова нагрівного блоку: 1 – кожух з вентилятором; 2 – ребристий радіатор; 3 – шток вузла притиску; 4 – кріпильний вузол для змінних нагрівників, 5 – підшипники ковзання вузла переміщення теплообмінних блоків; 6 - вузол нагрівників; 7 – кожух вузла нагрівників; 8 – еталонний нагрівник; 9 - тепловідвідуюча пластина; 10 – екранний нагрівник; 11 - термоізоляційні прокладки; 12 – отвори для установки термопар

Теплова енергія яка протікає через робочі поверхні генераторного модуля частково перетворюється в електричну енергію, а решту забирається блоком відводу тепла і розсіюється в навколишнє середовище. Основою конструкції блоку відводу тепла є теж алюмінієвий ребристий радіатор, до якого прикріплюється всі його складові частини: елементи переміщення, притиску та змінний вузол водяного теплообмінника, термоміра та додаткового коригуючого нагрівника (рис. 5).

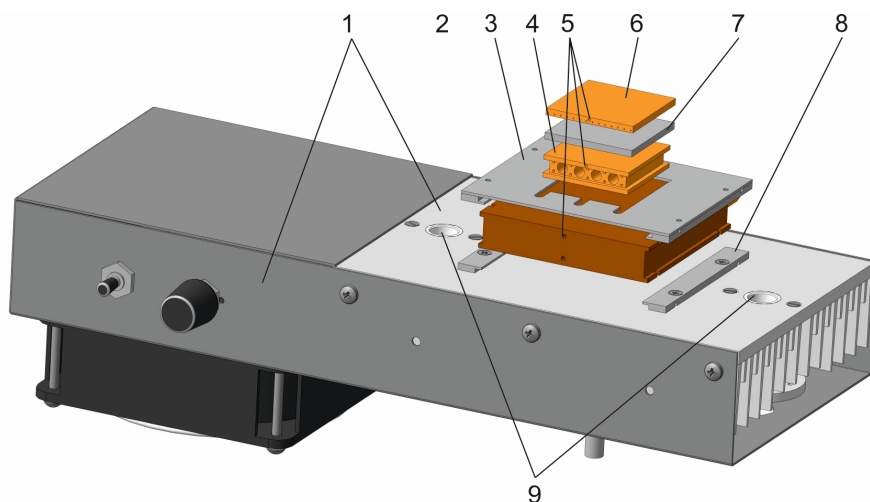


Рис. 5 – Будова блоку відводу тепла:

1 – ребристий радіатор з вентилятором обдуву; 2 – водяний теплообмінник; 3 – центральна пластина для термоміра; 4 – термомір; 5 - отвори для установки термопар; 6 – коригуючий нагрівник, 7 - тепловий шунт; 8 – кріпильний вузол для змінних теплообмінників. 9 – підшипники ковзання вузла переміщення теплообмінних блоків

Для різних типів генераторних модулів передбачені з'ємні, співрозмірні їм термоміри та нагрівники. За допомогою коригуючого нагрівника можна в широких межах міняти температурний діапазон вимірювання параметрів генераторних модулів. До центральної частини ребристого радіатора, внизу прикріплений кронштейн, який з'єднаний з верхньою рухомою площадкою домкрату. За допомогою цього домкрату блок відводу тепла і переміщається вверх-вниз.

Важливим є пристрій притиску. Для покращення теплових контактів використовуються теплові драйвери, які можуть працювати при підвищених температурах, в межах діапазону максимальних робочих температур для генераторного модуля.

При вимірюванні параметрів модуля теплова потужність від електричного нагрівника, яка проходить через модуль, генерує на його виводах електричну напругу. До моменту виходу температур на тепловирівнюючих пластинах на задані рівні, електронне навантаження відключене і за допомогою АЦП вимірюється термоЕРС модуля. Після досягнення заданого перепаду температур, по команді процесора, вмикається електронне навантаження і вимірюється струм модуля. При цьому терморегулятори термостату і нагрівного теплообмінника автоматично компенсують теплове збурення, викликане ефектом Пельтьє від дії струму модуля. Величини електричних напруг, струмів та температур виводяться на цифровий індикатор, а також надходять до персонального комп'ютера для обчислень та побудови графіків в заданому діапазоні температур. Послідовність вимірювань та часові витримки між ними задаються у циклограмі, яку формує оператор перед початком вимірювань.

Розроблене обладнання дозволяє проводити вимірювання параметрів генераторних термоелектричних модулів розмірами від 10x10 до 72x72 мм у діапазоні температур від 30°C до 600°C, а також визначати властивості термоелектричних матеріалів у складі цих модулів.

Висновки

1. Розроблено конструкцію вимірювального обладнання, що дозволяє реалізовувати вимірювання параметрів генераторних термоелектричних модулів абсолютним методом, а також визначення властивостей термоелектричних матеріалів у складі цих модулів. Створене обладнання дозволяє проводити вимірювання параметрів модулів розмірами від 10x10 до 72x72 мм у діапазоні температур від 30°C до 600°C.
2. Створене обладнання комп'ютеризовано, що дозволяє виконувати вимірювання за заданим алгоритмом, в режимі реального часу обробляти їх результати, виводити результати вимірювань на екран у вигляді графіків і таблиць, зберігати їх на комп'ютері, роздруковувати паспорт дослідженого модуля.

Література

1. A. Montecucco, J. Buckle, J. Siviter, A. R. Knox. A New Test Rig for Accurate Nonparametric Measurement and Characterization of Thermoelectric Devices. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 42, No. 7, 2013.
2. L. Rauscher, S. Fujimoto, H.T. Kaibe, S. Sano, Efficiency Determination and General Characterization of Thermoelectric Generators Using an Absolute Measurement of the Heat Flow, *Komatsu LTD, Technology Research Center, Research Division, 1200 Manda, Hiratsuka, Kanagawa, Japan, Institute of Physics Publishing, Meas. Sci. Technol.* 16, 2005, 1054-1060.
3. L.I. Anatychuk, M.V. Havrylyuk. Procedure and Equipment for Measuring Parameters of Thermoelectric Generator Modules // *Journal of Electronic Materials*. – Vol. 40. – No. 5. – 2011. – pp. 1292-1297.
4. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Визначення термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів // *Термоелектрика*. – 2020, №3. – С. 70-80.
5. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Визначення температурних залежностей термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів при зростаючому перепаді температур // *Термоелектрика*. – 2021, №2. – С. 53-57.

Надійшла до редакції: 16.08.2021

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}

Гаврилюк М.В.¹

Лисько В.В., *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}

¹Інститут термоелектричності НАН і МОН України, ул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна, *e-mail: anatyck@gmail.com;*

²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
ул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГЕНЕРАТОРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

Представлены результаты разработки конструкции автоматизированного оборудования для определения параметров генераторных термоэлектрических модулей. Оборудование создано на основе абсолютного метода, позволяющего производить измерение параметров модулей в реальных условиях их эксплуатации, инструментально минимизировать основные источники погрешностей измерений, а также определять термоэлектрические свойства материалов в составе этих модулей. Блок управления измерениями построен на основе многоканального аналогово-цифрового преобразователя. Обработка и отображение результатов измерений производятся с помощью компьютера, результаты отображаются в виде графиков и таблиц.

Ключевые слова: термоэлектрический модуль, генерация электрической энергии, электропроводность, термоЭДС, теплопроводность, термоэлектрический материал, автоматизация, компьютеризация.

Anatyck L.I., *acad. National Academy
of Sciences of Ukraine*^{1,2}

Havryliuk M.V.¹

Lysko V.V., *cand. phys.-math. sciences*^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine
e-mail: anatyck@gmail.com;

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynsky str., 58000, Chernivtsi, Ukraine

EQUIPMENT FOR DETERMINING THE PARAMETERS OF GENERATOR THERMOELECTRIC MODULES

The results of development of the design of automated equipment for determining the parameters of generator thermoelectric modules are presented. The equipment was created on the basis of the absolute method, which allows measuring the parameters of the modules in real conditions of their operation, instrumentally minimizing the main sources of measurement errors, as well as determining the thermoelectric properties of the materials in the composition of these modules. The measurement control unit is built on the basis of a multi-channel analog-to-digital converter. Processing and display of measurement results are carried out using a computer, the results are displayed in the form of graphs and tables.

Key words: thermoelectric module, generation of electrical energy, electrical conductivity, thermoEMF, thermal conductivity, thermoelectric material, automation, computerization.

References

1. Montecucco A., Buckle J., Siviter J., Knox A.R. (2013). A new test rig for accurate nonparametric measurement and characterization of thermoelectric devices. *J. Electronic Materials*, 42(7),
2. Rauscher L., Fujimoto S., Kaibe H.T, Sano S. (2005). Efficiency determination and general characterization of thermoelectric generators using an absolute measurement of the heat flow. Komatsu LTD, Technology Research Center, Research Division, 1200 Manda, Hiratsuka, Kanagawa, Japan, Institute of Physics Publishing, *Meas. Sci. Techolog.* 16, 1054-1060.
3. Anatyshuk L.I., Havrylyuk M.V. (2011). Procedure and equipment for measuring parameters of thermoelectric generator modules. *J. Electronic Materials*, 40(5), 1292-1297.
4. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2020). Determination of thermoelectric parameters of materials as part of generator thermoelectric modules. *J. Thermoelectricity*, 3, 70-80.
5. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2021). Determination of temperature dependences of thermoelectric parameters of materials as part of generator thermoelectric modules with a rising temperature drop. *J. Thermoelectricity*, 2, 53-57.

Submitted: 16.08.2021

Анатичук Л.І., акад. НАН України^{1,2}

Гаврилюк М.В.¹

Лисько В.В., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatysh@gmail.com;

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МОДУЛІВ ОХОЛОДЖЕННЯ

Представлено результати розробки конструкції обладнання для вимірювання параметрів термоелектричних модулів охолодження, а також визначення термоелектричних властивостей матеріалів у складі цих модулів. Обладнання створено на основі абсолютного методу, що дозволяє визначати параметри модулів у реальних умовах їх експлуатації та дає можливість інструментально мінімізувати основні джерела похибок вимірювань. Блок керування вимірюваннями побудовано на основі багатоканального аналогово-цифрового перетворювача. Обробка та відображення результатів вимірювань проводяться за допомогою комп'ютера, результати відображаються у вигляді графіків і таблиць. Бібл. 5, рис. 6.

Ключові слова: термоелектричний модуль, охолодження, електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, термоелектричний матеріал, автоматизація, комп'ютеризація.

Вступ

Загальна характеристика проблеми.

Відомо, що контроль якості термоелектричних перетворювачів енергії (модулів) відіграє важливу роль як при їх розробці, так і при створенні на основі цих модулів термоелектричних приладів охолодження. Такий контроль здійснюється шляхом вимірювання параметрів термоелектричних модулів – холодопродуктивності, холодильного коефіцієнту та перепаду температур на модулі, а також їх залежностей від температури [1]. Одним з найкращих методів вимірювань при цьому є абсолютний метод [2, 3]. Основними перевагами цього методу є визначення параметрів модулів у реальних умовах їх експлуатації та можливість інструментальної мінімізації основних джерел похибок вимірювань [4].

Крім того, абсолютний метод дозволяє додатково отримати інформацію про властивості матеріалу у складі модуля – термоЕРС, електропровідності та теплопровідності пари термоелектричних віток [5]. Ця інформація є корисною як для оптимізації термоелектричного матеріалу для конкретних його застосувань, так і для вдосконалення конструкції модулів.

Мета цієї роботи – розробка конструкції обладнання для визначення параметрів термоелектричних модулів охолодження, а також властивостей термоелектричного матеріалу у складі цих модулів.

Опис методики вимірювань

Схему абсолютного методу, взятого за основу при створенні автоматизованого обладнання для визначення параметрів термоелектричних модулів охолодження, наведено на рис. 1. Для визначення параметрів термоелектричного модуля, останній розміщується між двома тепловирівнюючими пластинами, які у свою чергу розташовані між електричним нагрівником та термостатом. Додатково використовується захисний нагрівник, температура на якому підтримується рівною температурі еталонного нагрівника, що запобігає втратам тепла з нагрівника через притискний механізм. Через модуль пропускається електричний струм і підбирається така його величина, при якій різниця температур між холодною та гарячою поверхнями модуля досягатиме максимального значення ΔT_{\max} . Після цього включається та поступово збільшується електричний струм через нагрівник до величини, при якій перепад температур на модулі стане рівним нулю. Максимальна холодопродуктивність модуля вважається рівною електричній потужності, що при цьому виділяється електричним нагрівником.

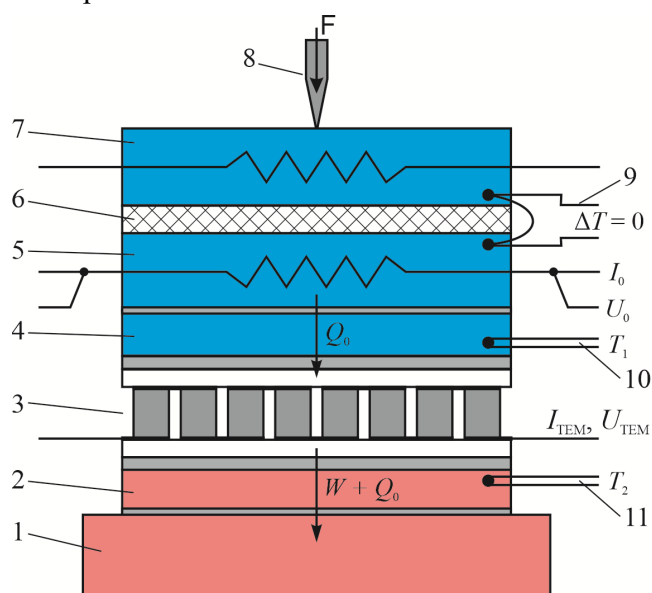


Рис. 1. Абсолютний метод вимірювання параметрів термоелектричних модулів охолодження: 1 – термостат; 2, 4 – тепловирівнюючі пластини; 3 – досліджуваний модуль; 5 – еталонний нагрівник; 6 – теплоізоляція; 7 – захисний нагрівник; 8 – притиск; 9 – нуль-термопара; 10, 11 – термопари

Величини холодопродуктивності Q_0 , перепаду температур ΔT та холодильного коефіцієнту ε визначаються по формулам

$$Q_0 = I_0 \cdot U_0, \quad (3)$$

$$\Delta T = T_1 - T_2, \quad (4)$$

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{W}, \quad (5)$$

де I_0 та U_0 – струм через нагрівник та спад напруги на ньому, T_1 – температура «холодної» сторони модуля, T_2 – температура «гарячої» сторони модуля, W – споживана модулем електрична потужність.

Для знаходження властивостей термоелектричного матеріалу у складі модулів використано методику, детально описану у роботі [5]. Вона полягає у наступному:

- визначення електропровідності σ за виміряним значенням опору модуля на змінному струмі та відомій конструкції модуля;

- створення на модулі перепаду температур за допомогою електричного нагрівника (при відключеному струмі через модуль);

- визначення коефіцієнту ЕРС α за виміряними значеннями ЕРС модуля та перепаду температур на модулі;

- визначення теплопровідності κ за виміряними значеннями теплового потоку через модуль (потужності електричного нагрівника) та перепаду температур на модулі.

Усереднені значення електропровідності, термоЕРС, теплопровідності та добротності матеріалу віток термоелектричного модуля визначаються за формулами

$$\sigma = \frac{1}{R_M / 2N} \frac{h_1}{a_1 \cdot b_1} \cdot K_1, \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{E / 2N}{\Delta T} \cdot K_2, \quad (7)$$

$$\kappa = \frac{Q / 2N}{\Delta T} \frac{h_1}{a_1 \cdot b_1} \cdot K_3, \quad (8)$$

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (9)$$

де R_M – опір модуля, виміряний на змінному струмі; $a_1 \times b_1$ – переріз віток; h_1 – висота віток; N – кількість пар; E – ЕРС модуля; ΔT – різниця температур між термопарами, розташованими на тепловирівнюючих пластинах, між якими знаходиться досліджуваний

модуль; Q – тепловий потік через модуль; $K_1 - K_3$ – поправочні коефіцієнти для зменшення величини похибок вимірювань, розраховані для заданої конструкції модуля та вимірювального обладнання або визначені експериментально.

Опис конструкції вимірювального обладнання

Обладнання для визначення параметрів термоелектричного модуля охолодження складається з держака термоелектричного модуля, електронних вимірювального блоку та блоку терморегулювання, блоку електричного живлення, гідравлічної арматури для підключення держака до магістралі водяного охолодження. Вимірювальний блок має інтерфейс для підключення до ПК для проведення вимірювань та обробки їх результатів. Держак модуля охолодження - це механічний конструктив, в який поміщається досліджуваний модуль. Конструкцію держака наведено на рис. 2.

Держак забезпечує подання через модуль струму живлення та теплового навантаження і зняття з модуля інформації про створені перепади температур та переноси теплової енергії. Перенос теплової енергії через модуль здійснюється за допомогою струму живлення між двома теплообмінними блоками – від нагрівного блоку до блоку відведення тепла.

Нагрівний блок має основний еталонний нагрівник холодної сторони модуля охолодження та елементи контролю температури та теплового потоку: термопари, екранний термоелектричний нагрівник/охолоджувач та повітряний охолоджувач.

Блок відведення тепла з гарячої сторони модуля має основний водяний теплообмінник, елементи контролю температури: термопари, допоміжний термоелектричний столик, нагрівники та повітряний охолоджувач.

Для підвищення точності вимірювань і для універсальності, теплообмінні блоки мають змінні елементи, які розроблені для конкретних типорозмірів холодильних модулів і які можна легко міняти за потребою.

Теплообмінні блоки мають підшипники ковзання за допомогою яких вони можуть рухатись вверх-вниз вздовж двох сталевих стійок, закріплених на основі сталевого каркасу. Теплообмінні блоки мають робочі площадки між якими і затискається досліджуваний модуль при вимірюванні. Центри робочих площадок співвісні.

Нагрівний блок закріплений у верхній частині стійок каркасу, а блок відведення тепла на цих же стійках розміщений нижче і може переміщатись вверх-вниз за допомогою гвинтового механізму домкратного типу. Ще вище, над нагрівним блоком на стійках закріплений пристрій притиску досліджуваного модуля охолодження між робочими площадками теплообмінних блоків. Зусилля притиску фіксується важільно-пружинним способом, а виставляється за допомогою домкратного механізму. В якості пружини використовується стандартний динамометр.

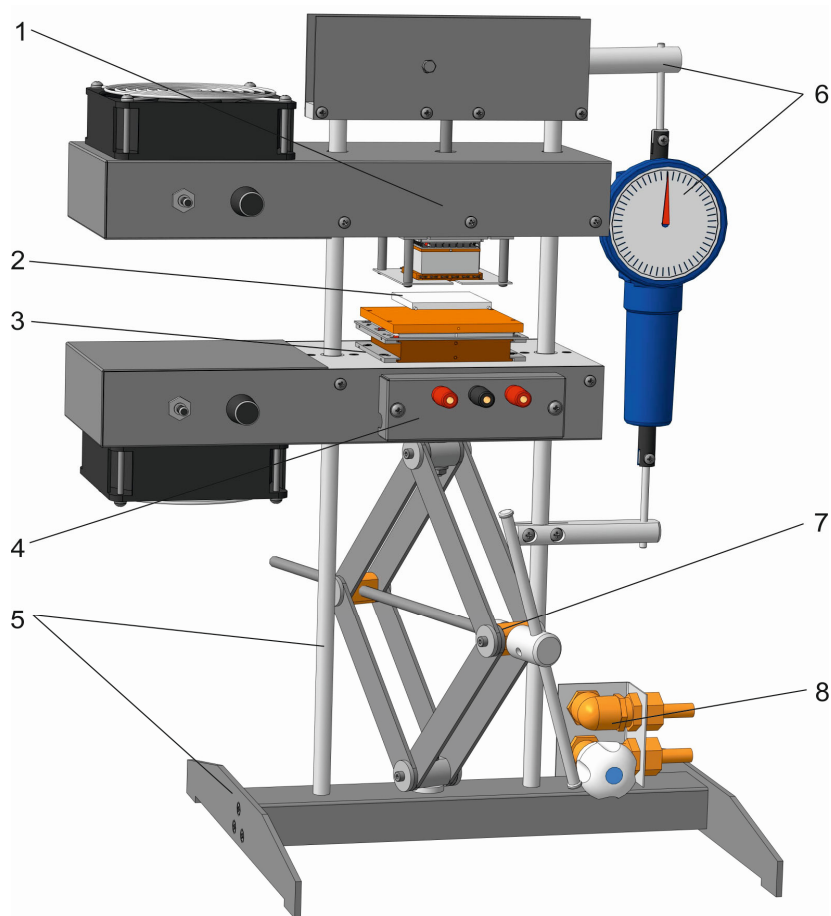


Рис. 2. Конструкція держака модуля обладнання для вимірювання параметрів термоелектричних модулів охолодження: 1 – нагрівний блок; 2 – досліджуваний модуль; 3 – блок відведення тепла; 4 – електричний клемник; 5 – несучий сталевий каркас; 6 – важельно-пружинний механізм притиску; 7 – домкратно-гвинтовий механізм переміщення теплообмінника; 8 – гідравлічна арматура

До блоку відводу тепла прикріплений електричний клемник для підключення виводів модуля охолодження. Клемник кабелем підключається до електронних блоків.

Джерелом теплової потужності для модуля охолодження у пристрої є нагрівний блок, з якого переноситься у блок відведення тепла. Якщо притоку тепла з нагрівного блоку нема – то модуль працює в режимі максимального перепаду температур. При появі теплового навантаження отриманий перепад температур буде меншим і модуль буде працювати в режимі холодопродуктивності. Основою конструкції нагрівного блоку є алюмінієвий ребристий радіатор, до якого прикріплюється всі його складові частини: елементи переміщення, притиску та змінний вузол нагрівників – робочої площадки для теплового контакту з поверхнею модуля та нагрівників теплового навантаження. Для різних типорозмірів модулів охолодження передбачені співрозмірні їм елементи – робочі площадки і пічки. Будова нагрівного блоку показано на рис. 3.

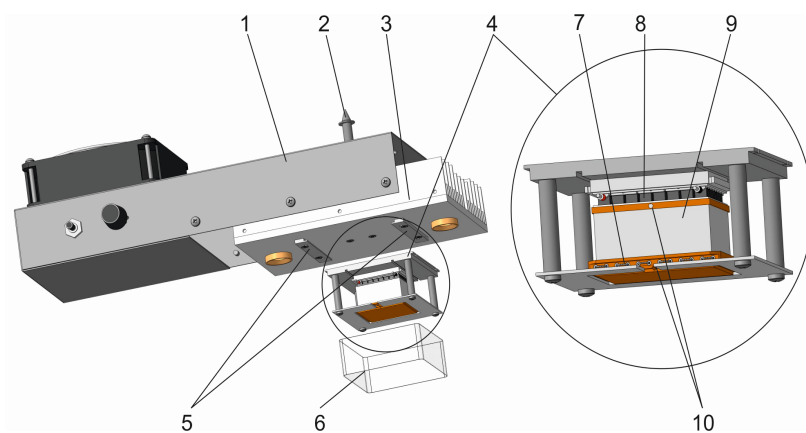


Рис. 3. Будова блоку нагрівників вимірювального обладнання:

- 1 – кожух з вентилятором; 2 – шток вузла притиску; 3 – ребристий радіатор;
 4 вузол нагріву та приймальна робоча площадка для модуля охолодження;
 5 – кріпильний вузол для змінних вузлів нагріву; 6 – кожух вузла нагрівників;
 7 – еталонний нагрівник з приймальною площадкою;
 8 – екранний нагрівник/охолоджувач;
 9 – термоізоляційна прокладка; 9 - отвори для установки термопар

Електричний струм живлення, який протікає через модуль охолодження створює на своїх робочих поверхнях перепад температури і при наявності теплового контакту модуля з робочими площадками теплообмінних блоків появиться тепловий потік в напрямку від блоку нагрівників до блоку відводу тепла. При термостатуванні робочої площадки блоку відводу тепла, на робочій площадці нагрівного блоку температура буде понижуватись до рівня компенсації теплових втрат, викликаних теплопровідністю самого матеріалу модуля та натіканням на робочу площадку зовнішнього тепла. Зовнішнє тепло може бути згенеровано як еталонним нагрівником так і поглинатись з навколишнього середовища. Для відсікання натікання тепла із зовнішнього середовища використовується пасивна термоізоляція робочої площадки та застосування екранного нагрівника/охолоджувача, робота якого керується електронними блоками.

Будова блоку відведення тепла зображена на рис. 4. Основою конструкції блоку є теж алюмінієвий ребристий радіатор, до якого прикріплюється всі його складові частини: елементи переміщення, притиску та змінний вузол водяного теплообмінника та додаткового коригуючого термостоліка – нагрівника, або охолоджувача, за потребою.

Для різних типів модулів охолодження передбачені з'ємні, спів розмірні їм водяні теплообмінники з розміщеними на них робочими площадками, або термостоліками. За допомогою коригуючих нагрівників, або термоелектричних модулів термостоліка можна в широких межах міняти температурний діапазон вимірювання параметрів модулів охолодження.

До центральної частини ребристого радіатора, внизу, прикріплений кронштейн, який з'єднаний з верхньою рухомою площадкою домкрату. За допомогою цього домкрату блок відводу тепла і переміщається вверх-вниз.

Для збільшення точності вимірювань параметрів термоелектричного модуля охолодження необхідно, щоб тепло, яке виділяється верхнім теплообмінником і через модуль забирається нижнім теплообмінником, проходило з найменшими втратами. Не ідеальність площин робочих площадок теплообмінників та модуля охолодження, який вимірюється призводить до того, що температури на поверхнях теплообмінників відрізняються від температур на робочих поверхнях модуля. Реальний перепад на модулі буде меншим від вимірюваного перепаду між теплообмінниками, але саме в теплообмінниках розміщені датчики температури з технологічних та конструктивних причин.

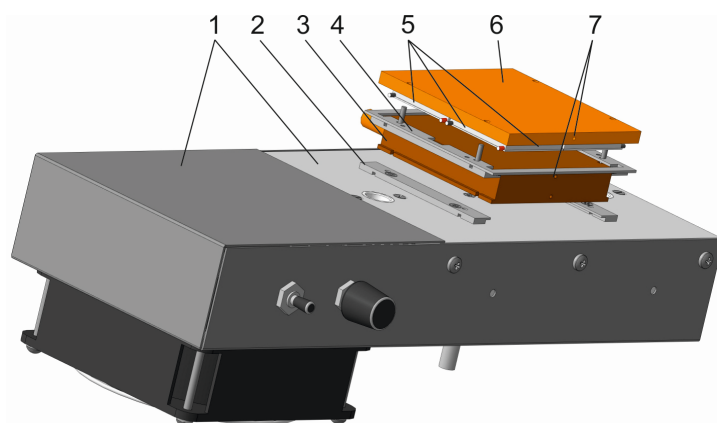


Рис. 4. Будова блоку відведення тепла від модуля охолодження:

1 – ребристий радіатор з вентилятором обдуву; 2 – кріпильний вузол для змінних теплообмінників; 3 – водяний теплообмінник; 4 – центрувальна пластина для термостолика; 5 – термоелектричні модулі термостолика; 6 – робоча площадка для установки модуля охолодження; 7 – отвори для установки термопар

Для покращення теплового контакту використовують також теплові драйвери – рідкоподібні речовини з досить великим (відносно повітря) коефіцієнтом теплопровідності. Це можуть бути різноманітні теплопровідні пасти, олії тощо. При використанні таких речовин відбувається заповнення ними повітряного прошарку між нерівностями прилягання поверхонь модуля і теплообмінників. Для покращення теплового контакту поверхні модуля між теплообмінниками слід притиснути із таким зусиллям, щоб вся лишня речовина теплового драйвера з прошарку була витіснена, а тверді поверхні теплообмінників і модуля упирались між собою тільки найближчими виступами. Конструкція держака дозволяє прикладати до модуля зусилля стиску від 0 до 200 кг (наприклад стандартний термоелектричний модуль АЛТЕК - 22, який має сумарну площу віток біля 10 см², повинен притискатись між теплообмінниками із зусиллям біля 80 кг).

Обладнання є комп'ютеризованим для усунення можливих суб'єктивних похибок та підвищення точності і швидкодії вимірювань. Блок-схема системи автоматизації вимірювань параметрів термоелектричних модулів наведена на рис. 5. Вона побудована на основі 4-канального аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) з диференціальними входами, діапазон вимірюваних

напруг якого – $\pm (5 \text{ мкВ} - 2.5 \text{ В})$. Диференціальні входи АЦП дозволяють проводити високоточні вимірювання напруг в електричних колах різних блоків, які можуть мати різні джерела живлення.

Розроблена система керування є універсальною. В залежності від вибраного алгоритму вимірювання, тепловий потік може визначатись як по тепломіру так і по потужності еталонного нагрівника, за умови компенсації теплових втрат екранним нагрівником. Це дозволяє реалізувати різні алгоритми вимірювання параметрів як модулів охолодження, так і генераторних модулів. Всі виміряні сигнали надходять у контролер, де нормуються до конкретних фізичних величин. Величини електричних напруг, струмів та температур виводяться на цифровий індикатор 28, а також надходять до персонального комп'ютера 4 для обчислень та побудови графіків в заданому діапазоні температур. Послідовність вимірювань та часові витримки між ними задаються у циклограмі, яку формує оператор перед початком вимірювань.

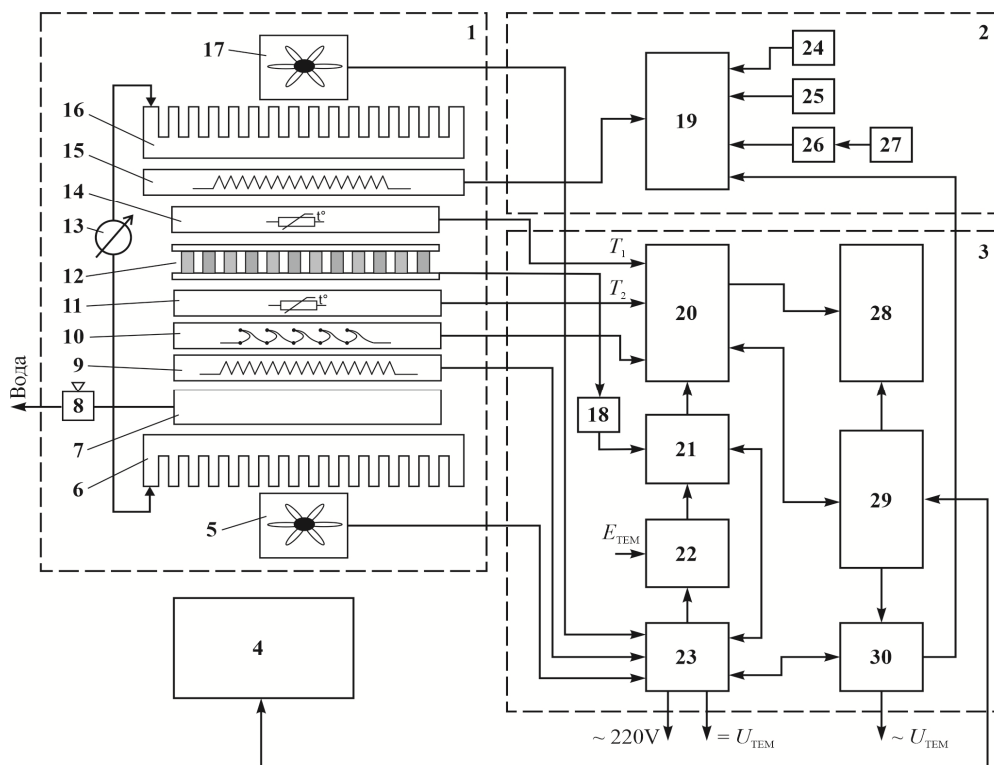


Рис. 5. Блок схема системи автоматизації вимірювань параметрів термоелектричних модулів абсолютним методом: 1 – держак термо-електричного модуля; 2 – силовий блок; 3 – блок керування; 4 – персональний комп'ютер; 5, 17 – вентилятори; 6, 16 – повітряні теплообмінники; 7 – водяний теплообмінник; 8 – кран; 9 – електричний нагрівач термостата; 10 – тепломір; 11, 14 – тепловирівнюючі пластини з вмонтованими давачами температури; 12 – досліджуваний термоелектричний модуль; 13 – динамометр; 15 – нагрівач модуля; 18 – електронне навантаження; 19 – колодка підключення нагрівачів; 20 – 4- канальний прецизійний АЦП; 21 – перетворювач струму/напруги електронного навантаження; 22 – блок керування електронним навантаженням; 23 – блок живлення термостату; 24 – блок живлення екранного нагрівача; 25 – нуль-вузол;

26 – вимірювач струму/напруги еталонного нагрівача; 27 – блок живлення еталонного нагрівача;
28 – цифровий індикатор; 29 – керуючий процесор; 30 – симісторний ключ керування нагрівачем

Зовнішній вигляд розробленого обладнання наведено на рис. 6. Розроблене обладнання дозволяє проводити вимірювання параметрів термоелектричних модулів розмірами від 10×10 до 72×72 мм у діапазоні температур від -50 °С до 100 °С, а також визначати властивості термоелектричних матеріалів у складі цих модулів.



Рис. 6. Зовнішній вигляд обладнання для вимірювання параметрів термоелектричних модулів охолодження

Висновки

1. Розроблено конструкцію вимірювального обладнання, що дозволяє реалізувати вимірювання параметрів термоелектричних модулів охолодження абсолютним методом, а також визначення властивостей термоелектричних матеріалів у складі цих модулів. Створене обладнання дозволяє проводити вимірювання параметрів модулів розмірами від 10×10 до 72×72 мм у діапазоні температур від -50 °С до 100 °С.
2. Створене обладнання комп'ютеризовано, що дозволяє виконувати вимірювання за заданим алгоритмом, в режимі реального часу обробляти їх результати, виводити результати вимірювань на екран у вигляді графіків і таблиць, зберігати їх на комп'ютері, роздруковувати паспорт дослідженого модуля.

Література

1. Булат Л.П., Ведерников М.В., Вялов А.П. и др. Термоэлектрическое охлаждение / Под ред. Л.П. Булата. – Спб.:СПбГУНиПТ, 2002. – 147 с.

2. P. Kolodner. High-precision thermal and electrical characterization of thermoelectric modules // Review of Scientific Instruments. – Vol. 85, Iss. 5. – 2014. – pp. 054901/1-054901/11.
3. L.I. Anatyshuk, M.V. Havrylyuk. Procedure and Equipment for Measuring Parameters of Thermoelectric Generator Modules // Journal of Electronic Materials. – Vol. 40. – No. 5. – pp 1292-1297.
4. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermo-electric materials, Journal of Electronic Materials, Volume 43, Issue 10, p. 3863-3869, 2014.
5. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Методика визначення термоелектричних параметрів матеріалів у складі термоелектричних модулів охолодження // Термоелектрика. – 2021, №3. – С. 49-54.

Надійшли до редакції: 16.08.2021

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}

Гаврилюк Н.В.¹

Лисько В.В., *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}

¹Інститут термоелектричності НАН і МОН України, ул. Науки, 1,
Черновці, 58029, Україна, *e-mail: anatysh@gmail.com*;

²Черновицький національний університет ім. Юрія Федьковича,
ул. Коцюбинського, 2, Черновці, 58012, Україна

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ

Представлены результаты разработки конструкции оборудования для измерения параметров термоэлектрических модулей охлаждения, а также определения термоэлектрических свойств материалов в составе этих модулей. Оборудование создано на основе абсолютного метода, позволяющего определять параметры модулей в реальных условиях их эксплуатации и позволяет инструментально минимизировать основные источники погрешностей измерений. Блок управления измерениями построен на основе многоканального аналогово-цифрового преобразователя. Обработка и отображение результатов измерений производятся с помощью компьютера, результаты отображаются посредством графиков и таблиц. Библ. 5, рис. 6

Ключевые слова: термоэлектрический модуль, охлаждение, электропроводность, термоЭДС, теплопроводность, термоэлектрический материал, автоматизация, компьютеризация.

Anatyshuk L.I., *acad. National Academy
of Sciences of Ukraine*^{1,2}

Havryliuk M.V.¹

Lysko V.V., *cand. phys.-math. sciences*^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine
e-mail: anatysh@gmail.com;

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynsky str., 58000, Chernivtsi, Ukraine

EQUIPMENT FOR DETERMINING THE PARAMETERS OF THERMOELECTRIC COOLING MODULES

The results of the development of the design of equipment for measuring the parameters of thermoelectric cooling modules, as well as determining the thermoelectric properties of materials in these modules, are presented. The equipment was created on the basis of the absolute method, which makes it possible to determine the parameters of modules in real conditions of their operation and allows instrumental minimization of the main sources of measurement errors. The measurement control unit is built on the basis of a multichannel analog-to-digital converter. Processing and display of measurement results are carried out using a computer; the results are displayed through graphs and tables. Bibl. 5, Fig. 6.

Key words: thermoelectric module, cooling, electrical conductivity, thermoEMF, thermal conductivity, thermoelectric material, automation, computerization.

References

1. Bulat L.P., Vedernikov M.V., Vialov A.P., et al. (2002). *Termoelektricheskoiie okhlazhdeniie [Thermoelectric cooling]*. L.P. Bulat (Ed.) St.Petersburg: St.Petersburg Institute of Management and Food Technologies [in Russian].
2. Kolodner P. (2014). High-precision thermal and electrical characterization of thermoelectric modules. *Review of Scientific Instruments*, 85(5), 054901/1-054901/11.
3. Anatyshuk L.I., Havrylyuk M.V. (2011). Procedure and equipment for measuring parameters of thermoelectric generator modules. *J. Electronic Materials*, 40(5), 1292-1297.
4. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *J. Electronic Materials*, 43 (10), 3863-3869, 2014.
5. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2021). Method for determining the thermoelectric parameters of materials forming part of thermoelectric cooling modules. *J. Thermoelectricity*, 3, 49-54.

Submitted: 16.08.2021

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

До опублікування у фаховому журналі приймаються наукові праці, які ніколи не друкувалися раніше. Стаття має бути написана на актуальну тему, містити результати глибокого наукового дослідження, новизну та обґрунтування наукових висновків відповідно до мети статті (поставленого завдання).

Матеріали, що публікуються в журналу, підлягають внутрішньому та зовнішньому рецензуванню, яке здійснюють члени редакційної колегії та міжнародної редакційної ради журналу або фахівці відповідної галузі. Рецензування проводиться конфіденційно, У разі негативної рецензії чи наявності суттєвих зауважень стаття може бути відхилена або повернута авторові (авторам) на доопрацювання. У випадку, коли автор (автори) не погоджується(ються) з думкою рецензента, за рішення редакційної колегії може бути проведене додаткове незалежне рецензування. Після внесення автором змін відповідно до зауважень рецензента статті підписується до друку.

Редакційна колегія має право на відмову у публікації рукописів, що містять опубліковані раніше дані, а також матеріалів, які не відповідають профілю журналу або матеріалів досліджень, що були проведені з порушенням етичних норм (наприклад, конфлікти між авторами чи між авторами і організацією, плагіат і т. ін.). Редакційна колегія журналу залишає за собою право редагувати та скорочувати рукописи без порушення авторського змісту. Відхилені рукописи авторам не повертаються.

Подання рукопису до журналу

Рукопис статті подається до редакції журналу в паперовому варіанті у двох примірниках та в електронному вигляді на електронному носії (диск, флешка). Електронний варіант статті повинен повністю відповідати паперовому варіанту. Рукопис має бути підписаний всіма співавторами або відповідальним представником.

В окремих випадках допускається замість електронного носія (диск, флешка) направляти статтю електронною поштою.

Рукописи подаються англійською мовою для англійськомовних авторів. Для російськомовних та україномовних авторів - англійською мовою і, відповідно, російською чи українською. Формат сторінок А4. Кількість сторінок – не більше 15 (разом з літературою та розширеними анотаціями). За узгодженням з редакцією число сторінок може бути збільшено.

До рукопису додається:

- 1.Офіційний лист-направлення, підписаний керівником установи, де виконувалась робота.
2. Ліцензійний договір про передачу авторського права (форму договору можна отримати в редакції журналу або завантажити з сайту журналу – Договір.pdf). Ліцензійний договір набуває чинності після прийняття статті до друку. Підписання ліцензійного договору автором(ами) означає, що вони ознайомлені і згодні з умовами договору.

3. Відомості про кожного з авторів – прізвище, ім'я, по-батькові повністю, посада, місце роботи, вчене звання, вчена ступінь, контактна інформація (телефон, адреса електронної пошти), код ORCID (за наявності). Відомості про авторів подаються:

авторами з України трьома мовами – українською, російською та англійською;

авторами з країн СНД двома мовами – російською та англійською;

авторами з далекого зарубіжжя – англійською мовою.

4. Носій інформації з текстом статті, рисунками, таблицями, відомостями про авторів в електронному вигляді.

5. Кольорова фотографія автора(ів). Чорно-білі фотографії редакція журналу не приймає. При

числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться.

Вимоги до оформлення статті

Стаття має бути структурована за такими розділами:

- *Вступ*. Містить постановку проблеми, актуальність обраної теми, аналіз останніх досліджень і публікацій, мета і завдання.

- *Виклад основного матеріалу* дослідження і отриманих результатів.

- *Висновки*, де підведені підсумки роботи і перспективи подальших досліджень у цьому напрямі.

- *Список використаної літератури*.

Перша сторінка статті містить інформацію:

1. у верхньому лівому куті – індекс УДК (для авторів з України та країн СНД);
2. прізвище(а) та ініціали, вчена ступінь та вчене звання автора(ів);
3. назва установи, де працює автор(и); поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти автора(ів);
4. назва статті;
5. анотація до статті – не більше 1 800 знаків. Анотація повинна відображати послідовну логіку опису результатів та описувати основні цілі дослідження, підсумовувати найбільш значимі результати;
6. ключові слова – не більше 8-ми слів.

Текст статті друкується шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 на папері формату А4, вирівнювання по ширині. У статті не повинно бути переносів слів.

Параметри сторінки: «дзеркальні поля» верхнє поле – 2.5 см, нижнє поле – 2.0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього та нижнього – 1.27 см.

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .orj чи .cdr, допускається у форматах .jpg чи .tif. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

Рисунки друкуються на окремих сторінках. Текст на рисунках повинен бути виконаний шрифтом 10 пт. На графіках одиниці виміру вказуються через кому. Рисунки нумеруються в порядку їх розташування в тексті, частини рисунків нумеруються літерами – а, б, .. На звороті рисунка олівцем пишеться назва статті, автор(автори), номер рисунка. Скановані рисунки і графіки вставляти не допускається.

Таблиці подаються на окремих сторінках та повинні бути виконані з використанням табличного редактора MSWord. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць недопустиме.

Формули необхідно набирати у редакторах формул Equation або MatType. Статті з формулами, вписаними від руки, до друку не приймаються. Необхідно давати визначення (дефініцію) величин, які вперше вживаються у тексті, а далі користуватись відповідним терміном.

Підписи до рисунків і таблиць друкуються в рукописі після списку літератури.

Список використаних літературних джерел наводиться у кінці статті. Посилання на літературні джерела нумеруються послідовно в порядку їх цитування у тексті статті. Посилання на неопубліковані та незавершені роботи недопустимі.

Увага! У зв'язку із включенням журналу до міжнародних бібліографічно-реферативних баз даних, список літератури має складатися з двох блоків: ЛІТЕРАТУРА і REFERENCES (ця вимога діє і для англomовних статей):

ЛІТЕРАТУРА – джерела мовою оригіналу, оформлені відповідно до українського стандарту бібліографічного опису ДСТУ 8302:2015. За допомогою VAK.in.ua (<http://vak.in.ua>) Ви можете автоматично, швидко і легко оформити Ваш «Список використаних джерел» відповідно до вимог Державної атестаційної комісії (ДАК) України та оформити посилання на наукові джерела в Україні зрозуміло та уніфіковано. У цьому порталі полегшено процедури оформлення наукових джерел при написанні Ваших публікацій, дисертацій та інших наукових робіт.

REFERENCES – той же список літератури, транслітерований в романському алфавіті (рекомендації за міжнародним бібліографічним стандартом APA-2010, правила до оформлення транслітерованого списку літератури References на сайті <http://www.dse.org.ua>, розділ для авторів).

Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
- ініціали та прізвище авторів;
- науковий ступінь, учене звання;

з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;

- назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна), електронна адреса авторів;

з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;

○ назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами напівжирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретною і по можливості короткою;

- анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині українською чи російською (для україномовних та російськомовних авторів відповідно) та англійською мовами;

- ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;

- основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;

формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, використовувани символи повинні бути пояснені;

- рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними; осі графіків - паралельними до країв листка, усуваючи тим самим можливість появи зрушення кутів при масштабуванні; рисунки у журнал подаються кольоровими, чорно-білі - редакція журналу не приймає;

- таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць

по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

• список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ

Статті в журналах

Анатичук Л.І., Михайловський В.Я., Максимук М.В., Андрусак І.С. Експериментальні дослідження термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. *Термоелектрика*. 2016. №4. С.84–94.

Книги

Анатичук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник*. Киев, Наукова думка, 1979. 768 с.

Патенти

Патент України № 85293. Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Ніцович О.В. Термоелемент

Матеріали конференцій

Лисько В.В. *Современное состояние и ожидаемый прогресс в метрологии термоэлектрических материалов*. Материали XVII Международного форума по термоэлектричеству (14-18 мая 2017, г. Белфаст), Черновцы, 2017. 64 с.

Автореферати дисертацій

Кобилянський Р.Р. *Термоелектричні прилади для лікування захворювань шкіри*.: автореф. дис. фіз.-мат. наук. Чернівці, 2011. 20 с.

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

Gorskiy P.V. (2015). Ob usloviakh vysokoi dobrotnosti i metodika poiska perpektivny sverhreshetochny termoelektricheskikh materialov [On the conditions of high figure of merit and methods of search for promising superlattice thermoelectric materials]. *Termoelektrichestvo - J.Thermoelectricity*, 3, 5 – 14 [in Russian].

Книги

Anatychuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.

Патенти

Patent of Ukraine № 85293. Anatychuk L. I., Luste O.Ya., Nitzovych O.V. Thermoelements [In Ukrainian].

Матеріали конференцій

Rifert V.G.. Intensification of heat exchange at condensation and evaporation of liquid in 5 flowing-down films. In: *Proc. of the 9th International Conference Heat Transfer*. May 20-25, 1990, Israel.

Автореферати дисертацій

Mashukov A.O. *Efficiency hospital state of rehabilitation of patients with color cancer*. Phd (Med.) Odesa, 2011 [In Ukrainian].