

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРИПОЕВ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА И СВИНЦА, ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ

*М.Б.Набиев., **Т.К.Жабборов., ***И.И.Юлдошова

*Ферганский государственный университет, г. Фергана, Узбекистан

mbnabiyev52@gmail.com,

**Ферганский политехнический институт.

@Jabborov TK,

***Институт Ядерной физики АН.РУз.,

iroda@inp.uz

АННОТАЦИЯ

Исследован выбор литых и смешанных материалов для соединения термоэлектрических термопар, работающих в условиях вакуума.

Изучено физико-химическую совместимость отливок, сплавов на основе висмута и свинца, характеристики коммутационных конструкций на охлаждающих боковых ветвях термопар - (в микромодулях).

Ключевые слова: термопара, припой, сплавы, шины, отводы, холодный спай, нагрев Пельтье, флюс.

TECHNOLOGY FOR MANUFACTURING SOLDERS BASED ON BISMUTH AND LEAD FOR THERMOELEMENTS

*M.B.Nabiev., **T.K.Jabborov., ***I.I.Yuldoshova

*Fergana State University, Fergana, Uzbekistan,

mbnabiyev52@gmail.com

**Ferghana Polytechnic Institute.

@Jabborov TK,

***Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of Uzbekistan,

iroda@inp.uz

ABSTRACT

The choice of cast and mixed materials for the connection of thermoelectric thermocouples operating in vacuum conditions has been studied.

The physical and chemical compatibility of castings, alloys based on bismuth and lead, the characteristics of switching structures on the cooling side branches of thermocouples - (in micromodules) were studied.

Key words: thermocouple, solder, alloys, tires, taps, cold junction, Peltier heating, flux.

TERMOELEMENTLAR UCHUN VISMUT VA QO‘RG‘OSHIN ASOSIDAGI QORISHMA ISHLAB CHIQUARISH TEXNOLOGIYASI

*M.B.Nabiev., **T.K.Jabborov.,*** I.I.Yuldoshova

*Farg‘ona davlat universiteti, Farg‘ona, O‘zbekiston,

mbnabiyev52@gmail.com

**Farg‘ona politexnika instituti.

@Jabborov TK,

***O‘zbekiston Fanlar akademiyasi Yadro fizikasi instituti,

iroda@inp.uz

ANNOTATSIYA

Vakuum sharoitida ishlaydigan termoelektrik termojuftlarni ulash uchun quyma va aralash materiallarni tanlash o‘rganildi. Quymalarning fizik-kimyoviy muvofiqligi, vismut va qo‘rg‘oshin asosidagi qotishmalar, termojuftlarning sovutish yon shoxlaridagi kommutatsiya tuzilmalarining xususiyatlari - (mikromodullarda) o‘rganildi.

Kalit so‘zlar: termojuft, lehim, qotishmalar, shinalar, kranlar, sovuq ulanish, Peltier isitish, flyus.

KIRISH (ВВЕДЕНИЕ /INTRODUCTION) / (LITERATURE ANALYSIS /METHODS)

В 1948-50 гг. А.Ф.Иоффе [1] разработал теорию энергетических применений полупроводниковых термоэлементов, в которой показал, что полупроводниковые холодильники могут, с точки зрения экономичности, соперничать с современными холодильными машинами. Введение и физическое осмысление параметра Z явилось определяющим фактором для поисков новых термоэлектрических материалов, которые начали вести в Институте полупроводников 1953-71 гг., а затем были продолжены и расширены ФТИ и бывшее ЛОВНИИТ сейчас фирма Криотерм в Санкт-Петербурге[1].В

современное времени успешно в промышленности полупроводниковых термоэлементов и применение миниатюрных - одно или многокаскадных микромодулей разрабатывает ОАО НПП Квант г.Москва и других предприятиях НПО России которой показал, что полупроводниковые холодильники могут, с точки зрения экономичности, соперничать с современными холодильными машинами. Кроме того изучение физическое осмысление параметра Z явилось определяющим фактором. для поисков новых термоэлектрических материалов очень интересно, по этому учёные Узбекистана, обширно занимаются сотрудники-профессоры ФТИ г.Ташкент.НПО.«Физика-Солнце»,Институт материаловедение в г. Паркент, за тем кафедра Физика, Фер. ГУ. Решаются ряд проблемные задачи в научно-исследовательским путём, при создании моделирование в технологии получения полупроводниковых материалов в приборостроение и нанофизика так как в наноэнергетике.

Однако в теории Иоффе [1] был рассмотрен только стационарный режим термоэлектрических охлаждающих устройств. При этом в работе [3], было показано, что максимально возможное термоэлектрическое охлаждение в стационарном режиме может достигнуть величины ΔT_{\max} см.(6.4) [2-3].

Более удобно по сравнению с $(T_0 - T_1)_{\max} = \Delta T_{\max} = \frac{1}{2} Z T_1^2$ является ниже указанной формуле (1), в которой в правой части не содержится неизвестная величина T_1 :

$$\Delta T_{\max} / T_0 = \left(\sqrt{1 + 2ZT_0} - 1 \right) \left(\sqrt{1 + 2ZT_0} + 1 \right)^{-1} \quad (1)$$

Проведем обозначение $\theta_{\max} = \Delta T_{\max} / T_0$. Достижение ΔT_{\max} в стационарном режиме осуществляется при вполне определенном оптимальном токе $I_0 = \alpha T_1 / r$, где r -сопротивление термоэлемента.

При токе I_0 оптимальным образом осуществляется конкуренция поглощающегося на спаях тепла Пельтье, выделяющегося в объеме термоэлемента тепла Джоуля, половина которого (в первом приближении) поступает на холодный спай термоэлемента, и теплого потока от горячего спая к холодному, обусловленного теплопроводностью ветвей термоэлемента. Важно отметить, что параметр Z , которым определяется максимально возможное снижение температуры, не зависит от геометрических параметров термоэлемента. Это объясняется подобием теплового электрического сопротивление при стационарном режиме. Максимально возможное снижение температуры на термоэлементе достигается при отсутствии тепловой нагрузки на холодный спай.

В ряде работ (см., например, библиографию [3]) для конкретных случаев, теоретически рассмотрен эффект формы термоэлементов с внутренним тепловыделением (ТЭВТ), где в объеме происходит непрерывное тепловыделение. В качестве ТЭВТ может служить радиоизотоп и статическая смесь измельченных компонентов термоэлектрических и тепловыделяющих веществ [4,5].

Ниже не будем останавливаться о преимуществах ТЭВТ по сравнению обычными термоэлементами, поскольку этот вопрос более подробно освещен в [3], и в дальнейшем в работе исследовано выбор припоев для коммутации термоэлектрических термоэлементов работающих в условиях вакуума. Ряд авторов отмечают, что при пайке этими припоями при контактных областях наблюдается образование промежуточных слоев. Дальнейшая термообработка преобразователя, например, с целью улучшения помещения его в вакуумный объем, приводит к увеличению холодный спай, соответственно увеличивая тепловые и электрические потери на контакте, а в некоторых случаях и к его разрушению. Скорость роста образовавшихся слоев зависит как от температуры и времени обработки, так и от химической активности припоев, выбранных для коммутации по отношению к металлу токоведущей шины и материалу ветви термоэлементов.

С целью выявления припоя (на основе висмута или свинца) наиболее инертного как к металлу токоведущей шины, так и к ветвям термоэлемента, методом дифференциального термического анализа была проведена запись нагревания смесей припоев $Si-Sb$ (содержание сурьмы 4 вес % $T_{пл}=280$ °C) (содержание сурьмы 4 вес % $T_{пл}\sim 260+290$ °C) эвтектики $PbSb$ (содержание сурьмы 11,1 вес % $T_{пл} = 255$ °C) с термоэлектрическими материалами n -типа (99 мол % Bi_2Te_3+1 моль Bi_2Se_3), p -типа (68,5 мол % $Sb_2Te_3+28,2$ моль $Bi_2Te_3 +3,3$ моль% Bi_2Se_3) а также с металл-никель, медь, железо, молибден и соединением $NiSb$. Известно, что припой на основе свинца обладают высокой физической и химической стабильностью и совместимостью с паяемыми материалами. [4,5].

В связи, с этим, изучение химической совместимости припоев на основе свинца с конструкционными материалами, составляющими термоэлемент, представляет определенный интерес. Исходя, выше указанных работ, исследовались при контактные области экспериментальных образцов, с коммутированных в эвтектических сплавом Pb-Sb до и после термообработки в вакууме.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА / (EXPERIMENTAL TECHNIQUE)

В качестве исходных термоэлектрических материалов использовались растворы: 85% (моль) Sb_2Te_3 + 25% моль Bi_2Te_3 + 4% (вес) Te + 1% Se для ветвей p -типа и 90% Bi_2Te_3 + 10% (моль) Bi_2Se_3 + 0,06 (вес) для ветвей n -типа [1,5]. Типичные температурные зависимости α , σ , χ и λ этих материалов по данным изготовителя [5] представлены на рис. 1.

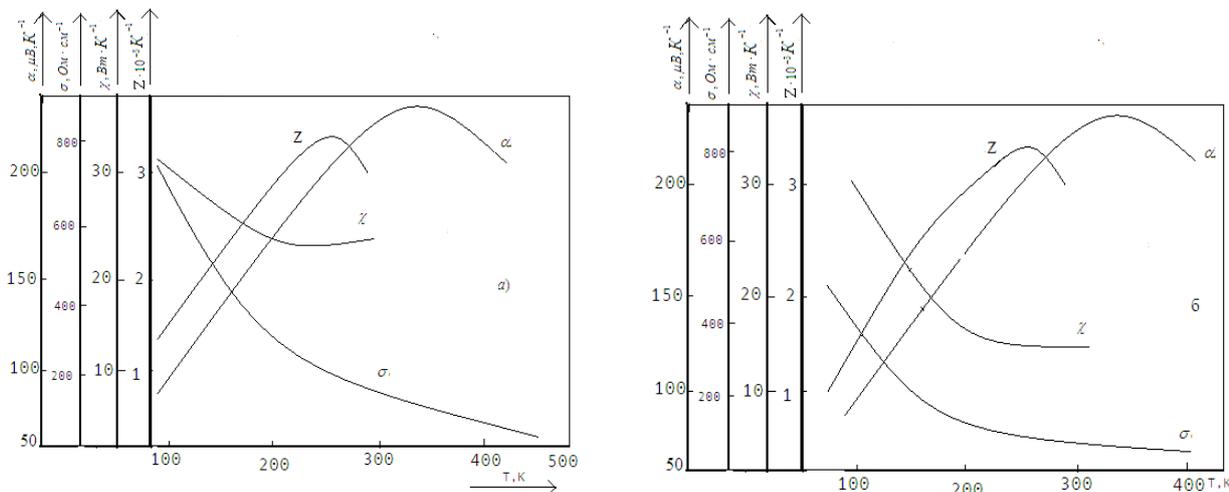


Рис.1. Типичные температурные зависимости параметров α , χ , σ и z образцов p -типа и n -типах [5].

Предельные относительные погрешности при определении термо ЭДС не превышали 3%, удельного сопротивления -3%, теплопроводность -7%, добротности λ по $T_{\text{макс/стац}}$ -2 %

Для, малогабаритного полупроводникового термоэлектрического охлаждающего термобатареям, изготовлены из вещество слитки и они представляли собой цилиндрические столбики длиной $L=30$ мм и диаметром $d=8$ мм. На электроискровом станке из столбика вещества вырезались ветви требуемой геометрии и размеров. За тем ветви подвергали электрополировке в отравителе следующего состава: [5].



После травления ветви их на приготовленном ванне промывались спиртом и залуживались припоем состава $Bi_{0,96}Sb_{0,04}$ ($T_{\text{пл}}=573$ °K), а затем наносился коммутационный припой $Bi_{0,58}Sb_{0,42}$ ($T_{\text{пл}}=413$ °K). При этом были опробованы два варианта коммутации:

а) флюс, состоящий из 20% нашатыря (NH_4Cl), смешанного с глицерином, использовался с флюсом, состоящим из раствора хлористого аммония (250г), (590г) и никеля (200г) в дистиллированной воде (1г), а коммутационный припой с нашатырно-глицериновым флюсом.

Плоскость торцов ветвей термоэлемента заслуживалась паяльником с никелевым бойком. Контроль контактных сопротивлений залуженных ветвей проводился зондовым методом по компенсационной схеме (обычно величина не превышала $10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), [8].

Лучшими объемными материалами для термоэлементов, работающими в низкотемпературной области (до 600 К), по-прежнему считаются материалы на основе соединений висмута (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Sb_3) и их твердых растворов. Максимум добротности этих материалов достигает $(3\text{--}3,2) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Однако сегодня к термоэлектрическим материалам предъявляются новые требования, которые значительно превосходят указанные значения [6-7]. Согласно сформулированным в США требованиям, добротность термоэлектрического материала при температурах, близких к комнатной, должна достигать значений $Z \sim 10 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. (критерий Иоффе $zT \sim 3$). Для получения таких больших значений Z осуществляется поиск новых перспективных полупроводниковых соединений и твердых растворов. Для массового использования термоэлементов очень важно найти существенно более дешевые материалы.

NATIJALAR (РЕЗУЛЬТАТЫ/ RESULTS) (ОБСУЖДЕНИЕ / DISCUSSION)

1. Определено, скорость роста образовавшихся слоев зависит как от температуры и времени обработки, так и от химической активности припоев, выбранных для коммутации по отношению к металлу токоведущей шины и материалу ветви термоэлементов.

2. Плоскость торцов ветвей термоэлемента залуживалась паяльником с никелевым бойком. Контроль контактных сопротивлений залуженных ветвей проводился зондовым методом по компенсационной схеме (обычно величина не превышала $10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

3. Лучшие коммутационные припои или сплавы для термоэлементов, работающими в низкотемпературной области (до 600 К), по-прежнему считаются материалы на основе соединений висмута (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Sb_3) и их твердых растворов [9].

4. Максимум добротности этих материалов достигает $(3\text{--}3,2) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Однако сегодня к термоэлектрическим материалам предъявляются новые требования, которые значительно превосходят указанные значения.

XULOSA (ЗАКЛЮЧЕНИЕ / CONCLUSION)

1. Термоэлектрические преобразователи выпускаются в промышленности, но их все еще низкие добротность и КПД, а также высокая стоимость являются серьезным препятствием. Поэтому продолжается поиск новых материалов, которые удовлетворяли бы современным требованиям и имели не очень большую себестоимость[9].

2. В литературе имеются данные об исследованиях широкого спектра материалов (твердые растворы, слоистые структуры, керамики, металл-оксидные соединения, клатраты, перовскиты, скуттерудиты, сверхрешетки, низкоразмерные системы, нанотрубки и т.д.). Среди перечисленных материалов самую большую добротность термоэлектрического преобразования энергии имеют сверх решетки, квантовые трубки и ямы, однако получение этих структур связано с технологическими сложностями и требует больших затрат.

ADABIYOTLAR RO‘YXATI (ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES).

- [1]. A.F. Ioffe. (1960) Semiconductor thermoelements. Science.
- [2]. E.K.Iordanishvili.V.P.Babin.(1972).Engineering Physics magazine, IFJ. 23(3), 498-505.
- [3]. E.K.Iordanishvili., V.P.Babin. (1983). Non-stationary processes in thermoelements and thermomagnetic energy conversion systems. The science.
- [4]. V.P.Babin., E.K.Iordanishvili., M.B.Nabiev., Kh.O.Olimov. (1988). Journal of Technical Physics 58.1796-1798.
- [5]. M.B. Nabiyev. (2020). Extreme operating modes of semiconductor thermoelements and devices based on them. Monograph.Classic.S.120.
- [6]. M. B. Nabiyev., Kh. O. Olimov., R. Ya. Rasulov., A. A. Kodirov. (1998). Engineering Physical Journal, IFZh.71 (3), 542-543.
- [7]. M.B.Nabiyev. (2006). On the Temperature of the Cooled Screen for Semiconductor Thermoelements. Materials of the international conference dedicated to the 15th anniversary of the independence of the Republic of Uzbekistan. 1.(1) 104-105.
- [8]. M. B. Nabiyev., K. I. Gainazarova., M. Abdullaeva., B. B. Boinazarov. (2016.). Influence of contact resistance in thermoelement junction on Joule heat during non-stationary cooling processes” Scientific and technical journal, NTZh.ITZh.1.(20)69-76.
- [9].M.B.Nabiyev. (2022).Semiconductorthermoelements.Monograph.FER.GU.S.120.