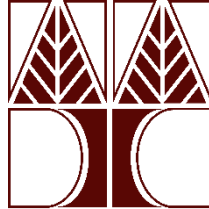


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ



Διπλωματική Εργασία

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ SILICIDE-BASED ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΣ ΚΥΡΙΑΚΟΥ

***ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗΣ***

Μάϊος 2023

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗΣ

Σχεδιασμός και Ανάπτυξη Θερμοηλεκτρικής Γεννήτριας Με Χρήση
Silicide-Based Θερμοηλεκτρικών Υλικών

Κυριάκου Χριστόφορος

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Κυράτση Θεοδώρα

Η Διπλωματική Εργασία υποβλήθηκε προς μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων
απόκτησης του Master of Science (MSc) Μηχανικών Μηχανολογίας και
Κατασκευαστικής του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής

Μάϊος 2023

ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΡΙΣΗΣ

Διατριβή Master

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ SILICIDE-BASED ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Παρουσιάστηκε από
Κυριάκου Χριστόφορος

Ερευνητικός Σύμβουλος

Θεοδώρα Κυράτση

Μέλος Επιτροπής

Ιωάννης Γιαπιντζάκης

Μέλος Επιτροπής

Λουκάς Σ. Λουκά

Πανεπιστήμιο Κύπρου

Μάιος 2023

Ευχαριστίες

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Καθηγήτρια και Καθηγήτρια του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου κ. Κυράτση Θεοδώρα, για την συνεργασία και την επιστημονική υποστήριξη που μου πρόσφερε. Επίσης θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου αναθέτοντας μου την παρούσα Διπλωματική Εργασία.

Επιπρόσθετα ευχαριστώ τον κ. Κύπρο Στυλιανού που με την βοήθεια του κατασκευάστηκαν οι μηχανισμοί μείωσης ύψους, κοπής pellet για σχηματισμό θερμοστοιχείων και η βάση τοποθέτησης των pellet για επιμετάλλωση τους. Επίσης τον ευχαριστώ για τις συχνές συντηρήσεις και άμεσες επιδιορθώσεις των μηχανημάτων του εργαστηρίου πράγμα κομβικό για την πρόοδο της έρευνας. Στην συνέχεια επιθυμώ να ευχαριστήσω την Δρ. Γιάννα Ιωάννου και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Γιώργο Μεσαρίτη που μου παρείχαν σκόνη των θερμοηλεκτρικών υλικών ρ type HMS και n type MSS. Επίσης ευχαριστώ τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Παναγιώτη Ιωάννου για την βοήθεια που παρείχε κατά την ανάπτυξη της διάταξης μέτρησης αντίστασης επαφής και στην επιμετάλλωση των θερμοστοιχείων.

Ακολούθως επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμά τον συμφοιτητή και προσωπικό μου φίλο Κυριάκο Στυλιανού με τον οποίο εκτελέσαμε μαζί όλες τις πειραματικές διαδικασίες και προσομοιώσεις καθώς και για το ότι ήταν δίπλα μου στις δύσκολες στιγμές του εργαστηρίου.

Κλείνοντας θέλω να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου, την κοπέλα μου, τους φίλους μου καθώς και τους συμφοιτητές μου για τις συμβουλές και την υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια αυτής της Διπλωματικής Εργασίας.

“Never say never, because limits, like fears, are often just an illusion” - **Michael Jordan**

Περίληψη

Η ενέργεια αποτελεί μείζον θέμα στον σημερινό ερευνητικό τομέα καθώς η ανθρωπότητα καλείται να στραφεί προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για ικανοποίηση των ενεργειακών της αναγκών. Η θερμοηλεκτρική τεχνολογία βοηθά σε αυτό καθώς μετατρέπει την διαφεύγουσα θερμότητα που εκλύουν διάφορες εφαρμογές σε χρήσιμη ηλεκτρική ισχύ.

Το θέμα αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής αφορά τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη θερμοηλεκτρικής γεννήτριας βασισμένη σε πυριτίδια. Αυτά τα υλικά λειτουργούν στο μέσο θερμοκρασιακό εύρος και βασική εφαρμογή αποτελεί η χρήση τους στην αυτοκινητοβιομηχανία όπου οι θερμοκρασίες έκλυσης αερίων συμπίπτουν με αυτές των θερμοηλεκτρικών υλικών. Μελετήθηκαν όλα τα στάδια κατασκευής θερμοηλεκτρικών υλικών από την προετοιμασία υλικού που περιλαμβάνει τρίψιμο, επιμετάλλωση, κόψιμο των pellet για διαμόρφωση θερμοστοιχείων ως την μελέτη ανάπτυξης ηλεκτρικών επαφών. Κύρια έμφαση δόθηκε στο στάδιο μελέτης ηλεκτρικών επαφών που διαφάνηκε να είναι κρίσιμο για την ανάπτυξη μιας λειτουργικής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Η ανάπτυξη της γεννήτριας υλοποιήθηκε ουσιαστικά σε 4 βασικά στάδια: τοποθέτηση όλων των θερμοστοιχείων α) τύπου p και β) τύπου n, γ) εφαρμογή πίεσης, δ) εισαγωγή στον φούρνο για ανάπτυξη ηλεκτρικών επαφών. Συνολικά κατασκευάστηκαν τρεις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες με 2 ζεύγη και μια με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία από silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά, οι οποίες χαρακτηρίστηκαν και παράχθηκε χρήσιμη ηλεκτρική ισχύς.

Ταυτόχρονα, μοντελοποιήθηκε η υπό κατασκευή θερμοηλεκτρική γεννήτρια χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό λογισμικό COMSOL 5.2 MULTIPHYSICS σε γεωμετρίες θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 και 8 ζεύγη θερμοστοιχείων με silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών και του μοντέλου που αναπτύχθηκε συζητείται στα πλαίσια της διατριβής και προτείνονται ζητήματα που χρήζουν περαιτέρω συστηματικής μελέτης.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	1
1.1 ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ	1
1.2 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	1
1.3 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ SEEBECK	2
1.4 FIGURE OF MERIT	4
1.5 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟΝ ΔΕΙΚΤΗ ΖΤ	5
1.6 ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	9
1.6.1 Bismuth Telluride.....	9
1.6.2 Lead Telluride.....	10
1.7 ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑ	11
1.8 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ	12
1.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ	13
1.9.1 Εφαρμογή θερμοηλεκτρικών γεννητριών στην αυτοκινητοβιομηχανία.....	13
1.9.2 Εφαρμογή σε ιατρικές/φορητές συσκευές.....	15
1.9.3 Εφαρμογή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας για Combined Heat and Power.....	16
1.10 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ	17
1.10.1 Βασικός σχεδιασμός θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.....	17
1.10.2 Σχεδιασμός " Half skeleton "	19
1.10.3 Σχεδιασμός γεννήτριας με χρήση ελατηρίων.....	21
1.11 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΓΙΑ ΜΕΓΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΙΣΧΥΣ Η ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ	23
1.12 ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ.....	29
1.13 ΔΥΣΚΟΛΙΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΑΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ	31
1.14 ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	33
1.15 ΚΙΝΗΤΡΟ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	33
2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	36
2.1 SILICIDE-BASED ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	36
2.2 Η ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ MAGNESIUM SILICIDE	41
2.3 Η ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ HIGHER MANGANESE SILICIDE.....	44
2.4 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ ΒΑΣΕΙ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΙΣΧΥΟΣ	48
2.5 ΈΡΕΥΝΑ ΕΥΡΕΣΗΣ ΥΛΙΚΟΥ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ	49
2.5.1 Αλουμίνιο ως υλικό επιμετάλλωσης.....	50
2.5.2 Νικέλιο και άργυρος ως υλικά επιμετάλλωσης.....	52
2.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2	55
3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ.....	57
3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΣΚΟΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ.....	57
3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΑΡΘΡΟΥ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	58
3.3 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΗΝ COMSOL MULTIPHYSICS	61
3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	67
3.5 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ ΜΕ 2 ΚΑΙ 8 ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	73
3.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ ΜΕ 2 ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	78
3.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ ΜΕ 8 ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	84
3.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3	87
4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΠΑΦΩΝ	89
4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ.....	89

4.2	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ HOT PRESSING	92
4.3	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΡΙΨΙΜΑΤΟΣ	95
4.4	SPUTTERING	103
4.4.1	Αρχή λειτουργίας Sputtering.....	103
4.4.2	Αρχή λειτουργίας Magnetron Sputtering	104
4.4.3	Διαχωρισμός Magnetron Sputtering βάσει πηγής ηλεκτρικού ρεύματος.....	106
4.4.4	Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα της διαδικασίας εναπόθεσης Magnetron Sputtering	107
4.5	ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ MAGNETRON SPUTTERING.....	108
4.6	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΟΨΙΜΑΤΟΣ	112
4.7	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΚΟΨΙΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΠΑΡΩΗΚΑΝ	119
4.8	ΑΝΑΓΚΑΙΕΣ ΑΓΟΡΕΣ ΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ	121
4.8.1	Κεραμικές πλάκες alumina.....	121
4.8.2	Συγκολλητική πάστα 1800 PA	123
4.8.3	Θερμική πάστα	124
4.8.4	Σιλικόνη υψηλής θερμοκρασίας.....	125
4.8.5	Συγκολλητική πάστα SAC305	125
4.9	ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΓΙΑ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΠΑΦΩΝ.....	126
4.10	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ-ΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ.....	128
4.11	ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ.....	130
4.12	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ	131
4.13	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΓΡΑΦΙΚΩΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ- ΘΕΣΗΣ	133
4.14	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΓΡΑΦΙΚΩΝ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΩΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ-ΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ	135
4.15	ΑΡΧΙΚΗ ΠΡΟΣΠΑΘΕΙΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ P-TYPE HMS.....	136
4.16	ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΕΥΡΕΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ ΧΩΡΙΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΡΩΓΜΩΝ ΣΤΟ P-TYPE HMS.....	137
4.16.1	Ισόθερμη θέρμανση	138
4.16.2	Cooling sample without N2 stream.....	138
4.16.3	Ποιότητα pellet.....	138
4.16.4	Argon stream (θέση του δείγματος).....	139
4.16.5	Ισόθερμη ψύξη.....	140
4.17	ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΠΟΤΡΟΠΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΡΩΓΜΩΝ ΣΤΟ P-TYPE HMS.....	140
4.18	ΑΡΧΙΚΗ ΔΟΚΙΜΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ ΣΤΟ P-TYPE HMS.....	140
4.19	ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ P-TYPE HMS.....	142
4.20	ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΟΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ ΤΟΥ P-TYPE HMS	148
4.21	ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΣΤΟ N-TYPE MSS.....	149
4.22	ΤΕΛΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ MSS ΚΑΙ HMS	154
4.23	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4	155
5	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ	157
5.1	ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ	157
5.2	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ ΜΕ ΔΥΟ ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ...	160
5.3	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ ΣΥΡΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΕΣ	165
5.4	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ ΜΕ ΟΚΤΩ ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	168
5.5	ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ	173
5.5.1	Σφάλματα ανθρώπινου παράγοντα	173
5.5.2	Σφάλματα υλικών και εξοπλισμού	174
5.6	ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΓΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ	174
5.7	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ ΜΕ ΔΥΟ ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	176
5.8	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ ΜΕ ΟΚΤΩ ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	179
5.9	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ ΜΕ 2 ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	181
5.10	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ ΜΕ ΟΚΤΩ ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	186

5.11 ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ	188
5.11.1 Σφάλματα ανθρώπινου παράγοντα	188
5.11.2 Σφάλματα υλικών και εξοπλισμού	188
5.12 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ ΜΕ 2 ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	190
5.13 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ ΜΕ 8 ΖΕΥΓΗ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ	194
5.14 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 5	196
6 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	197
6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗΣ	197
6.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΥΛΙΚΟΥ ΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ	198
6.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΠΑΦΩΝ	198
6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ	199
6.5 ΕΙΣΗΓΗΣΕΙΣ	199
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	201

Εικόνες

<u>Εικόνα 1.1:</u> Απεικόνιση της απόκλισης βελόνας πυξίδας λόγω παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος.[12].....	2
<u>Εικόνα 1.2:</u> Απεικόνιση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της απόδοσης για διαφορετικούς αριθμούς ΖΤ.[50].....	4
<u>Εικόνα 1.3:</u> Απεικόνιση της δομής μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. [12]	12
<u>Εικόνα 1.4:</u> Απεικόνιση της κίνησης των φορέων φορτίου καθώς και της φοράς ηλεκτρικού ρεύματος με παροχή θερμότητας στην θερμή πλευρά του ζεύγους θερμοστοιχείου. [12].....	13
<u>Εικόνα 1.5:</u> Σχηματική απεικόνιση της εφαρμογής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας στο καταλύτη αυτοκινήτου.[43]	14
<u>Εικόνα 1.6:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σε φορητό παλμικό οξύμετρο για μέτρηση του κορεσμού οξυγόνου στο αίμα. [19].....	15
<u>Εικόνα 1.7:</u> Απεικόνιση της εφαρμογής θερμοηλεκτρικών γεννητριών σε φορητό ρολόι για ενεργειακή υποστήριξη της μπαταρίας του. [44].....	16
<u>Εικόνα 1.8:</u> Απεικόνιση συνδυασμού θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και σόμπας βιομάζας.[23]	17
<u>Εικόνα 1.9:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας βασικού σχεδιασμού.	17
<u>Εικόνα 1.10:</u> Απεικόνιση των εσωτερικών χαρακτηριστικών θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.	18
<u>Εικόνα 1.11:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με Half skeleton σχεδιασμό. ..	20
<u>Εικόνα 1.12:</u> Απεικόνιση πειραματικής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με Half skeleton σχεδιασμό.[1].....	20
<u>Εικόνα 1.13:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με σχεδιασμό χρήσης ελατηρίων.[2].....	22
<u>Εικόνα 1.14:</u> Απεικόνιση των σταδίων κατασκευής μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.	31
<u>Εικόνα 1.15:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που φτιάχτηκε στο υπολογιστικό πρόγραμμα SolidWorks.	31
<u>Εικόνα 2.1:</u> Απεικόνιση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEM_04.[11]	49
<u>Εικόνα 2.2:</u> Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επιμετάλλωσης pellet εφαρμόζοντας πίεση και θερμότητα σε μήτρα γραφίτη.[9].....	51
<u>Εικόνα 2.3:</u> Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής one step sintering.[6].....	53

<u>Εικόνα 2.4:</u> Απεικόνιση pellet διαμέτρου 15mm που φτιάχτηκε με τεχνική one step sintering.[6].....	53
<u>Εικόνα 2.5:</u> Απεικόνιση του ενδιάμεσου στρώματος μεταξύ νικελίου και Mg ₂ Si.[4]..	54
<u>Εικόνα 3.1:</u> Απεικόνιση της φυσικής λειτουργίας του μοντέλου.[12]	58
<u>Εικόνα 3.2:</u> Απεικόνιση της πειραματικής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας του άρθρου πιστοποίησης.[1].....	59
<u>Εικόνα 3.3:</u> Απεικόνιση της θερμοκρασιακής διαφοράς του μοντέλου στο άρθρο πιστοποίησης.[1].....	60
<u>Εικόνα 3.4:</u> Απεικόνιση της διαφοράς δυναμικού που αναπτύσσει το μοντέλο του άρθρου πιστοποίησης.[1].....	60
<u>Εικόνα 3.5:</u> Απεικόνιση της γεωμετρίας του μοντέλου που αναπτύχθηκε.....	62
<u>Εικόνα 3.6:</u> Απεικόνιση πλέγματος finer στην γεωμετρία του μοντέλου που αναπτύχθηκε για την πιστοποίηση.....	65
<u>Εικόνα 3.7:</u> Απεικόνιση της διαφοράς θερμοκρασίας στα άκρα του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.	67
<u>Εικόνα 3.8:</u> Απεικόνιση της κατανομής θερμοκρασίας στο εσωτερικό της γεννήτριας.	68
<u>Εικόνα 3.9:</u> Απεικόνιση της αναπτυσσόμενης διαφοράς δυναμικού του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.	68
<u>Εικόνα 3.10:</u> Απεικόνιση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς που προσδίδει το μοντέλο της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.	69
<u>Εικόνα 3.11:</u> Απεικόνιση της γεωμετρίας του μοντέλου με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία. ...	75
<u>Εικόνα 3.12:</u> Απεικόνιση της γεωμετρίας του μοντέλου με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία. ...	75
<u>Εικόνα 3.13:</u> Απεικόνιση πλέγματος finer στην γεννήτρια με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία.	77
<u>Εικόνα 3.14:</u> Απεικόνιση πλέγματος finer στην γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.	77
<u>Εικόνα 3.15:</u> Απεικόνιση των χρωμάτων θερμοκρασίας στην γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχείων επιλύοντας το πρόβλημα με πλέγμα πυκνότητας coarser.	78
<u>Εικόνα 3.16</u> Απεικόνιση των χρωμάτων θερμοκρασίας στην γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχείων επιλύοντας το πρόβλημα με πλέγμα πυκνότητας finer.	78
<u>Εικόνα 4.1:</u> Απεικόνιση glove box.	89
<u>Εικόνα 4.2:</u> Απεικόνιση vacuum chamber.....	90
<u>Εικόνα 4.3:</u> Απεικόνιση δοχείου άλεσης.	91
<u>Εικόνα 4.4:</u> Απεικόνιση μηχανήματος P6 για μηχανική άλεση.	92

<u>Εικόνα 4.5:</u> Απεικόνιση μήτρας και πιστονιών γραφίτη.	92
<u>Εικόνα 4.6:</u> Απεικόνιση πρέσας εργαστηρίου.	93
<u>Εικόνα 4.7:</u> Απεικόνιση του συστήματος ελέγχου της πρέσας.	94
<u>Εικόνα 4.8:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικού pellet με το πέρας της διαδικασίας hot pressing.	95
<u>Εικόνα 4.9:</u> Απεικόνιση μηχανήματος accustom-100.	96
<u>Εικόνα 4.10:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με θερμοστοιχεία διαφορετικού ύψους.	96
<u>Εικόνα 4.11:</u> Απεικόνιση βάσης στερεοποίησης accustom-100.	97
<u>Εικόνα 4.12:</u> Απεικόνιση του σχεδιασμού συσκευής τριψίματος.	97
<u>Εικόνα 4.13:</u> Απεικόνιση της συσκευής τριψίματος.	98
<u>Εικόνα 4.14:</u> Απεικόνιση της στερεοποίησης της βάσης τριψίματος πάνω στην βάση του accustom-100.	98
<u>Εικόνα 4.15:</u> Απεικόνιση των αξόνων μετακίνησης του accustom-100.	99
<u>Εικόνα 4.16:</u> Απεικόνιση pellet με το πέρας της διαδικασίας τριψίματος.	101
<u>Εικόνα 4.17:</u> Απεικόνιση (a): της διάταξης των μαγνητών στη βάση που τοποθετείται το υλικό του στόχου, της φοράς του μαγνητικού πεδίου και (b) της διαδρομής της δέσμης ηλεκτρονίων.[30].....	105
<u>Εικόνα 4.18:</u> Απεικόνιση του στόχου και race track.[27]	106
<u>Εικόνα 4.19:</u> Απεικόνιση του race track.[29]	108
<u>Εικόνα 4.20:</u> Απεικόνιση διάταξης Magnetron Sputtering.....	109
<u>Εικόνα 4.21:</u> Απεικόνιση συσκευής για ταυτόχρονη εναπόθεση pellet.	110
<u>Εικόνα 4.22:</u> Απεικόνιση διαδικασίας εναπόθεσης με Magnetron Sputtering.....	111
<u>Εικόνα 4.23:</u> Απεικόνιση n-type θερμοστοιχείου με αποκολλημένο μέρος της επιμετάλλωσης.	112
<u>Εικόνα 4.24:</u> Απεικόνιση των δύο μερών της συσκευής τριψίματος.	113
<u>Εικόνα 4.25:</u> Απεικόνιση ολόκληρης της συσκευής τριψίματος.....	114
<u>Εικόνα 4.26:</u> Απεικόνιση της συσκευής τριψίματος μετά την κατασκευή της.	114
<u>Εικόνα 4.27:</u> Απεικόνιση των γραμμών κοπής στο τέλος του πρώτου σταδίου κοπής.	116

<u>Εικόνα 4.28:</u> Απεικόνιση των γραμμών κοπής στο τέλος του δεύτερου σταδίου κοπής.	116
<u>Εικόνα 4.29:</u> Απεικόνιση γυάλινων κομματιών που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία κοπής.....	117
<u>Εικόνα 4.30:</u> Απεικόνιση δείγματος πριν την έναρξη διαδικασίας κοπής.	117
<u>Εικόνα 4.31:</u> Απεικόνιση θερμοστοιχείων με το πέρας της διαδικασίας κοπής.....	118
<u>Εικόνα 4.32:</u> Απεικόνιση αστοχίας pellet τύπου ρ HMS κατά την διαδικασία κοπής.	119
<u>Εικόνα 4.33:</u> Απεικόνιση θερμοστοιχείων τύπου ρ HMS (αριστερά) και τύπου n MSS(δεξιά).	120
<u>Εικόνα 4.34:</u> Απεικόνιση διατομής θερμοστοιχείου τύπου n MSS (αριστερά) και τύπου ρ HMS (δεξιά).....	121
<u>Εικόνα 4.35:</u> Απεικόνιση κεραμικών πλακών για θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 2 και 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.	123
<u>Εικόνα 4.36:</u> Απεικόνιση συγκολλητικής πάστας 1800PA.	124
<u>Εικόνα 4.37:</u> Απεικόνιση σιλικόνης υψηλής θερμοκρασίας.	125
<u>Εικόνα 4.38:</u> Απεικόνιση βάσης συγκόλλησης δειγμάτων.....	126
<u>Εικόνα 4.39:</u> Απεικόνιση φούρνου που χρησιμοποιείται για ανάπτυξη ηλεκτρικών επαφών.	127
<u>Εικόνα 4.40:</u> Απεικόνιση δείγματος πριν την εισδοχή του στον φούρνο.....	127
<u>Εικόνα 4.41:</u> Απεικόνιση του ηλεκτρικού κυκλώματος μέτρησης αντίστασης ως προς την θέση του δείγματος.....	128
<u>Εικόνα 4.42:</u> Απεικόνιση διάταξης μέτρησης αντίστασης ως προς την θέση του δείγματος.....	129
<u>Εικόνα 4.43:</u> Απεικόνιση των Keithley που χρησιμοποιούνται στην διάταξη μέτρησης αντίστασης ως προς την θέση του δείγματος.....	129
<u>Εικόνα 4.44:</u> Απεικόνιση λογισμικού Kinesis.....	130
<u>Εικόνα 4.45:</u> Απεικόνιση δείγματος μετά την ανάπτυξη ηλεκτρικών επαφών.	132
<u>Εικόνα 4.46:</u> Απεικόνιση δείγματος μετά το γυάλισμα.....	132
<u>Εικόνα 4.47:</u> Απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της διαδικασίας λήψης δεδομένων αντίστασης ως προς θέση.....	133
<u>Εικόνα 4.48:</u> Απεικόνιση προγράμματος LabView που χρησιμοποιείται για υπολογισμό της αντίστασης.....	134

<u>Εικόνα 4.49:</u> Απεικόνιση του τρόπου τοποθέτησης δείγματος στην κινούμενη βάση της διάταξης μέτρησης αντίστασης.....	135
<u>Εικόνα 4.50:</u> Απεικόνιση ραγισμένου δείγματος.	136
<u>Εικόνα 4.51:</u> Απεικόνιση εξογκώματος θερμοστοιχείων τύπου ρ HMS.....	137
<u>Εικόνα 4.52:</u> Απεικόνιση ρωγμής για πρώτη φορά στην πλευρά με το εξόγκωμα.	139
<u>Εικόνα 5.1:</u> Απεικόνιση μηχανισμού πίεσης.	158
<u>Εικόνα 5.2:</u> Απεικόνιση μήτρας γραφίτη εντός μεταλλικής βάσης.....	159
<u>Εικόνα 5.3:</u> Απεικόνιση μεταλλικής βάσης.....	159
<u>Εικόνα 5.4:</u> Απεικόνιση ολοκλήρωσης της τοποθέτησης όλων των θερμοστοιχείων στην γεννήτρια με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία.	161
<u>Εικόνα 5.5:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία μετά την τοποθέτηση της άνω πλάκας alumina.	162
<u>Εικόνα 5.6:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας εντός της μήτρας γραφίτη.	162
<u>Εικόνα 5.7:</u> Απεικόνιση τοποθέτησης κυλινδρικού χάλκινου κομματιού πάνω από την θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία για άσκηση πίεσης.	163
<u>Εικόνα 5.8:</u> Απεικόνιση εσωτερικής αντίστασης 1 ^{ης} θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. ...	164
<u>Εικόνα 5.9:</u> Απεικόνιση εσωτερικής αντίστασης 2 ^{ης} θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. ...	164
<u>Εικόνα 5.10:</u> Απεικόνιση εσωτερικής αντίστασης 3 ^{ης} θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. .	165
<u>Εικόνα 5.11:</u> Απεικόνιση διακένου μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων και ακρινής πλευράς alumina.	166
<u>Εικόνα 5.12:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με κολλημένες μπαλίτσες καλάϊ στα ακρινά της ηλεκτρόδια.....	167
<u>Εικόνα 5.13:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία μετά την ολοκλήρωση συγκόλλησης συρμάτων.....	168
<u>Εικόνα 5.14:</u> Απεικόνιση της τοποθέτησης όλων των τύπου ρ θερμοστοιχείων στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.	170
<u>Εικόνα 5.15:</u> Απεικόνιση της τοποθέτησης όλων των θερμοστοιχείων στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.	170
<u>Εικόνα 5.16:</u> Απεικόνιση της τοποθέτησης πάστας σε όλα τα θερμοστοιχεία και της τοποθέτησης της άνω πλάκας στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.	171
<u>Εικόνα 5.17:</u> Απεικόνιση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία μετά την ολοκλήρωση κατασκευής της.	171

<u>Εικόνα 5.18:</u> Απεικόνιση της εσωτερικής αντίστασης της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.	172
<u>Εικόνα 5.19:</u> Απεικόνιση του συστήματος ψύξης του χαρακτηρισμού.	176
<u>Εικόνα 5.20:</u> Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας πριν την έναρξη διαδικασίας χαρακτηρισμού.	177
<u>Εικόνα 5.21:</u> Απεικόνιση ηλεκτρικού κυκλώματος χαρακτηρισμού.	178
<u>Εικόνα 5.22:</u> Απεικόνιση αστοχίας της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.	181

Πίνακες

Πίνακας 1-1: Παρουσίαση των λόγων εμβαδόν διατομής θερμοστοιχείων για τα τρία πλάνα μεγιστοποίησης.[3]	26
Πίνακας 3-1: Παρουσίαση διαστάσεων των διαφορετικών στοιχείων της γεννήτριας. .62	
Πίνακας 3-2: Παρουσίαση αποτελεσμάτων παραμετρικής ανάλυσης εξωτερικής αντίστασης.	69
Πίνακας 3-3: Παρουσίαση αποτελεσμάτων παραμετρικής ανάλυσης της θερμοκρασίας θερμής πλευράς.....	70
Πίνακας 3-4: Παρουσίαση των αποκλίσεων μεταξύ του μοντέλου που αναπτύχθηκε και εκείνου του άρθρου πιστοποίησης.....	72
Πίνακας 3-5: Παρουσίαση των διαστάσεων των διαφόρων μερών της γεωμετρίας της γεννήτριας.	75
Πίνακας 3-6: Παρουσίαση των τιμών αντιστάσεων επαφής ανά συνθήκη ανάπτυξης ηλεκτρικών επαφών.	76
Πίνακας 3-7: Παρουσίαση των τιμών ισχύος για διάφορες τιμές εξωτερικής αντίστασης.	79
Πίνακας 3-8: Παρουσίαση των τιμών ισχύος σε διαφορετικές θερμοκρασίες για εξωτερική αντίσταση 0.05 Ohm.	80
Πίνακας 3-9: Παρουσίαση των τιμών ισχύος σε διαφορετικές θερμοκρασίες για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm.	81
Πίνακας 3-10: Παρουσίαση των τιμών ισχύος σε διαφορετικές θερμοκρασίες για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm.	83
Πίνακας 3-11: Παρουσίαση των τιμών ισχύος σε διαφορετικές εξωτερικές αντιστάσεις.	84
Πίνακας 3-12: Παρουσίαση των τιμών ισχύος για διαφορετικές θερμοκρασίας με εξωτερική αντίσταση 0.17 Ohm.	85
Πίνακας 3-13: Παρουσίαση των τιμών ισχύος σε διαφορετικές θερμοκρασίες για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm.	86
Πίνακας 4-1: Απεικόνιση των συνθηκών τριψίματος.	101
Πίνακας 4-2: Παρουσίαση των αρχικών, τελικών τιμών ύψους και της διακύμανσης των τύπου ρ HMS.	102
Πίνακας 4-3: Παρουσίαση των αρχικών, τελικών τιμών ύψους και της διακύμανσης των τύπου η MSS.	102
Πίνακας 4-4: Παρουσίαση των συνθηκών κοπής.....	118

Πίνακας 4-5: Παρουσίαση των τύπου ρ HMS θερμοστοιχείων που πάρθηκαν.....	119
Πίνακας 4-6: Παρουσίαση των τύπου n MSS θερμοστοιχείων που πάρθηκαν.....	120
Πίνακας 4-7: Παρουσίαση ιδιοτήτων Alumina Oxide.[34,35].....	122
Πίνακας 4-8: Παρουσίαση διαστάσεων λωρίδων χαλκού και κεραμικών πλακών.....	122
Πίνακας 4-9: Παρουσίαση ιδιοτήτων συγκολλητικής πάστας.[36].....	124
Πίνακας 4-10: Παρουσίαση ιδιοτήτων θερμικής πάστας.[37]	124
Πίνακας 4-11: Παρουσίαση ιδιοτήτων συγκολλητικής πάστας SAC305.[38].....	126
Πίνακας 4-12: Παρουσίαση των μετρήσεων αντίστασης επαφής όλων των τύπου ρ HMS δειγμάτων.	148
Πίνακας 4-13: Παρουσίαση των μετρήσεων αντίστασης επαφής των τύπου n δειγμάτων MSS από το έβδομο ως δέκατο τρίτο δείγμα.....	153
Πίνακας 4-14: Παρουσίαση των μετρήσεων αντίστασης επαφής των τύπου n δειγμάτων MSS από το δέκατο τέταρτο ως δέκατο έβδομο δείγμα.	154
Πίνακας 4-15: Παρουσίαση των μέσων όρων αντίστασης επαφής των τύπου n MSS δειγμάτων ανά συνθήκη που μελετήθηκε.	154
Πίνακας 5-1: Παρουσίαση τιμών εσωτερικής αντίστασης των θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία.	165
Πίνακας 5-2: Παρουσίαση τιμών εσωτερικής αντίστασης των θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία μετά την συγκόλληση συρμάτων.	168
Πίνακας 5-3: Παρουσίαση των εσωτερικών αντιστάσεων όλων των θερμοηλεκτρικών γεννητριών πριν την συγκόλληση συρμάτων.	172
Πίνακας 5-4: Παρουσίαση αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_1.	182
Πίνακας 5-5: Παρουσίαση αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_2.	182
Πίνακας 5-6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_3.	183
Πίνακας 5-7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4.	186
Πίνακας 5-8: Παρουσίαση αποκλίσεων των τιμών ισχύος μεταξύ του μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας της TEG_1.	191
Πίνακας 5-9: Παρουσίαση αποκλίσεων των τιμών ισχύος μεταξύ του μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας της TEG_3.	192

Πίνακας 5-10: Παρουσίαση αποκλίσεων των τιμών ισχύος μεταξύ του μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας της TEG_4.	195
--	-----

Γραφήματα

Γράφημα 1-1: Απεικόνιση του αδιάστατου αριθμού ZT διαφόρων θερμοηλεκτρικών υλικών. [33]	5
Γράφημα 1-2: Απεικόνιση της επίδρασης της συγκέντρωσης φορτίου στον αδιάστατο αριθμό ZT, στον συντελεστή Seebeck και στην ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα του υλικού. [53]	7
Γράφημα 1-3: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της απόδοσης του Bismuth Telluride. [46]	9
Γράφημα 1-4: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του αδιάστατου αριθμού ZT για τύπου p και n lead telluride. [47]	10
Γράφημα 1-5: Απεικόνιση των καμπύλων τάσης και ηλεκτρικής ισχύος ως προς ένταση ηλεκτρισμού θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. [3]	24
Γράφημα 1-6: Απεικόνιση της καμπύλης ισχύος ως προς ένταση ηλεκτρισμού για το πλάνο μεγιστοποίησης της απόδοσης μετατροπής. [3]	27
Γράφημα 1-7: Απεικόνιση της καμπύλης ισχύος ως προς ένταση ηλεκτρισμού για το πλάνο ταιριάσματος της έντασης βραχυκυκλώσεως των θερμοστοιχείων. [3]	28
Γράφημα 1-8: Απεικόνιση της καμπύλης ισχύος ως προς έντασης ηλεκτρισμού για το πλάνο μεγιστοποίησης της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος. [3]	29
Γράφημα 2-1: Απεικόνιση του κόστους διαφόρων θερμοηλεκτρικών υλικών. [40]	37
Γράφημα 2-2: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του $Mg_2Si_{0.6} - xSn_{0.4}Bi_x$. [39]	38
Γράφημα 2-3: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής του αδιάστατου αριθμού ZT του $Mg_2Si_{0.6} - xSn_{0.4}Bi_x$. [39]	38
Γράφημα 2-4: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας του $MnAlxSi_{1-x}$ για διαφορετικές ποσότητες αλουμινίου. [41] ..	40
Γράφημα 2-5: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής του αδιάστατου αριθμού ZT του $MnAlxSi_{1-x}$ για διαφορετικές ποσότητες αλουμινίου. [41]	40
Γράφημα 2-6: Απεικόνιση της αύξησης μάζας λόγω οξείδωσης ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος. [10]	42
Γράφημα 2-7: Απεικόνιση του πάχους στρώματος οξειδίου ως προς θερμοκρασία, για θερμοκρασίες 550-700°C και συνολικό χρονικό διάστημα θέρμανσης 6 ωρών. [10] ..	44
Γράφημα 2-8: Απεικόνιση της επί τις εκατό αλλαγής μάζας ως προς την θερμοκρασία. [58]	45
Γράφημα 2-9: Απεικόνιση της χρονικής μεταβολής της επί τις εκατό αλλαγής μάζας. [58]	46

Γράφημα 2-10: Απεικόνιση της μεταβολής μάζας ανά θερμικό κύκλο. [58].....	47
Γράφημα 3-1: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος του μοντέλου του άρθρου πιστοποίησης.[1].....	61
Γράφημα 3-2: Απεικόνιση της μεταβολής της ισχύος ως προς την εξωτερική αντίσταση του μοντέλου του άρθρου πιστοποίησης.[1].....	61
Γράφημα 3-3: Απεικόνιση της μεταβολής ισχύος ως προς την εξωτερική αντίσταση για θερμοκρασιακή διαφορά 400K.....	70
Γράφημα 3-4: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος για εξωτερική αντίσταση 65 mOhm.....	71
Γράφημα 3-5: Απεικόνιση των γραφημάτων ισχύος ως προς εξωτερική αντίσταση και θερμοκρασίας θερμής πλευράς που υπάρχουν στην βιβλιογραφία.[26].....	73
Γράφημα 3-6: Απεικόνιση της μεταβολής ισχύος ως προς την εξωτερική αντίσταση...	79
Γράφημα 3-7: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος για εξωτερική αντίσταση 0.05 Ohm και θερμοκρασία κρύας πλευράς 24 ° C.	81
Γράφημα 3-8: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm και θερμοκρασία κρύας πλευράς 24 ° C.	82
Γράφημα 3-9: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm και θερμοκρασία κρύας πλευράς 50 °C.	83
Γράφημα 3-10: Απεικόνιση της μεταβολής ισχύος ως προς την εξωτερική αντίσταση φορτίου.	84
Γράφημα 3-11: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής ισχύος για εξωτερική αντίσταση 0.17 Ohm.....	86
Γράφημα 3-12: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος για εξωτερικής αντίσταση 1 Ohm.....	87
Γράφημα 4-1: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής της πρώτης γραμμής μέτρησης του πρώτου δείγματος.....	141
Γράφημα 4-2: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής της δεύτερης γραμμής μέτρησης του πρώτου δείγματος.	142
Γράφημα 4-3: Απεικόνιση της χρονικής μεταβολής της θερμοκρασίας του φούρνου και της μεταλλικής βάσης που τοποθετούνται τα δείγματα για θερμοκρασία φούρνου 700°C.....	143
Γράφημα 4-4: Απεικόνιση της χρονικής μεταβολής της θερμοκρασίας του φούρνου και της μεταλλικής βάσης που τοποθετούνται τα δείγματα για θερμοκρασία φούρνου 730°C.....	144
Γράφημα 4-5: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του δεύτερου δείγματος.	146

Γράφημα 4-6: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του τρίτου δείγματος.	146
Γράφημα 4-7: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του πέμπτου δείγματος.	147
Γράφημα 4-8: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του τέταρτου και έκτου δείγματος.	147
Γράφημα 4-9: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του έβδομου και όγδοου δείγματος.	150
Γράφημα 4-10: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του ένατου δείγματος.	150
Γράφημα 4-11: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του δέκατου και ενδέκατου δείγματος.	151
Γράφημα 4-12: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του δωδέκατου και δέκατου τρίτου δείγματος.	151
Γράφημα 4-13: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του δέκατου τέταρτου και δέκατου πέμπτου δείγματος.	152
Γράφημα 4-14: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του δέκατου έκτου και δέκατου εβδόμου δείγματος.	152
Γράφημα 5-1: Γράφημα θερμοκρασιακής μεταβολής θερμοκρασίας εσωτερικά της μήτρας γραφίτη.	160
Γράφημα 5-2: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής ισχύος της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_1.	182
Γράφημα 5-3: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής ισχύος της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_2.	183
Γράφημα 5-4: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής ισχύος της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_3.	184
Γράφημα 5-5: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής ισχύος της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4.	187
Γράφημα 5-6: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm.	190
Γράφημα 5-7: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και των TEG_1 και TEG_3.	192
Γράφημα 5-8: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία για εξωτερική αντίσταση 6.3Ohm.	194

Κεφάλαιο 1

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Στο κεφάλαιο 1 παρουσιάζονται κάποιες γενικές πληροφορίες όπως τι είναι η θερμοηλεκτρική τεχνολογία και θερμοηλεκτρικές διατάξεις, το φαινόμενο Seebeck, το Figure of Merit και οι παράμετροι επίδρασης του. Παρουσιάζονται πληροφορίες για διάφορα θερμοηλεκτρικά υλικά, όμως τα silicide-based υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτή την μελέτη περιγράφονται στο κεφάλαιο 2 υπό μεγαλύτερου βάθους ανάλυση. Επιπρόσθετα εξηγείται η αρχή λειτουργίας των θερμοηλεκτρικών γεννητριών και παρουσιάζονται κάποιες εφαρμογές τους. Πραγματοποιείται μια περιγραφή των διαφορετικών σχεδιασμών θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και παρουσιάζεται ο τρόπος βελτιστοποίησης σχεδιασμού μιας τέτοιας συσκευής για μεγιστοποίηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς ή της απόδοσης μετατροπής ενέργειας. Επίσης περιγράφονται τα στάδια ανάπτυξης γεννητριών καθώς και οι δυσκολίες κατασκευής τους. Τέλος, παρουσιάζεται ο στόχος και το κίνητρο αυτής της διπλωματικής εργασίας.

1.1 Τι είναι η θερμοηλεκτρική τεχνολογία

Θερμοηλεκτρική τεχνολογία είναι η τεχνολογία η οποία έχει την ικανότητα να μετατρέπει την χαμένη θερμική ενέργεια σε ηλεκτρική. Είναι μια τεχνολογία φιλική στο περιβάλλον που έχει πολλά πλεονεκτήματα, για αυτό και προσελκύει το ενδιαφέρον του κόσμου τα τελευταία χρόνια. Η θερμοηλεκτρική τεχνολογία βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στα ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτή. Για αυτό τον λόγο η μελέτη βελτιστοποίησης των θερμοηλεκτρικών υλικών βρίσκεται στο προσκήνιο τα τελευταία χρόνια.

1.2 Τι είναι οι θερμοηλεκτρικές διατάξεις

Οι θερμοηλεκτρικές διατάξεις είναι διατάξεις στερεάς κατάστασης, οι οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές ψύξης ή ως ηλεκτρικές γεννήτριες λόγω της ικανότητας μετατροπής της θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η ανάγκη χρήσης εναλλακτικών μορφών ενέργειας θέτει τις διατάξεις αυτές στο προσκήνιο τα τελευταία

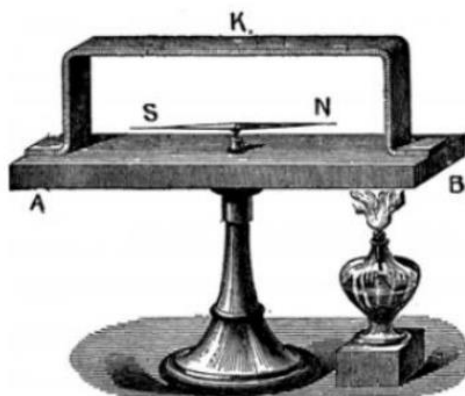
χρόνια αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές οι οποίες μετατρέπουν την θερμική ενέργεια που εκλύεται στο περιβάλλον σε ηλεκτρική.[12]

1.3 Φαινόμενο Seebeck

Στην αρχή γνωστοποιήθηκε ότι ο Thomas Seebeck ανακάλυψε αυτό που σήμερα καλείται ως φαινόμενο Seebeck. Όμως πλέον πιστεύεται ότι ο Alessandro Volta ανακάλυψε το φαινόμενο αυτό 27 χρόνια πριν τον Thomas Seebeck.

Συγκεκριμένα το 1794 ο Alessandro Volta καλούπωσε μια σιδερένια δοκό σε σχήμα u (u-shape) για την διεξαγωγή πειραμάτων. Το ένα άκρο της δοκού βυθίστηκε σε ζεστό νερό με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του. Όταν η άνισα θερμή δοκός συνδέθηκε ηλεκτρικά με ένα νεκρό βατραχοπόδαρο παρατηρήθηκε ότι ηλεκτρικό ρεύμα διαπερνούσε το βατραχοπόδαρο αυτό με αποτέλεσμα την συρρίκνωση των μυών του. Σήμερα υποστηρίζεται ότι αυτή η παρατήρηση του Alessandro Volta ήταν η πρώτη επίδειξη του φαινομένου Seebeck.

Το 1821 ο Thomas Seebeck παρατήρησε ότι όταν μια από τις συνδέσεις δύο συνδεδεμένων ανόμοιων μετάλλων θερμαίνεται τότε μια κοντινή βελόνα πυξίδας περιστρέφεται. Αυτό στην αρχή ονομάστηκε φαινόμενο ηλεκτρομαγνητισμού όμως μετά παρατηρήθηκε ότι τάση, άρα και ηλεκτρικό ρεύμα, προκαλείτο από την θερμή σύνδεση. Έτσι έγινε κατανοητό ότι το ρεύμα που παραγόταν δημιουργούσε μαγνητικό πεδίο μέσω του νόμου Ampere, με αποτέλεσμα η βελόνα της πυξίδας να περιστρέφεται. Το παραγόμενο δυναμικό τάσης που προκαλείται λόγω της θέρμανσης της σύνδεσης γνωστοποιήθηκε ως φαινόμενο Seebeck. [12]



Εικόνα 1.1: Απεικόνιση της απόκλισης βελόνας πυξίδας λόγω παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος.[12]

Το φαινόμενο Seebeck περιγράφει την παρατήρηση ότι με παροχή θερμότητας σε μια μεταλλική ένωση, που αποτελείται από διαφορετικά υλικά και μεταλλικά κράματα, τότε αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού στα άκρα των μετάλλων. Είναι δυνατόν να μετρηθεί η τιμή αυτής της διαφοράς δυναμικού και να γίνει επαλήθευση του γεγονότος ότι η ποσότητα αυτή εξαρτάται από την θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της μεταλλικής ένωσης καθώς και από το είδος των διαφόρων μετάλλων.

Με παροχή θερμότητας στην ένωση των δύο μετάλλων αναπτύσσεται θερμοκρασιακή διαφορά. Λόγω αυτής της διαφοράς θερμοκρασίας επέρχεται αύξηση της κινητικής ενέργειας των φορέων φορτίου με αποτέλεσμα την απομάκρυνση από την θερμή πλευρά της ένωσης και την διάχυση τους προς την ψυχρή πλευρά. Ως συνεπακόλουθο δημιουργείται η γνωστή τάση Seebeck. [48,49]

Εξίσωση φαινομένου Seebeck:

$$\Delta V_{Seebeck} = S_{ab} \times \Delta T \text{ (εξ.1)}$$

Όπου:

$\Delta V_{Seebeck}$ = τάση Seebeck [Volts]

S_{ab} = ο συνδυασμένος συντελεστής Seebeck $[\frac{Volts}{Kelvin}]$

ΔT = θερμοκρασιακή διαφορά [Kelvin]

Για υπολογισμό του συνδυασμένου συντελεστή Seebeck χρησιμοποιείται η πιο κάτω εξίσωση:

$$S_{ab} = S_a - S_b \text{ (εξ.2)}$$

Όπου:

S_{ab} = ο συνδυασμένος συντελεστής Seebeck $[\frac{Volts}{Kelvin}]$

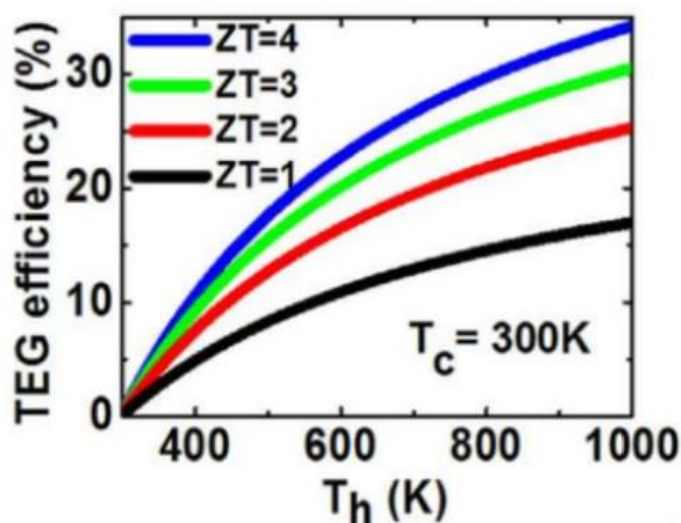
S_a = ο συντελεστής Seebeck του Α μετάλλου $[\frac{Volts}{Kelvin}]$

S_b = ο συντελεστής Seebeck του Β μετάλλου $[\frac{Volts}{Kelvin}]$

Όπως διακρίνεται και από την εξίσωση όσο μεγαλύτερος είναι ο συνδυασμένος συντελεστής Seebeck και η θερμοκρασιακή διαφορά τόσο μεγαλύτερη είναι και η αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού. Ο συνδυασμένος συντελεστής Seebeck μπορεί να πάρει είτε θετική είτε αρνητική τιμή. Όταν αυτός ο συντελεστής έχει θετική τιμή τότε η κατεύθυνση του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ίδια με εκείνη της ροής θερμότητας ενώ όταν ο συνδυασμένος συντελεστής Seebeck έχει αρνητική τιμή τότε η κατεύθυνση του ηλεκτρικού ρεύματος είναι αντίθετη της κατεύθυνσης ροής θερμότητας.

1.4 Figure of merit

Ο δείκτης χωρίς διάσταση ZT χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού. Ο αδιάστατος δείκτης ZT των θερμοηλεκτρικών υλικών που χρησιμοποιούνται κατά την κατασκευή μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σχετίζεται άμεσα με την απόδοση της συσκευής αυτής. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αδιάστατος δείκτης ZT τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η απόδοση της γεννήτριας. Αυτό το φαινόμενο περιγράφεται από την πιο κάτω γραφική.



Εικόνα 1.2: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της απόδοσης για διαφορετικούς αριθμούς ZT . [50]

Με βάση το πιο πάνω γράφημα διαπιστώνεται ότι για συγκεκριμένη θερμοκρασιακή διαφορά στα άκρα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, μεγαλύτερη απόδοση έχει η συσκευή με τον μεγαλύτερο αδιάστατο αριθμό ZT .

Ο αδιάστατος δείκτης ZT υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την πιο κάτω σχέση:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (\text{εξ.3})$$

Όπου:

ZT = ο δείκτης χωρίς διάσταση ZT

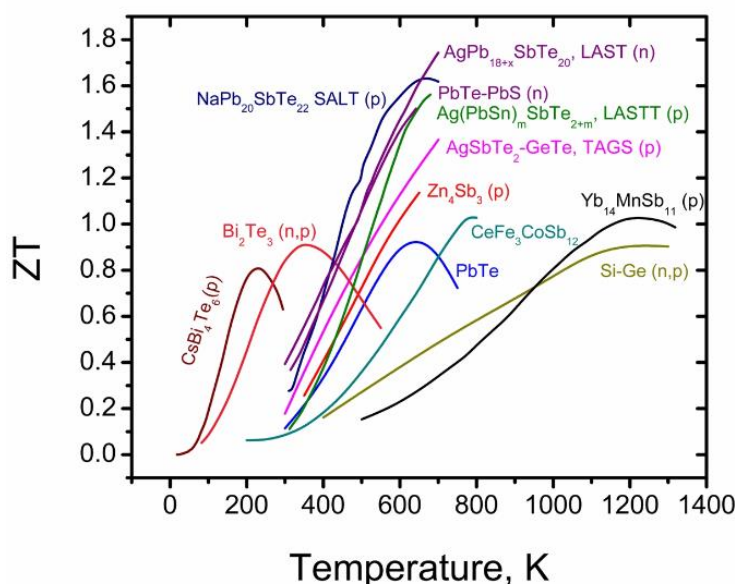
σ = ηλεκτρική αγωγιμότητα $[\frac{S}{cm}]$

S = ο συντελεστής Seebeck

κ = θερμική αγωγιμότητα $[\frac{W}{m K}]$

T = η απόλυτη θερμοκρασία $[K]$

Όπως διαπιστώνεται από την πιο πάνω εξίσωση ο αδιάστατος δείκτης ZT είναι ευθέως ανάλογος του τετραγώνου του συντελεστή Seebeck, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της θερμοκρασίας. Επίσης είναι αντιστρόφως ανάλογος της θερμικής αγωγιμότητας του θερμοηλεκτρικού υλικού. Μεγαλύτερος συντελεστής Seebeck σημαίνει ότι μια δεδομένη θερμοκρασιακή διαφορά στο θερμοηλεκτρικό υλικό αναπτύσσεται μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού συγκριτικά με υλικού που έχει πιο χαμηλό συντελεστή. Μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σημαίνει ότι οι φορείς φορτίου διαχέονται στο εσωτερικό του θερμοηλεκτρικού υλικού με μεγαλύτερη ευκολία μειώνοντας έτσι τις απώλειες ενέργειας μέσω του φαινομένου Joule. Από την άλλη μεριά μικρότερη θερμική αγωγιμότητα υλικού επιφέρει μεγαλύτερο δείκτη χωρίς διάσταση ZT, καθώς το υλικό έχει την δυνατότητα να διατηρεί την θερμοκρασιακή διαφορά στο εσωτερικό του. Αξιοσημείωτο είναι το ότι παρόλο που με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο αδιάστατος δείκτης ZT άρα και η απόδοση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, η αύξηση αυτή περιορίζεται από την θερμοκρασία τήξης των θερμοηλεκτρικών υλικών, της συγκολλητικής πάστας και των μεταλλικών ηλεκτροδίων που απαρτίζουν την θερμοηλεκτρική γεννήτρια.



Γράφημα 1-1: Απεικόνιση του αδιάστατου αριθμού ZT διαφόρων θερμοηλεκτρικών υλικών. [33]

1.5 Παράμετροι που επηρεάζουν τον δείκτη ZT

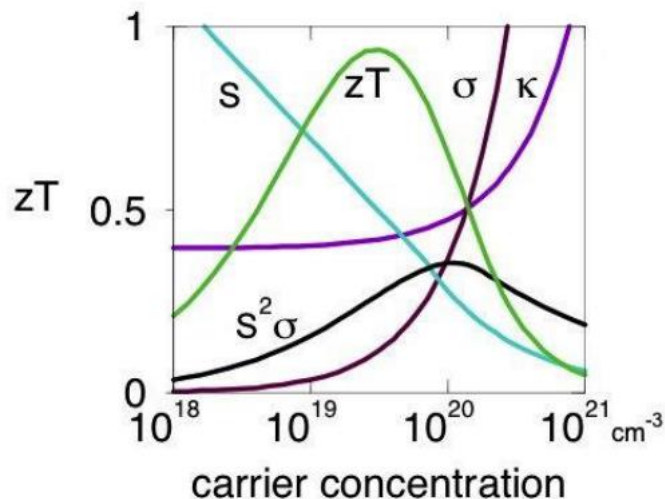
Ο δείκτης ZT αυξάνεται με μείωση της θερμικής αγωγιμότητας του υλικού και με αύξηση του συντελεστή ισχύος, που ορίζεται ως το γινόμενο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με το τετράγωνο του συντελεστή Seebeck. Σημαντική δυσκολία στην

αύξηση του δείκτη χωρίς διάσταση ZT είναι η σύνδεση που έχει η ηλεκτρική με την θερμική αγωγιμότητα ενός υλικού. Για αύξηση του αδιάστατου δείκτη ZT πρέπει να μεγιστοποιηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα και να ελαχιστοποιηθεί η θερμική, όμως οι δύο αυτές ποσότητες είναι άρρηκτα συνδεδεμένες πράγμα που σημαίνει ότι αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας θα επιφέρει και ανεπιθύμητη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας του υλικού.

Είναι δυνατόν να γίνει αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου με τεχνικές νανο-επεξεργασίας υλικών. Σκοπός αυτών των τεχνικών είναι η παραγωγή σκόνης θερμοηλεκτρικού υλικού της οποίας το μέγεθος κόκκων να είναι στην νανο-κλίμακα. Αυτό επηρεάζει τις βασικές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Η ελάττωση του μεγέθους των κόκκων έχει σαν αποτέλεσμα την ραγδαία αύξηση των ορίων κόκκων μέσα στο υλικό και ως συνεπακόλουθο επέρχεται μείωση της θερμικής αγωγιμότητας του υλικού. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να αυξηθεί ο δείκτης χωρίς διάσταση ZT του θερμοηλεκτρικού υλικού. Όμως αν το μέγεθος των κόκκων μειωθεί υπερβολικά τότε θα επηρεαστεί η κινητικότητα των φορέων φορτίου άρα θα μειωθεί και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού, πράγμα ανεπιθύμητο. Για αυτό τον λόγο το μέγεθος των κόκκων μειώνεται σε βαθμό ώστε να υπάρχει ελαχιστοποίηση της θερμικής αγωγιμότητας χωρίς να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό η ηλεκτρική. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται ο δείκτης χωρίς διάσταση ZT. [51,52]

Μια τεχνική νανο-επεξεργασίας υλικού είναι η μηχανική άλεση. Στην συνέχεια, μετά την ανάπτυξη σκόνης, για δημιουργία θερμοηλεκτρικού pellet πρέπει να γίνει συμπίεση της σκόνης του θερμοηλεκτρικού υλικού μέσα σε μια μήτρα και ταυτόχρονα να υπάρχει παροχή θερμότητας. Αν η θερμότητα που παρέχεται στη μήτρα που εμπεριέχει το δείγμα προέρχεται από ηλεκτρικό φούρνο τότε η διαδικασία καλείται hot pressing, ενώ αν η παροχή θερμότητας γίνεται από την ροή μεγάλου ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του υλικού τότε η διαδικασία καλείται Spark Plasma Sintering (SPS). [11,57]

Από την άλλη, οι ιδιότητες των ημιαγωγών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση των φορέων φορτίου μέσα στο υλικό. Η συγκέντρωση των φορέων φορτίου επηρεάζει την ηλεκτρική, θερμική αγωγιμότητα καθώς και τον συντελεστή Seebeck του θερμοηλεκτρικού υλικού. Το πιο κάτω σχήμα περιγράφει την επίδραση της ποσότητας αυτής στις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού.



Γράφημα 1-2: Απεικόνιση της επίδρασης της συγκέντρωσης φορτίου στον αδιάστατο αριθμό ZT , στον συντελεστή Seebeck και στην ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα του υλικού.[53]

Όπως διακρίνεται από το σχήμα η αύξηση των φορέων φορτίου αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού καθώς υπάρχει μεγαλύτερος αριθμός ελεύθερων φορέων εσωτερικά του υλικού. Αρχικά η θερμική αγωγιμότητα μένει σχεδόν ανεπηρέαστη από την αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου, όμως από μια τιμή και πάνω η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει ραγδαία αύξηση στην θερμική αγωγιμότητα.

Όπως επίσης παρατηρείται από το σχήμα η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου επιφέρει μείωση στον συντελεστή Seebeck του θερμοηλεκτρικού υλικού. Μπορεί να γίνει εξήγηση αυτού του φαινομένου μέσω της σχέσης που συσχετίζει τον συντελεστή Seebeck με την συγκέντρωση φορέων φορτίου του υλικού:

$$S = \frac{m^*}{n^3} \text{ (εξ.4)}$$

Όπου:

S = ο συντελεστής Seebeck

m^* = αποτελεσματική μάζα (effective mass) των φορέων φορτίου, η οποία περιγράφει την μάζα που φαινομενικά έχει ένα σωματίδιο όταν αυτό αποκρίνεται σε δυνάμεις.

n = η συγκέντρωση των φορέων φορτίου

Από την πιο πάνω σχέση εξακριβώνεται ότι ο συντελεστής Seebeck είναι αντιστρόφως ανάλογος της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου, πράγμα που πιστοποιεί την παρατήρηση που έγινε βάσει του γραφήματος 1-2. Μέσο αυτού εξηγείται και το γεγονός ότι στα μέταλλα όπου η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων φορτίου είναι υψηλή, ο συντελεστής Seebeck είναι πιο χαμηλός συγκριτικά με τα ημιαγώγιμα υλικά.

Επιπρόσθετα η αποτελεσματική μάζα των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από αυτή των οπών. Αυτό σε συνδυασμό με το ότι ο συντελεστής Seebeck είναι ευθέως ανάλογος της αποτελεσματικής μάζας των φορέων φορτίου πιστοποιεί το ότι για την ίδια συγκέντρωση φορτίου τα n-type υλικά έχουν μεγαλύτερο συντελεστή Seebeck από με τα p-type. [52]

Το γράφημα 1-2 εμπεριέχει και την καμπύλη του δείκτη χωρίς διάσταση ZT ως προς την συγκέντρωση των φορέων φορτίου. Όλες οι προαναφερόμενες παρατηρήσεις για την επίδραση της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου στον συντελεστή Seebeck, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα του υλικού μπορούν να συνοψιστούν μέσω αυτής της καμπύλης. Αυτό είναι εφικτό γιατί ο δείκτης χωρίς διάσταση συνδυάζει τις τρεις προαναφερόμενες θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Βάσει του σχήματος αρχική αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου προκαλεί η συνεχής αύξηση του δείκτη χωρίς διάσταση ZT , ως μια μέγιστη τιμή. Μετά την μεγιστοποίηση του ZT περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης φορέων φορτίου επιφέρει μείωση της τιμής αυτού του δείκτη. Με εκμετάλλευση αυτών των παρατηρήσεων μπορεί να γίνει μεγιστοποίηση του ZT μέσω μεταβολής της συγκέντρωσης φορτίου στο υλικό, άρα βελτιστοποίηση και της απόδοσης του θερμοηλεκτρικού υλικού.

Βάσει του γραφήματος 1-2 η βέλτιστη συγκέντρωση των φορέων φορτίου αντιστοιχεί στα ημιαγώγιμα υλικά. Έτσι στην θερμοηλεκτρική τεχνολογία γίνεται μεγάλη χρήση ημιαγωγών οι οποίοι μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως θετικοί και αρνητικοί (p-type και n-type). Η κατηγοριοποίηση των ημιαγωγών γίνεται με βάση το είδος των ελεύθερων φορέων φορτίου που υπάρχουν μέσα σε αυτό. Αν στο υλικό υπάρχει περίσσεια οπών τότε αυτό κατηγοριοποιείται ως p-type ενώ αν υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων τότε καλείται n-type.

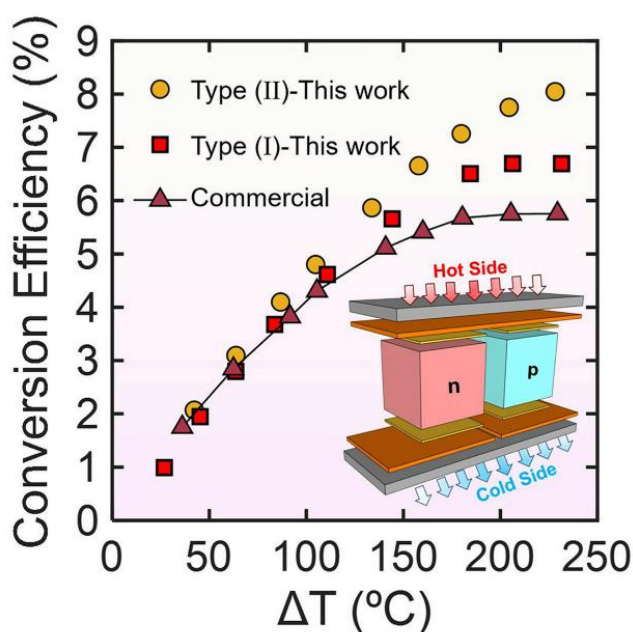
1.6 Θερμοηλεκτρικά υλικά

Τα θερμοηλεκτρικά υλικά διαχωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται για σύνθεσή τους. Τα θερμοηλεκτρικά υλικά που εμφανίζονται στις πλείστες εφαρμογές είναι το Bismuth Telluride και το Lead Telluride για αυτό στην συνέχεια θα πραγματοποιηθεί ανάλυση τους.

1.6.1 *Bismuth Telluride*

Το Bismuth Telluride είναι θερμοηλεκτρικό υλικό με μεγαλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας περίπου 230 °C ενώ προσδίδει καλή απόδοση μετατροπής ενέργειας λόγω των καλών θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Το υλικό αυτό σχηματίζει μια τετραγωνική/ρομβοεδρική κρυσταλλική δομή με πέντε άτομα σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα. [55]

Ο αδιάστατος αριθμός ZT για το τύπου ρ Bismuth Telluride είναι περίπου ίσος με 1 και για το τύπου η περίπου 0.84. Αυτές οι τιμές ZT κάνουν δυνατή την θερμοηλεκτρική απόδοση μετατροπής ενέργειας να παίρνει τιμή 8% σε θερμοκρασιακή διαφορά 230 °C.[46]



Γράφημα 1-3: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της απόδοσης του Bismuth Telluride. [46]

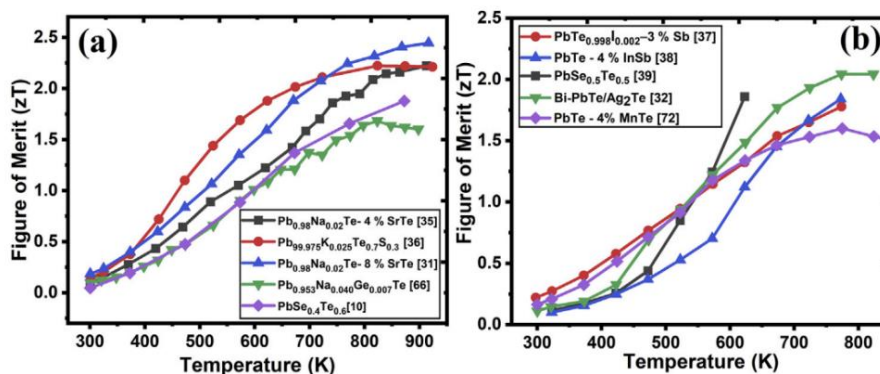
Μια μέθοδος ενίσχυσης των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού είναι η παραγωγή πολυκρυσταλλικής σκόνης του υλικού με μέγεθος κόκκων στην νανοκλίμακα. Με ενίσχυση της δομής των κόκκων μειώνοντας το μέγεθος τους, αυξάνεται ο αριθμός

των ορίων κόκκων άρα τα φωνόνια μπλοκάρονται σε μεγαλύτερο βαθμό. Παρατηρήθηκε ότι αυτό μειώνει την θερμική αγωγιμότητα του υλικού με αποτέλεσμα να αυξάνεται και ο αδιάστατος αριθμός ZT του. Μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για μείωση του μεγέθους των κόκκων του θερμοηλεκτρικού υλικού είναι η μηχανική άλεση με μπάλες άλεσης. [21]

1.6.2 Lead Telluride

Το υλικό Lead Telluride χρησιμοποιείται για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών από την δεκαετία του 60 για αποστολές στο διάστημα. Μέχρι στιγμής υπάρχουν λίγες αναφορές για χρήση αυτού του υλικού για επίγεια παραγωγή ενέργειας λόγω της μεγάλης τοξικότητας του μόλυβδου. Το Lead Telluride είναι ένα θερμοηλεκτρικό υλικό που έχει την ίδια μονοφασική κυβική δομή με το NaCl και με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 50-500 °C. Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος το μονοφασικό Lead Telluride προσδίδει μέγιστη τιμή ZT το 0.8 και τιμές ZT στο εύρος 1.6 για τις τροποποιημένες δομές Lead Telluride.[56]

Ένα επιχείρημα για χρήση του Lead Telluride σε επίγειες εφαρμογές είναι η αναλογία του με το αλάτι, NaCl, όπου ξεχωριστά το νάτριο και χλώριο είναι επικίνδυνα υλικά αλλά όταν συνδυάζονται γίνονται αδρανή. Μπορεί να γίνει η παραλληλία και για το Lead Telluride καθώς αποτελεί ένα σταθερό υλικό στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του. Οι μεγαλύτερες πρόοδοι στην απόδοση του lead telluride έγιναν προσθέτοντας άλλα συστατικά για κραματοποίηση του υλικού. Σε γενικές γραμμές το lead telluride παρουσιάζει εξαιρετικές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Ο μέγιστος αδιάστατος αριθμός ZT του υλικού όχι μόνο ξεπέρασε το φράγμα της τιμής 2 αλλά ορισμένες συνθέσεις του υλικού καταγράφηκαν να έχουν ZT ίσο με 2.5.[47]



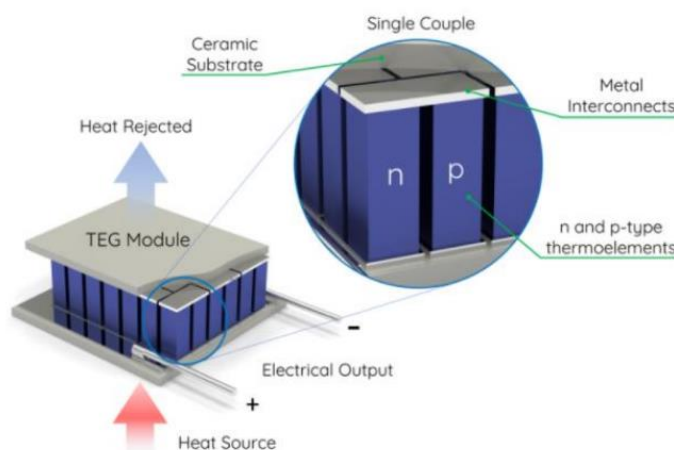
Γράφημα 1-4: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του αδιάστατου αριθμού ZT για τύπου p και n lead telluride.[47]

1.7 Θερμοηλεκτρική γεννήτρια

Θερμοηλεκτρική γεννήτρια είναι μια συσκευή η οποία απαρτίζεται από ημιαγωγούς στερεάς κατάστασης. Οι ημιαγωγοί αυτής της συσκευής συνδέονται ηλεκτρικά με μεταλλικά ηλεκτρόδια και περικλείονται από δύο κεραμικές πλάκες. Η λειτουργία μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας βασίζεται στο φαινόμενο Seebeck. Με παροχή ροής θερμότητας σε αυτή την συσκευή αναπτύσσεται θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο πλακών της και μέσω του φαινομένου Seebeck δημιουργείται διαφορά δυναμικού στα άκρα της γεννήτριας. Με σύνδεση της γεννήτριας με μια εξωτερική αντίσταση η αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού επιφέρει ροή ρεύματος άρα αξιοποίηση της χρήσιμης ηλεκτρικής ισχύς. Με αυτό τον τρόπο μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια έχει την δυνατότητα μετατροπής της ροής θερμότητας σε ηλεκτρική ισχύς υπό την μορφή συνεχούς ρεύματος.

Οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες έχουν χαμηλή απόδοση μετατροπής της θερμικής σε ηλεκτρική ενέργεια κυρίως λόγω της χαμηλής απόδοσης των θερμοηλεκτρικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτές. Όμως αυτές οι συσκευές δεν έχουν κινούμενα μέρη με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη αξιοπιστία. Λόγω της μεγάλης τους αξιοπιστίας αυτές οι συσκευές χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που υπάρχει διαθέσιμη θερμική ισχύς για εκμετάλλευση και ανάγκη παροχής χρήσιμης ηλεκτρικής ισχύς για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η βασική δομή μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας απαρτίζεται από πολλά ζεύγη θερμοστοιχείων. Κάθε ζεύγος θερμοστοιχείων αποτελείται από ένα ημιαγωγό τύπου p και ένα τύπου n, οι οποίοι είναι ηλεκτρικά συνδεδεμένοι σε σειρά μέσω ενός αγωγίμου μεταλλικού ηλεκτροδίου. Κάθε ζεύγος θερμοστοιχείων είναι ηλεκτρικά συνδεδεμένο σε σειρά με διπλανό του ζεύγος, μέσω ενός μεταλλικού αγωγίμου ηλεκτροδίου. Ταυτόχρονα όλα τα ζεύγη θερμοστοιχείων είναι σε παράλληλη θερμική σύνδεση καθώς έχουν την ίδια διαφορά θερμοκρασίας στις δύο πλευρές τους.

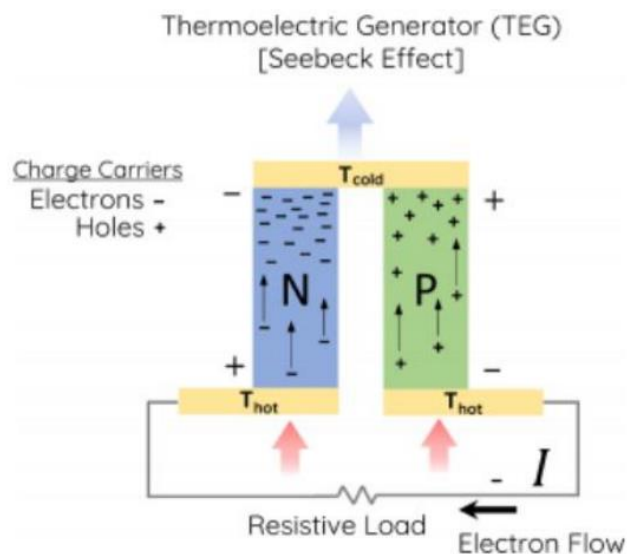


Εικόνα 1.3: Απεικόνιση της δομής μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. [12]

1.8 Αρχή λειτουργίας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας

Όπως προαναφέρθηκε η λειτουργία μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας βασίζεται στο φαινόμενο Seebeck. Με την εφαρμογή θερμοκρασιακής διαφοράς στα άκρα της γεννήτριας οι φορείς φορτίου διαχέονται από την ζεστή προς την κρύα της πλευρά. Αυτή η έντονη κινητικότητα των φορέων φορτίου εσωτερικά των ημιαγωγών που απαρτίζουν την θερμοηλεκτρική γεννήτρια προέρχεται από την θερμοκρασιακή διαφορά στα άκρα τους. Η διάχυση των φορέων φορτίου συνεχίζεται ως ότου επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ ηλεκτροστατικής απόθησης και διάχυσης. Συνεπακόλουθο αυτής της ισορροπίας είναι η συσσώρευση των φορέων φορτίου στην μια πλάκα της γεννήτριας. Έτσι αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ακρινών μεταλλικών ηλεκτροδίων της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασιακή διαφορά στα άκρα της γεννήτριας τόσο μεγαλύτερη είναι και η αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού στα άκρα της, άρα αυξάνεται και η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς.

Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να εφαρμοστεί σε μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια καθορίζεται κυρίως από το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των ημιαγωγικών υλικών που την απαρτίζουν. Θερμοκρασιακό περιορισμό σε μια εφαρμογή δύναται να επιβάλουν και η θερμοκρασία τήξης των μεταλλικών ηλεκτροδίων που συνδέουν τους ημιαγωγούς καθώς και της συγκολλητικής πάστας που χρησιμοποιείται για την συγκόλληση των θερμοστοιχείων με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια. [12,13,14]



Εικόνα 1.4: Απεικόνιση της κίνησης των φορέων φορτίου καθώς και της φοράς ηλεκτρικού ρεύματος με παροχή θερμότητας στην θερμή πλευρά του ζεύγους θερμοστοιχείου. [12]

1.9 Εφαρμογές θερμοηλεκτρικών γεννητριών

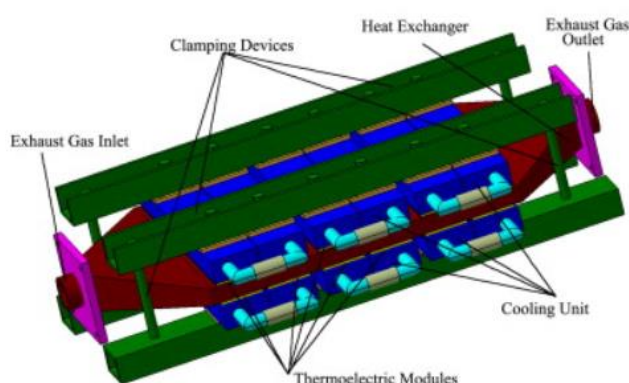
Σε αυτό το στάδιο παρουσιάζονται μερικές εφαρμογές των θερμοηλεκτρικών γεννητριών στην καθημερινότητα. Με χρήση της θερμοηλεκτρικής τεχνολογίας ανακτάται η διαφεύγουσα θερμότητα από διάφορα συστήματα και μετατρέπεται σε χρήσιμη ηλεκτρική ισχύς, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί για ικανοποίηση των ενεργειακών μας αναγκών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών των θερμοηλεκτρικών γεννητριών είναι: στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε ιατρικές/φορητές συσκευές και για Combined Heat and Power.

1.9.1 *Εφαρμογή θερμοηλεκτρικών γεννητριών στην αυτοκινητοβιομηχανία*

Όταν πραγματοποιείται καύση υδρογονανθράκων ένα μεγάλο ποσό ενέργειας που προσδίδει το καύσιμο εκλύεται στο περιβάλλον υπό την μορφή θερμικής ενέργειας. Συγκεκριμένα περίπου το 66% της ενέργειας που παράγεται κατά την καύση υδρογονανθράκων σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια η οποία διαφεύγει μέσω των καυσαερίων και συστήματος ψύξης στο περιβάλλον. Η μεγάλη ποσότητα θερμικής ενέργειας που εκλύεται σε συνδυασμό με τον μεγάλο αριθμό αυτοκινήτων που υπάρχει στον κόσμο έκαναν απαραίτητη την εφαρμογή των θερμοηλεκτρικών γεννητριών στην αυτοκινητοβιομηχανία.[54]

Μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια μπορεί να εφαρμοστεί κοντά στον καταλύτη του αυτοκινήτου όπου τα καυσαέρια έχουν υψηλή θερμοκρασία. Πρέπει να υπάρχει καλή επαφή μεταξύ της θερμής πλευράς της γεννήτριας και του καταλύτη έτσι ώστε να μεταφέρονται ικανοποιητικά ποσά θερμικής ενέργειας προς την γεννήτρια. Επιπρόσθετα είναι αναγκαία η ψύξη της κρύας πλευράς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας ώστε να μπορεί να αναπτυχθεί μια θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των πλακών της. Αυτό θα διεγείρει το φαινόμενο Seebeck με αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού στην γεννήτρια άρα και την παραγωγή χρήσιμης ηλεκτρικής ισχύος κατά την σύνδεση μιας αντίστασης φορτίου. Η ψύξη της κρύας πλευράς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας μπορεί να γίνει με τοποθέτηση ενός απορροφητή θερμότητας/heat sink σε αυτή και σύνδεση της γεννήτριας με ένα σύστημα υδρόψυξης. Επίσης μπορεί να τοποθετηθεί σωλήνας αεραγωγού στο μπροστινό μέρος του αυτοκινήτου με την έξοδο του σωλήνα να στοχεύει την κρύα πλευρά της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Έτσι όταν το αυτοκίνητο κινείται αέρας αναλόγως της ταχύτητας του οχήματος θα ψύχει την θερμοηλεκτρική γεννήτρια.

Γενικά οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο σύστημα εξάτμισης ενός αυτοκινήτου είναι μεταξύ 100 και 800 °C με ποσότητα άντλησης θερμικής ισχύος ως και 10 kWatt. Η θερμοκρασία εξαρτάται από το είδος καυσίμου που καίγεται, την ταχύτητα του αυτοκινήτου, την μηχανή εσωτερικής καύσης που αυτό έχει καθώς και το σημείο εφαρμογής αφού όσο πιο κοντά στην έξοδο της μηχανής είναι η εφαρμογή τόσο μεγαλύτερη είναι και η θερμοκρασία. Συνήθεις χρήσεις της ηλεκτρικής ισχύος που παράγεται από την θερμοηλεκτρική γεννήτρια είναι η ενεργειακή υποστήριξη του συστήματος πλοήγησης και βοήθεια στην φόρτιση της μπαταρίας του αυτοκινήτου. [18,19,20,21]

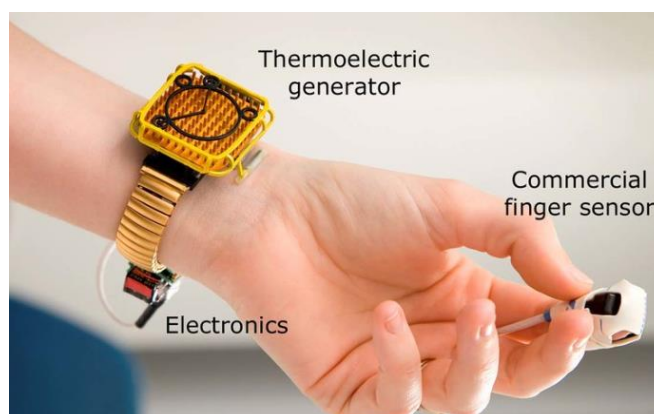


Εικόνα 1.5: Σχηματική απεικόνιση της εφαρμογής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας στο καταλύτη αυτοκινήτου. [43]

1.9.2 Εφαρμογή σε ιατρικές/φορητές συσκευές

Η θερμοηλεκτρική τεχνολογία πλέον εφαρμόζεται και σε φορητές συσκευές για ενεργειακή υποστήριξη των καθημερινών μας δραστηριοτήτων. Ως γνωστόν ο ανθρώπινος οργανισμός είναι μια μηχανή μετατροπής ενέργειας που αντλεί ποσότητες θερμικής ενέργειας. Η θερμότητα που αντλεί το ανθρώπινο σώμα μπορεί να ανακτηθεί με μικρές θερμοηλεκτρικές γεννήτριες για υποστήριξη έξυπνων συσκευών. Η ποσότητα ροή θερμότητας από το ανθρώπινο σώμα προς την θερμοηλεκτρική γεννήτρια εξαρτάται από το εμβαδόν επιφάνειας της γεννήτριας καθώς και από την ποιότητα επαφής. Όσο μεγαλύτερη επιφάνεια έχει η θερμοηλεκτρική γεννήτρια και όσο καλύτερη είναι η ποιότητα επαφής τόσο μεγαλύτερα ποσά θερμότητάς θα εισέρχονται σε αυτή.

Μερικά παραδείγματα έξυπνων συσκευών είναι συστήματα παρακολούθησης υγείας, ιατρικές και αθλητικές φορητές συσκευές. Η ενεργειακή ανάγκη τέτοιων συσκευών είναι μικρή έτσι μέσω της θερμοηλεκτρικής τεχνολογίας μπορεί να γίνει αξιοποίηση της θερμικής ενέργειας που αντλεί ο ανθρώπινος οργανισμός για ικανοποίηση των ενεργειακών τους αναγκών.



Εικόνα 1.6: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σε φορητό παλμικό οξύμετρο για μέτρηση του κορεσμού οξυγόνου στο αίμα. [19]



Εικόνα 1.7:Απεικόνιση της εφαρμογής θερμοηλεκτρικών γεννητριών σε φορητό ρολόι για ενεργειακή υποστήριξη της μπαταρίας του. [44]

1.9.3 Εφαρμογή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας για Combined Heat and Power

Κατά την διαδικασία Combined Heat and Power (CHP) πραγματοποιείται ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ισχύος. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται κυρίως σε εφαρμογές όπου παράγεται θερμική ενέργεια και υπάρχει επιπρόσθετη ανάγκη ηλεκτρικής ενέργειας. Αποτέλεσμα της ταυτόχρονης παραγωγής θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας είναι η απόδοση του συστήματος να υπερβαίνει το 80%.

Σε αρκετές χώρες του κόσμου εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται οι παραδοσιακές οικιακές σόμπες. Οι σόμπες αυτές μπορεί χρησιμοποιούνται τόσο για μαγείρεμα όσο και για θέρμανση του χώρου σε κρύα κλίματα. Είναι δυνατή η τοποθέτηση μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σε αυτές τις σόμπες για ανάκτηση της διαφεύγουσας θερμότητας και χρήση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς για ικανοποίηση άλλων ενεργειακών αναγκών. Μια άλλη συχνή εφαρμογή του CHP είναι σε σόμπες βιομάζας. Αυτού του είδους σόμπες καίνε βιομάζα με σκοπό την άντληση θερμικής ενέργειας. Οι σόμπες αυτές μπορεί να είναι μικρού όγκου, για μαγειρική χρήση, ή μεγάλου για κάψιμο μεγάλων ποσοτήτων βιομάζας και θέρμανση ολόκληρων κτιρίων. Είναι δυνατή η τοποθέτηση θερμοηλεκτρικών γεννητριών και σε αυτού του είδους σόμπες για ταυτόχρονη παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας. Βασικό περιβαλλοντικό πλεονέκτημα της καύσης βιομάζας είναι ότι δεν συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη καθώς χαρακτηρίζεται ουδέτερη προς τον άνθρακα. Όταν τα δέντρα αναπτύσσονται απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα μέσω της φωτοσύνθεσης. Όταν η βιομάζα καίγεται τότε η ίδια ποσότητα άνθρακα απελευθερώνεται πίσω στην ατμόσφαιρα και έτσι δεν υφίσταται καθαρή επίπτωση στο περιβάλλον. [22,24,45]

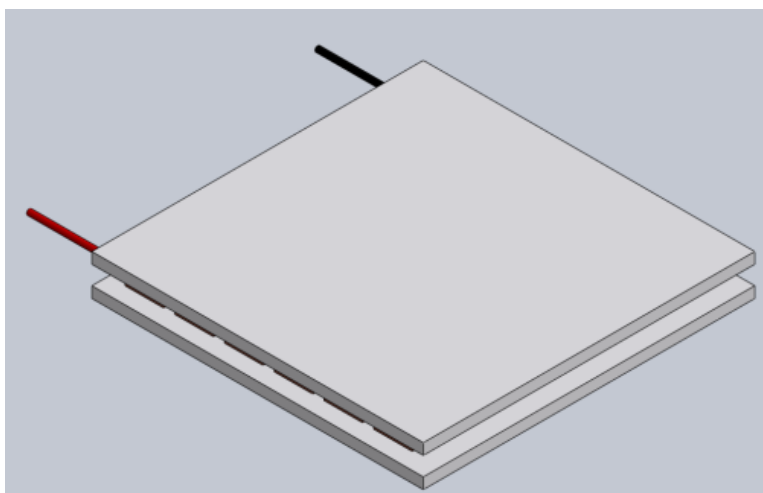


Εικόνα 1.8: Απεικόνιση συνδυασμού θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και σόμπας βιομάζας.[23]

1.10 Σχεδιασμός θερμοηλεκτρικής γεννήτριας

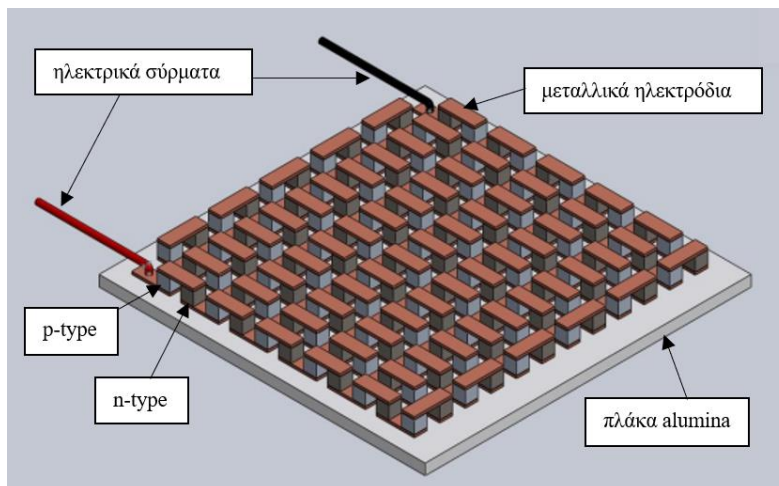
1.10.1 Βασικός σχεδιασμός θερμοηλεκτρικής γεννήτριας

Ο βασικός σχεδιασμός μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας περιλαμβάνει την συγκόλληση των ζευγών θερμοστοιχείων με μεταλλικά ηλεκτρόδια και τοποθέτηση τους ενδιάμεσα δύο κεραμικών πλακών alumina. Ο σχεδιασμός αυτός περιγράφει τις πλείστες θερμοηλεκτρικές γεννήτρίες που υπάρχουν στην αγορά εργασίας. Πιο κάτω παρουσιάζεται μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια που σχεδιάστηκε με βάση αυτόν τον σχεδιασμό:



Εικόνα 1.9: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας βασικού σχεδιασμού.

Με κρύψιμο της άνω πλάκας alumina διακρίνονται τα εσωτερικά χαρακτηριστικά της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας:



Εικόνα 1.10: Απεικόνιση των εσωτερικών χαρακτηριστικών θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Τα μεταλλικά ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται για την ηλεκτρική ένωση των ζευγών θερμοστοιχείων. Οι δύο πλάκες alumina προσδίδουν μηχανική στιβαρότητα στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια και επιπρόσθετα προσθέτουν ηλεκτρική μόνωση σε αυτή. Τα ηλεκτρικά σύρματα χρησιμοποιούνται για σύνδεση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με μια εξωτερική αντίσταση για εκμετάλλευση της ηλεκτρικής ισχύς που παράγεται κατά την εφαρμογή θερμοκρασιακής διαφοράς στις δύο πλευρές της. Η συνηθισμένη διαδικασία κατασκευής μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας αυτού του σχεδιασμού περιλαμβάνει την αρχική κόλληση των μεταλλικών ηλεκτροδίων, που συνήθως είναι λωρίδες χαλκού, πάνω στις δύο πλάκες alumina. Στην συνέχεια με χρήση συγκολλητικής πάστας τοποθετούνται στην μια πλάκα alumina όλα τα p και n type θερμοστοιχεία. Μπαίνει συγκολλητική πάστα πάνω στην άλλη προς συγκόλληση πλευρά των θερμοστοιχείων και μετά τοποθετείται πάνω σε αυτά η άλλη πλάκα alumina. Μετέπειτα η διάταξη εισέρχεται μέσα σε φούρνο για θέρμανση και ολοκλήρωση της διαδικασίας συγκόλλησης. Τέλος συγκολλούνται με κασσιτεροκόλληση τα δύο ηλεκτρικά σύρματα πάνω στα δύο ακρινά μεταλλικά ηλεκτρόδια της γεννήτριας. Με αυτό τον τρόπο τα θερμοστοιχεία ενώνονται ηλεκτρικά σε σειρά και θερμικά παράλληλα για την ολοκλήρωση της κατασκευής της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

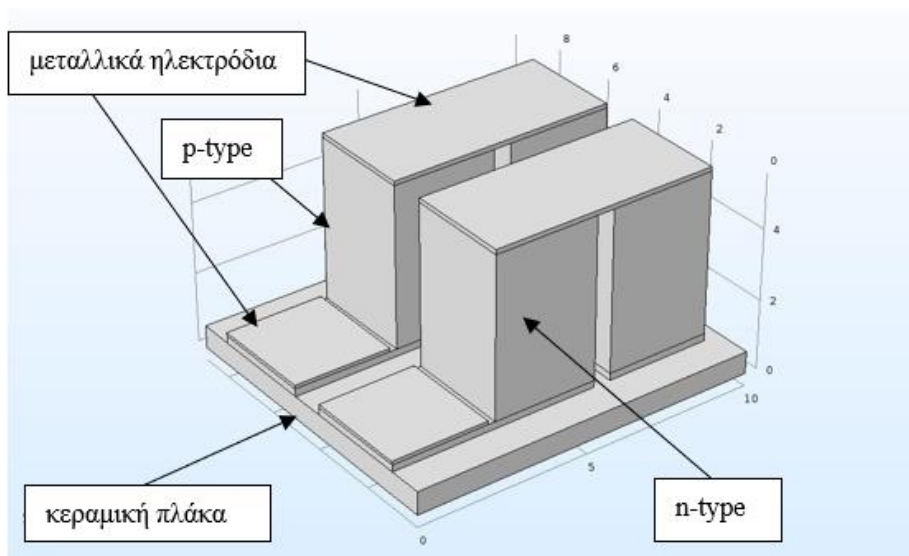
Πλεονεκτήματα αυτού του σχεδιασμού είναι ότι οι δύο πλάκες alumina, ενδιάμεσα των οποίων συγκολλούνται τα ζεύγη θερμοστοιχείων, κάνουν την συσκευή μηχανικά στιβαρή. Επιπλέον προσθέτουν ηλεκτρική μόνωση στην γεννήτρια καθώς η

alumina αποτελεί μονωτής του ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι ακόμα και αν ο χρήστης με κάποιο τρόπο ακουμπήσει την συσκευή όταν αυτή είναι σε λειτουργία, δεν θα πάθει ηλεκτροπληξία. Επίσης ο σχεδιασμός αυτός εφαρμόζεται σε μεγάλο εύρος παραγωγής στις γεννήτριες που υπάρχουν στην αγορά. Αυτό σημαίνει ότι είναι σχεδιασμός που προσφέρει αξιοπιστία στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Από την άλλη πλευρά οι πλείστες γεννήτριες που υπάρχουν στην αγορά είναι κατασκευασμένες από Bismuth Telluride θερμοηλεκτρικό υλικό, το οποίο έχει θερμοκρασίες λειτουργίας στο χαμηλό εύρος δηλαδή 0-200 °C. Σε αυτό το εύρος λειτουργίας δεν είναι έντονη η θερμική διαστολή.

Όμως οι πλείστες εφαρμογές αντλούν θερμική ισχύ για εκμετάλλευση σε πιο υψηλές θερμοκρασίες. Για αυτό και τα προς μελέτη θερμοηλεκτρικά υλικά, όπως τα silicide-based, έχουν θερμοκρασίες λειτουργίας στο ενδιάμεσο εύρος δηλαδή 200-500 °C. Σε αυτή την θερμοκρασία η θερμική διαστολή είναι πολύ πιο έντονη και η διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής μεταξύ του p και n type υλικού είναι ικανή να προκαλέσει προβλήματα. Η συγκόλληση των θερμοστοιχείων μεταξύ δύο παράλληλων επίπεδων κεραμικών πλακών alumina σε συνδυασμό με την διαφορετική διαστολή των υλικών θα προκαλέσει ανάπτυξη τάσεων εσωτερικά του υλικού λόγω περιορισμού της κίνησης του. Αυτό μπορεί να προκαλέσει αστοχία στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια λόγω ανάπτυξης ρωγμών στο θερμοηλεκτρικό υλικό και στην ψαθυρή κεραμική πλάκα alumina. Έτσι όταν η θερμοηλεκτρική γεννήτρια λειτουργεί σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας αναπτύσσεται μια κατάσταση θερμομηχανικής αστάθειας σε αυτή.

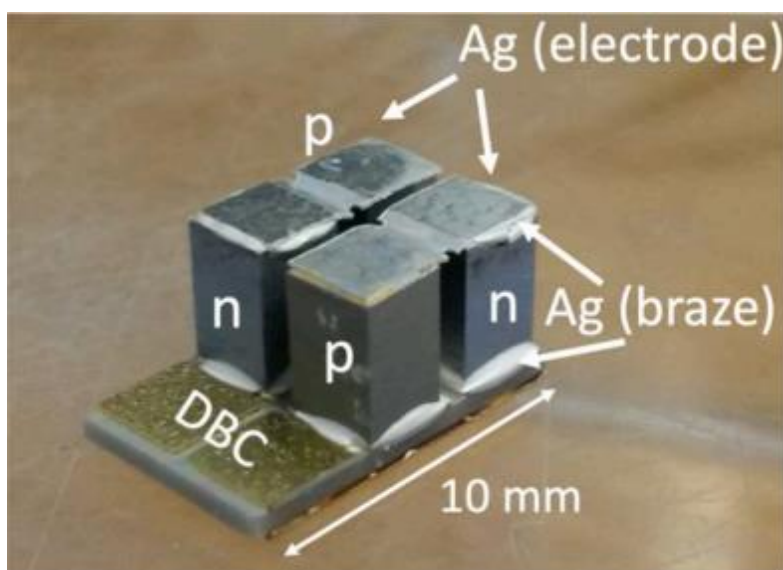
1.10.2 Σχεδιασμός ‘‘ Half skeleton ’’

Ο σχεδιασμός ‘‘ Half skeleton ’’ παρουσιάζεται στο άρθρο [1] της βιβλιογραφίας. Σκοπός αυτού του σχεδιασμού είναι η προσθήκη θερμομηχανικής σταθερότητας στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια όταν λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό επιτυγχάνεται με την εξάλειψη των τάσεων που αναπτύσσονται στο κλασικό σχεδιασμό λόγω του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ του p και n-type θερμοηλεκτρικού υλικού. Στην πιο κάτω εικόνα παρουσιάζεται μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια που σχεδιάστηκε με τον σχεδιασμό ‘‘ Half skeleton ’’:



Εικόνα 1.11: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με Half skeleton σχεδιασμό.

Κατασκευή γεννήτριας με αυτό τον σχεδιασμό έγινε στο άρθρο [1] της βιβλιογραφίας:



Εικόνα 1.12: Απεικόνιση πειραματικής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με Half skeleton σχεδιασμό.[1]

Η βασική διαφορά του "Half skeleton" σχεδιασμού με τον κλασικό είναι η αφαίρεση της μιας κεραμικής πλάκας alumina από την μια πλευρά της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Αρχικά τα μεταλλικά ηλεκτρόδια κολλιούνται πάνω στην κεραμική πλάκα και στην συνέχεια τα θερμοηλεκτρικά στοιχεία συγκολλούνται πάνω σε αυτά τα ηλεκτρόδια. Μετά τα θερμοστοιχεία ενώνονται ηλεκτρικά μεταξύ τους με μεταλλικά ηλεκτρόδια για κλείσιμο του ηλεκτρικού κυκλώματος. Η πλευρά της γεννήτριας που έχει

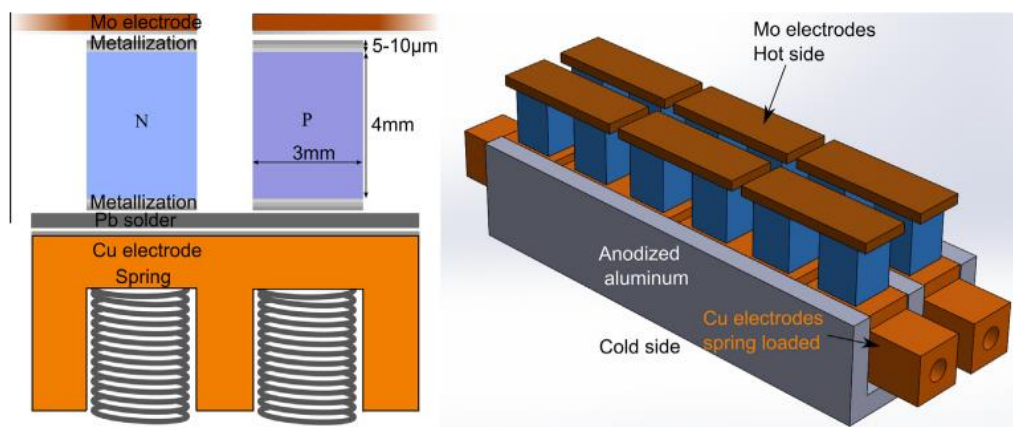
την κεραμική πλάκα αποτελεί την κρύα της μεριά όταν αυτή βρίσκεται σε λειτουργία, ενώ η άλλη πλευρά που δεν έχει την κεραμική πλάκα αποτελεί την θερμή μεριά.

Η μη προσθήκη κεραμικής πλάκας στην θερμή πλευρά της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας προσδίδει ελευθερία κίνησης κατά την λειτουργία της γεννήτριας. Αυτό εξισορροπεί την αρνητική επίδραση του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ του p και n-type θερμοηλεκτρικού υλικού. Έτσι προστίθεται θερμομηχανική σταθερότητα στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια καθώς ελαχιστοποιούνται οι τάσεις που αναπτύσσονται κατά την λειτουργία της σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό αποτελεί ένα βασικό πλεονέκτημα του "Half skeleton" σχεδιασμού. Επιπλέον θετικό αυτής της διάταξης γεννήτριας είναι ότι μπορεί να γίνει εύκολα παρατήρηση του εσωτερικού της για έλεγχο του κατά πόσο υπάρχουν ή όχι ρωγμές στα θερμοστοιχεία και ότι οι επαφές είναι καλής ποιότητας. Επιπρόσθετα με βάση το άρθρο ο σχεδιασμός "Half skeleton" προσδίδει καλή επαναληψιμότητα στην διαδικασία κατασκευής αφού σε αυτό αναγράφεται ότι κατασκευάστηκαν 22 θερμοηλεκτρικές γεννήτριες, αποτελούμενες από 2 ζεύγη θερμοστοιχείων η κάθε μια, και η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς ήταν στα ίδια επίπεδα και κανένα θερμοηλεκτρικό στοιχείο σε αυτές δεν είχε ρωγμή.

Μειονέκτημα του σχεδιασμού "Half skeleton" είναι η μειωμένη στιβαρότητα θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που προέρχεται από την αφαίρεση της μιας κεραμικής πλάκας. Επίσης η αφαίρεση της πλάκας αφήνει εκτεθειμένο το ηλεκτρικό κύκλωμα που αποτελείται από τα μεταλλικά ηλεκτρόδια και τα θερμοστοιχεία. Επιπρόσθετα αν κατά την λειτουργία της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας η παροχή θερμότητας για θέρμανση της θερμής πλευράς της γεννήτριας, η οποία δεν έχει κεραμική πλάκα, γίνεται μέσω αγωγής από ένα ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό τότε θα επέλθει βραχυκύκλωση της γεννήτριας καθώς θα έρχονται σε επαφή τα μεταλλικά της ηλεκτρόδια με το θερμό αγώγιμο μέσο.

1.10.3 Σχεδιασμός γεννήτριας με χρήση ελατηρίων

Ο σχεδιασμός αυτός αποσκοπεί στην χρήση ελατηρίων στις ηλεκτρικές επαφές μεταξύ των μεταλλικών ηλεκτροδίων και θερμοστοιχείων. Σκοπός αυτού του σχεδιασμού είναι η εξισορρόπηση της επίδρασης του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ του p και n-type υλικού έτσι ώστε να προστεθεί θερμομηχανική σταθερότητα στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Αυτός ο σχεδιασμός περιγράφεται στο άρθρο [2] της βιβλιογραφίας. Πιο κάτω παρουσιάζεται μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια που σχεδιάστηκε με αυτό τον σχεδιασμό:



Εικόνα 1.13: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με σχεδιασμό χρήσης ελατηρίων.[2]

Στο αριστερό μέρος της εικόνας 1.13 παρουσιάζεται ο τρόπος που τα θερμοστοιχεία ενώνονται μεταξύ τους σε αυτό τον σχεδιασμό. Τα θερμοστοιχεία τοποθετούνται ενδιάμεσα ενός μπλοκ από χαλκό και μιας μολύβδινης πλάκας τα οποία δρουν σαν ηλεκτρόδια. Η πλευρά των θερμοστοιχείων που συγκολλάτε με το χάλκινο μπλοκ αποτελεί την ψυχρή μεριά κατά την διάρκεια λειτουργίας της γεννήτριας ενώ η πλευρά με τα μολύβδινα ηλεκτρόδια αποτελεί την θερμή μεριά. Τα χάλκινα μπλοκ τοποθετούνται στο εσωτερικό ενός κουτιού από ανοδιομένο αλουμίνιο ώστε τα θερμοστοιχεία να παραμένουν στην θέση τους. Στο κάτω μέρος των χάλκινων μπλοκ υπάρχουν κοιλότητες μέσα στις οποίες τοποθετούνται τα ελατήρια. Η χρήση των ελατηρίων συμπιέζει τα θερμοστοιχεία ώστε να διατηρείται η επαφή με τα ηλεκτρόδια και ταυτόχρονα επιτρέπει την αύξηση μήκους των θερμοστοιχείων κατά την θέρμανση τους. Αυτό ελαχιστοποιεί την επίδραση του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ των δύο θερμοηλεκτρικών υλικών καθώς εξαλείφονται οι τάσεις που αναπτύσσονται κατά την διάρκεια λειτουργίας της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Στο δεξί μέρος της εικόνας 1.13 παρουσιάζεται μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια που αποτελείται από δύο γραμμές των τριών ζευγών θερμοστοιχείων.

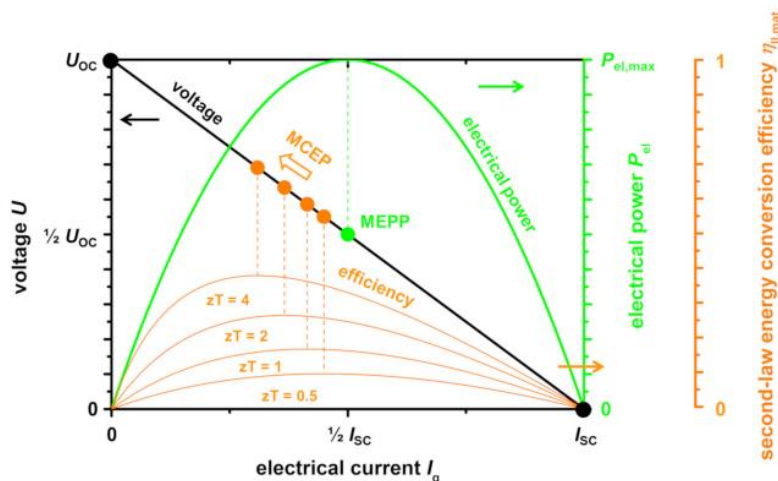
Μεγάλο πλεονέκτημα αυτού του σχεδιασμού όπως και του “Half skeleton” είναι η προσθήκη θερμομηχανικής σταθερότητας στην γεννήτρια λόγω εξάλειψης των τάσεων που αναπτύσσονται κατά την λειτουργία της λόγω διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής των θερμοστοιχείων. Επίσης λόγω του ότι δεν υπάρχει κεραμική πλάκα μπορεί να γίνει έλεγχος της κατάστασης των θερμοστοιχείων καθώς και των

επαφών της γεννήτριας. Κοινό μειονέκτημα αυτού του σχεδιασμού όπως και του "Half skeleton" είναι ότι μένει εκτεθειμένο το ηλεκτρικό κύκλωμα της γεννήτριας. Έτσι με παροχή θερμότητας στην θερμή της πλευρά μέσω αγωγής με ένα αγώγιμο υλικό θα επέλθει βραχυκύκλωση της γεννήτριας. Για αυτό τον λόγο στο άρθρο [2] της βιβλιογραφίας κατά τον χαρακτηρισμό της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που κατασκευάστηκε με αυτό τον σχεδιασμό, έγινε χρήση ηλεκτρικά μονωτικών φύλλων μεταξύ του θερμού αγώγιμου μέσου παροχής θερμότητας και των μεταλλικών ηλεκτροδίων.

1.11 Βελτιστοποίηση σχεδιασμού για μεγιστοποίηση ισχύς ή απόδοσης μετατροπής

Στο άρθρο [3] της βιβλιογραφίας πραγματοποιούνται διαφορετικές στρατηγικές γεωμετρικής βελτιστοποίησης θερμοηλεκτρικών γεννητριών στο υπολογιστικό λογισμικό ANSYS Mechanical για μεγιστοποίηση της μέγιστης παραγόμενης ισχύς ή της απόδοσης μετατροπής. Η ισχύς και η απόδοση μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας εξαρτάται τόσο από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της όσο και από τα θερμοηλεκτρικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της. Για αυτό τον λόγο στο άρθρο προσομοιώνονται συσκευές οι οποίες περιέχουν διαφορετικά θερμοηλεκτρικά υλικά, για παράδειγμα θερμοηλεκτρικές γεννήτριες βασισμένες σε: Bi_2Te_3 , half-Heusler και οξειδία.

Αρχικά εξηγούνται κάποια σημαντικά σημεία λειτουργίας μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Το σημείο μέγιστης παραγωγής ηλεκτρικής ισχύς, MEPP, ενός υλικού είναι το σημείο όπου γινόμενο έντασης και τάσης ηλεκτρισμού μεγιστοποιείται και βρίσκεται μισό της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και έντασης βραχυκυκλώματος της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Το σημείο μέγιστης απόδοσης μετατροπής, MCEP, ενός υλικού είναι συναρτήση του αδιάστατου αριθμού ZT του. Τα σημεία MEPP και MCEP απομακρύνονται μεταξύ τους όταν ο αδιάστατος αριθμός ZT του θερμοηλεκτρικού υλικού αυξάνεται. Στο πιο κάτω γράφημα παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης και ηλεκτρικής ισχύς ως προς ένταση ηλεκτρισμού μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας καθώς και απόδοσης ως προς ένταση για υποθετικά θερμοηλεκτρικά υλικά με διαφορετικούς αδιάστατους αριθμούς ZT. Στο γράφημα διακρίνονται τα σημεία MEPP, MCEP καθώς και το φαινόμενο απομάκρυνσης των δύο αυτών σημείων με αύξηση του αδιάστατου αριθμού ZT.



Γράφημα 1-5: Απεικόνιση των καμπύλων τάσης και ηλεκτρικής ισχύος ως προς ένταση ηλεκτρισμού θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.[3]

Σε αυτή την μελέτη παρουσιάζεται η συσχέτιση που έχουν τα σημεία MEPP και MCEP, ο αδιάστατος αριθμός ZT και το power factor, που ορίζεται ως το γινόμενο του τετραγώνου του συντελεστή Seebeck με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, στην λειτουργία της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά όπως το εμβαδόν διατομής των θερμοστοιχείων μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τα σημεία MEPP και MCEP των θερμοηλεκτρικών υλικών άρα και την λειτουργία της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Σε αυτό το άρθρο υπολογίζεται για κάθε κατηγορία θερμοηλεκτρικών υλικών ο λόγος εμβαδού διατομής θερμοστοιχείων τύπου n ως προς τύπου p που πρέπει να τηρούν τα θερμοστοιχεία για τρεις στρατηγικές βελτιστοποίησης: για μεγιστοποίηση του αδιάστατου αριθμού ZT και της μέγιστης παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος της γεννήτριας καθώς και για ταίριασμα της έντασης βραχυκυκλώματος άρα επικάλυψη των σημείων λειτουργίας των υλικών. Τα θερμοηλεκτρικά υλικά Bi_2Te_3 και half-Heusler επιλέχθηκαν για σχεδιασμό γεννητριών γιατί τα θερμοστοιχεία τύπου p και n τους έχουν κοντινές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες ενώ τα οξειδία γιατί οι ιδιότητες των δύο τύπων θερμοστοιχείων έχουν μεγάλη διαφορά.

Μετά φτιάχτηκαν τρεις θερμοηλεκτρικές μονάδες, μια για κάθε κατηγορία θερμοηλεκτρικού υλικού που θα μελετηθεί. Για κάθε μονάδα ορίζεται μια σταθερή θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ κρύας και θερμής πλευράς ίση με 50 K και το ύψος κάθε θερμοστοιχείου ορίστηκε ίσο με 2mm. Στην συνέχεια για κάθε κατηγορία θερμοηλεκτρικού υλικού υπολογίζεται ο λόγος εμβαδού διατομής του θερμοστοιχείου τύπου n προς του τύπου p για κάθε μια από τις τρεις στρατηγικές βελτιστοποίησης. Ο

υπολογισμός των λόγων εμβαδόν γίνεται με εξισώσεις που υπάρχουν στο άρθρο οι οποίες υποθέτουν γραμμική μεταβολή ιδιοτήτων και σε αυτές εισάγονται οι μέσες τιμές ιδιοτήτων κάθε υλικού στο θερμοκρασιακό εύρος μελέτης. Πιο κάτω παρουσιάζονται οι εξισώσεις αυτές.

Για βελτιστοποίηση του αδιάστατου αριθμού ZT ώστε να υφίσταται μεγιστοποίηση της απόδοσης ενεργειακής μετατροπής της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας χρησιμοποιείται η πιο κάτω εξίσωση:

$$\left[\frac{A_n}{A_p}\right]_{zT} = \sqrt{\frac{\rho_n}{\rho_p} \cdot \frac{\lambda_p}{\lambda_n}} \quad \text{εξ.(5) [3]}$$

Όπου: - ρ_n και ρ_p : η ειδική ηλεκτρική αντίσταση για το θερμοστοιχείο τύπου n και p

- λ_n και λ_p : η θερμική αγωγιμότητα για το θερμοστοιχείο τύπου n και p

Για ταίριασμα της έντασης βραχυκυκλώματος και επικάλυψη των σημείων λειτουργίας των θερμοστοιχείων τύπου n και p χρησιμοποιείται η πιο κάτω εξίσωση:

$$\left[\frac{A_n}{A_p}\right]_{\text{matching } I_{q,sc}} = \frac{\alpha_p}{|\alpha_n|} \cdot \frac{\rho_n}{\rho_p} \quad \text{εξ.(6) [3]}$$

Όπου: - ρ_n και ρ_p : η ειδική ηλεκτρική αντίσταση για το θερμοστοιχείο τύπου n και p

- α_n και α_p : ο συντελεστής Seebeck για το θερμοστοιχείο τύπου n και p

Για βελτιστοποίηση μέγιστης παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς που προσδίδει η θερμοηλεκτρική γεννήτρια χρησιμοποιείται η πιο κάτω εξίσωση:

$$\left[\frac{A_n}{A_p}\right]_{\text{power}} = \sqrt{\frac{\rho_n}{\rho_p}} \quad \text{εξ.(7) [3]}$$

Όπου: - ρ_n και ρ_p : η ειδική ηλεκτρική αντίσταση για το θερμοστοιχείο τύπου n και p

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χρήσης των πιο κάτω εξισώσεων σε κάθε κατηγορία θερμοηλεκτρικού υλικού. Οι τρεις θερμοηλεκτρικές μονάδες είναι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες που αποτελούνται από 1 ζεύγος θερμοστοιχείων. Το module 1 αντιστοιχεί στην θερμοηλεκτρική μονάδα βασισμένη σε Bi_2Te_3 και το module 2 σε half-Heusler. Το module 3 αντιστοιχεί σε θερμοηλεκτρική μονάδα βασισμένη σε οξειδία και συγκεκριμένα το θερμοστοιχείο τύπου p έχει σύνθεση $Ca_3Co_4O_9$ και το τύπου n $In_{1.95}Sn_{0.05}O_3$.

Module	$[\frac{A_n}{A_p}]_{zT}$	$[\frac{A_n}{A_p}]_{\text{matching } I_{q,sc}}$	$[\frac{A_n}{A_p}]_{\text{power}}$
Module 1	1.0345	(1.0745)	(1.0459)
Module 2	1.0831	(1.0969)	(1.0308)
Module 3	0.0596	0.1306	0.2433

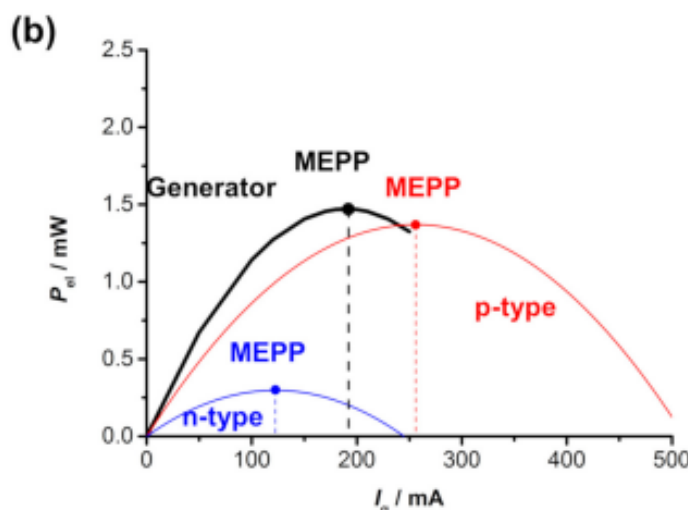
Πίνακας 1-1: Παρουσίαση των λόγων εμβαδόν διατομής θερμοστοιχείων για τα τρία πλάνα μεγιστοποίησης.[3]

Όπως διακρίνεται από τον πιο πάνω πίνακα ο λόγος εμβαδού διατομής θερμοστοιχείου τύπου n προς p για την θερμοηλεκτρική μονάδα 1 και 2 είναι όμοιος και για τις τρεις στρατηγικές βελτιστοποίησης. Όπως προαναφέρθηκε η θερμοηλεκτρική μονάδα 1 είναι βασισμένη σε Bi_2Te_3 και η 2 σε half-Heusler. Βάσει του αρθρογράφου του άρθρου [3] της βιβλιογραφίας αυτό οφείλεται στις κοντινές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των θερμοστοιχείων τύπου p και n αυτών των θερμοηλεκτρικών υλικών. Λόγο του όμοιο λόγου εμβαδού διατομής στις θερμοηλεκτρικές μονάδες 1 και 2, για αυτές τις μονάδες προσομοιώνονται μόνο οι στρατηγικές βελτιστοποίησης του αδιάστατου αριθμού ZT για μεγιστοποίηση της απόδοσης μετατροπής. Τα θερμοστοιχεία τύπου p και n των οξειδίων που απαρτίζουν την θερμοηλεκτρική μονάδα 3 έχουν αρκετά διαφορετικές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες με συνεπακόλουθη την μεγάλη διαφορά λόγων εμβαδόν για τις τρεις στρατηγικές βελτιστοποίησης. Για αυτό στην θερμοηλεκτρική μονάδα 3 προσομοιώνονται και οι τρεις στρατηγικές βελτιστοποίησης.

Κατά την προσομοίωση της θερμοηλεκτρικής μονάδας 1 έγινε χρήση λόγου εμβαδού διατομής θερμοστοιχείου τύπου n προς p ίσο με 1.04 ώστε να βελτιστοποιηθεί ο αδιάστατος αριθμός ZT. Με θερμοκρασία θερμής πλευράς 348K και κρύας 298K, η θερμοηλεκτρική μονάδα προσδίδει 41.60 mWatt που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ισχύος ίση με $124.5 \frac{mWatt}{cm^2}$. Η απόδοση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σε αυτή την στρατηγική είναι μεγιστοποιημένη και ίση με 2.50%. Κατά την προσομοίωση της θερμοηλεκτρικής μονάδας 2 έγινε χρήση λόγου εμβαδού διατομής θερμοστοιχείου τύπου n προς p ίσο με 1.08. Με θερμοκρασία θερμής πλευράς 1000K και κρύας 950K, αυτή η θερμοηλεκτρική μονάδα προσδίδει 51.10 mWatt που αντιστοιχεί σε $153.14 \frac{mWatt}{cm^2}$ πυκνότητας ισχύος. Η απόδοση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας είναι ίση με 0.97%.

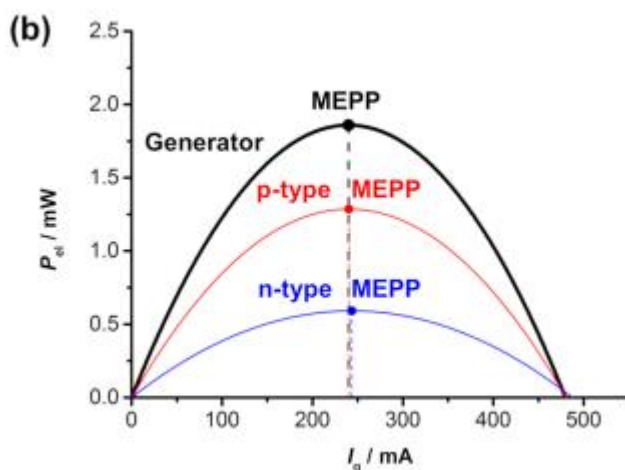
Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσωμοίωση στη θερμοηλεκτρική μονάδα 3 που αποτελείται από οξείδια θερμοηλεκτρικά υλικά. Έγιναν τρεις προσωμοιώσεις για αυτή την μονάδα, μια για κάθε στρατηγική βελτιστοποίησης. Για μεγιστοποίηση του αδιάστατου αριθμού ZT χρησιμοποιήθηκε λόγος εμβαδού διατομής θερμοστοιχείου n προς ρ ίσος με 0.06 ενώ για ταίριασμα της έντασης βραχυκυκλώματος των θερμοστοιχείων 0.13. Για βελτιστοποίηση της μέγιστης παραγόμενης ισχύς η τιμή του λόγου τέθηκε ίση με 0.24. Σε κάθε μια από αυτές τις τρεις προσωμοιώσεις της θερμοηλεκτρικής μονάδας 3 η θερμοκρασία της θερμής πλευράς ήταν ίση με 1050K και της κρύας 1000K.

Στην προσωμοίωση για βελτιστοποίηση του αδιάστατου αριθμού ZT, άρα και της απόδοσης μετατροπής, η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς της μονάδας βρέθηκε ίση με 1.50mWatt που αντιστοιχεί σε $4.51 \frac{mWatt}{cm^2}$ πυκνότητας ισχύος και απόδοση μετατροπής 0.13%. Επίσης παρατηρήθηκε ότι τα σημεία MEPP των δύο θερμοηλεκτρικών υλικών δεν αλληλεπικαλύπτονταν καθώς η ένταση βραχυκυκλώματος του θερμοστοιχείου τύπου ρ βρέθηκε σχεδόν διπλάσια από εκείνη του n . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το MEPP της θερμοηλεκτρικής μονάδας να βρίσκεται ενδιάμεσα των αντίστοιχων σημείων δύο θερμοστοιχείων. Επιπρόσθετα έγινε αντιληπτό ότι παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς της θερμοηλεκτρικής μονάδας είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτήν που θα πρόσδιε το θερμοηλεκτρικό στοιχείο τύπου ρ στις ίδιες συνθήκες. Οι παρατηρήσεις αυτές γίνονται αντιληπτές και στο κάτω γράφημα ισχύος ως προς ένταση ηλεκτρισμού:



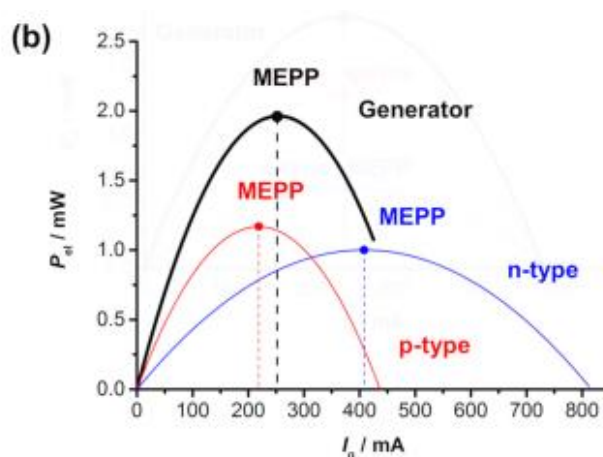
Γράφημα 1-6: Απεικόνιση της καμπύλης ισχύος ως προς ένταση ηλεκτρισμού για το πλάνο μεγιστοποίησης της απόδοσης μετατροπής.[3]

Στην προσομοίωση για ταίριασμα της έντασης βραχυκυκλώσεως τα σημεία μέγιστης παραγωγής ηλεκτρικής ισχύς των θερμοστοιχείων αλληλεπικαλύπτονται. Σε διαφορά θερμοκρασίας 50K αυτή η θερμοηλεκτρική μονάδα προσδίδει 1.86 mWatt ηλεκτρικής ισχύος, που αντιστοιχεί σε $5.64 \frac{mWatt}{cm^2}$ πυκνότητας ισχύς. Η απόδοση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας βρέθηκε να είναι ίση με 0.11%. Στο πιο κάτω γράφημα παρουσιάζεται η καμπύλη ισχύος ως προς ένταση ηλεκτρισμού αυτής της προσομοίωσης:



Γράφημα 1-7: Απεικόνιση της καμπύλης ισχύος ως προς ένταση ηλεκτρισμού για το πλάνο ταιριάσματος της έντασης βραχυκυκλώσεως των θερμοστοιχείων.[3]

Κατά την προσομοίωση για μεγιστοποίηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος το θερμοστοιχείο τύπου n παρέχει πολύ μεγαλύτερη ηλεκτρική ενέργεια στην γεννήτρια συγκριτικά με τις δύο προηγούμενες προσομοιώσεις αυτής της θερμοηλεκτρικής μονάδας. Αυτό βοηθά την θερμοηλεκτρική γεννήτρια να προσδίδει 1.96 mWatt ηλεκτρική ισχύ, που αντιστοιχεί σε $5.89 \frac{mWatt}{cm^2}$. Η απόδοση της θερμοηλεκτρικής μονάδας βρέθηκε να είναι ίση με 0.09 %. Πιο κάτω παρουσιάζεται το γράφημα ισχύος συναρτήση έντασης ηλεκτρικού ρεύματος που φτιάχτηκε από αυτή την προσομοίωση:



Γράφημα 1-8: Απεικόνιση της καμπύλης ισχύος ως προς έντασης ηλεκτρισμού για το πλάνο μεγιστοποίησης της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς.[3]

Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα της θερμοηλεκτρικής μονάδας 3 η γεννήτρια με την στρατηγική βελτιστοποίησης ισχύος προσδίδει την μέγιστη παραγόμενη ισχύ συγκριτικά με τις άλλες δύο στρατηγικές. Συγκεκριμένα η ισχύς που προσδίδει αυτή η στρατηγική βελτιστοποίησης είναι κατά 30% μεγαλύτερη από αυτή που προσδίδει η θερμοηλεκτρική μονάδα στις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες λειτουργίας. Επιπρόσθετα η θερμοηλεκτρική γεννήτρια της στρατηγικής βελτιστοποίησης του αδιάστατου αριθμού ZT έχει την υψηλότερη απόδοση μετατροπής. Επίσης παρατηρείται ότι η γεννήτρια με την μεγαλύτερη παραγόμενη ισχύ έχει την μικρότερη απόδοση και εκείνη με την μεγαλύτερη απόδοση προσδίδει την μικρότερη ισχύς. Η στρατηγική αλληλοεπικάλυψης των MEPP των θερμοστοιχείων παρέχει αποτελέσματα ενδιάμεσα των καταστάσεων μέγιστης ισχύς και μέγιστης απόδοσης μετατροπής, όμως αυτά τα αποτελέσματα είναι κοντινότερα στην κατάσταση μέγιστης ισχύος.

1.12 Στάδια Ανάπτυξης Θερμοηλεκτρικής Γεννήτριας

Υπάρχει μια διαδοχική σειρά σταδίων που πρέπει να ολοκληρωθεί για την ανάπτυξη μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Κάθε ένα από αυτά τα στάδια είναι σημαντικό για την κατασκευή μιας λειτουργικής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που να έχει μια σχετικά καλή απόδοση.

Στην πιο κάτω λίστα παρουσιάζονται τα στάδια κατασκευής θερμοηλεκτρικών γεννητριών τα οποία μετέπειτα θα περιγραφούν πιο αναλυτικά:

- Σύνθεση και hot pressing για δημιουργία pellet.
- Τρίψιμο pellet για μείωση του ύψους του.
- Επιμετάλλωση pellet και κοπή για ανάπτυξη θερμοστοιχείων.
- Μελέτη ηλεκτρικών επαφών για εύρεση βέλτιστων συνθηκών συγκόλλησης και υπολογισμό αντίστασης επαφής.
- Συγκόλληση θερμοστοιχείων με ηλεκτρόδια χαλκού για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών.

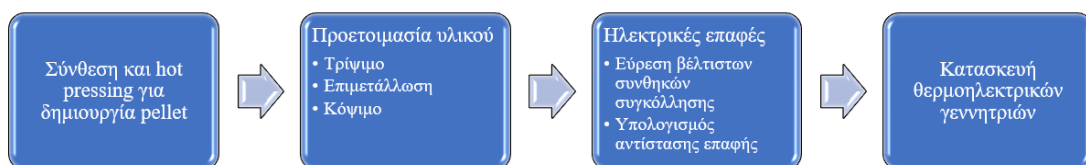
Για κατασκευή γεννητριών πρέπει αρχικά να γίνει σύνθεση του υλικού ώστε να παρθεί σκόνη θερμοηλεκτρικού υλικού συγκεκριμένης σύστασης. Σε αυτή την διατριβή χρησιμοποιούνται silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά και συγκεκριμένα p-type Higher Manganese Silicide και n-type Magnesium Silicide. Το στάδιο αυτό έχει μεγάλη σημαντικότητα καθώς πρέπει να αναμιχθούν με ακρίβεια καθορισμένες ποσότητες των επιμέρους υλικών που απαρτίζουν κάθε συνταγή θερμοηλεκτρικού υλικού. Με αυτό τον τρόπο οι ιδιότητες της σκόνης του θερμοηλεκτρικού υλικού στο εργαστήριο θα είναι κοντινές στις θεωρητικές του ιδιότητες. Στην συνέχεια γίνεται πρέσα της σκόνης του θερμοηλεκτρικού υλικού μέσα σε μια μήτρα γραφίτη για δημιουργία pellet. Με μια επιτυχημένη διαδικασία πρέσας λαμβάνεται pellet το οποίο έχει βέλτιστες θερμοηλεκτρικές ιδιότητες.

Μετά πρέπει να γίνει τρίψιμο του pellet ώστε αυτό να έχει ένα συγκεκριμένο ύψος. Με το πέρας της διαδικασίας τριψίματος και αφού επιτευχθεί το επιθυμητό ύψος πρέπει να γίνει επιμετάλλωση του pellet. Αυτό κάνει εφικτή την συγκόλληση του θερμοηλεκτρικού υλικού με μεταλλικά ηλεκτρόδια για την κατασκευή μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Μετέπειτα κόβεται το pellet για σχηματισμό θερμοστοιχείων καθορισμένων διαστάσεων. Μερικά από αυτά τα θερμοστοιχεία συγκολλούνται με μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού για μελέτη της αντίστασης επαφής μεταξύ του θερμοηλεκτρικού υλικού και του μεταλλικού ηλεκτροδίου. Έτσι λαμβάνεται μια εικόνα για την ποιότητα συγκόλλησης των χάλκινων ηλεκτροδίων με τα θερμοστοιχεία.

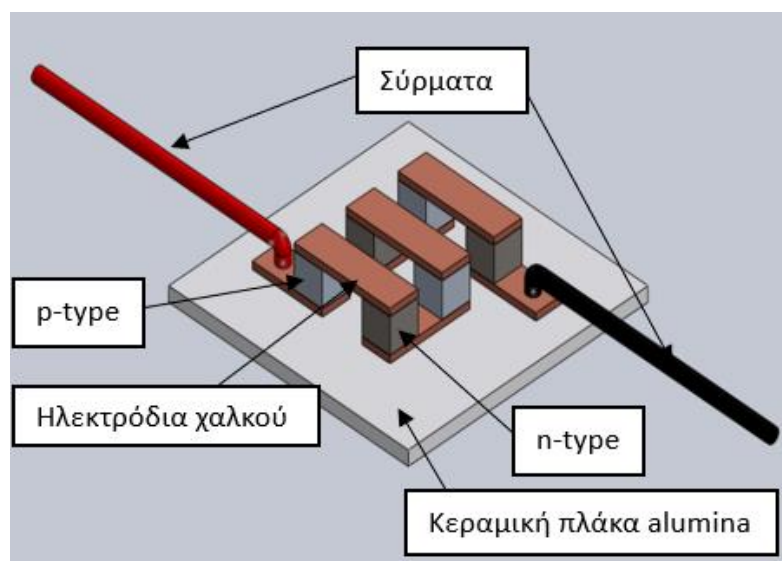
Στην συνέχεια κολλούνται λεπτά χάλκινα ηλεκτρόδια ορθογώνιου σχήματος πάνω σε δύο πλάκες από alumina. Μετά χρησιμοποιείται συγκολλητική πάστα ώστε τα θερμοστοιχεία τύπου p και n να συγκολληθούν ενδιάμεσα των μεταλλικών ηλεκτροδίων,

τα οποία βρίσκονται κολλημένα πάνω στις δύο κεραμικές πλάκες alumina. Ουσιαστικά τα θερμοστοιχεία θερμικά σε παράλληλη σύνδεση και ηλεκτρικά σε σειρά. Τέλος με χρήση κασσιτεροκόλλησης (χαφκιάς) και σύρματος συγκολλητικού κράματος μαλακής συγκόλλησης (καλαΐ) κολλιούνται ηλεκτρικά σύρματα στα δύο ακρινά μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Τα ηλεκτρικά σύρματα δίνουν την δυνατότητα ηλεκτρικής σύνδεσης της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με μια εξωτερική αντίσταση για λήψη της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς η οποία παράγεται κατά την εφαρμογή θερμοκρασιακής διαφοράς στα άκρα της γεννήτριας.

Στο πιο κάτω σχεδιάγραμμα παρουσιάζονται συνοπτικά τα διαδοχικά στάδια κατασκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας:



Εικόνα 1.14: Απεικόνιση των σταδίων κατασκευής μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.



Εικόνα 1.15: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που φτιάχτηκε στο υπολογιστικό πρόγραμμα SolidWorks.

1.13 Δυσκολίες κατά την ανάπτυξη μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα περιγράψουν κάποιες δυσκολίες που αντιμετωπίζονται κατά την ανάπτυξη θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Οι δυσκολίες αυτές

καταγράφηκαν κατά τις αρχικές αποτυχημένες προσπάθειες κατασκευής γεννητριών οι οποίες πραγματοποιήθηκαν για κατανόηση του υψηλού επιπέδου δυσκολίας κατασκευής μιας τέτοιας συσκευής. Με εξακρίβωση των δυσκολιών διακρίνονται και τα απαιτήσεις που πρέπει να πληρούνται σε κάθε στάδιο ώστε στο τέλος να πραγματοποιηθεί μια λειτουργική θερμοηλεκτρική γεννήτρια.

Στο στάδιο τριψίματος των pellet πρέπει να επιτευχθεί ένα συγκεκριμένο ύψος με σχετικά μικρή υψομετρική διακύμανση. Αν δεν γίνει αυτό εφικτό τότε θερμοστοιχεία από τα διαφορετικά p και n type pellet δεν θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κατασκευή γεννήτριας καθώς η υψομετρική διαφορά μεταξύ των θερμοστοιχείων θα προκαλέσει αστοχία στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Η συγκολλητική πάστα που χρησιμοποιείται για συγκόλληση των μεταλλικών ηλεκτροδίων με τα θερμοστοιχεία μπορεί να καλύψει υψομετρική διαφορά μέχρι 100 μm . Άρα κατά την κατασκευή μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν θερμοστοιχεία με διαφορά ύψους μεγαλύτερη από 100 μm .

Επιπρόσθετα κατά την συγκόλληση των θερμοστοιχείων με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού γίνεται χρήση συγκολλητικής πάστας και ενός φούρνου. Για την ποιοτική συγκόλληση των θερμοστοιχείων απαιτείται ψηλή θερμοκρασία φούρνου που αρκετές φορές είναι ψηλότερη από την θερμοκρασία λειτουργίας των θερμοηλεκτρικών υλικών. Σε τόσο ψηλές θερμοκρασίες υπάρχει οξείδωση και κίνδυνος ανάπτυξης ρωγμών λόγω θερμικής καταπόνησης του θερμοηλεκτρικού υλικού. Έτσι στο στάδιο της συγκόλλησης πρέπει να αποφευχθεί η ανάπτυξη ρωγμών στο θερμοηλεκτρικό υλικό γιατί αυτό θα επιφέρει αστοχία στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια.

Τέλος για την κατασκευή μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας πρέπει να γίνει σχετικά μεγάλος αριθμός συγκολλήσεων μεταξύ θερμοηλεκτρικού υλικού και μεταλλικών ηλεκτροδίων χαλκού. Κάθε θερμοστοιχείο έχει δύο συγκολλήσεις με μεταλλικά ηλεκτρόδια, μια σε κάθε επιμεταλλωμένη του επιφάνεια. Μια γεννήτρια με 72 ζεύγη θερμοστοιχείων περιέχει 144 θερμοστοιχεία άρα 288 συγκολλήσεις. Για να έχει μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια καλή απόδοση απαιτείται κάθε μια από τις συγκολλήσεις που περιέχει να έχει χαμηλή αντίσταση επαφής. Όσο πιο καλής ποιότητας είναι οι επαφές τόσο πιο υψηλή θα είναι η απόδοση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

1.14 Στόχοι διατριβής έρευνας

Κύριος στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη θερμοηλεκτρικών γεννητριών με silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά. Για την επίτευξη αυτού του στόχου πραγματοποιήθηκαν τα εξής:

- Ανάπτυξη υπολογιστικού μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιώντας το λογισμικό COMSOL 5.2 MULTIPHYSICS.
- Μελέτη και εύρεση συνθηκών συγκόλλησης των θερμοηλεκτρικών υλικών HMS και MSS που να παρέχουν χαμηλή αντίσταση επαφής.
- Μελέτη όλων των σταδίων προετοιμασίας θερμοηλεκτρικού υλικού (λείανση, επιμετάλλωση, κοπή) για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών.
- Κατασκευή και χαρακτηρισμό θερμοηλεκτρικών γεννητριών.

1.15 Κίνητρο διατριβής έρευνας

Σκοπός αυτής της έρευνας είναι η κατάκτηση γνώσης γύρω από το θέμα της ενέργειας χρησιμοποιώντας την θερμοηλεκτρική τεχνολογία. Είναι γνωστό ότι όσο περνάει ο καιρός οι συμβατικές πηγές ενέργειας μειώνονται σε απόθεμα λόγω της αυξημένης κατανάλωσης τους. Για αυτό τον λόγο οι ερευνητές τον τελευταίο καιρό προσπαθούν να βρουν απαντήσεις στις ενεργειακές ανάγκες της ανθρωπότητας μέσω των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ώστε να μειωθεί η κατανάλωση των συμβατικών πηγών. Μελλοντικός στόχος είναι πλήρης ανεξαρτητοποίηση από τις συμβατικές πηγές ενέργειας και η ικανοποίηση των ενεργειακών αναγκών της ανθρωπότητας μόνο μέσω ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Αυτό θα βοηθήσει στην μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων που προκαλεί κυρίως η καύση υδρογονανθράκων.

Βοήθεια στην στρέψη προς ανανεώσιμες πηγές ενέργειας παρέχει η θερμοηλεκτρική τεχνολογία. Η τεχνολογία αυτή μετατρέπει την διαφεύγουσα θερμότητα από διάφορες εφαρμογές σε εκμεταλλεύσιμη ηλεκτρική ισχύ. Όπου πραγματοποιούνται μετατροπές ενέργειας υπάρχουν απώλειες ως μορφή θερμότητας άρα αυτόματα μέρος των απωλειών μπορεί να ανακτηθεί χρησιμοποιώντας θερμοηλεκτρική γεννήτρια.

Οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτές τις εφαρμογές για ανάκτηση διαφεύγουσας θερμότητας λόγω του μικρού μεγέθους τους και της χαμηλής ανάγκης συντήρησης που προέρχεται από το ότι οι συσκευές αυτές δεν έχουν κινούμενα μέρη. Βασικά προβλήματα είναι οι χαμηλές αποδόσεις αυτών των

συσκευών καθώς και ότι οι εμπορικά διαθέσιμες θερμοηλεκτρικές γεννήτριες αποτελούνται από θερμοηλεκτρικό υλικό Bismuth Telluride το οποίο έχει μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 250-300 °C. Οι εφαρμογές που εκλύουν τα μεγαλύτερα ποσά θερμότητας έχουν θερμοκρασία μεγαλύτερη από την μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας αυτού του θερμοηλεκτρικού υλικού που σημαίνει ότι οι εμπορικά διαθέσιμες θερμοηλεκτρικές γεννήτριες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις περισσότερες εφαρμογές για ανάκτηση διαθέσιμης θερμότητας.

Μέσω αυτών εξακριβώνεται η ανάγκη εμπορικής διαθεσιμότητας θερμοηλεκτρικών γεννητριών μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος εφαρμογών. Ταυτόχρονα αυτές οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες πρέπει να είναι φτιάχνονται από εύκολα διαθέσιμα και μη τοξικά θερμοηλεκτρικά υλικά ώστε να έχουν χαμηλό κόστος και να μην επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία. Τα silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά αποτελούν την ιδανική λύση σε αυτές τις απαιτήσεις καθώς κατασκευάζονται από εύκολα διαθέσιμα υλικά, όπως το μαγνήσιο και το πυρίτιο, τα οποία είναι μη τοξικά με αποτέλεσμα να μειώνεται το κόστος των θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Επίσης έχουν καλές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας περίπου τους 500°C. Για αυτό τον λόγο ο σχεδιασμός και η κατασκευή των θερμοηλεκτρικών γεννητριών σε αυτή την διατριβή έρευνα θα γίνει χρησιμοποιώντας silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά και συγκεκριμένα τύπου p HMS και τύπου n MSS.

Όμως η κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών που να λειτουργούν σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος επιφέρει επιπλέον κατασκευαστικά προβλήματα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας η οξείδωση των θερμοηλεκτρικών υλικών αποτελεί ένα από τα πιο σοβαρά ζητήματα. Επίσης η διάχυση μεταξύ θερμοηλεκτρικών υλικών και μεταλλικών ηλεκτροδίων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα καθώς επηρεάζει αρνητικά τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών. Επιπρόσθετα για θερμοκρασίες λειτουργίας κοντά στους 500 °C υπάρχει η πρόκληση του τρόπου δημιουργίας των ηλεκτρικών επαφών καθώς υπάρχουν περιορισμένες πάστες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συγκόλληση των μεταλλικών ηλεκτροδίων με τα θερμοστοιχεία.

Όλες αυτές οι προκλήσεις και τα προβλήματα των θερμοηλεκτρικών γεννητριών σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας μελετιούνται σε αυτή την διατριβή έρευνα. Έτσι η μελέτη θα βοηθήσει στην εμπορικοποίηση θερμοηλεκτρικών γεννητριών μεγαλύτερου θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας και ανάκτηση μεγαλύτερων ποσοτήτων διαφεύγουσας θερμότητας για ικανοποίηση των ενεργειακών μας αναγκών. Ως

αποτέλεσμα η έρευνα αυτή θα παράγει γνώση που θα βοηθήσει στην στρέψη της ανθρωπότητας προς ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και στην μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων.

Κεφάλαιο 2

2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

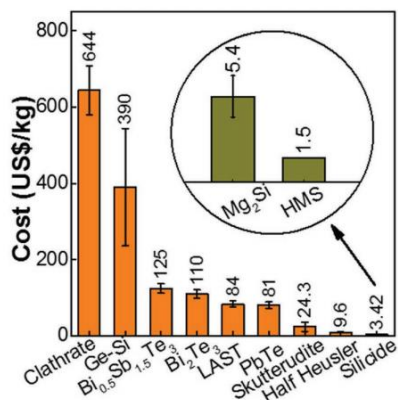
Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε για αυτή την διπλωματική εργασία. Αρχικά γίνεται περιγραφή των silicide-based θερμοηλεκτρικών υλικών HMS και MSS που χρησιμοποιούνται σε αυτή την έρευνα. Στην συνέχεια παρουσιάζεται η αντίσταση στην οξείδωση των δύο αυτών θερμοηλεκτρικών υλικών ώστε να υπάρχει καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Μετέπειτα περιγράφονται οι βέλτιστες συνθήκες συγκόλλησης βάσει πυκνότητας ισχύος και παρουσιάζεται η έρευνα εύρεσης υλικού επιμετάλλωσης για τα silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά.

2.1 Silicide-Based θερμοηλεκτρικά υλικά

Σε αυτή την έρευνα χρησιμοποιούνται silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά για σχεδιασμό και κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Συγκεκριμένα γίνεται χρήση θερμοστοιχείων τύπου ρ Higher Manganese Silicide (HMS) και τύπου η Magnesium Silicide(MSS). Η σύνθεση και παραγωγή των θερμοηλεκτρικών pellet πραγματοποιείται στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας μηχανική άλεση και διαδικασία πρέσας (hot pressing). Η παραγωγή θερμοηλεκτρικών υλικών με μηχανική άλεση απαιτεί άλεση με μεγάλα ποσά ενέργειας ώστε οι κόκκοι της κρυσταλλικής δομής να είναι μικροί. Αυτό οδηγεί σε μείωση της θερμικής αγωγιμότητας του υλικού και αύξηση του αδιάστατου αριθμού ZT. Η σύνθεση των θερμοηλεκτρικών υλικών πραγματοποιείται από μεταδιδακτορικούς φοιτητές που εργάζονται στο εργαστήριο. Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν κάποια βασικά χαρακτηριστικά των δύο αυτών υλικών καθώς και μερικά πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα τους.

Βασικά πλεονεκτήματα των δύο αυτών υλικών συγκριτικά με άλλης κατηγορίας θερμοηλεκτρικά υλικά είναι το χαμηλό τους κόστος και ότι αποτελούνται από μη τοξικά υλικά. Το τύπου ρ Higher Manganese Silicide (HMS) συνήθως ζευγαρώνεται με το τύπου η Magnesium Silicide (MSS) για την κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Τα υλικά αυτά είναι σχεδιασμένα να λειτουργούν στο μέσο θερμοκρασιακό εύρος, 500-800K, με τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες τους να μοιάζουν σε αυτές τις θερμοκρασίες. Η πιο κάτω εικόνα περιγράφει το κόστος σε \$/kg των διαφόρων κατηγοριών θερμοηλεκτρικών υλικών με τα silicide-based αντικατοπτρίζουν το κόστος του HMS και MSS. Όπως

φαίνεται από την γραφική τα silicide-based έχουν το χαμηλότερο κόστος από τα υπόλοιπα:

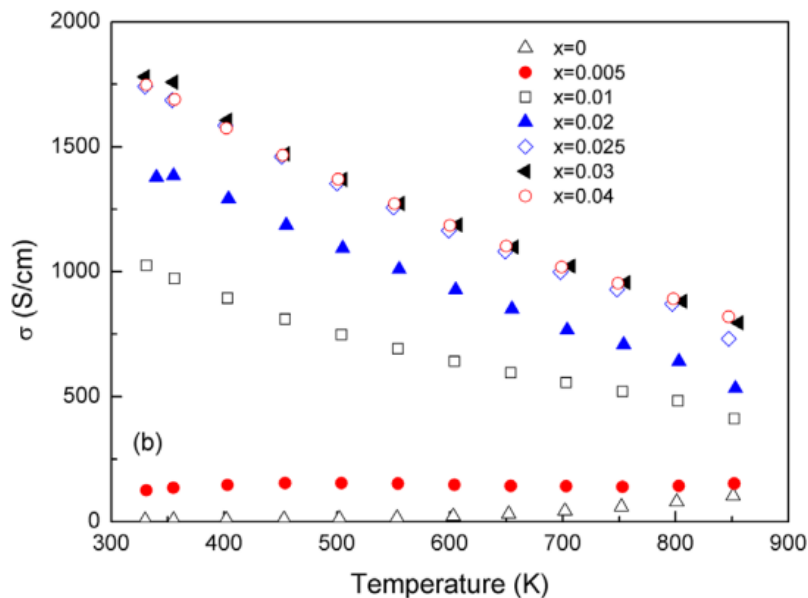


Γράφημα 2-1: Απεικόνιση του κόστους διαφόρων θερμοηλεκτρικών υλικών.[40]

Η ομοιότητα στις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των HMS και MSS οφείλεται στην κοινή κρυσταλλική τετραγωνική δομή των δύο αυτών υλικών. Η κρυσταλλική δομή του HMS και MSS μεταβάλλεται ανάλογα με την ακριβής σύνθεση που έχουν. Σε αυτής της κατηγορίας θερμοηλεκτρικά υλικά είναι συχνό φαινόμενο η παρουσίαση μιας φάσης Nowotny chimney (NCL phase) που απαρτίζεται από το μεταλλικό υλικό που σχηματίζει μια κεντρική τετραγωνική ‘‘σκάλα’’, η οποία περιτριγυρίζεται από άτομα πυριτίου σε έναν ελικοειδή σχηματισμό chimney που περιβάλλει το σύστημα. [40, 42]

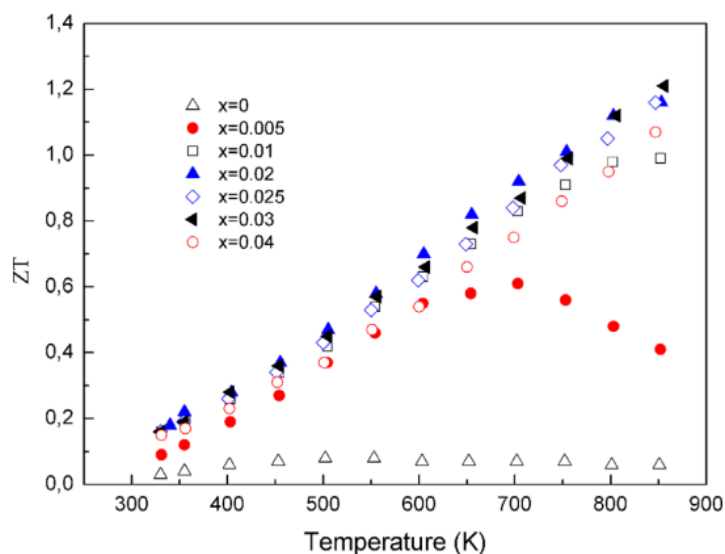
Στην περίπτωση του τύπου n Magnesium Silicide τα διαδεδομένα dopant υλικά είναι το βισμούθιο (Bi) και ο κασσίτερος (Sn). Τα δύο αυτά υλικά αναμειγνύονται σε καθορισμένες ποσότητες με το μαγνήσιο και πυρίτιο ώστε να υπάρχει ελεγχόμενη ποσότητα φορέων φορτίου στο θερμοηλεκτρικό υλικό και να υφίσταται αύξηση του αδιάστατου αριθμού ZT. Μια γνωστή στοιχειομετρία του Magnesium Silicide θερμοηλεκτρικού υλικού είναι η $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ που ντοπάρεται με μικρές ποσότητες Bi. Στο άρθρο [39] της βιβλιογραφίας πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης που έχει η ποσότητα βισμούθιου στις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$. Παρατηρήθηκε ότι το υλικό εμφανίζει μια σειρά δευτερογενών φάσεων διαφορετικών στοιχειομετριών κάποιες από τις οποίες είναι πλούσιες σε Si και Sn. Ο διαχωρισμός των φάσεων βάσει του αρθρογράφου του άρθρου [39] της βιβλιογραφίας ίσως να οφείλεται στην προτιμησιακή κατάληψη της προσθετικής ουσίας, που σε αυτή την περίπτωση είναι το βισμούθιο, σε πλεγματικές θέσεις κασσιτέρου. Η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στο θερμοηλεκτρικό υλικό αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης βισμούθιου.[39]

Στο πιο κάτω γράφημα παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε δείγματα στοιχειομετρίας $Mg_2Si_{0.6-x}Sn_{0.4}Bi_x$:



Γράφημα 2-2: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του $Mg_2Si_{0.6-x}Sn_{0.4}Bi_x$. [39]

Στο πιο κάτω γράφημα παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή του αδιάστατου αριθμού ZT σε δείγματα στοιχειομετρίας $Mg_2Si_{0.6-x}Sn_{0.4}Bi_x$:



Γράφημα 2-3: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής του αδιάστατου αριθμού ZT του $Mg_2Si_{0.6-x}Sn_{0.4}Bi_x$. [39]

Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα του άρθρου [39] η ηλεκτρική αγωγιμότητα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση βισμούθιου στο δείγμα. Η ποσότητα αυτή αυξάνεται ραγδαία ντοπάροντας το δείγμα με βισμούθιο κυρίως λόγω της ελεγχόμενης συγκέντρωσης φορέων φορτίου στο εύρος 1.07×10^{18} με $3.61 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

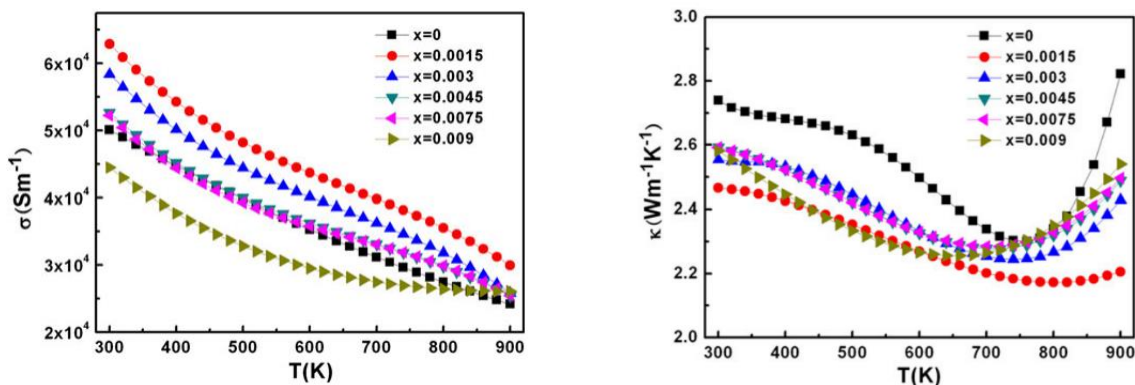
Από το γράφημα 2-3 παρατηρείται ότι το βισμούθιο αυξάνει σε σημαντικό βαθμό και τον αδιάστατο αριθμό ZT του θερμοηλεκτρικού υλικού. Παρατηρώντας τα πιο πάνω γραφήματα η βέλτιστη ποσότητα βισμούθιου αντιστοιχεί στο δείγμα σύνθεσης $Mg_2Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}$ καθώς παρέχει αδιάστατο αριθμό ZT περίπου ίσο με 1.2 σε θερμοκρασία 850 K, ο οποίος προκύπτει από την υψηλή τιμή power factor $36 \frac{\mu Watt}{cm K^2}$ και την χαμηλή τιμή θερμικής αγωγιμότητας $1.5 \frac{Watt}{m K}$. Λόγω των πολύ καλών θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων της η σύνθεση $Mg_2Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}$ χρησιμοποιήθηκε για ανάπτυξη του θερμοηλεκτρικού υλικού τύπου n που προορίζεται για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών σε αυτή την διατριβή.[39]

Ένα από τα βασικότερα προβλήματα του $Mg_2(Si, Sn)$ είναι η δυσκολία επίτευξης της φάσης του με μηχανική άλεση σε μεγάλου όγκου παραγωγή. Η φάση του υλικού επιτυγχάνεται σε εργαστήρια σε μικρές ποσότητες όμως η αύξηση της παραγωγής για εισδοχή σε βιομηχανικό τομέα απαιτεί ανάπτυξη διαφορετικών μεθόδων και διαδικασιών. Για αυτό τον λόγο κατά την σύνθεση και μηχανική άλεση του υλικού αυτού στο εργαστήριο ζυγίζονται με αυστηρή ακρίβεια οι ποσότητες κάθε στοιχείου της σύνθεσης και χρησιμοποιούνται κάθε φορά οι ίδιες ακριβώς συνθήκες και διαδικασία μηχανικής άλεσης. Επίσης η ανύψωση της θερμοκρασίας του υλικού σε υψηλές τιμές προκαλεί οξείδωση και εξάχνωση του μαγνησίου που περιέχει πράγμα ανεπιθύμητο καθώς έχει αρνητικές επιπτώσεις στις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Επιπρόσθετα το MSS πρέπει να επεξεργάζεται ορθά μετά την δημιουργία των θερμοηλεκτρικών pellet καθώς επαφή του υλικού αυτού με νερό προκαλεί οξείδωση. Για αυτό τον λόγο κατά την διαδικασία τριψίματος των pellet στο εργαστήριο έγινε χρήση λαδιού ως υγρό ψύξης και όχι ψυκτικού νερού όπως χρησιμοποιήθηκε για το τρίψιμο του HMS.

Στην περίπτωση του HMS διαδεδομένο dopant είναι το αλουμίνιο. Με προσθήκη αλουμινίου αυξάνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού και μειώνεται η θερμική, φαινόμενο που βελτιώνει τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες αυτού του υλικού. Στο άρθρο [41] της βιβλιογραφίας μελετήθηκαν οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του ντοπαρισμένου με αλουμίνιο HMS, συγκεκριμένα $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ με τιμή x από 0 ως 0.009, το οποίο προετοιμάζεται με μέθοδο ταχείας στερεοποίησης. Παρατηρήθηκε ότι όταν η ποσότητα αλουμινίου δεν υπερβαίνει το όριο στερεάς διαλυτότητας τότε με προσθήκη αλουμινίου αυξάνεται ραγδαία η ηλεκτρική αγωγιμότητα και μειώνεται η θερμική, λόγω της αύξησης της πυκνότητας φορέων φορτίου και του αριθμού των ατελειών. Η αύξηση των ατελειών

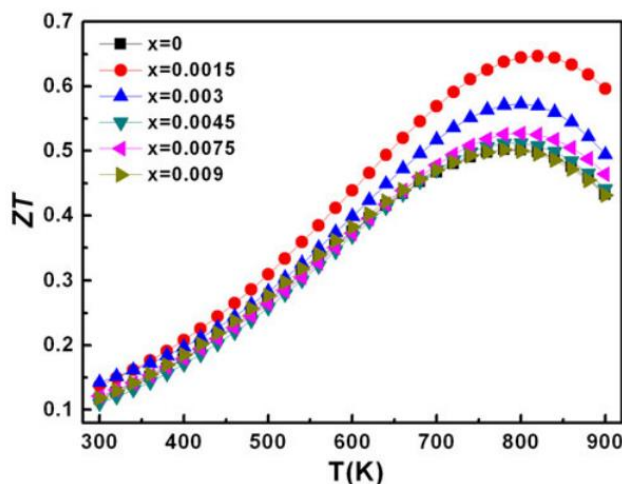
στο δείγμα βοηθά στην μείωση της θερμικής αγωγιμότητας του υλικού καθώς ενισχύεται η σκέδαση των φωνονίων σε αυτό. [41]

Οι δύο πιο κάτω εικόνες παρουσιάζουν το φαινόμενο αύξησης της ηλεκτρικής και μείωσης της θερμικής αγωγιμότητας του $\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1.80}$ με προσθήκη ποσότητας αλουμινίου:



Γράφημα 2-4: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας του $\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1.80}$ για διαφορετικές ποσότητες αλουμινίου.[41]

Η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και μείωσης της θερμικής λόγω της προσθήκης αλουμινίου οδηγεί σε αύξηση του αδιάστατου αριθμού ZT:



Γράφημα 2-5: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής του αδιάστατου αριθμού ZT του $\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1.80}$ για διαφορετικές ποσότητες αλουμινίου.[41]

Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα του άρθρου [41] στα δείγματα σύνθεσης $\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1.80}$ η αύξηση του x πέραν της τιμής 0.0015 οδηγεί σε μείωση του

αδιάστατου αριθμού ZT λόγω μείωσης της ηλεκτρικής και αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Βάσει του αρθρογράφου αυτό οφείλεται στο ότι η περίσσεια ποσότητα αλουμινίου έχει ως συνεπακόλουθο την δημιουργία φάσεων πρόσμιξης που επηρεάζουν αρνητικά τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Το δείγμα με μεγαλύτερο αριθμό ZT είναι εκείνο με $\chi=0.0015$ καθώς προσδίδει τιμή αδιάστατου αριθμού 0.65 σε θερμοκρασία 850K.[41]

Στο άρθρο [40] της βιβλιογραφίας αναφέρονται συνθέσεις HMS θερμοηλεκτρικών υλικών με πολύ καλές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Δείγμα σύνθεσης $MnSi_{1.75}$ με 1.9% αλουμίνιο που ετοιμάζεται με τεχνική gas-phase atomization έχει αδιάστατο αριθμό ZT μεγαλύτερο από 0.7 σε θερμοκρασία 773K. Επίσης αναφέρεται ότι δείγμα σύνθεσης $MnSi_{1.73}$ με 5% αλουμίνιο του οποίου η σύνθεση γίνεται με τεχνική melt-spinning προσδίδει τιμές αδιάστατου αριθμού ZT περίπου 0.8 στους 873K. Όπως παρατηρείται η σύνθεση $MnSi_{1.73}$ με 5% αλουμίνιο του HMS έχει από τις καλύτερες θερμοηλεκτρικές ιδιότητες για αυτό τον λόγο χρησιμοποιήθηκε για ανάπτυξη του θερμοηλεκτρικού υλικού τύπου ρ που προορίζεται για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών σε αυτή την διατριβή.[40]

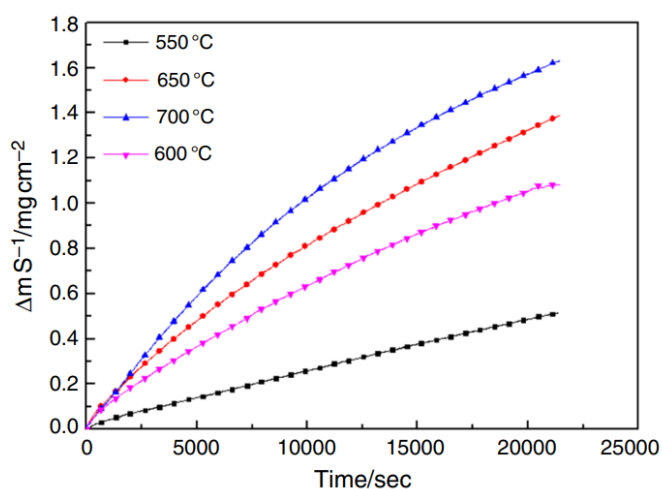
Ένα από τα βασικότερα θέματα του HMS είναι η χημική σταθερότητα και συγκεκριμένα η οξείδωση του σε υψηλές θερμοκρασίες. Στο άρθρο [40] της βιβλιογραφίας περιγράφεται η οξειδωτική συμπεριφορά καθώς και τα παράγωγα οξείδωσης του υλικού αυτού. Ουσιαστικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υψηλές θερμοκρασίες υπό ατμοσφαιρικό αέρα και παρατηρήθηκε ότι στους 1053K η οξείδωση είναι πολύ έντονη και έχει παράγωγα που περιλαμβάνουν $MnSi$, Mn_2O_3 και SiO_2 . Επίσης αναφέρονται πειράματα παρατεταμένης οξείδωσης του υλικού αυτού καθώς με θέρμανση του στους 873K για 500 ώρες στο αέρα παρατηρούνται οξείδια που περιλαμβάνουν $MnSi$ και SiO_2 . Τα οξείδια παράγωγα σε υψηλές θερμοκρασίες και ατμοσφαιρικό αέρα έχουν ως συνεπακόλουθο την μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του συντελεστή Seebeck άρα και της θερμοηλεκτρικής απόδοσης του υλικού.[40]

2.2 Η αντίσταση στην οξείδωση του θερμοηλεκτρικού υλικού Magnesium Silicide

Στο άρθρο [10] της βιβλιογραφίας μελετήθηκε η αντίσταση στην οξείδωση και ο μηχανισμός διμεταλλικής ένωσης του θερμοηλεκτρικού υλικού Magnesium Silicide (Mg_2Si) υπό υψηλές θερμοκρασίες και έκθεση σε αέρα. Τα πειράματα έγιναν

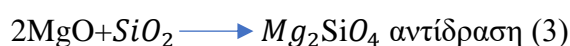
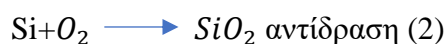
χρησιμοποιώντας συσκευή Setaram TG-DTA Setsys 16/18, μέσα στην οποία τοποθετούνται καλούπια alumina που εμπεριέχουν τα επικαλυμμένα με Mg_2Si δείγματα.

Η μελέτη της αντίστασης στην οξείδωση και του μηχανισμού οξείδωσης έγινε με ένα πείραμα μη-ισόθερμης οξείδωσης. Το δείγμα θερμάνθηκε από θερμοκρασία δωματίου στους 1000 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/λεπτό υπό ροή αέρα 50 mL/λεπτό. Στο κατακόρυφο άξονα του πιο κάτω γραφήματος αντικατοπτρίζεται η εξέλιξη της αύξησης μάζας λόγω της οξείδωσης ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος ενώ στον οριζόντιο παρουσιάζεται ο χρόνος:



Γράφημα 2-6: Απεικόνιση της αύξησης μάζας λόγω οξείδωσης ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος.[10]

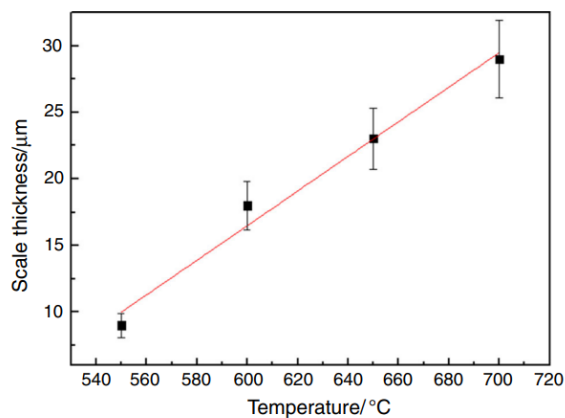
Στους 550 και 600 °C υφίσταται χαμηλός ρυθμός οξείδωσης, ενώ στους 650°C ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται. Στους 700 °C όπως διακρίνεται και από το γράφημα ο ρυθμός οξείδωσης μεγιστοποιείται. Μετά πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD και διαπιστώθηκε ότι τα παράγωγα της οξείδωσης περιέχουν κυρίως οξείδιο μαγνησίου, πυρίτιο και αναμειγμένο οξείδιο Mg_2SiO_4 το οποίο αναφέρεται ως Forsterite. Τα παράγωγα της οξείδωσης περιγράφονται από τις πιο κάτω χημικές εξισώσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ των στοιχείων Mg_2 , MgO και O_2 :



Οι πιο πάνω χημικές εξισώσεις εκτός από τα παράγωγα οξειδωσης περιγράφουν και τον μηχανισμό οξειδωσης του θερμοηλεκτρικού υλικού Magnesium Silicide. Σε αρχικό στάδιο σε θερμοκρασία κάτω από 465 °C δημιουργείτε ένα προστατευτικό παχύ στρώμα MgO λόγω της διάσπασης του υδροξειδίου του μαγνησίου. Το MgO εμποδίζει τα μόρια οξυγόνου να διεισδύσουν και να φτάσουν στο Mg_2Si με αποτέλεσμα να δρα σαν προστατευτικό στρώμα για το θερμοηλεκτρικό υλικό. Σε θερμοκρασία πάνω από τους 465 °C οι εφελκυστικές τάσεις είναι ψηλές με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ρωγμές στο στρώμα οξειδίου μαγνησίου, MgO. Ως συνεπακόλουθο το στρώμα χάνει τις προστατευτικές του ιδιότητες αφού πλέον το οξυγόνο μπορεί να περάσει και να αντιδράσει με το θερμοηλεκτρικό υλικό Mg_2Si . Έτσι το Mg_2Si αρχίζει να αντιδρά με το οξυγόνο σχηματίζοντας MgO και Si (αντίδραση (1)). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, πάνω από τους 710 °C, το Si αντιδρά με το οξυγόνο με αποτέλεσμα να σχηματίζεται SiO_2 (αντίδραση (2)). Θερμοκρασίες κοντά στους 1000°C ευνοούν αντίδραση στερεάς κατάστασης μεταξύ οξειδίου μαγνησίου, MgO, και διοξειδίου του πυριτίου, SiO_2 , με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του αναμειγμένου οξειδίου Mg_2SiO_4 (αντίδραση (3)). Σε γενικές γραμμές μπορεί να ειπωθεί ότι η οξειδωση στα δείγματα αρχίζει να λαμβάνει χώρα στους 465 °C. Ελαφρώς πάνω από την θερμοκρασία αυτή ο ρυθμός οξειδωσης είναι χαμηλός ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 650 °C ο ρυθμός οξειδωσης αυξάνεται σημαντικά.

Στην συνέχεια χρησιμοποιώντας τέσσερις ισόθερμες οξειδώσεις μελετήθηκε η κινηματική οξειδωσης. Η επιλογή των θερμοκρασιών των ισόθερμων οξειδώσεων έγινε βάσει των αποτελεσμάτων της προηγούμενης μη-ισόθερμης οξειδωσης που παρουσιάζονται στο πιο πάνω γράφημα ώστε κάθε θερμοκρασία να αντικατοπτρίζει διαφορετικές καταστάσεις και ρυθμούς οξειδωσης. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για τα πειράματα ισόθερμης οξειδωσης είναι 550, 600, 650 και 700 °C. Τα δείγματα θερμάνθηκαν σε κάθε μια από τις τέσσερις θερμοκρασίες για συνολικό χρονικό διάστημα 6 ωρών υπό ροή αέρα. Στο τέλος των πειραμάτων τα δείγματα κάθε περίπτωσης μελετήθηκαν με SEM για υπολογισμό του πάχους οξειδίου σε κάθε δείγμα. Στην περίπτωση θερμοκρασίας 550 °C το μέσο πάχος του στρώματος οξειδίου ήταν 9μm ενώ στους 600 °C το πάχος του οξειδίου σχεδόν διπλασιάστηκε αφού βρέθηκε να είναι ίσο με 17μm. Στους 650 °C το πάχος στρώματος οξειδίου ήταν 21μm και στους 700 °C 27 μm.

Το γράφημα πάχους στρώματος οξειδίου ως προς την θερμοκρασία για συνολικό χρονικό διάστημα 6 ωρών δείχνει ότι πάνω από τους 550 °C υπάρχει μια γραμμική συσχέτιση των δύο αυτών παραμέτρων:



Γράφημα 2-7: Απεικόνιση του πάχους στρώματος οξειδίου ως προς θερμοκρασία, για θερμοκρασίες 550-700°C και συνολικό χρονικό διάστημα θέρμανσης 6 ωρών. [10]

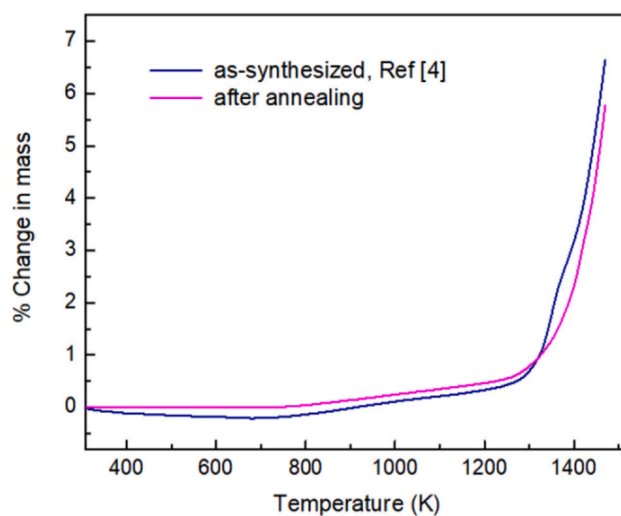
Η γραμμική εξάρτηση του πιο πάνω γραφήματος περιγράφεται από την εξίσωση $t=0.13T-61.5$, όπου t είναι το πάχος του στρώματος οξειδίου σε μm και T η θερμοκρασία σε °C. Όπως αναφέρει ο αρθρογράφος οι γενικές παρατηρήσεις που μπορούν να γίνουν μέσω των πειραμάτων ισόθερμης θέρμανσης είναι ότι η μάζα που ανακτά το υλικό μέσω οξείδωσης αυξάνεται με αύξηση του χρόνου έκθεσης του υλικού. Επίσης σε όλες τις περιπτώσεις ο ρυθμός οξείδωσης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου λόγω της προστατευτικής συμπεριφοράς των οξειδίων στρωμάτων που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του δείγματος. [10]

2.3 Η αντίσταση στην οξείδωση του θερμοηλεκτρικού υλικού Higher Manganese Silicide

Στο άρθρο [58] της βιβλιογραφίας μελετήθηκε η αντίσταση και κινηματική οξείδωσης καθώς και η θερμική σταθερότητα του θερμοηλεκτρικού υλικού HMS υπό υψηλές θερμοκρασίες και έκθεση σε αέρα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας συσκευή Setaram SETSYS TG-DTA 16/18.

Η μελέτη αντίστασης στην οξείδωση του HMS πραγματοποιήθηκε με πείραμα μη ισόθερμης θέρμανσης. Τα δείγματα θερμάνθηκαν από θερμοκρασία δωματίου σε επιλεγόμενες θερμοκρασίες, ως την μέγιστη θερμοκρασία μελέτης 1473 K. Ο ρυθμός

θέρμανσης ήταν 10 K/λεπτό και η ροή αέρα 50 mL/λεπτό. Στον κατακόρυφο άξονα του πιο κάτω γραφήματος αντικατοπτρίζεται η επί τις εκατό μεταβολή της μάζας ενώ στον οριζόντιο η θερμοκρασία:

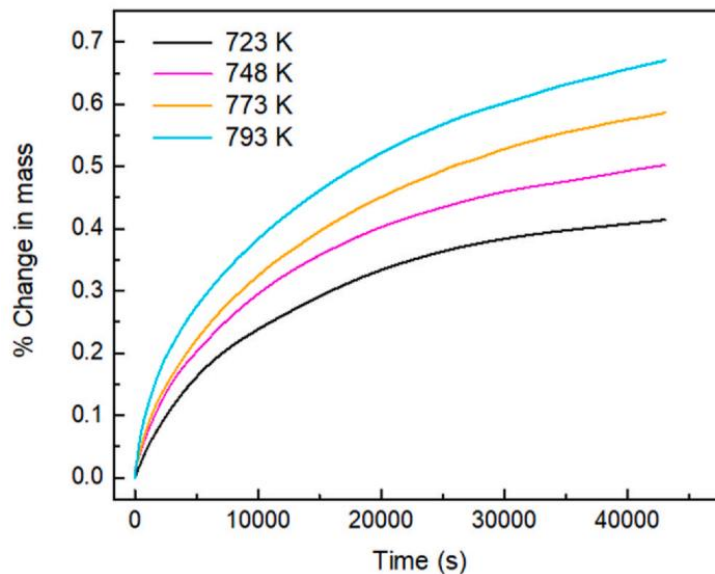


Γράφημα 2-8: Απεικόνιση της επί τις εκατό αλλαγής μάζας ως προς την θερμοκρασία.[58]

Η μπλε καμπύλη του γραφήματος αντικατοπτρίζει την μεταβολή της μάζας του υλικού όπως αυτό συντέθηκε. Μπορεί να γίνει διαχωρισμός αυτής της καμπύλης σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές. Η πρώτη θερμοκρασιακή περιοχή είναι η θερμοκρασίες μέχρι 693 K όπου η μάζα του υλικού μειώνεται κατά την θέρμανση. Η δεύτερη θερμοκρασιακή περιοχή είναι οι θερμοκρασίες πάνω από 693 K όπου η μάζα του υλικού αυξάνεται λόγω οξείδωσης. Για εξήγηση του φαινομένου της αρχικής μείωσης μάζας ετοιμάστηκε δείγμα HMS στο οποίο πραγματοποιήθηκε απόκτηση μέσω θέρμανσης στους 673 K για 4 ώρες σε ροή αργού. Η ροζ καμπύλη περιγράφει την επί τις εκατό μεταβολή μάζας του δείγματος αυτού και διακρίνεται ότι πλέον δεν υφίσταται μείωση μάζας κατά την θέρμανση του δείγματος. Όπως αναφέρει ο αρθρογράφος η αρχική μείωση μάζας στο προηγούμενο δείγμα οφείλεται στην αφαίρεση υγρασίας και κάποιων εύφλεκτων ειδών πρόσμιξης που περιείχε το δείγμα. Τα αποτελέσματα της μη ισόθερμης θέρμανσης έδειξαν ότι η οξείδωση του HMS αρχίζει με πολύ αργό ρυθμό πάνω από τους 723 K και ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται δραστικά μόνο πάνω από τους 1273 K.

Η μελέτη κινηματικής της οξείδωσης του HMS πραγματοποιήθηκε με πείραμα ισόθερμης θέρμανσης. Σε αυτό το πείραμα τα δείγματα θερμάνθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες μελέτης υπό αέρα για 12 ώρες. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για μελέτη είναι 723, 748, 773 και 793 K καθώς σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος περιλαμβάνονται οι βέλτιστες αποδόσεις του θερμοηλεκτρικού υλικού HMS. Στο πιο

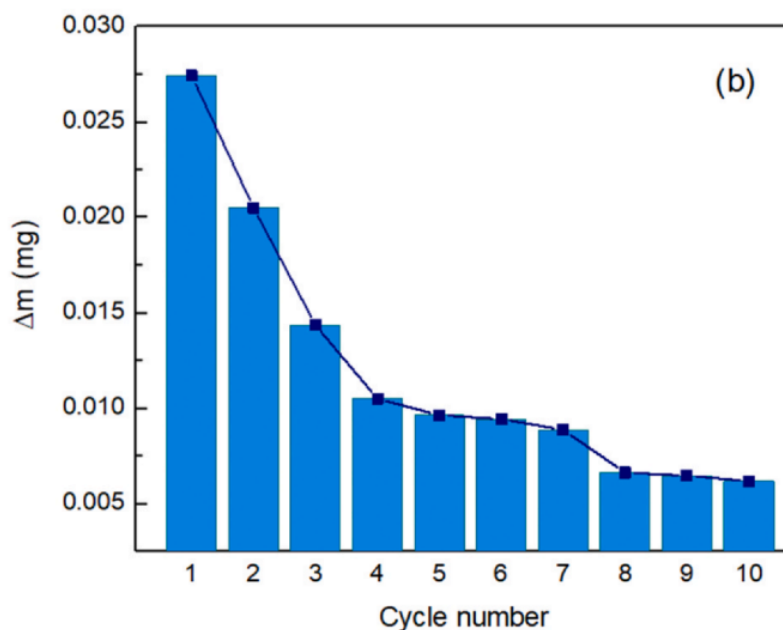
κάτω γράφημα παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή της επί τις εκατό αλλαγής μάζας στις διάφορες προς μελέτη θερμοκρασίες:



Γράφημα 2-9: Απεικόνιση της χρονικής μεταβολής της επί τις εκατό αλλαγής μάζας.[58]

Όπως διακρίνεται από το γράφημα στον ίδιο χρόνο, η επί της εκατό μεταβολή της μάζας αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και ο ρυθμός οξείδωσης. Στην ίδια θερμοκρασία, ο ρυθμός οξείδωσης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου λόγω των οξειδίων που αναπτύσσονται στην επιφάνεια των δειγμάτων, τα οποία δρουν σαν προστατευτικά στρώματα. Σε γενικές γραμμές υπάρχει χαμηλός ρυθμός οξείδωσης αφού ακόμα και με θέρμανση στην υψηλότερη θερμοκρασία μελέτης, 793 K, για 12 ώρες η αύξηση μάζας είναι μικρότερη από το 0.7% της αρχικής μάζας του δείγματος. Όπως αναφέρει ο αρθρογράφος αυτή η παρατήρηση συμφωνεί με τα αποτελέσματα της μη ισόθερμης ανάλυσης, όπου παρατηρήθηκε πολύ αργός ρυθμός οξείδωσης σε θερμοκρασίες κάτω από 1273 K.

Η θερμική σταθερότητα του θερμοηλεκτρικού υλικού HMS μελετήθηκε με πείραμα θερμικών κύκλων. Ένας θερμικός κύκλος αντιστοιχεί σε θέρμανση του υλικού από θερμοκρασία δωματίου στους 823 K, με ρυθμό 10 K/λεπτό σε ροή αέρα, και αναμονή στην μέγιστη θερμοκρασία για 300 δευτερόλεπτα πριν την ψύξη. Σε αυτό το πείραμα πραγματοποιήθηκαν 10 τέτοιοι θερμικοί κύκλοι. Στο πιο κάτω γράφημα παρουσιάζεται η μεταβολή μάζας του δείγματος ανά θερμικό κύκλο:



Γράφημα 2-10: Απεικόνιση της μεταβολής μάζας ανά θερμικό κύκλο. [58]

Όπως παρατηρείται από το γράφημα όσο ο αριθμός των κύκλων αυξάνεται, η μεταβολή της μάζας μεταξύ διαδοχικών κύκλων μειώνεται άρα μειώνεται και ο ρυθμός οξείδωσης του δείγματος. Είναι εμφανές ότι μειώνεται η αύξηση μάζας, άρα και ο ρυθμός οξείδωσης, ανά θερμικό κύκλο αφού το υλικό προσεγγίζει σταδιακά μια σταθεροποιημένη κατάσταση. Αυτό οφείλεται στον σταδιακό σχηματισμό ενός ανθεκτικού στην οξείδωση παθητικού στρώματος, το οποίο παρεμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση του δείγματος. Ο σχηματισμός του προστατευτικού στρώματος στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του HMS το οποίο μειώνει την οξείδωση άρα και την υποβάθμιση των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού, αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα του HMS.

2.4 Βέλτιστες συνθήκες συγκόλλησης βάσει πυκνότητας ισχύος

Το άρθρο [11] της βιβλιογραφίας έχει σαν σκοπό την εύρεση των παραμέτρων και πάστας συγκόλλησης που παρέχουν τις βέλτιστες συνθήκες συγκόλλησης. Χρησιμοποιώντας silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά, συγκεκριμένα undoped p-type HMS και n-type MSS, κατασκευάζονται διάφορες θερμοηλεκτρικές γεννήτριες σε διαφορετικές συνθήκες και πάστες συγκόλλησης.

Αρχικά για αποτροπή της διάχυσης συγκολλητικής πάστας στα θερμοηλεκτρικά υλικά έγινε επιμετάλλωση των επιφανειών με νικέλιο πάχους 1μm χρησιμοποιώντας Sputtering. Μετά θερμοστοιχεία κόπηκαν από τα pellet σε μήκος 3mm και τετραγωνική διατομή 5 mm. Μετέπειτα χρησιμοποιώντας διαφορετικές συνθήκες και πάστες συγκόλλησης κατασκευάστηκαν θερμοηλεκτρικές γεννήτριες των οποίων η αποδοτικότητα χαρακτηρίστηκε χρησιμοποιώντας αυτοσχέδια διάταξη. Κατά τον χαρακτηρισμό των θερμοηλεκτρικών γεννητριών προσδιορίζεται η τάση ανοικτού κυκλώματος, το ρεύμα βραχυκυκλώσεως, η εσωτερική αντίσταση καθώς και η μέγιστη παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς συναρτήση της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ της κρύας και θερμής πλευράς της συσκευής. Όπως αναφέρεται στο άρθρο κατά τον χαρακτηρισμό εφαρμόζεται 0.8 Mpa πίεση και προστίθενται φύλλα γραφίτη μεταξύ των πλακών της συσκευής και των επίπεδων επιφανειών της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας ώστε να μειωθεί η θερμική αντίσταση επαφής. Στην συνέχεια διαιρώντας την μέγιστη ισχύ με την συνολική επιφάνεια διατομής των θερμοηλεκτρικών υλικών υπολογίζεται η πυκνότητα ισχύος κάθε θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Στην μελέτη που βασίζεται το άρθρο [11] της βιβλιογραφίας έγιναν δύο θερμοηλεκτρικές γεννήτριες με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία, η TEM01 και TEM02. Σε θερμοκρασιακή διαφορά 531K η μέγιστη ισχύς που προσδίδουν είναι 0.099 και 0.11 Watt αντίστοιχα, που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ισχύος περίπου $100 \frac{mWatt}{cm^2}$. Μετά κατασκευάστηκε η θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEM03 με 7 ζεύγη θερμοστοιχεία που σε θερμοκρασιακή διαφορά 526K προσδίδει μέγιστη ισχύ 0.71 Watt που αντιστοιχεί σε $200 \frac{mWatt}{cm^2}$ πυκνότητας ισχύος. Στην γεννήτρια αυτή έγινε και πείραμα θερμικής κόπωσης για διαπίστωση της επίδρασης που έχει η μεταβολή θερμοκρασίας στην ισχύ. Ένας θερμικός κύκλος αντιστοιχούσε σε μεταβολή της θερμοκρασίας της θερμής πλευράς της γεννήτριας από τους 350 ως τους 550 °C. Το πείραμα είχε συνολική χρονική διάρκεια 75 ώρες και σε αυτό το διάστημα πραγματοποιήθηκαν 100 θερμικοί κύκλοι. Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα η θερμική κόπωση δεν επηρέασε αισθητά την μέγιστη παραγόμενη

ηλεκτρική ισχύ της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Στην συνέχεια κατασκευάστηκε η θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEM04 με 14 ζεύγη θερμοστοιχεία, η οποία παρουσιάζεται στην πιο κάτω εικόνα:



Εικόνα 2.1: Απεικόνιση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEM_04.[11]

Σε θερμοκρασιακή διαφορά 531K η θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEM04 προσδίδει μέγιστη παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ 1.90 Watt που αντιστοιχεί σε $270 \frac{mWatt}{cm^2}$. Όπως αναφέρει ο αρθρογράφος η αύξηση της πυκνότητας ισχύος από την γεννήτρια TEM01 στην TEM04 πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση της εφαρμοζόμενης πίεσης επαφής κατά την δημιουργία των ηλεκτρικών επαφών. Η τελευταία θερμοηλεκτρική γεννήτρια που κατασκευάστηκε ήταν η TEM05 με 31 ζεύγη θερμοστοιχεία. Η γεννήτρια αυτή σε θερμοκρασιακή διαφορά 505 K προσδίδει 1.14 Watt ηλεκτρικής ισχύς που αντιστοιχεί σε $91 \frac{mWatt}{cm^2}$ πυκνότητας ισχύος. Όπως αναφέρει ο αρθρογράφος του άρθρου [11] η μεγάλη μείωση της πυκνότητας ισχύος στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEM05 πιθανόν να οφείλεται στην μείωση της χρονικής διάρκειας συγκόλλησης της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα του άρθρου η γεννήτρια με την μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι η TEM04 της οποίας οι ηλεκτρικές επαφές έγιναν στους 550 °C για 1 ώρα χρησιμοποιώντας συγκολλητική πάστα με βάση το νικέλιο και υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

2.5 Έρευνα εύρεσης υλικού επιμετάλλωσης

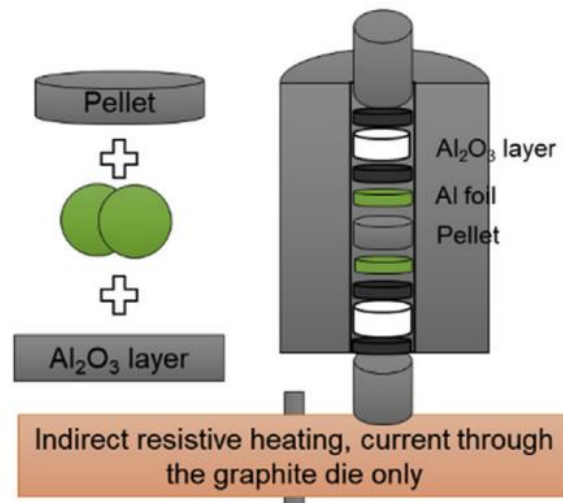
Επιμετάλλωση είναι η διαδικασία κατά την οποία γίνεται εναπόθεση ηλεκτρικά αγωγίμων μετάλλων στις επιφάνειες συγκόλλησης των θερμοηλεκτρικών υλικών. Η διαδικασία αυτή κάνει εφικτή την συγκόλλησης των θερμοστοιχείων με μεταλλικά ηλεκτρόδια για την κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και επιπρόσθετα προσθέτει φράγμα διάχυσης μεταξύ του θερμοηλεκτρικού υλικού και του μεταλλικού ηλεκτροδίου.

Το υλικό επιμετάλλωσης διαφέρει ανάλογα με το θερμοηλεκτρικό υλικό πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί. Επιπρόσθετα η μέθοδος επιμετάλλωσης διαφέρει ανάλογα με τη ποιότητα, πάχος του στρώματος επιμετάλλωσης καθώς και του διαθέσιμου εργαστηριακού εξοπλισμού. Για εύρεση του υλικού επιμετάλλωσης που θα χρησιμοποιηθεί στα silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά πρέπει να γίνει βιβλιογραφική έρευνα, βάσει της οποίας θα βρεθούν κάποια υποψήφια μέταλλα.

2.5.1 Αλουμίνιο ως υλικό επιμετάλλωσης

Στο άρθρο [9] της βιβλιογραφίας μελετήθηκε το αλουμίνιο ως ηλεκτρόδιο για θερμοηλεκτρικές γεννήτριες που αποτελούνται από silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά. Κάποια από τα σημαντικά κριτήρια επιλογής υλικού για επιμετάλλωση είναι το υλικό να έχει κοντινό συντελεστή θερμικής διαστολής με τα θερμοηλεκτρικά υλικά έτσι ώστε να υπάρχει μηχανική σταθερότητα της επιμετάλλωσης σε ολόκληρο το εύρος λειτουργίας της θερμοηλεκτρικής συσκευής και το ηλεκτρόδιο πρέπει να έχει σημείο τήξης τέτοιο ώστε η μέγιστη θερμοκρασία σύνδεσης να μην ξεπερνά το 50-80% της θερμοκρασίας τήξης του ηλεκτροδίου. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του αλουμινίου είναι μεγαλύτερος από τα silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά όμως είναι πιθανόν η εύπλαστη φύση του αλουμινίου να βοηθήσει στην μείωση της επίδρασης των μηχανικών τάσεων που αναπτύσσονται λόγω διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής. Επίσης το αλουμίνιο έχει θερμοκρασία τήξης τους 660 °C που είναι οριακά αποδεκτή για διασφάλιση σταθερότητας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των silicide-based θερμοηλεκτρικών υλικών. Επίσης στην μελέτη με βάση της οποίας γράφτηκε το άρθρο έγιναν πειράματα για διευκρίνηση της επίδρασης που έχει η ανόπτηση τόσο στην αντίσταση επαφής μεταξύ ηλεκτροδίου και θερμοηλεκτρικού υλικού αλλά και στις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών.

Ως θερμοηλεκτρικό υλικό τύπου p χρησιμοποιήθηκε pellet στοιχειομετρίας $Mg_{1.98}Li_{0.02}Si_{0.4}Sn_{0.6}$ και ως τύπου n $Mg_{2.06}Si_{0.3}Sn_{0.665}Bi_{0.035}$. Η επιμετάλλωση του pellet με αλουμίνιο έγινε με έμμεση θέρμανση μέσα σε μήτρα γραφίτη. Ουσιαστικά το pellet τοποθετείται σε μια μήτρα γραφίτη ενδιάμεσα από δύο κομμάτια φύλλου αλουμινίου. Πάνω από κάθε κομμάτι φύλλο αλουμινίου τοποθετείται σκόνη Al_2O_3 για αποφυγή ανάπτυξης ρωγμών λόγω πίεσης κατά την επιμετάλλωση. Στην συνέχεια εφαρμόζεται πίεση στο δείγμα μέσω πιστονιών γραφίτη και ρεύμα που διαπερνά την μήτρα παρέχει θερμότητα λόγω ηλεκτρικής αντίστασης με αποτέλεσμα να ανυψώνεται η θερμοκρασία της διάταξης. Στην πιο κάτω εικόνα παρουσιάζεται αυτή η διαδικασία:



Εικόνα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επιμετάλλωσης pellet εφαρμόζοντας πίεση και θερμότητα σε μήτρα γραφίτη.[9]

Οι συνθήκες σύνδεσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στους 450 ή 500 °C για 10 λεπτά υπό κενό και πίεση 30Mpa. Μετά μετριέται η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των δειγμάτων για εξακρίβωση της ποιότητας επιμετάλλωσης. Επιπρόσθετα πραγματοποιείται μέτρηση του συντελεστή Seebeck του δείγματος χρησιμοποιώντας Potential and Seebeck Scanning Microprobe και μελετάτε η μικροδομή και χημική σύνθεση της διεπιφάνειας χρησιμοποιώντας SEM. Μετά τον χαρακτηρισμό πραγματοποιείται ανόπτηση στα δείγματα σε θερμοκρασία 450 °C υπό αργόν για χρονικό διάστημα 1 και 2 εβδομάδων. Μετέπειτα τα δείγματα χαρακτηρίζονται ξανά για εξακρίβωση της επίδρασης της ανόπτησης τόσο στην αντίσταση επαφής όσο και στον συντελεστή Seebeck του θερμοηλεκτρικού υλικού.

Με την ολοκλήρωση όλων των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι κανένα δείγμα δεν είχε οποιαδήποτε ρωγμή. Αμέσως μετά την επιμετάλλωση οι διεπιφάνειες ήταν επίπεδες και ομαλές και δεν υπήρχε ένδειξη οποιασδήποτε χημικής αντίδρασης μεταξύ αλουμινίου και θερμοηλεκτρικού υλικού. Μετά την ανόπτηση χρονικής διάρκειας 1 εβδομάδας δημιουργούνται κόκκοι αλουμινίου και ένα ανοιχτόχρωμο φιλμ κοντά στην διεπιφάνεια. Με χρήση EDX διαπιστώνεται ότι το φιλμ αποτελείται από πλούσια σε κασσίτερο φάση $Mg_2(Si,Sn)$. Παρατηρήθηκε ότι στις 2 εβδομάδες ανόπτησης οι φάσεις αυτές δεν μεγαλώνουν αισθητά. Σε γενικές γραμμές αμέσως μετά την σύνδεση του φύλλου αλουμινίου στα θερμοηλεκτρικά pellet όλα τα δείγματα, εκτός από το n-type που συνδέθηκε στους 450 °C, έχουν ικανοποιητικά χαμηλή αντίσταση επαφής. Η δεξιά επαφή

αυτού του δείγματος έχει τιμή αντίστασης επαφής $10 \mu\Omega\text{cm}^2$, η οποία είναι αρκετά χαμηλή, όμως η αριστερή επαφή έχει πολύ υψηλή τιμή, $1327 \mu\Omega\text{cm}^2$. Όπως αναφέρει ο αρθρογράφος του άρθρου [9] της βιβλιογραφίας το φαινόμενο αυτό οφείλεται στον περιορισμένο έλεγχο στην διαδικασία επιμετάλλωσης και όχι στην θερμοκρασία σύνδεσης.

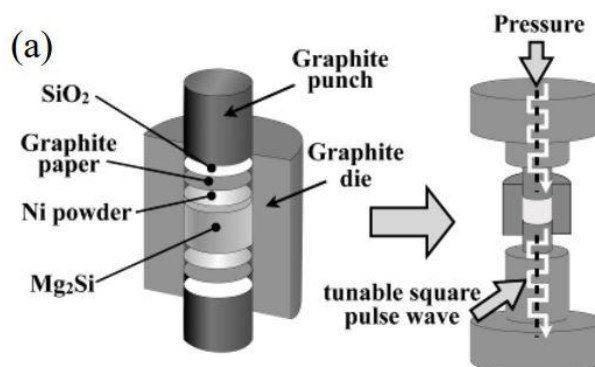
Γενικά η ανόπτηση μειώνει την αντίσταση επαφής των δειγμάτων. Για παράδειγμα το δείγμα τύπου p που έγινε στους $450 \text{ }^\circ\text{C}$ είχε αντίσταση επαφής $17 \mu\Omega\text{cm}^2$ ενώ μετά από 2 εβδομάδες ανόπτησης η τιμή αυτής της παραμέτρου έπεσε στο $10 \mu\Omega\text{cm}^2$. Επιπρόσθετα στο προαναφερόμενο δείγμα τύπου n που έγινε στους $450 \text{ }^\circ\text{C}$ και είχε μεγάλη αντίσταση στην αριστερή επαφή, η διαδικασία ανόπτησης "έφτιαξε" την χαμηλής ποιότητας επαφή καθώς έριξε τόσο την τιμή της αριστερής όσο και της δεξιάς επαφής στο $6 \mu\Omega\text{cm}^2$. Όπως αναφέρει ο αρθρογράφος αυτό πιθανόν να οφείλεται στην εξάλειψη μικρορωγμών ή διάλυση οξειδίων που προκαλεί η ανόπτηση.

Όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα του άρθρου η διαδικασία ανόπτησης δεν επηρεάζει τον συντελεστή Seebeck του p-type θερμοηλεκτρικού υλικού. Όμως αυτή η διαδικασία μεταβάλλει σε μεγάλο βαθμό την τιμή του συντελεστή Seebeck στο n-type θερμοηλεκτρικό υλικό αφού από $-95 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ μετά από 2 εβδομάδες ανόπτησης έγινε $-145 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$, πράγμα που υποδικνύει μείωση της πυκνότητας των φορέων φορτίου στο υλικό. Ο αρθρογράφος δίνει εξήγηση στο φαινόμενο αυτό στο ότι το θερμοηλεκτρικό υλικό τύπου n έχει περίσσεια ποσότητα μαγνησίου συγκριτικά με το υλικό τύπου p. Άρα κατά την ανόπτηση όπου υφίσταται εξάτμιση μαγνησίου το n-type θερμοηλεκτρικό υλικό πάει από μια πλούσια σε μαγνήσιο κατάσταση (Mg-rich) σε φτωχή (Mg-poor), ενώ το p-type παραμένει σε φτωχή.

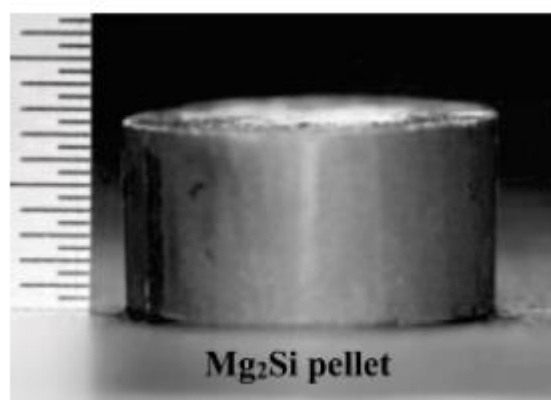
2.5.2 Νικέλιο και άργυρος ως υλικά επιμετάλλωσης

Στο άρθρο [4] έγινε επιμετάλλωση σε δείγματα Mg_2Si με νικέλιο χρησιμοποιώντας τεχνική one-step sintering, η οποία καλείται και monobloc. Στην μέθοδο σκόνη από το θερμοηλεκτρικό υλικό Mg_2Si τοποθετείται ενδιάμεσα σκόνης νικελίου, μέσα σε μια μήτρα γραφίτη. Στην συνέχεια τοποθετείται σκόνη SiO_2 κάτω από το punch γραφίτη έτσι ώστε να αποτραπεί η υποβάθμιση και εξάτμιση του νικελίου κατά την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης. Μετά το δείγμα θερμαίνεται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, 1113 K , και πίεσης, 30 MPa , για 5 λεπτά. Η εικόνα 2.3 περιγράφει

την τεχνική one-step sintering, ενώ η εικόνα 2.4 παρουσιάζει ένα pellet διαμέτρου 15 mm και ύψους 7.5 mm που φτιάχτηκε με την τεχνική αυτή. [4,6]

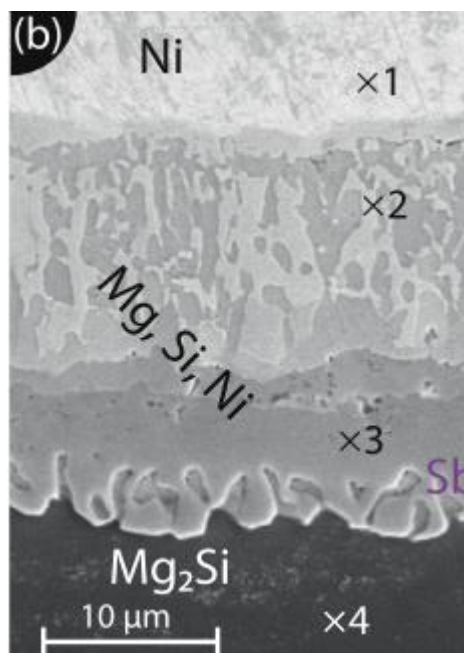


Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής one step sintering.[6]



Εικόνα 2.4: Απεικόνιση pellet διαμέτρου 15mm που φτιάχτηκε με τεχνική one step sintering.[6]

Στην συνέχεια έγινε ανάλυση του δείγματος που αναπτύχθηκε στο άρθρο [4] και παρατηρήθηκε ότι η μεταλλική επαφή νικελίου έχει πολύ καλή προσκόλληση, ομοιογένεια και επιτρέπει την επίτευξη μιας χαμηλής αντίστασης επαφής. Η πολύ καλή προσκόλληση του νικελίου στο Mg_2Si οφείλεται στην ανάπτυξη ενός ενδιάμεσου στρώματος μεταξύ του καθαρού νικελίου και του θερμοηλεκτρικού υλικού, το οποίο στρώμα έχει πολύ καλή προσκόλληση τόσο στο νικέλιο όσο και στο Mg_2Si . Αυτό το ενδιάμεσο στρώμα, που απεικονίζεται στην εικόνα 2.10, αποτελείται από μείγματα Mg, Si, Ni διαφορετικών αναλογιών. Η αντίσταση επαφής που επιτεύχθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 300-575 K ήταν μικρότερη από $10 \mu\Omega cm^2$. [4]



Εικόνα 2.5: Απεικόνιση του ενδιάμεσου στρώματος μεταξύ νικελίου και Mg_2Si . [4]

Στο άρθρο [5] της βιβλιογραφίας γίνεται έλεγχος του νικελίου και άργυρου ως υλικά επιμετάλλωσης σε p και n type magnesium silicide based θερμοηλεκτρικά υλικά. Σε αυτό το άρθρο διαχωρίζεται η πυροσυσσωμάτωση του θερμοηλεκτρικού υλικού από το στάδιο της ανάπτυξης της επιμετάλλωσης. Όπως αναφέρεται στο άρθρο ο διαχωρισμός των δύο αυτών διαδικασιών είναι πλεονεκτικός καθώς επιτρέπει την πυροσυσσωμάτωση του θερμοηλεκτρικού υλικού στην θερμοκρασία που θα δώσει τις βέλτιστες ιδιότητες και επιπρόσθετα μπορεί να γίνει πυροσυσσωμάτωση της ηλεκτρικής σύνδεσης σε πιο χαμηλή θερμοκρασία ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη ρωγμών λόγω διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής ηλεκτροδίου-θερμοηλεκτρικού υλικού. Τα αποτελέσματα του άρθρου έδειξαν ότι αν και ο συντελεστής θερμικής διαστολής του Ni έχει μεγαλύτερη διαφορά από αυτό του θερμοηλεκτρικού υλικού, μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο στο p όσο και στο n type υλικό καθώς με μείωση της θερμοκρασίας ανάπτυξης επαφής μειώνεται και η πιθανότητα ανάπτυξης ρωγμών. Επιπρόσθετα το Ni έχει καλή αντίσταση επαφής, στο εύρος $25-50 \mu\Omega cm^2$, και πολύ καλή προσκόλληση στο θερμοηλεκτρικό υλικό. Από την άλλη μεριά το Ag έχει πιο κοντινό συντελεστή θερμικής διαστολής στα magnesium silicide based θερμοηλεκτρικά υλικά και έτσι μειώνεται η πιθανότητα ανάπτυξης ρωγμής λόγω θερμικών τάσεων κατά την δημιουργία του μεταλλικού στρώματος με πυροσυσσωμάτωση. Το Ag αναπτύσσει επαφή με μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση από αυτή του Ni όταν χρησιμοποιείται στο p-type Mg_2Si , όμως στο n-type

θερμοηλεκτρικό υλικό είναι υψηλή. Μέσω αυτού μπορεί να ειπωθεί ότι το Ag δρα ως p-type dopant για αυτό τον λόγο η αντίσταση επαφής του είναι μικρή όταν συνδέεται με το p-type υλικό ενώ με το n-type είναι υψηλή. [5]

Μέσω της βιβλιογραφικής αυτής έρευνας που έγινε για υλικά επιμετάλλωσης μέσω των άρθρων [4,5] της βιβλιογραφίας εξακριβώθηκε ότι το νικέλιο είναι συμβατό τόσο με το p όσο και με το n-type θερμοηλεκτρικό υλικό και επίσης αναπτύσσει επαφή με χαμηλή αντίσταση και καλή προσκόλληση. Από την άλλη ο άργυρος έχει πιο κοντινό συντελεστή θερμικής διαστολής στην κατηγορία Mg_2Si θερμοηλεκτρικών υλικών όμως η καταλληλότητα του ως υλικό ηλεκτροδίου εξαρτάται από τον τύπο φορέα φορτίου αφού πιθανόν να δρα ως p-type dopant. Επίσης με βάση τα αποτελέσματα του άρθρου [9] της βιβλιογραφίας το αλουμίνιο προσδίδει επίσης χαμηλή αντίσταση επαφής κατά την εφαρμογή του στα silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά. Όμως η συγκολλητική πάστα που θα χρησιμοποιηθεί για ανάπτυξη των ηλεκτρικών επαφών σε αυτή την διατριβή πρέπει να θερμανθεί πάνω από τους 630 °C ώστε να λιώσει και να πραγματοποιηθεί συγκόλληση. Έτσι το αλουμίνιο απορρίπτεται ως υλικό επιμετάλλωσης λόγω του χαμηλού σημείου τήξης του που είναι σε θερμοκρασία 660 °C.

Έτσι ως υλικό ηλεκτροδίου για επιμετάλλωση των silicide-based θερμοηλεκτρικών υλικών επιλέγεται το νικέλιο λόγω της συμβατότητας του και της καλής αντίστασης επαφής που αναπτύσσει. Η επιμετάλλωση θα γίνει με διαδικασία εναπόθεσης Magnetron Sputtering, που εξηγείται στο υπο-υποκεφάλαιο 4.4.2, καθώς το μηχάνημα αυτό είναι διαθέσιμο στο εργαστήριο. Επιπρόσθετα το πάχος του στρώματος επιμετάλλωσης θα είναι 1μm καθώς το πάχος αυτό συναντιέται συχνά στην βιβλιογραφία και μπορεί να επιτευχθεί με Magnetron Sputtering.

2.6 Συμπεράσματα κεφαλαίου 2

Όπως έδειξε η περιγραφή των silicide-based θερμοηλεκτρικών υλικών το HMS και MSS αποτελούν μια ιδανική λύση για κατασκευή χαμηλού κόστους, μη-τοξικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών που ταυτόχρονα έχουν και καλές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες των θερμοηλεκτρικών υλικών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την τεχνική και συνθήκες σύνθεσης καθώς και τα dopants που χρησιμοποιούνται. Επίσης περιεγράφηκε η αντίσταση στην οξειδωση του MSS και διευκρινίστηκε ότι αυτό το θερμοηλεκτρικό υλικό αντιστέκεται στην οξειδωση μέχρι τους 465 °C και μέχρι τους 650°C οξειδώνεται πολύ αργά. Κατά την μελέτη της αντίστασης οξειδωσης του HMS

αποδείχθηκε ότι η οξείδωση σε αυτό το υλικό ξεκινά με πολύ αργό ρυθμό μετά τους 450°C και ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται δραστικά μόνο μετά τους 1000 °C. Τέλος, στην έρευνα επιμετάλλωσης διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία αυτή είναι σημαντική για την επιτυχημένη κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών καθώς σε περίπτωση που το υλικό επιμετάλλωσης αντιδρά με τα θερμοστοιχεία θα υπάρξει αρνητική επίδραση στις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών.

Κεφάλαιο 3

3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΑΣ

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται το υπολογιστικό μέρος αυτής της διατριβής. Αρχικά περιγράφεται ο τρόπος που αναπτύχθηκε το μοντέλο της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σε αυτή την διατριβή. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσομοίωσης μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας από ένα άρθρο της βιβλιογραφίας. Μετά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για πιστοποίηση της λειτουργικότητας του μέσω του άρθρου της βιβλιογραφίας. Μετέπειτα περιγράφεται η μεταφορά του μοντέλου που αναπτύχθηκε σε θερμοηλεκτρικές γεννήτριες 2 και 8 ζευγών θερμοστοιχείων. Τέλος, παρουσιάζονται και περιγράφονται τα αποτελέσματα των γεννητριών που αναπτύχθηκαν.

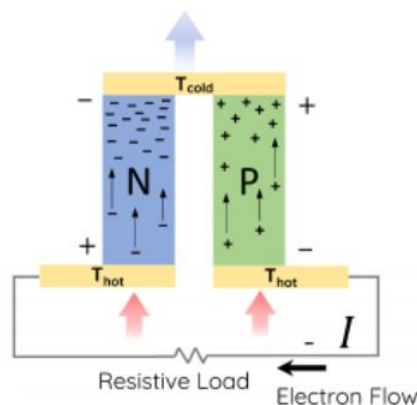
3.1 Περιγραφή του σκοπού ανάπτυξης μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας

Η διατριβή αυτή περιέχει επιπρόσθετα ένα μοντέλο μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας το οποίο αναπτύχθηκε με χρήση του υπολογιστικού πακέτου COMSOL 5.2 MULTIPHYSICS και σε συνεργασία με τον συμφοιτητή μου Κυριάκο Στυλιανού. Σε γενικές γραμμές με το πακέτο αυτό γίνεται προσομοίωση συστημάτων, όπως μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, με ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων για τον σχεδιασμό και βελτιστοποίηση της λειτουργίας τους. Μπορεί να γίνει μελέτη της επίδρασης που έχουν διάφορες παράμετροι της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας τόσο στην λειτουργία όσο και στην απόδοση της. Για παράδειγμά είναι εφικτό να μελετηθεί η επίδραση των διάκενων μεταξύ των θερμοστοιχείων, της διατομής και ύψους τους στην παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σε δεδομένη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των πλακών της. Με αυτό τον τρόπο είναι εφικτό να κατανοηθούν περαιτέρω οι παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας έτσι ώστε να γίνει σχεδιασμός μιας τέτοιας συσκευής ο οποίος να βελτιστοποιεί την λειτουργία της.

Η χρήση του υπολογιστικού πακέτου COMSOL 5.2 MULTIPHYSICS στην διατριβή αυτή έχει σαν σκοπό την πρόβλεψη της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Με τον τρόπο αυτό θα εξακριβωθεί το κατά πόσο η ισχύς μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που κατασκευάζεται στο εργαστήριο μπορεί να προσεγγίσει την παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς ενός υπολογιστικού μοντέλου της

γεννήτριας αυτής. Για να γίνει εφικτό αυτό πρέπει να αναπτυχθεί ένα αξιόπιστο υπολογιστικό μοντέλο στην COMSOL του οποίου να πιστοποιηθεί η λειτουργία του με ένα αντίστοιχο μοντέλο που υπάρχει σε άρθρο της βιβλιογραφίας.

Το μοντέλο περιλαμβάνει, όπως φαίνεται και στην πιο κάτω εικόνα, μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια συνδεδεμένη με μια εξωτερική αντίσταση. Το μοντέλο δημιουργήθηκε με βάση τα silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά HMS και MSS και η πιστοποίηση του θα γίνει μέσω του μοντέλου του άρθρου [1] της βιβλιογραφίας που και αυτό φτιάχτηκε χρησιμοποιώντας silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά. Στην συνέχεια το μοντέλο θα μεταφερθεί σε γεννήτριες άλλης γεωμετρίας των οποίων τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά θα συμπίπτουν με τις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες που θα κατασκευαστούν στο εργαστήριο. Μετά θα γίνει προσομοίωση των θερμοηλεκτρικών γεννητριών σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας με σκοπό να παρθούν αποτελέσματα τα οποία θα σχολιαστούν και μεταγενέστερα θα συγκριθούν με εκείνα του χαρακτηρισμού των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Στο υπολογιστικό μοντέλο μπορεί να εισαχθεί και η αντίσταση επαφής μεταξύ των θερμοστοιχείων και των μεταλλικών ηλεκτροδίων χαλκού. Τα δεδομένα για τον ορισμό αντιστάσεων επαφής στο μοντέλο θα παρθούν από πειράματα υπολογισμού αντίστασης επαφής που γίνονται στο εργαστήριο.



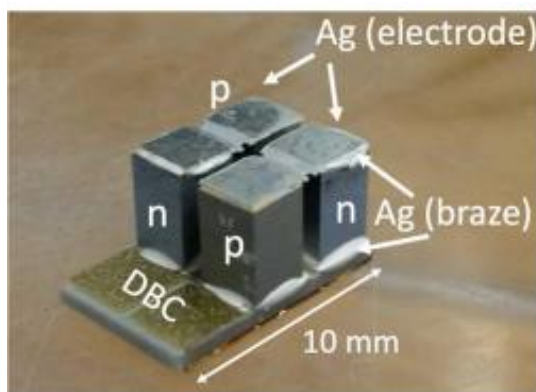
Εικόνα 3.1: Απεικόνιση της φυσικής λειτουργίας του μοντέλου.[12]

3.2 Περιγραφή και αποτελέσματα μοντέλου άρθρου πιστοποίησης

Η πιστοποίηση της λειτουργικότητας του μοντέλου που θα αναπτυχθεί θα γίνει μέσω σύγκρισης των αποτελεσμάτων του με αυτά του μοντέλου που δημιουργήθηκε στο άρθρο [1] της βιβλιογραφίας. Το μοντέλο του άρθρου έγινε με χρήση του COMSOL

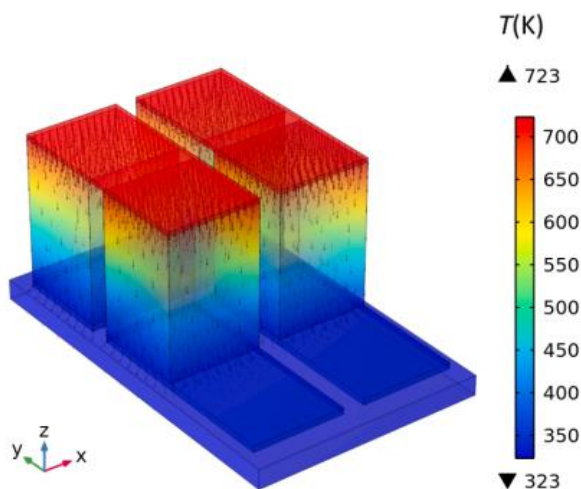
MULTIPHYSICS, λογισμικό που θα χρησιμοποιηθεί και για την ανάπτυξη του δικού μας μοντέλου.

Η θερμοηλεκτρική γεννήτρια του άρθρου είναι σε δομή half skeleton δηλαδή λείπει η μια πλάκα alumina από την θερμή πλευρά της συσκευής. Τα θερμοστοιχεία της γεννήτριας αποτελούνται από n-type magnesium silicide και p-type higher manganese silicide. Ο σχεδιασμός αυτός της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας επιτρέπει την διαστολή των θερμοστοιχείων στην ζεστή πλευρά, έτσι ώστε να γίνει αντιστάθμιση των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής μεταξύ των δύο θερμοηλεκτρικών υλικών. Η θερμοηλεκτρική γεννήτρια του μοντέλου αποτελείται από δύο ζεύγη θερμοστοιχείων των οποίων οι διαστάσεις ήταν $3 \times 3 \times 4.6 \text{ mm}^3$. Τα ηλεκτρόδια στην ψυχρή πλευρά της γεννήτριας, δηλαδή αυτή που περιείχε πλάκα alumina, ήταν από χαλκό ενώ εκείνα της θερμής πλευράς από ασήμι. Επιπρόσθετα στο άρθρο [1] αναγράφεται ότι οι αντιστάσεις επαφής μεταξύ των θερμοηλεκτρικών υλικών και των μεταλλικών ηλεκτροδίων είναι $38 \mu\text{Ohm} \times \text{cm}^2$ και $17 \mu\text{Ohm} \times \text{cm}^2$ για το p και n-type υλικό αντίστοιχα. Η γεωμετρία της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας της οποίας έγινε προσομοίωση στο COMSOL παρουσιάζεται στην πιο κάτω εικόνα:



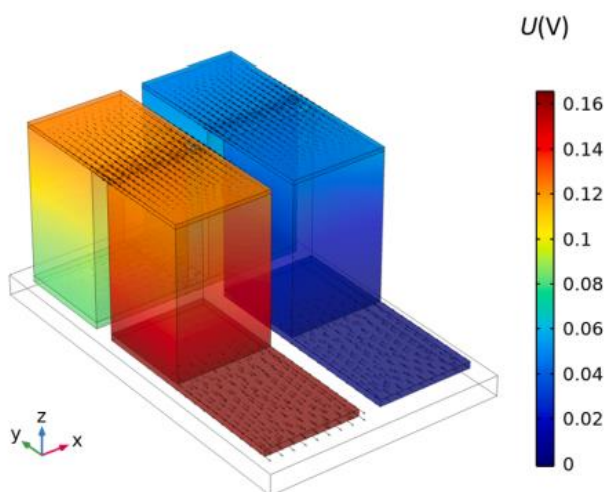
Εικόνα 3.2: Απεικόνιση της πειραματικής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας του άρθρου πιστοποίησης.[1]

Όπως φαίνεται πιο κάτω στη θερμοηλεκτρική γεννήτρια του μοντέλου ορίστηκε θερμοκρασιακή διαφορά ίση με 400 °C:



Εικόνα 3.3: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής διαφοράς του μοντέλου στο άρθρο πιστοποίησης.[1]

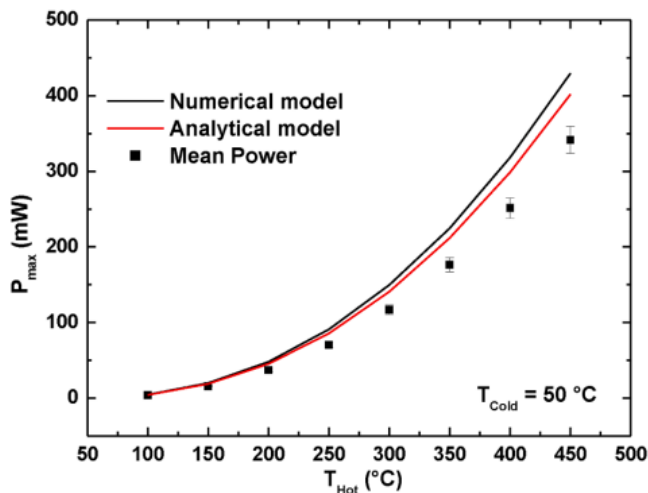
Το μοντέλο της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας του άρθρου σε θερμοκρασιακή διαφορά ίση με 400 °C, προσδίδει παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ 0.43 Watt και αναπτύσσει διαφορά δυναμικού στα ακρίνα της ηλεκτρόδια ίση με 0.16 Volts:



Εικόνα 3.4: Απεικόνιση της διαφοράς δυναμικού που αναπτύσσει το μοντέλο του άρθρου πιστοποίησης.[1]

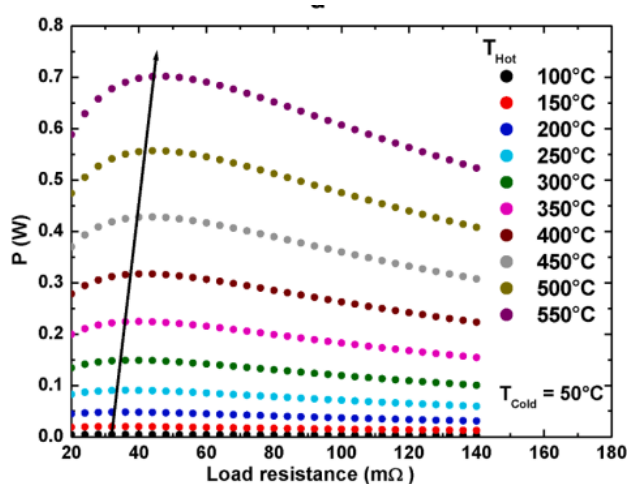
Στην συνέχεια όπως αναφέρεται και στο άρθρο έγιναν δύο παραμετρικές αναλύσεις, μια ως προς την εξωτερική αντίσταση και μια ως προς την ζεστή πλευρά της πλάκας. Με βάση τις δύο αυτές αναλύσεις δημιουργήθηκαν γραφικές παραστάσεις της

μέγιστης ισχύς ως προς την θερμοκρασία ζεστής πλάκας και της ισχύς ως προς την εξωτερική αντίσταση. Πιο κάτω παρουσιάζεται το γράφημα $P_{max}=f(T_{hot})$:



Γράφημα 3-1: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος του μοντέλου του άρθρου πιστοποίησης.[1]

Πιο κάτω παρουσιάζεται το γράφημα $P=f(\text{Load resistance})$:



Γράφημα 3-2: Απεικόνιση της μεταβολής της ισχύς ως προς την εξωτερική αντίσταση του μοντέλου του άρθρου πιστοποίησης.[1]

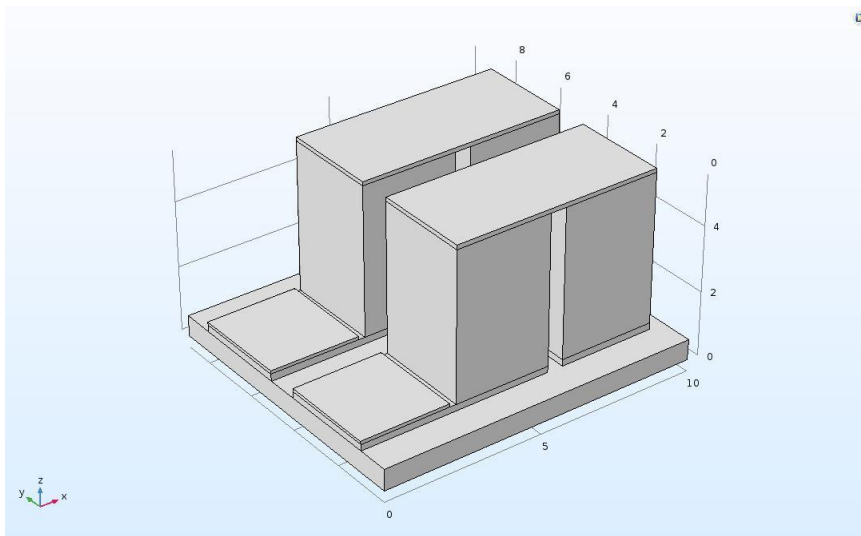
3.3 Ανάπτυξη μοντέλου στην COMSOL MULTIPHYSICS

Αρχικά έγινε επιλογή των πακέτων που θα χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Συγκεκριμένα επιλέχθηκε το πακέτο θερμοηλεκτρικού φαινομένου (Thermoelectric effect) και του ηλεκτρικού κυκλώματος

(Electrical Circuit). Μέσα στο πακέτο του θερμοηλεκτρικού φαινομένου περιλαμβάνεται και ο τομέας μεταφοράς θερμότητας σε στερεά σώματα (Heat Transfer in Solids), ο τομέας των ηλεκτρικών ρευμάτων (Electric Currents) και ο τομέας Multiphysics. Τέλος, γίνεται επιλογή της μελέτης σταθερής κατάστασης (stationary) καθώς ενδιαφέρον μας είναι η μελέτη μόνο της συμπεριφοράς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας στην κατάσταση ισορροπίας της.

Στην συνέχεια ήταν αναγκαίο να εισαχθούν οι αναγκαίες ιδιότητες για τα δύο θερμοηλεκτρικά υλικά, το higher manganese silicide και το magnesium silicide, που θα χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Για την λήψη αυτών των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν οι γραφικές παραστάσεις που υπάρχουν στο άρθρο [1], τόσο για το p όσο και για το n-type θερμοηλεκτρικό υλικό, του συντελεστή Seebeck, ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας ως προς την θερμοκρασία. Οι ιδιότητες των υπολοίπων υλικών που θα χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη του μοντέλου είναι ήδη καταχωρημένες στο λογισμικό.

Μετά δημιουργήθηκε η γεωμετρία του μοντέλου μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που περιέχει 2 ζεύγη θερμοστοιχεία. Η γεωμετρία του μοντέλου παρουσιάζεται στην πιο κάτω εικόνα:



Εικόνα 3.5: Απεικόνιση της γεωμετρίας του μοντέλου που αναπτύχθηκε.

Ο πιο κάτω πίνακας παρουσιάζει τις διαστάσεις των διάφορων στοιχείων που απαρτίζουν την θερμοηλεκτρική γεννήτρια:

Θερμοστοιχεία	Λωρίδες χαλκού	Λωρίδες από ασήμι	Πλάκα Alumina
$3 \times 3 \times 4.6 \text{ mm}^3$	$6 \times 3 \times 0.2 \text{ mm}^3$	$6.5 \times 3 \times 0.125 \text{ mm}^3$	$10 \times 9 \times 0.635 \text{ mm}^3$

Πίνακας 3-1: Παρουσίαση διαστάσεων των διαφορετικών στοιχείων της γεννήτριας.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για να οριστούν τα διάφορα μέρη της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας είναι:

- 1) Μια πλάκα κεραμικού Alumina
- 2) Χαλκός για τα ηλεκτρόδια που ακουμπούν στην πλάκα Alumina
- 3) Ασήμι για τα ηλεκτρόδια την πλευρά της γεννήτριας που δεν έχει πλάκα Alumina
- 4) P-type Higher manganese silicide θερμοηλεκτρικό υλικό
- 5) N-type Magnesium silicide θερμοηλεκτρικό υλικό

Στην συνέχεια θα γίνει περιγραφή της διαδικασίας ανάπτυξης του μοντέλου με χρήση των διάφορων τομέων του προβλήματος:

Heat Transfer in Solids

Σε αυτό τον τομέα του COMSOL Multiphysics 5.2 ορίζονται οι θερμοκρασίες της θερμής και ψυχρής πλευράς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Η θερμοκρασία της θερμής πλευράς της γεννήτριας ορίζεται ίση με 723 K ενώ της κρύας πλευράς ίση με 323 K. Έτσι η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο πλευρών της γεννήτριας ανέρχεται στους 400 K. Τέλος, στον τομέα αυτό ορίζεται ότι η μεταφορά θερμότητας λαμβάνει μέρος σε όλα τα στοιχεία που απαρτίζουν την θερμοηλεκτρική γεννήτρια.

Electric Currents

Αρχικά στον τομέα αυτό καθορίζεται ότι η ροή ρεύματος μπορεί να περάσει μόνο διαμέσου των θερμοστοιχείων και των ηλεκτροδίων από χαλκό και ασήμι, και όχι από την πλάκα Alumina. Στην συνέχεια ορίζεται γείωση σε ένα από τα δύο άκρα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας έτσι ώστε το ηλεκτρικό δυναμικό να μηδενίζεται σε αυτό το σημείο. Μετά ορίζονται δύο ηλεκτρικές ενώσεις (terminals) στα δύο ακρινά ηλεκτρόδια χαλκού, που μετέπειτα μέσω αυτών των ενώσεων θα συνδεθεί μια εξωτερική αντίσταση για ολοκλήρωση του προς μελέτη συστήματος. Το θερμοηλεκτρικό μέρος του συστήματος περιλαμβάνει την θερμοηλεκτρική γεννήτρια ενώ το ηλεκτρικό μέρος την εξωτερική αντίσταση. Ουσιαστικά μέσω των δύο ηλεκτρικών ενώσεων (terminals) καθορίζεται η σύζευξη του θερμοηλεκτρικού και ηλεκτρικού μέρους του συστήματος. Τέλος, με χρήση του contact impedance που υπάρχει σε αυτό τον τομέα και με επιλογή της επιθυμητής διεπιφάνειας μπορεί να καθοριστεί η αντίσταση επαφής μεταξύ του θερμοηλεκτρικού υλικού και του μεταλλικού ηλεκτροδίου.

Electrical Circuit

Σε αυτό τον τομέα είναι δυνατόν να οριστεί μια εξωτερική αντίσταση φορτίου στο σύστημα. Συγκεκριμένα γίνεται επιλογή μιας εξωτερικής αντίστασης με όνομα

παραμέτρου R_{exte} , της οποίας τα άκρα τοποθετούνται σε κόμβους ονομασίας 1 και 2. Με χρήση των κόμβων θα πραγματοποιηθεί στην συνέχεια σύνδεση της αντίστασης με την θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Έπειτα γίνεται ορισμός της γείωσης του ηλεκτρικού κυκλώματος και ταυτόχρονα ορίζεται και ο κόμβος της, που σε αυτή την περίπτωση είναι ο κόμβος με ονομασία 0. Μετέπειτα εισάγονται δύο εξωτερικές συζεύξεις, External I vs U, στις οποίες ορίζονται οι ονομασίες των κόμβων της αντίστασης και της γείωσης έτσι ώστε να είναι εφικτή η λήψη της τιμής του ηλεκτρικού δυναμικού σε κάθε ηλεκτρική ένωση (terminal).

Multiphysics

Σε αυτό τον τομέα επιλέγονται τα στοιχεία της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που υπόκεινται στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο, τα οποία είναι μόνο τα θερμοστοιχεία p και n-type. Μετά επιλέγονται τα στοιχεία στα οποία γίνεται μετατροπή ενέργειας σε θερμότητα λόγω του φαινομένου Joule, τα οποία είναι τα στοιχεία που διαρρέονται από ηλεκτρικό ρεύμα δηλαδή τα θερμοστοιχεία και τα μεταλλικά ηλεκτρόδια από ασήμι και χαλκό.

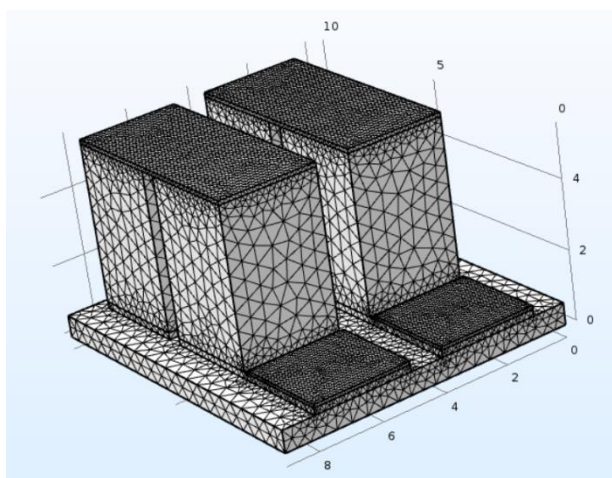
Mesh

Στο συγκεκριμένο μέρος της διαδικασίας προσομοίωσης γίνεται η απαραίτητη, για την επίλυση του προβλήματος, δημιουργία πλέγματος (mesh). Στο συγκεκριμένο πρόβλημα επιθυμείτε ένα πλέγμα το οποίο θα παρέχει λύση του προβλήματος ικανοποιητικής ακρίβειας καθώς τα αποτελέσματα αυτού του συστήματος θα χρησιμοποιηθούν για πιστοποίηση της λειτουργικότητας του μοντέλου. Το πλέγμα του συστήματος διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην επίλυση του προβλήματος καθώς επηρεάζει παράγοντες όπως: πως η γεωμετρία του προβλήματος χωρίζεται καθώς και το μέγεθος, πυκνότητα και αριθμό των υποδιαιρούντο στοιχείων της γεωμετρίας. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν την χρονική διάρκεια και μνήμη που χρειάζεται το πρόβλημα για να λυθεί καθώς και την ακρίβεια της λύσης. Όσο πιο πυκνό είναι το πλέγμα που χρησιμοποιείται τόσο πιο πολύ χρόνο και μνήμη απαιτεί για να λυθεί όμως σε γενικές γραμμές τόσο μεγαλύτερη ακρίβεια έχει η λύση. Όμως καθώς η πυκνότητα πλέγματος πάει από αραιή σε πυκνή υπάρχει ένα σημείο όπου η λύση του προβλήματος συγκλίνει, με αποτέλεσμα η περαιτέρω αύξηση πυκνότητας πλέγματος να μην επιφέρει αύξηση της ακρίβειας της λύσης.

Τα πλέγματα που υπάρχουν στο COMSOL κυμαίνονται από πολύ αραιά (coarser) ως πολύ πυκνά (finer). Στόχος είναι η επίλυση του προβλήματος και η εύρεση του πλέγματος που παρέχει την συγκλίνουσα λύση του. Για επίτευξη του στόχου αρχικά

χρησιμοποιείται το πιο αραιό πλέγμα που υπάρχει στο COMSOL, το οποίο είναι το *extremely coarser*. Γίνεται επίλυση του προβλήματος με αυτό το πλέγμα και καταγράφονται τα αποτελέσματα του μοντέλου. Στην συνέχεια αυξάνεται σταδιακά η πυκνότητα πλέγματος και κάθε φορά γίνεται καταγραφή των αποτελεσμάτων, έτσι ώστε να βρεθεί η πυκνότητα πλέγματος που κάνει την λύση του προβλήματος να συγκλίνει. Με το πέρας αυτής της διαδικασίας παρατηρείται ότι το πιο αραιό πλέγμα που προσδίδει την συγκλίνουσα λύση είναι το *coarser*. Αυτό το πλέγμα αποτελεί το χρονικά ιδανικό πλέγμα καθώς παρέχει την συγκλίνουσα λύση στο ελάχιστο χρονικό διάστημα επίλυσης συγκριτικά με πιο πυκνά πλέγματα. Όμως με χρήση αυτού του πλέγματος παρατηρούνται απότομες αλλαγές και μικρές ανομοιομορφίες στα γραφήματα των αποτελεσμάτων του μοντέλου λόγω του πιο μικρού αριθμού υποδιαιρέσεων της γεωμετρίας του προβλήματος. Για αυτό τον λόγο έγινε χρήση της πυκνότητας πλέγματος *finer* αφού έτσι παρέχεται η συγκλίνουσα λύση και ταυτόχρονα τα γραφήματα του COMSOL είναι πιο ομαλά.

Η επιλογή μεγαλύτερης πυκνότητας πλέγματος έχει σαν τίμημα την αύξηση της χρονικής διάρκειας επίλυσης του προβλήματος. Με χρήση του *coarser* το χρονικό διάστημα επίλυσης είναι 30 δευτερόλεπτα ενώ με το *finer* είναι 3 λεπτά και 9 δευτερόλεπτα. Παρόλο που ο συνολικός χρόνος επίλυσης του προβλήματος πολλαπλασιάστηκε τα 3 λεπτά και 9 δευτερόλεπτα που χρειάζονται για λύση με το πλέγμα *finer* αποτελεί ένα εύλογο χρονικό διάστημα αναμονής επίλυσης. Με επιλογή του πλέγματος *finer* το COMSOL πληροφορεί τον χρήστη ότι το πλήρες πλέγμα αποτελείται από 79513 στοιχεία πεδίου (domain elements), 20752 οριακά στοιχεία (boundary elements) και 1643 στοιχεία ακμών (edge elements).



Εικόνα 3.6: Απεικόνιση πλέγματος *finer* στην γεωμετρία του μοντέλου που αναπτύχθηκε για την πιστοποίηση.

Study

Ο τομέας μελέτης (study) είναι το τελευταίο μέρος που πρέπει να ρυθμιστεί έτσι ώστε να ολοκληρωθεί η προσομοίωση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Όπως προαναφέρθηκε τα αποτελέσματα του μοντέλου θα χρησιμοποιηθούν για πιστοποίηση της λειτουργικότητας του. Για να είναι εφικτό να εξαχθούν γραφικές παραστάσεις ισχύς ως προς εξωτερική αντίσταση και ως προς θερμή πλευρά της πλάκας, που υπάρχουν στο άρθρο πιστοποίησης και παρουσιάζονται στο γράφημα 3.1 και γράφημα 3.2, πρέπει να γίνουν δύο παραμετρικές αναλύσεις. Η μια παραμετρική ανάλυση θα γίνει ως προς την εξωτερική αντίσταση και η άλλη ως προς την θερμοκρασία θερμής πλευράς της πλάκας.

Οι παραμετρικές αναλύσεις γίνονται ορίζοντας τις ενδιαφέρουσες οντότητες ως παραμέτρους του προβλήματος. Για παράδειγμα για την παραμετρική ανάλυση ως προς την εξωτερική αντίσταση πρέπει πρώτα να γίνει ορισμός της εξωτερικής αντίστασης ως μια παράμετρος, της οποίας στην περίπτωση αυτή το όνομα είναι R_{exte} . Στην συνέχεια καθορίζονται οι τιμές αντίστασης για τις οποίες θα λυθεί το πρόβλημα. Το ίδιο πρέπει να γίνει και στην παραμετρική ανάλυση ως προς την θερμοκρασία θερμής πλευράς της πλάκας. Δηλαδή ορίζεται η θερμοκρασία της θερμής πλευράς ως μια παράμετρος T_{hot} και στην συνέχεια καθορίζονται οι τιμές θερμοκρασίας στις οποίες θα πραγματοποιηθεί επίλυση του προβλήματος.

Μέσω τις παραμετρικής ανάλυσης εξωτερικής αντίστασης μπορεί να γίνει υπολογισμός της εσωτερικής αντίστασης της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Αυτό είναι εφικτό να γίνει γιατί βάσει θεωρίας η μέγιστη ισχύς μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας λαμβάνεται όταν ο λόγος της εσωτερικής αντίστασης προς την εξωτερική αντίσταση φορτίου είναι ίσος με 1. Άρα κάνοντας το γράφημα ισχύς ως προς εξωτερική αντίσταση μπορεί να βρεθεί η εξωτερική αντίσταση που επιφέρει μέγιστη ισχύς άρα και η εσωτερική αντίσταση της γεννήτριας.

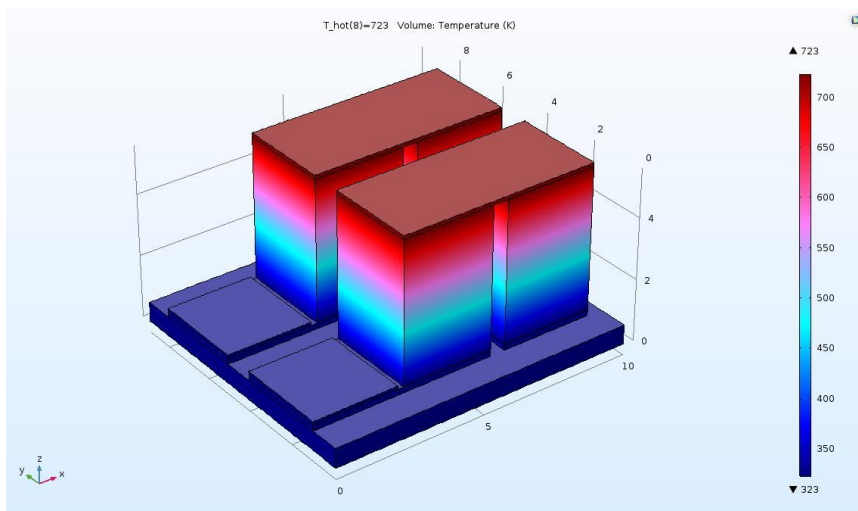
Μετά την ανάπτυξη του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας πρέπει να γίνει επίλυση του ώστε να παρθούν τα αναγκαία αποτελέσματα. Στο υπολογιστικό πακέτο COMSOL 5.2 MULTIPHYSICS υπάρχουν διάφοροι επιλύτες (solvers) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επίλυση του προβλήματος. Κάποιοι από τους επιλύτες γραμμικών συστημάτων είναι: MUMPS, PARDISO, SPOOLES και Dense matrix. Για την επίλυση του προβλήματος αυτής της προσομοίωσης επιλέχθηκε ο επιλύτης PARDISO και η προσέγγιση επίλυσης Fully Coupled. Κατά την προσέγγιση επίλυσης Fully Coupled διαμορφώνεται ένα μονό μεγάλο σύστημα των εξισώσεων του προβλήματος το οποίο λύνεται για όλους τους αγνώστους, δηλαδή τους τομείς του

προβλήματος, συμπεριλαμβανομένων των συζευγμένων φαινομένων ταυτόχρονα μέσα σε μόνο μια επανάληψη. [25]

Με το πέρας της προσομοίωσης μπορούν να ληφθούν διάφορες σημαντικές πληροφορίες από την επίλυση του προβλήματος. Για παράδειγμα είναι πλέον γνωστή η διαφορά δυναμικού στα άκρα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας καθώς και η ροή ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου της εξωτερικής αντίστασης. Με χρήση των δύο αυτών μεταβλητών μπορεί να γίνει υπολογισμός της παραγόμενης ισχύς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας σε μια δεδομένη θερμοκρασιακή διαφορά και εξωτερική αντίσταση. Επιπρόσθετα είναι γνωστή και η κατανομή θερμοκρασίας κατά μήκος του κατακόρυφου άξονα της γεννήτριας.

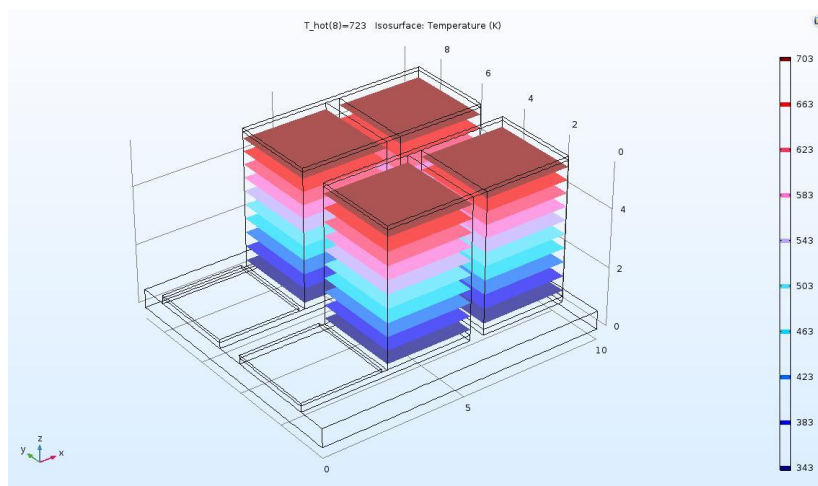
3.4 Αποτελέσματα και πιστοποίηση λειτουργικότητας μοντέλου

Σε αυτό το σημείο θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων που πάρθηκαν με την επίλυση του προβλήματος προσομοίωσης. Αυτά τα αποτελέσματα θα χρησιμοποιηθούν για την πιστοποίηση της λειτουργικότητας του μοντέλου, μέσω σύγκριση τους με τα αποτελέσματα του μοντέλου που αναπτύχθηκε στο άρθρο [1]. η διαφορά θερμοκρασίας στα άκρα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας:



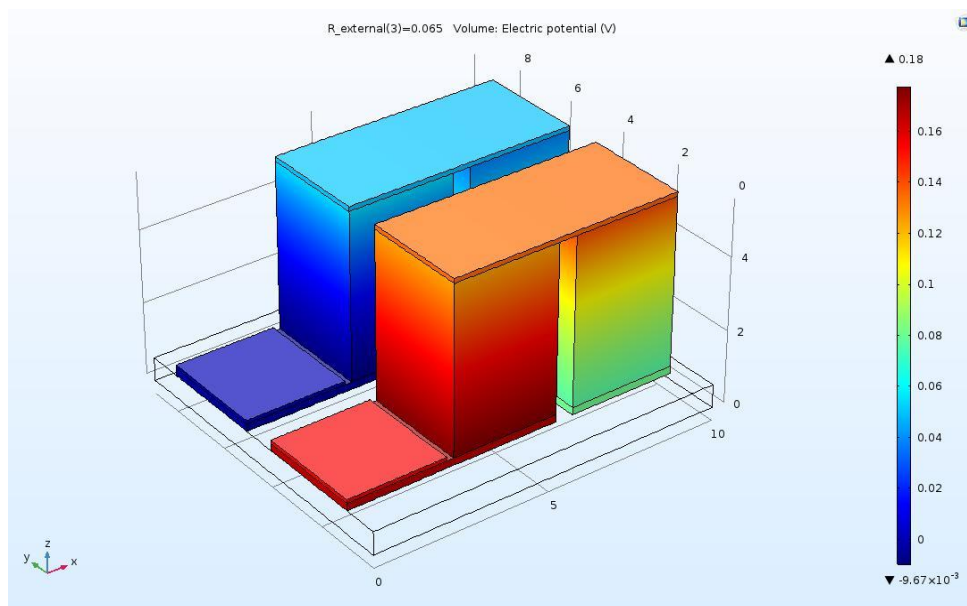
Εικόνα 3.7: Απεικόνιση της διαφοράς θερμοκρασίας στα άκρα του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Πιο κάτω παρουσιάζεται η κατανομή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας κατά μήκος του κατακόρυφου άξονα z της:

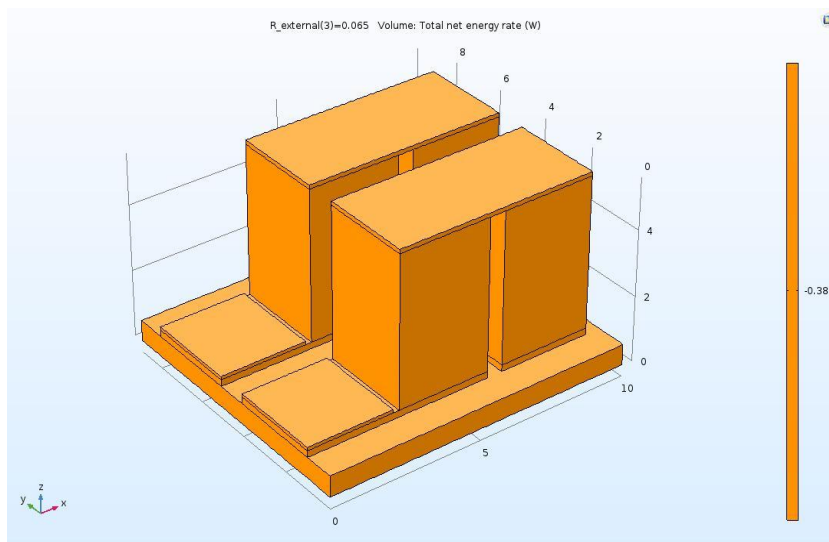


Εικόνα 3.8: Απεικόνιση της κατανομής θερμοκρασίας στο εσωτερικό της γεννήτριας.

Για θερμοκρασιακή διαφορά 400 K και εξωτερική αντίσταση ίση με $65 \text{ m}\Omega$ η θερμοηλεκτρική γεννήτρια του μοντέλου αναπτύσσει διαφορά δυναμικού ίση με 0.18 Volt και προσδίδει παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς ίση με 0.38 Watt.



Εικόνα 3.9: Απεικόνιση της αναπτυσσόμενης διαφοράς δυναμικού του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.



Εικόνα 3.10: Απεικόνιση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς που προσδίδει το μοντέλο της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

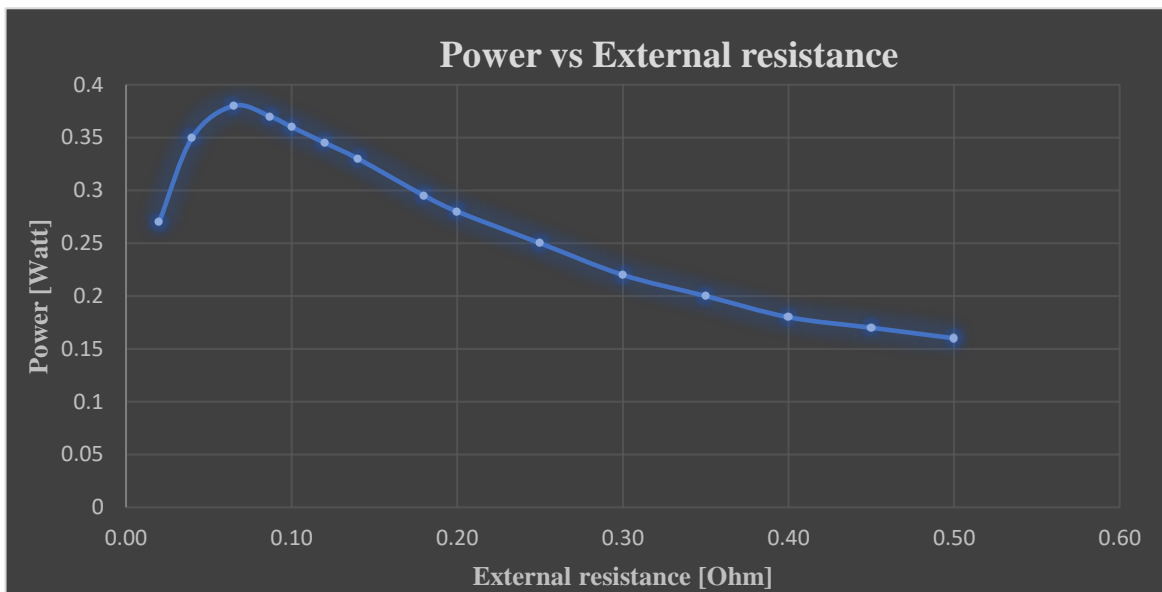
Όπως προαναφέρθηκε έγιναν δύο παραμετρικές αναλύσεις με σκοπό την ανάπτυξη γραφικών ισχύς ως προς την εξωτερική αντίσταση και ισχύς ως προς την ζεστή πλευρά της πλάκας. Κατά την παραμετρική ανάλυση ως προς την εξωτερική αντίσταση έγινε επίλυση του προβλήματος για διάφορες εξωτερικές αντιστάσεις φορτίου. Στην συνέχεια για κάθε λύση γινόταν καταγραφή της αντίστοιχης παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς της γεννήτριας. Το ίδιο πραγματοποιήθηκε και στην δεύτερη παραμετρική ανάλυση, όπου έγινε επίλυση του προβλήματος για διάφορες θερμοκρασίες θερμής πλευράς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Πιο κάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πρώτης παραμετρικής ανάλυσης δηλαδή η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς για διάφορες τιμές εξωτερικής αντίστασης σε θερμοκρασιακή διαφορά 400 K:

R.external [ohm]	0.02	0.04	0.087	0.1	0.14	0.18	0.2	0.25	0.3	0.4	0.45	0.5
Power [Watt]	0.27	0.35	0.37	0.36	0.33	0.295	0.28	0.25	0.22	0.18	0.17	0.16

Πίνακας 3-2: Παρουσίαση αποτελεσμάτων παραμετρικής ανάλυσης εξωτερικής αντίστασης.

Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων και με χρήση του προγράμματος Excel φτιάχτηκε η πιο κάτω γραφική της ισχύος ως προς εξωτερική αντίσταση:



Γράφημα 3-3: Απεικόνιση της μεταβολής ισχύος ως προς την εξωτερική αντίσταση για θερμοκρασιακή διαφορά 400K.

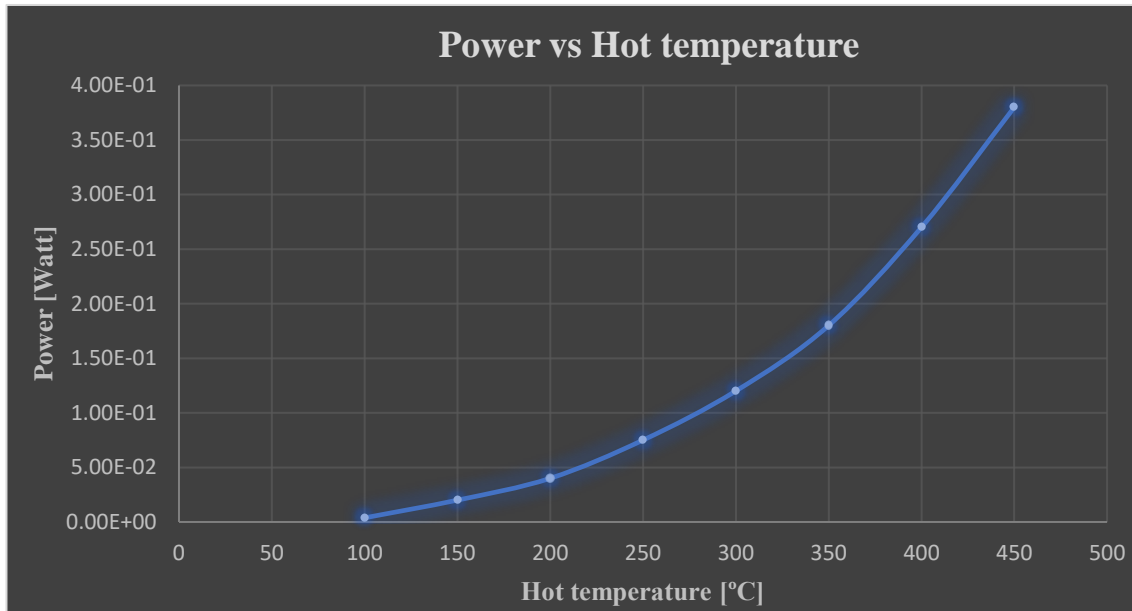
Όπως φαίνεται από την γραφική για σταθερή θερμοκρασιακή διαφορά στα άκρα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς μεταβάλλεται ανάλογα με την εξωτερική αντίσταση φορτίου. Αρχικά αυξάνοντας την εξωτερική αντίσταση αυξάνεται και η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς ως ότου πάρει μια μέγιστη τιμή. Στην συνέχεια περαιτέρω αύξηση της εξωτερικής αντίστασης φορτίου προκαλεί μείωση της παραγόμενης ισχύς. Το σημείο μεγιστοποίησης της ισχύς λαμβάνεται όταν η εξωτερική αντίσταση έχει τιμή ίση με την εσωτερική αντίσταση της γεννήτριας, όπου με βάση τη γραφική είναι 65 mΩhm.

Πιο κάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που πάρθηκαν κατά την δεύτερη παραμετρική ανάλυση:

T.hot [°C]	100	150	200	250	300	350	400	450
Power [Watt]	0.00	0.02	0.04	0.075	0.12	0.18	0.27	0.38
	38							

Πίνακας 3-3: Παρουσίαση αποτελεσμάτων παραμετρικής ανάλυσης της θερμοκρασίας θερμής πλευράς.

Η θερμοκρασία της κρύας πλευράς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας κρατήθηκε σταθερή και ίση με 50 ° C. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων και με χρήση του προγράμματος Excel φτιάχτηκε η πιο κάτω γραφική της ισχύος ως θερμοκρασία της ζεστής πλευράς της πλάκας:



Γράφημα 3-4: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος για εξωτερική αντίσταση 65 mOhm.

Μέσω του γραφήματος παρατηρείται ότι για σταθερή θερμοκρασία κρύας πλευράς της γεννήτριας και εξωτερικής αντίστασης, η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας της ζεστής πλευράς της. Με βάση διάγραμμα αυτή η αύξηση της ισχύος είναι μη γραμμική. Αξιοσημείωτο είναι το ότι υπάρχει ένα όριο στην αύξηση της θερμοκρασίας της ζεστής πλευράς της πλάκας το οποίο καθορίζεται από την θερμοκρασία λειτουργίας των θερμοηλεκτρικών υλικών που περιέχει η θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Για τα silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά η θερμοκρασία ζεστής πλευράς δεν πρέπει να υπερβεί τους 550 °C.

Όπως έδειξε η προσομοίωση το μοντέλο που αναπτύχθηκε παρέχει σχεδόν όμοια αποτελέσματα με το μοντέλο στο άρθρο [1]. Συγκεκριμένα σε μια θερμοκρασιακή διαφορά 400 K και εξωτερική αντίσταση η θερμοηλεκτρική γεννήτρια του μοντέλου που αναπτύχθηκε αναπτύσσει διαφορά δυναμικού ίση με 0.18 Volt και προσδίδει παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ 0.38 Watt. Στις ίδιες συνθήκες το μοντέλο του άρθρου αναπτύσσει διαφορά δυναμικού ίση με 0.16 Volt και έχει παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ ίση με 0.43 Watt.

Η τυπική απόκλιση μεταξύ δύο ποσοτήτων υπολογίζεται από την πιο κάτω εξίσωση:

$$\tau. \alpha. = \left\| \frac{(X_{\theta\epsilon\omega} - X_{\pi\epsilon\iota\rho})}{X_{\theta\epsilon\omega}} \right\| * 100 \text{ εξ.}(8)$$

Όπου:

$\tau. \alpha.$: η τυπική απόκλιση [%]

$X_{\theta\epsilon\omega}$: η θεωρητική τιμή της ποσότητας

$X_{\pi\epsilon\iota\rho}$: η πειραματική τιμή της ποσότητας

Για υπολογισμό της τυπικής απόκλισης μεταξύ των αποτελεσμάτων ως πειραματικές τιμές θεωρούνται οι τιμές των παραμέτρων από τα αποτελέσματα του μοντέλου που αναπτύχθηκε, ενώ σαν θεωρητικές τιμές ορίζονται οι τιμές των αποτελεσμάτων του μοντέλου του άρθρου πιστοποίησης. Δηλαδή ως πειραματική τιμή της διαφοράς δυναμικού θεωρείται τα 0.18 Volt και σαν θεωρητική τα 0.16 Volt. Για την παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς σαν πειραματική τιμή θεωρείται τα 0.38 Watt και σαν θεωρητική τα 0.43 Watt.

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μοντέλων:

Τυπική απόκλιση	Διαφορά δυναμικού	Παραγόμενη ισχύς
$\tau. \alpha.$ [%]	12.5	11.63

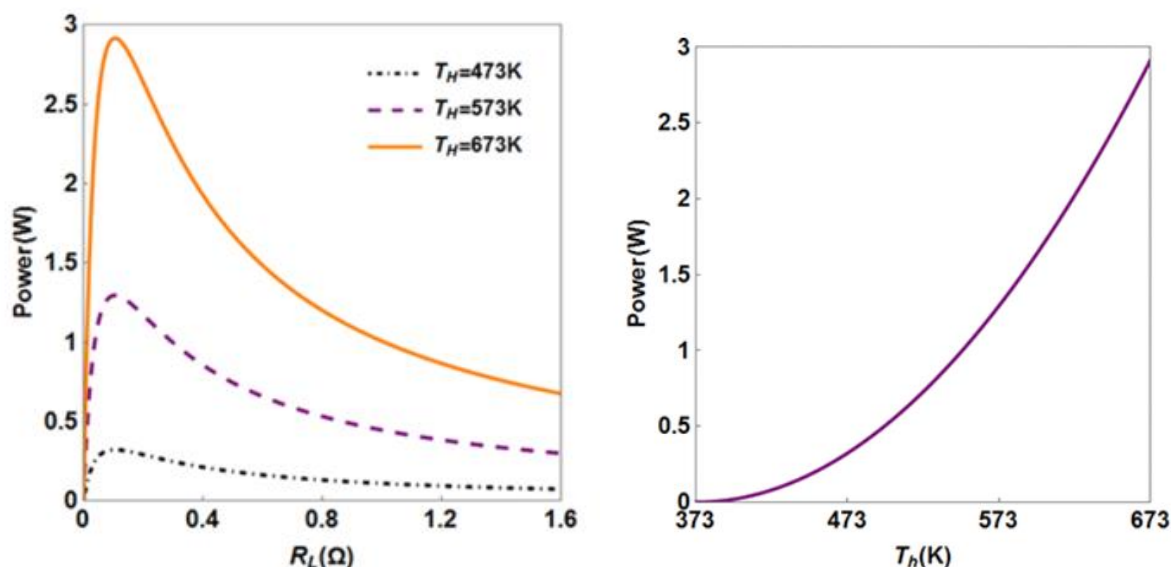
Πίνακας 3-4: Παρουσίαση των αποκλίσεων μεταξύ του μοντέλου που αναπτύχθηκε και εκείνου του άρθρου πιστοποίησης.

Όπως έδειξαν οι υπολογισμοί της απόκλισης υπάρχει μια μικρή διαφορά στην αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο μοντέλων η οποία επιφέρει μια ακόμη μικρότερη διαφορά στην παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ. Επίσης οι γραφικές παραστάσεις ισχύς ως προς εξωτερική αντίσταση, γραφήμα3.3, και ισχύς ως προς θερμή πλευρά της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, γράφημα3.4, που δημιουργήθηκαν βάσει των αποτελεσμάτων του μοντέλου συμπίπτουν με τις αντίστοιχες γραφικές που υπάρχουν στο άρθρο πιστοποίησης, γράφημα 3.1. και γράφημα 3.2.

Επιπρόσθετα, όπως προαναφέρθηκε με χρήση του μοντέλου μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και του γραφήματος ισχύς ως προς εξωτερική αντίσταση μπορεί να γίνει υπολογισμός της εσωτερικής αντίστασης της γεννήτριας. Αυτό γιατί με βάση την θεωρία η μέγιστη παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς της γεννήτριας λαμβάνεται όταν ο λόγος της εσωτερικής αντίστασης ως προς την εξωτερική αντίσταση φορτίου είναι

ίσος με 1 ή αλλιώς όταν η εξωτερική αντίσταση φορτίου είναι ίση με την εσωτερική αντίσταση της γεννήτριας. Από το γράφημα 3.3 της ισχύς ως προς την εξωτερική αντίστασης διακρίνεται ότι η μέγιστη ισχύς λαμβάνεται όταν η εξωτερική αντίσταση είναι ίση με 65 mΩ άρα και η εσωτερική αντίσταση της γεννήτριας έχει αυτή την τιμή. Αυτό συμπίπτει με τα αποτελέσματα του άρθρου πιστοποίησης [1] για την τιμή αντίστασης που μεγιστοποιείται η ισχύς θερμοκρασιακή διαφορά 400 K.

Τέλος, οι γραφικές παραστάσεις που αναπτύχθηκαν από τα αποτελέσματα του μοντέλου συμπίπτουν ποιοτικά με αντίστοιχα γραφήματα που υπάρχουν στην βιβλιογραφία και παρουσιάζονται πιο κάτω. Αυτό σημαίνει ότι η λειτουργία του μοντέλου είναι ορθή καθώς τα αποτελέσματα που παρέχει υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας συμπίπτουν με εκείνα που υπάρχουν στην βιβλιογραφία.



Γράφημα 3-5: Απεικόνιση των γραφημάτων ισχύς ως προς εξωτερική αντίσταση και θερμοκρασίας θερμής πλευράς που υπάρχουν στην βιβλιογραφία.[26]

3.5 Ανάπτυξη μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 2 και 8 ζεύγη θερμοστοιχεία

Στο στάδιο αυτό πρέπει να γίνει μεταφορά του μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που αναπτύχθηκε στο υποκεφάλαιο 3.3 του οποίου πιστοποιήθηκε η λειτουργία του, σε γεωμετρία γεννήτριας που δύναται να κατασκευαστεί στο εργαστήριο. Πειραματικά στο εργαστήριο θα γίνει κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας η οποία

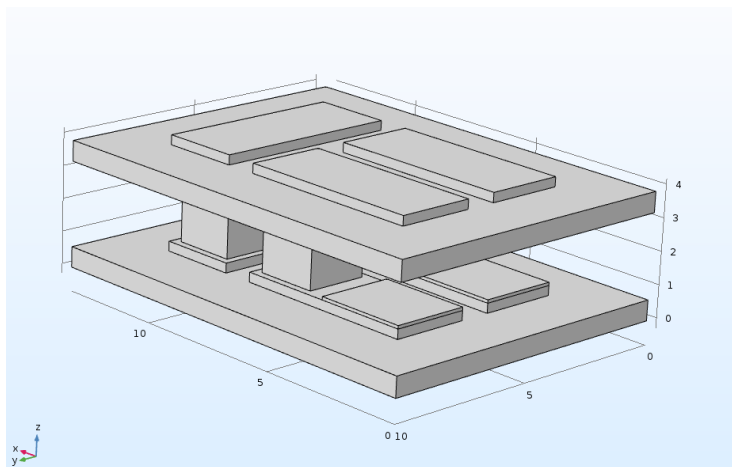
θα περιέχει 2 και 8 ζεύγη θερμοστοιχεία. Άρα πρέπει να γίνει μεταφορά του αναπτυχθέντος μοντέλου σε γεννήτριες που περιέχουν αυτόν τον αριθμό θερμοστοιχείων. Σκοπός είναι να παρθούν αποτελέσματα από τα υπολογιστικά μοντέλα στην COMSOL και σε μεταγενέστερο στάδιο να γίνει σύγκριση τους με αυτά των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών.

Αρχικά επιλέχθηκαν τα πακέτα που θα χρησιμοποιηθούν για ανάπτυξη του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Πιο αναλυτικά έγινε επιλογή του πακέτου θερμοηλεκτρικού φαινομένου (Thermoelectric effect) καθώς και του ηλεκτρικού κυκλώματος (Electrical Circuit). Στο πακέτο θερμοηλεκτρικού φαινομένου εμπεριέχεται ο τομέας μεταφοράς θερμότητας σε στερεά σώματα, ο τομέας των ηλεκτρικών ρευμάτων και ο τομέας Multiphysics. Μετά επιλέχθηκε η μελέτη σταθερής κατάστασης (stationary) αφού ενδιαφέρον μας είναι μόνο η επίγνωση της συμπεριφοράς που έχει η θερμοηλεκτρική γεννήτρια σε κατάσταση ισορροπίας.

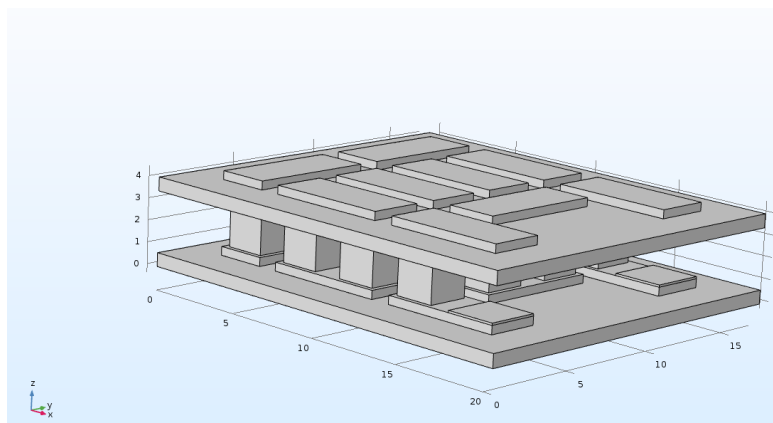
Στην συνέχεια εισάχθηκαν οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των silicide-based θερμοηλεκτρικών υλικών που θα χρησιμοποιηθούν μεταγενέστερα για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Όπως προαναφέρθηκε τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτή την διατριβή είναι p-type HMS και n-type MSS. Συγκεκριμένα οι ιδιότητες που καταγράφηκαν στο COMSOL για αυτά τα δύο υλικά είναι ο συντελεστής Seebeck, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα ως προς την θερμοκρασία καθώς και η πυκνότητα και θερμοχωρητικότητα κάθε υλικού. Οι μετρούμενες ιδιότητες που εισάχθηκαν στο COMSOL πάρθηκαν από μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο σε παλαιότερο στάδιο από ερευνητές που ασχολούνται με αυτά τα υλικά.

Μετά χτίστηκε η γεωμετρία θερμοηλεκτρικής γεννήτριας 2 και 8 ζευγών θερμοστοιχείων. Αξιοσημείωτο είναι ότι οι πλάκες alumina που αγοράστηκαν για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών στο εργαστήριο έχουν ενσωματωμένα μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού και από τις δύο πλευρές τους, ώστε κάθε μια να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως άνω ή κάτω πλάκα κατά την κατασκευή γεννήτριας. Για αυτό τον λόγο κατά την κατασκευή της γεωμετρίας του μοντέλου τοποθετήθηκαν τα επιπρόσθετα μεταλλικά ηλεκτρόδια ώστε το υπολογιστικό μοντέλο να αντικατοπτρίζει πλήρως το πειραματικό.

Στις πιο κάτω εικόνες παρουσιάζονται οι γεωμετρίες των δύο θερμοηλεκτρικών γεννητριών:



Εικόνα 3.11: Απεικόνιση της γεωμετρίας του μοντέλου με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία.



Εικόνα 3.12: Απεικόνιση της γεωμετρίας του μοντέλου με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.

Ο πιο κάτω πίνακας παρουσιάζει τις διαστάσεις των διαφόρων στοιχείων που απαρτίζουν τις δύο θερμοηλεκτρικές γεννήτριες:

Αριθμός ζευγών θερμοστοιχείων	Θερμοστοιχεία	Λωρίδες χαλκού	Πλάκα alumina
2	$2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$	$2.5 \times 6 \times 0.3 \text{ mm}^3$	$13.50 \times 10 \times 0.63 \text{ mm}^3$
8	$2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$	$2.5 \times 6 \times 0.3 \text{ mm}^3$	$20.50 \times 17 \times 0.63 \text{ mm}^3$

Πίνακας 3-5: Παρουσίαση των διαστάσεων των διαφόρων μερών της γεωμετρίας της γεννήτριας.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για ορισμό των διαφόρων μερών κάθε μιας από τις δύο θερμοηλεκτρικές γεννήτριες είναι:

1) Δύο πλάκες κεραμικού Alumina

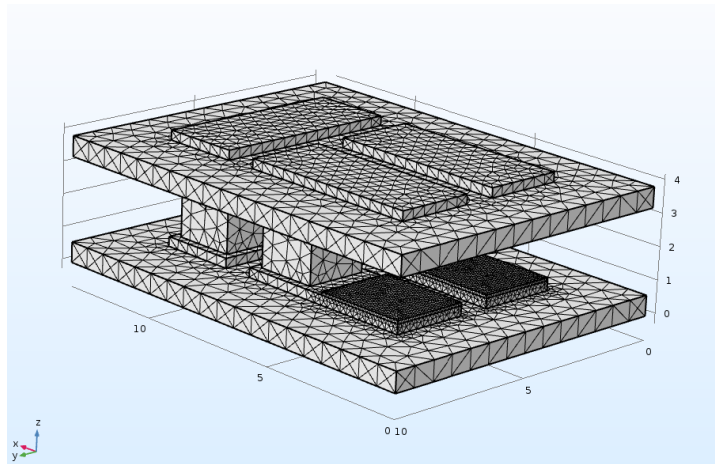
- 2)Χαλκός για τα ηλεκτρόδια που ακουμπούν στις κεραμικές πλάκες
- 3)P-type Higher Manganese Silicide θερμοηλεκτρικό υλικό
- 4)N-type Magnesium Silicide θερμοηλεκτρικό υλικό

Στην συνέχεια έγινε ανάπτυξη του μοντέλου σε κάθε μια από τις δύο γεωμετρίες θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Ο τρόπος που αναπτύχθηκε το μοντέλο είναι ίδιος με αυτόν που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.3. Επιπρόσθετα στα μοντέλα έγινε εισαγωγή της πειραματικής μέσης αντίστασης επαφής του p και n-type θερμοηλεκτρικού υλικού σε κάθε επαφή θερμοστοιχείου-λωρίδας χαλκού. Αυτό έγινε χρησιμοποιώντας την επιλογή contact impedance που υπάρχει στο τομέα electric currents. Η τιμή της μέσης αντίστασης επαφής πάρθηκε από το υποκεφάλαιο 4.16 και υποκεφάλαιο 4.18 βάσει των πειραμάτων που έγιναν στις συνθήκες που μεταγενέστερα θα κατασκευαστούν οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές αντίστασης επαφής που εισάχθηκαν στο COMSOL:

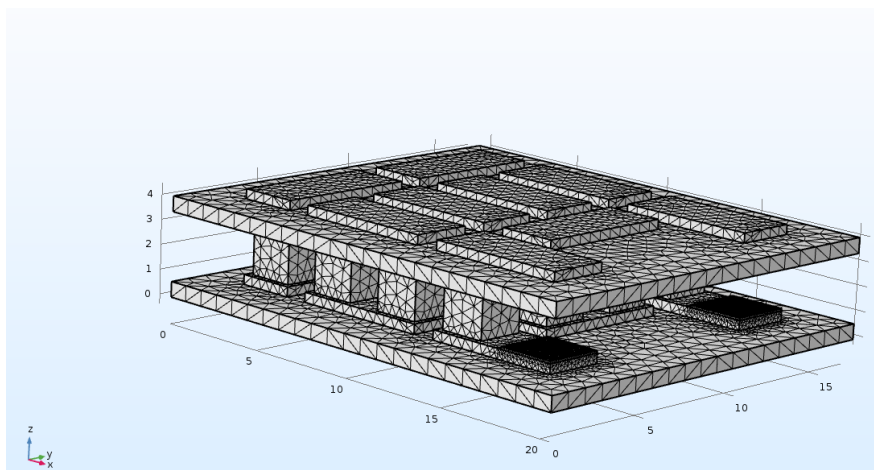
Θερμοηλεκτρικό υλικό	Συνθήκη κατασκευής γεννήτριας	Μέση αντίσταση επαφής [Ωcm^2]
p-type HMS	730 °C για 15 λεπτά με ροή αργού	2.41×10^{-5}
n-type MSS	730 °C για 15 λεπτά με ροή αργού	8.87×10^{-5}

Πίνακας 3-6: Παρουσίαση των τιμών αντιστάσεων επαφής ανά συνθήκη ανάπτυξης ηλεκτρικών επαφών.

Για επίλυση του προβλήματος κάθε μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας έγινε χρήση πλέγματος με πυκνότητα finer:

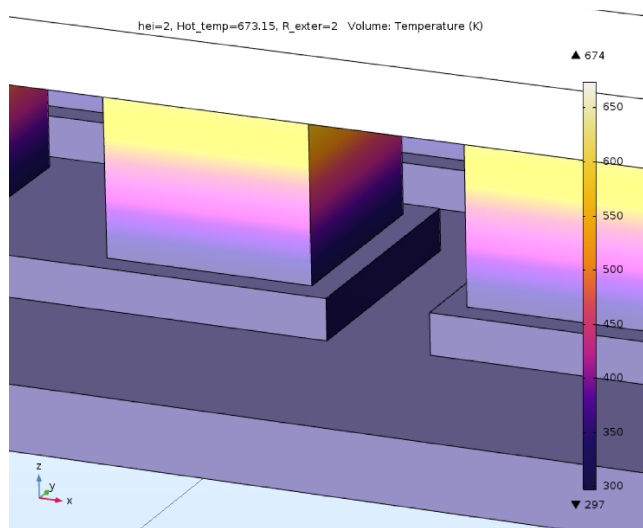


Εικόνα 3.13: Απεικόνιση πλέγματος finer στην γεννήτρια με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία.

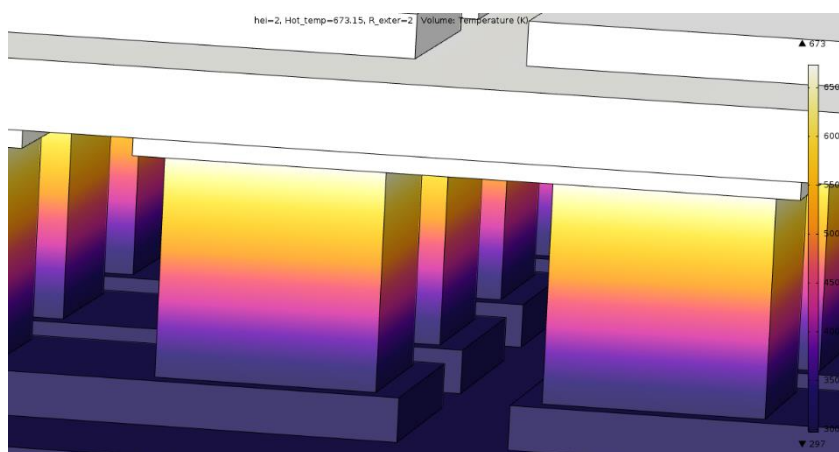


Εικόνα 3.14: Απεικόνιση πλέγματος finer στην γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.

Επιλέχθηκε πλέγμα πυκνότητας finer γιατί με αυτό παρέχεται η συγκλίνουσα λύση κάθε προβλήματος και ταυτόχρονα οι εικόνες των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται έχουν πιο ευδιάκριτα χρώματα. Αυτή η παρατήρηση τεκμηριώνεται με τις δύο πιο κάτω εικόνες:



Εικόνα 3.15: Απεικόνιση των χρωμάτων θερμοκρασίας στην γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχείων επιλύοντας το πρόβλημα με πλέγμα πυκνότητας coarser.



Εικόνα 3.16 Απεικόνιση των χρωμάτων θερμοκρασίας στην γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχείων επιλύοντας το πρόβλημα με πλέγμα πυκνότητας finer.

3.6 Αποτελέσματα προσομοίωσης θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία

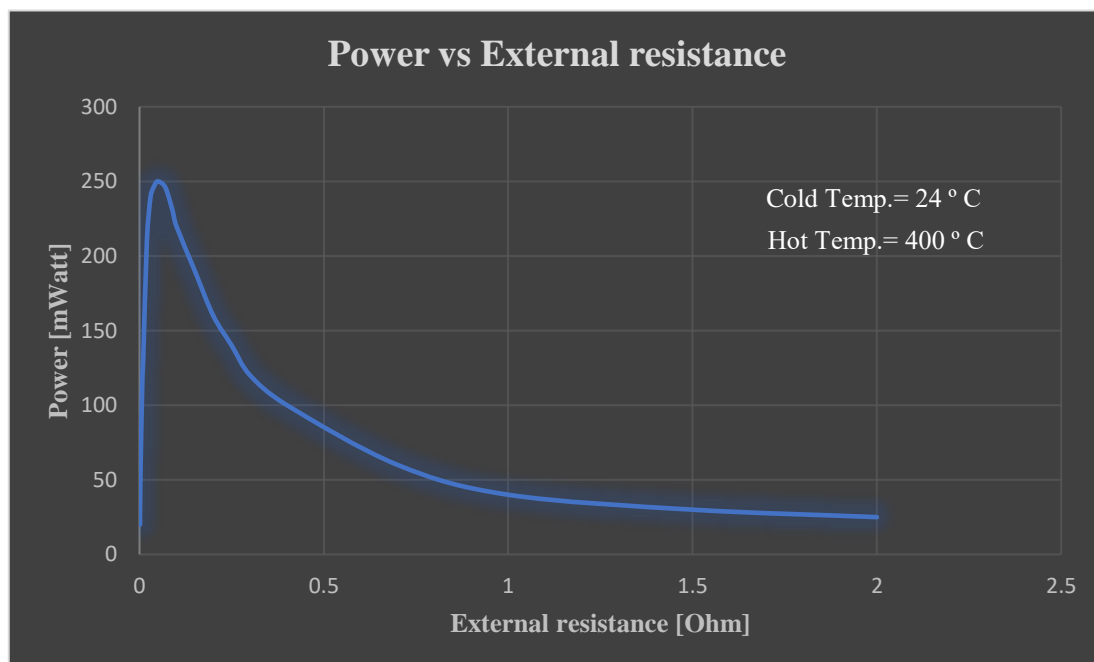
Αρχικά σκοπός ήταν ο υπολογισμός της εσωτερικής αντίστασης της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας του μοντέλου με τα 2 ζεύγη θερμοστοιχεία. Αυτό επιτυγχάνεται με μια παραμετρική ανάλυση ως προς την εξωτερική αντίσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος. Ουσιαστικά η θερμοκρασιακή διαφορά στα άκρα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας διατηρείται σταθερή και μεταβάλλεται η εξωτερική αντίσταση. Με βάση την θεωρία η ισχύς που παρέχει η γεννήτρια μεγιστοποιείται όταν

ο λόγος εξωτερικής προς την εσωτερική της αντίστασης είναι ίσος με 1. Άρα κατά την μεγιστοποίηση της ισχύς η εσωτερική αντίσταση ισούται με την εξωτερική.

Τα πιο κάτω αποτελέσματα πάρθηκαν ορίζοντας την κρύα πλευρά της γεννήτριας ίση με 24 °C και την θερμή ίση με 400 °C:

R.external [Ohm]	0.001	0.008	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.07	0.09	0.1	0.2	0.3	1.5	2
Power [mWatt]	20	120	130	210	240	247	250	246	230	220	160	120	30	25

Πίνακας 3-7: Παρουσίαση των τιμών ισχύος για διάφορες τιμές εξωτερικής αντίστασης. Με προσθήκη αυτών των αποτελεσμάτων στην Excel κατασκευάζεται η πιο κάτω γραφική ισχύος ως προς εξωτερική αντίσταση:



Γράφημα 3-6: Απεικόνιση της μεταβολής ισχύος ως προς την εξωτερική αντίσταση.

Η μορφή της γραφικής που λαμβάνεται με χρήση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης συμπίπτει με την μορφή των γραφικών που υπάρχουν στην βιβλιογραφία. Ξεκινώντας από χαμηλές τιμές αντίστασης, αρχικά καθώς αυξάνεται η αντίσταση αυξάνεται και η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Αυτό συνεχίζεται ως ότου η ισχύς πάρει μια μέγιστη τιμή που στην περίπτωση αυτή είναι τα 250 mWatt. Στην συνέχεια περαιτέρω αύξηση της αντίστασης επιφέρει μείωση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς. Βάσει του γραφήματος η ηλεκτρική ισχύς της γεννήτριας μεγιστοποιείται όταν η εξωτερική αντίσταση είναι ίση με 0.05 Ohm. Άρα μέσω της

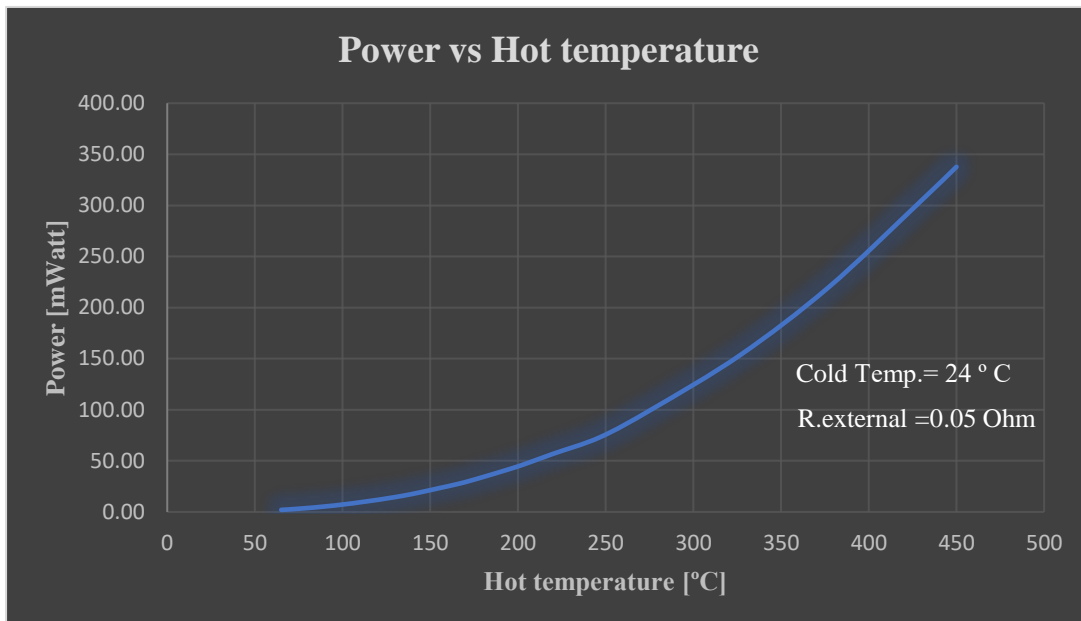
παραμετρικής ανάλυσης που έγινε με βάση την θεωρία μπορεί να ειπωθεί ότι η εσωτερική αντίσταση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας είναι ίση με 0.05 Ohm.

Στην συνέχεια έγινε παραμετρική ανάλυση ως προς την θερμοκρασία της θερμής πλευράς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Ουσιαστικά κρατήθηκε σταθερή η τιμή της εξωτερικής αντίστασης και μεταβαλλόταν η θερμοκρασία της θερμής κεραμικής πλάκας alumina. Η διαδικασία αυτή έγινε έτσι ώστε να παρθούν γραφήματα ισχύος ως προς θερμοκρασία και να γίνει μια σύγκριση με τα αντίστοιχα γραφήματα του χαρακτηρισμού των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών που θα φτιαχτούν σε μεταγενέστερο στάδιο. Αρχικά έγινε παραμετρική ανάλυση ως προς την θερμοκρασία της θερμής πλευράς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας ορίζοντας την εξωτερική αντίσταση φορτίου ίση με την εσωτερική αντίσταση που βρέθηκε προηγουμένως, δηλαδή 0.05 Ohm, ώστε να παρθεί η θερμοκρασιακή μεταβολή της μέγιστης παραγόμενης ισχύος. Ο πιο κάτω πίνακας παρουσιάζει μερικά από τα αποτελέσματα που πάρθηκαν ορίζοντας την θερμοκρασία κρύας πλευράς γεννήτριας ίση με 24 °C και την εξωτερική αντίσταση ίση με 0.05 Ohm:

T.hot [°C]	65	95	145	165	205	220	246.85	276.85	326.85	426.85	450
Power [mWatt]	2.02	6.21	19.47	27.09	47.56	56.87	73.20	101.01	153.68	299.55	337.72

Πίνακας 3-8: Παρουσίαση των τιμών ισχύος σε διαφορετικές θερμοκρασίες για εξωτερική αντίσταση 0.05 Ohm.

Με προσθήκη των αποτελεσμάτων στην Excel κατασκευάζεται η πιο κάτω γραφική παράσταση ισχύος ως προς θερμοκρασία:



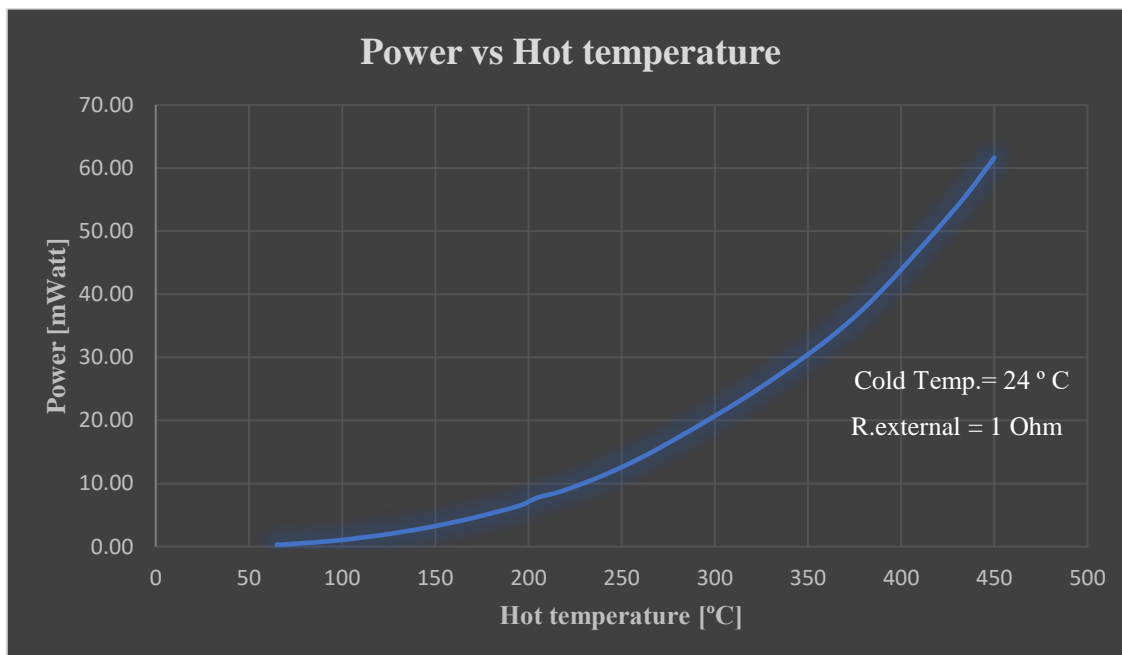
Γράφημα 3-7: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος για εξωτερική αντίσταση 0.05 Ohm και θερμοκρασία κρύας πλευράς 24 ° C.

Μετά για μελέτη της επίδρασης που έχει η εξωτερική αντίσταση στην παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς και για σκοπό χρήσης αυτών των αποτελεσμάτων κατά την σύγκριση με τις πειραματικές θερμοηλεκτρικές γεννήτριες, επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία ορίζοντας την εξωτερική αντίσταση ίση με 1 Ohm. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από την λύση του προβλήματος:

T.hot [°C]	65	95	145	165	205	220	246.85	276.85	326.85	426.85	450
Power [mWatt]	0.29	0.91	2.97	4.19	7.78	9	12.16	16.72	25.68	52.83	61.63

Πίνακας 3-9: Παρουσίαση των τιμών ισχύος σε διαφορετικές θερμοκρασίες για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm.

Με χρήση των πιο πάνω αποτελεσμάτων κατασκευάζεται η πιο κάτω γραφική παράσταση:



Γράφημα 3-8: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύς για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm και θερμοκρασία κρύας πλευράς 24 ° C.

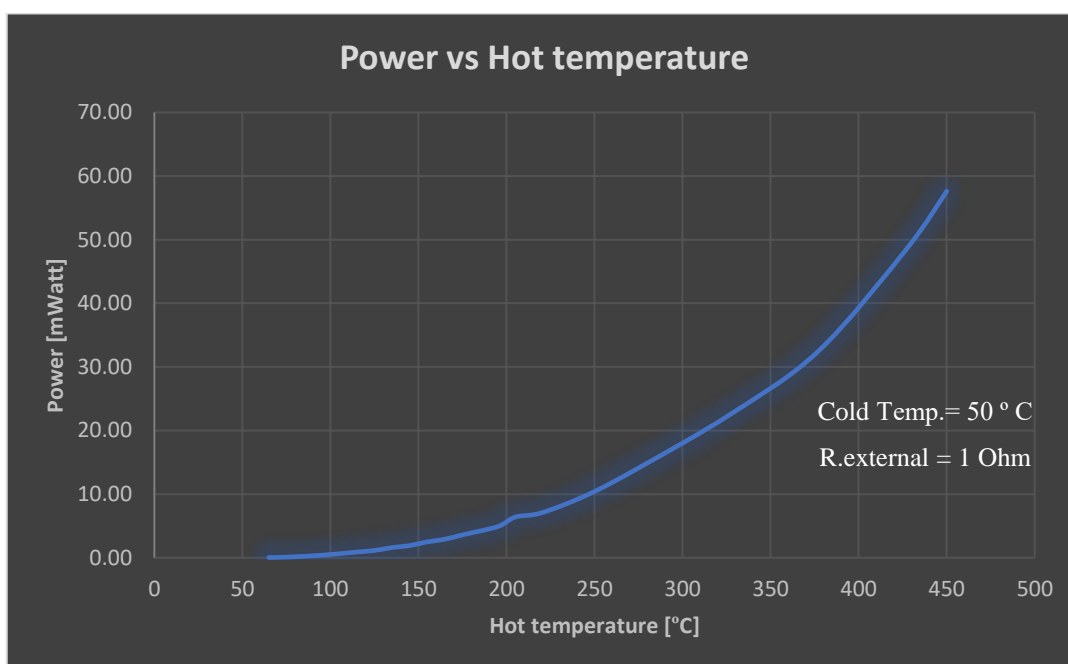
Όπως διακρίνεται οι δύο γραφικές παραστάσεις ισχύος ως προς θερμοκρασία θερμής πλευράς έχουν την ίδια μορφή αλλά κάθε φορά διαφορετική τιμή παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς. Η θερμοηλεκτρική γεννήτρια που λειτουργεί με εξωτερική αντίσταση ίση με 0.05 Ohm, δηλαδή ίση με την εσωτερική της αντίσταση, παράγει μεγαλύτερη ισχύ στην ίδια θερμοκρασιακή διαφορά συγκριτικά με την περίπτωση που η εξωτερική αντίσταση είναι ίση με 1 Ohm. Με κρύα πλευρά στους 24 °C και θερμή στους 450 °C η γεννήτρια με 0.05 Ohm εξωτερική αντίσταση προσδίδει 337.72mWatt ενώ αυτή με 1 Ohm μόνο 61.63mWatt. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι η γεννήτρια με εξωτερική αντίσταση 0.05 Ohm λειτουργεί σε συνθήκες όπου ο λόγος εξωτερικής προς εσωτερικής αντίστασης είναι ίσος με 1 άρα προσδίδει την μέγιστη παραγόμενη ισχύς, πράγμα που πιστοποιεί και την θεωρία.

Μετέπειτα έγινε η ίδια διαδικασία αλλάζοντας μόνο την θερμοκρασία της κρύας πλευράς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα που πάρθηκαν ορίζοντας την θερμοκρασία κρύας πλευράς ίση με 50 °C και την εξωτερική αντίσταση ίση με 1 Ohm:

T.hot [°C]	65	95	145	165	205	220	246.85	276.85	326.85	426.85	450
Power [mWatt]	0.04	0.40	1.91	2.91	6.40	7.07	10	14.40	22.50	48.40	57.60

Πίνακας 3-10: Παρουσίαση των τιμών ισχύος σε διαφορετικές θερμοκρασίες για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm.

Χρησιμοποιώντας αυτά τα αποτελέσματα κατασκευάζεται η πιο κάτω γραφική παράσταση:



Γράφημα 3-9: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm και θερμοκρασία κρύας πλευράς 50 °C.

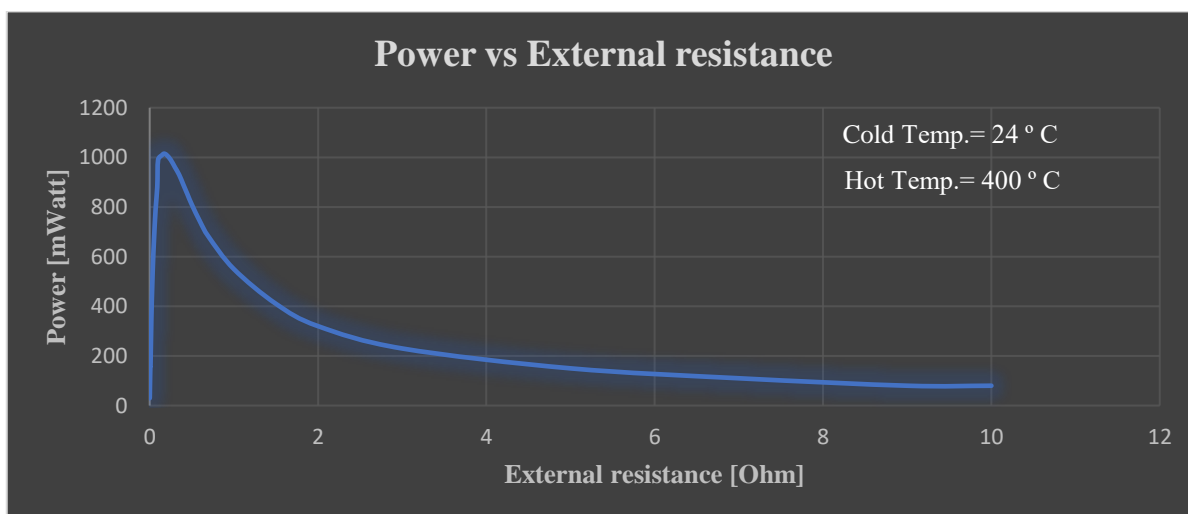
Η πιο πάνω γραφική είναι όμοια με την αντίστοιχη που φτιάχτηκε χρησιμοποιώντας την ίδια εξωτερική αντίσταση αλλά θερμοκρασία κρύας πλευράς 24°C. Ουσιαστικά η γραφική αυτή είναι μετατοπισμένη δεξιά κατά 26°C όπου είναι η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των κρύων πλευρών των θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Αυτό αποδεικνύει ότι στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια αυτό που παίζει ρόλο στην παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ είναι η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο πλευρών της και όχι μόνο η θερμοκρασία της θερμής πλευράς.

3.7 Αποτελέσματα προσομοίωσης θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία

Όπως προηγουμένως στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια με τα 2 ζεύγη θερμοστοιχεία έτσι και σε αυτή με τα 8 ζεύγη, είναι επιθυμητή η επίγνωση της εσωτερικής αντίστασης της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Για αυτό τον λόγο έγινε μια παραμετρική ανάλυση ως προς την εξωτερική αντίσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα που πάρθηκαν κατά την προσομοίωση ορίζοντας την κρύα πλευρά της γεννήτριας ίση με 24 °C και την θερμή ίση με 400 °C:

R.external [Ohm]	0.001	0.01	0.09	0.1	0.15	0.17	0.2	0.6	1	2	5	9	10
Power [Watt]	0.03	0.16	0.88	0.99	1.01	1.015	1.01	0.74	0.55	0.32	0.15	0.08	0.08

Πίνακας 3-11: Παρουσίαση των τιμών ισχύος σε διαφορετικές εξωτερικές αντιστάσεις. Με προσθήκη των αποτελεσμάτων στην Excel κατασκευάζεται η πιο κάτω γραφική παράσταση ισχύος ως προς εξωτερική αντίσταση:



Γράφημα 3-10: Απεικόνιση της μεταβολής ισχύος ως προς την εξωτερική αντίσταση φορτίου.

Το γράφημα έχει την ίδια μορφή με το προηγούμενο που φτιάχτηκε για την θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία καθώς και με τα αντίστοιχα γραφήματα της βιβλιογραφίας. Όπως διακρίνεται αρχικά καθώς η αντίσταση αυξάνεται η ισχύς αυξάνεται ως μια μέγιστη τιμή, που στην περίπτωση αυτή είναι τα 1.015 Watt. Μετά την μεγιστοποίηση της ισχύος περαιτέρω αύξηση της αντίστασης επιφέρει μείωση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος. Βάσει του γραφήματος η εξωτερική αντίσταση όπου

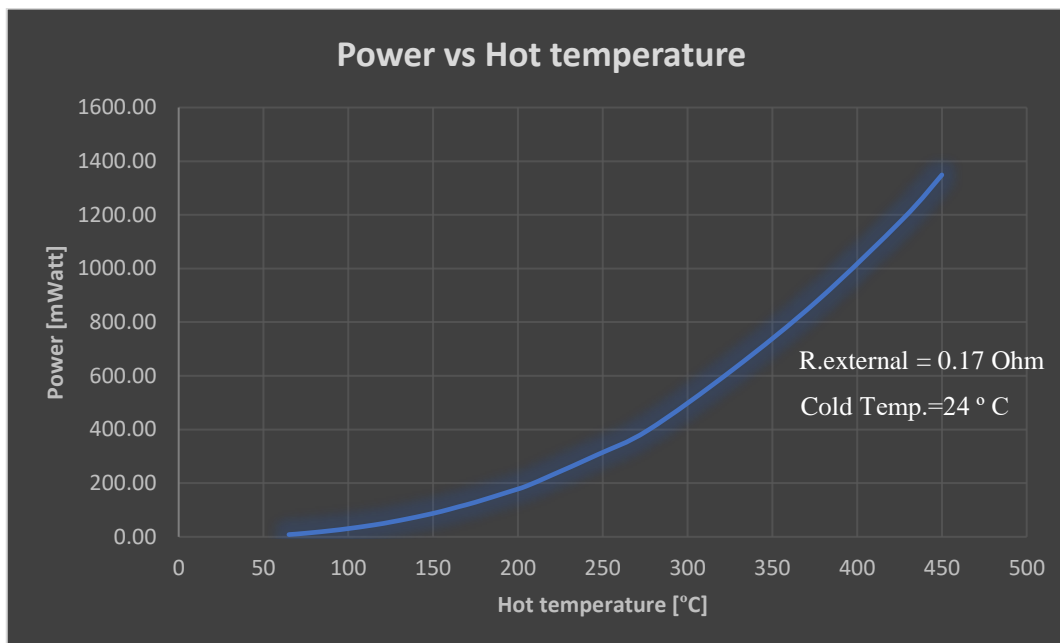
η ισχύς μεγιστοποιείται, άρα και η εσωτερική αντίσταση, είναι ίση με 0.17 Ohm. Η εσωτερική αντίσταση αυτής της γεννήτριας είναι μεγαλύτερη κατά μια τάξη μεγέθους από εκείνη της γεννήτριας που περιέχει 2 ζεύγη θερμοστοιχεία. Αυτό αιτιολογείται από το ότι αυτή η θερμοηλεκτρική γεννήτρια περιέχει μεγαλύτερο αριθμό θερμοστοιχείων καθώς και ηλεκτρικών επαφών μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων-θερμοηλεκτρικών υλικών.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση ως προς την θερμοκρασία της θερμής πλευράς της γεννήτριας. Αρχικά η ανάλυση αυτή έγινε για τιμή εξωτερικής αντίστασης ηλεκτρικού κυκλώματος ίση με την εσωτερική αντίσταση της γεννήτριας που βρέθηκε προηγουμένως, δηλαδή 0.17 Ohm, ώστε να παρθεί γράφημα της θερμοκρασιακής μεταβολής της μέγιστης παραγόμενης ισχύος. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα που πάρθηκαν ορίζοντας την θερμοκρασία της κρύας πλευράς της γεννήτριας ίση με 24°C και την εξωτερική αντίσταση ίση με 0.17 Ohm:

T.hot [°C]	65	95	145	165	205	220	246.85	276.85	326.85	426.85	450
Power [mWatt]	8.40	26.60	80.40	112	189	230	305.90	397.80	623.70	1183.50	1348.80

Πίνακας 3-12: Παρουσίαση των τιμών ισχύος για διαφορετικές θερμοκρασίας με εξωτερική αντίσταση 0.17 Ohm.

Χρησιμοποιώντας τα πιο πάνω αποτελέσματα αναπτύσσεται η γραφική παράσταση ισχύος προς θερμοκρασία θερμής πλευράς:



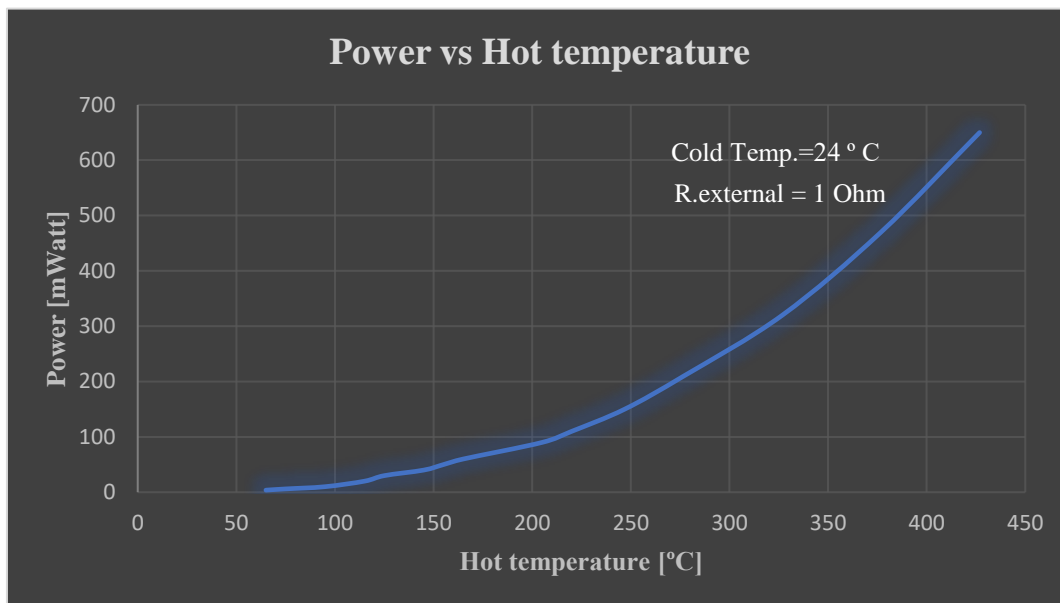
Γράφημα 3-11: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής ισχύος για εξωτερική αντίσταση 0.17 Ohm.

Μετά επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία ορίζοντας όμως την εξωτερική αντίσταση ίση με 1 Ohm. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα που πάρθηκαν θέτοντας την κρύα πλευρά της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας ίση με 24 °C και την εξωτερική αντίσταση ίση με 1 Ohm:

T.hot [°C]	65	75	95	115	145	165	205	220	246.85	276.85	376.85	426.85
Power [mWatt]	3.8	6.02	10	20	40	60	90	110	150	210	370	650

Πίνακας 3-13: Παρουσίαση των τιμών ισχύος σε διαφορετικές θερμοκρασίες για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm.

Με προσθήκη των αποτελεσμάτων στην Excel κατασκευάζεται η πιο κάτω γραφική παράσταση ισχύος ως προς θερμοκρασία θερμής πλευράς της γεννήτριας:



Γράφημα 3-12: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος για εξωτερικής αντίσταση 1 Ohm.

Οι δύο γραφικές ισχύος ως προς θερμοκρασία θερμής πλευράς έχουν την ίδια μορφή αλλά αριθμητικά διαφέρουν. Το γράφημα με εξωτερική αντίσταση 0.17 Ohm παρουσιάζει μεγαλύτερη παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ στην ίδια θερμοκρασιακή διαφορά συγκριτικά με το γράφημα που αντιστοιχεί σε εξωτερική αντίσταση 1 Ohm. Σε θερμοκρασία θερμής πλευράς πλάκας 426.85 °C η θερμοηλεκτρική γεννήτρια με εξωτερική αντίσταση 0.17 Ohm προσδίδει 1183.50 mWatt ενώ εκείνη με 1 Ohm μόνο 650mWatt. Η διαφορά αυτή στην ηλεκτρική ισχύ οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμοηλεκτρική γεννήτρια με εξωτερική αντίσταση 0.17 Ohm λειτουργεί σε συνθήκες όπου ο λόγος εξωτερικής προς εσωτερικής αντίστασης είναι ίσος με 1, για αυτό τον λόγο η ισχύς που προσδίδει κάθε φορά είναι η μέγιστη παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς.

3.8 Συμπεράσματα κεφαλαίου 3

Σε γενικές γραμμές όλες οι γραφικές που αναπτύχθηκαν από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των θερμοηλεκτρικών γεννητριών έχουν γνωστή μορφή καθώς είναι όμοιες με εκείνες της βιβλιογραφίας. Τα γραφήματα της ισχύος ως προς την εξωτερική αντίσταση μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία για εύρεση της εσωτερικής αντίστασης της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, ενώ με εκείνα της ισχύος ως προς την θερμοκρασία θερμής πλευράς μπορεί να γίνει πρόβλεψη της παραγόμενης ηλεκτρικής

ισχύς σε δεδομένη θερμοκρασιακή διαφορά και αντίσταση φορτίου. Μέσω αυτών των παρατηρήσεων μπορεί να ειπωθεί ότι το μοντέλο που αναπτύχθηκε είναι αξιόπιστο και ότι το υπολογιστικό πακέτο COMSOL 5.2 MULTIPHYSICS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κατανόηση, μελέτη και πρόβλεψη της λειτουργίας μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Κεφάλαιο 4

4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΠΑΦΩΝ

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται όλα τα στάδια προετοιμασίας του θερμοηλεκτρικού για να πάει από μορφή σκόνης σε θερμοστοιχεία κυβικού σχήματος τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Τα στάδια αυτά περιλαμβάνουν την σύνθεση και διαδικασία πρέσας για δημιουργία του pellet, την διαδικασία τριψίματος για μείωση του ύψους του, την επιμετάλλωση και διαδικασία κοψίματος. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται για δημιουργία των ηλεκτρικών επαφών και για μέτρηση της αντίστασης επαφής. Επίσης περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για αποτροπή ανάπτυξης ρωγμών στο τύπου ρ HMS και για βελτιστοποίηση της αντίστασης επαφής του. Τέλος παρουσιάζεται η αντίσταση επαφής που προσδίδουν στο MSS οι συνθήκες συγκόλλησης του HMS και οι τελικές κοινές συνθήκες συγκόλλησης.

4.1 Σύνθεση

Σύνθεση είναι η διαδικασία κατά την οποία ετοιμάζεται η σκόνη του θερμοηλεκτρικού υλικού. Η διαδικασία αυτή γίνεται με χρήση του glove box που υπάρχει στο εργαστήριο, ο χώρος του οποίου διαχωρίζεται από την ατμόσφαιρα. Τα διάφορα υλικά του εργαστηρίου είναι τοποθετημένα μέσα στο glove box το οποίο περιέχει αδρανές αέριο Αργόν, έτσι ώστε τα υλικά αυτά να μην αντιδρούν με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.



Εικόνα 4.1: Απεικόνιση glove box.

Η πρόσβαση κάποιου στο glove box επιτρέπεται μόνο με την χρήση των γαντιών που βρίσκονται στην επιφάνεια του έτσι ώστε να μην υπάρχει επικοινωνία του εξωτερικού περιβάλλοντος με το εσωτερικό του. Η προσθήκη κάποιου στοιχείου από έξω στο εσωτερικό του glove box γίνεται με χρήση vacuum chamber που υπάρχει ενσωματωμένο στο glove box. Το chamber αυτό περιέχει δύο θύρες όπου η μια επικοινωνεί με το εσωτερικό του glove box και η άλλη με το περιβάλλον του εργαστηρίου. Επίσης το chamber αυτό είναι ενωμένο με μία αντλία που μπορεί να δημιουργήσει κενό καθώς και με παροχή Αργού.

Για προσθήκη αντικειμένου στο εσωτερικό του glove box αρχικά κλείνεται η αντλία κενού και ανοίγεται η παροχή Αργού στο chamber έτσι ώστε η πίεση του να γίνει ίση με την ατμοσφαιρική πίεση. Στην συνέχεια διακόπτεται η παροχή Αργού και ανοίγεται η μια θύρα του chamber, η οποία επικοινωνεί με το περιβάλλον του εργαστηρίου, και το αντικείμενο τοποθετείται μέσα στο θάλαμο. Η θύρα αυτή σφραγίζεται και ανοίγεται η αντλία κενού για 15 λεπτά, έτσι ώστε ο θάλαμος να είναι υπό κενό και να μην περιέχει σωματίδια οξυγόνου. Στην συνέχεια κλείνεται η αντλία και ανοίγεται η παροχή Αργού ως ότου η πίεση γίνει ατμοσφαιρική. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνολικά 3 φορές. Τέλος ανοίγεται η θύρα του chamber, που επικοινωνεί με το glove box, και το αντικείμενο που περιέχεται στο chamber τοποθετείται μέσα στο glove box και κλείνεται η θύρα.

Πιο κάτω παρουσιάζεται το vacuum chamber που βρίσκεται ενσωματωμένο στο glove box:



Εικόνα 4.2: Απεικόνιση vacuum chamber.

Αρχικά βάσει της συνταγής θερμοηλεκτρικού υλικού γίνεται υπολογισμός των μαζών του κάθε στοιχείου της που πρέπει να υπάρχει σε μια καθορισμένη ποσότητα σκόνης του υλικού αυτού. Στην συνέχεια το δοχείο άλεσης/vial τοποθετείται μέσα στο glove box με την προαναφερόμενη διαδικασία. Δοχείο άλεσης είναι ένα δοχείο που περιέχει μπίλιες και χρησιμοποιείται για ball milling κατά την διαδικασία μηχανικής άλεσης. Στην συνέχεια άτομο του εργαστηρίου τοποθετεί τα χέρια του στα γάντια του glove για ζύγισμα. Μέσω μιας ζυγαριάς ακριβείας που υπάρχει στο glove box, τα υλικά που περιέχονται στην συνταγή του θερμοηλεκτρικού υλικού ζυγίζονται και τοποθετούνται με προσοχή μέσα στο δοχείο άλεσης. Με το πέρας του ζυγίσματος τοποθετούνται οι μπίλιες μέσα στο δοχείο άλεσης και αυτό σφραγίζεται για να εξέλθει από το glove box μέσω του vacuum chamber. Έτσι όλα τα υλικά της συνταγής του θερμοηλεκτρικού υλικού περιέχονται μέσα στο δοχείο άλεσης στις σωστές ποσότητες.



Εικόνα 4.3: Απεικόνιση δοχείου άλεσης.

Μετά το δοχείο άλεσης τοποθετείται στο μηχάνημα P6 και ρυθμίζονται οι παράμετροι της διαδικασίας μηχανικής άλεσης. Κάποιες από τις παραμέτρους που ρυθμίζονται στο μηχάνημα είναι οι στροφές περιστροφής, η χρονική διάρκεια και αν η διαδικασία θα περιλαμβάνει και αντίστροφη περιστροφή ή όχι. Με το πέρας της χρονικής διάρκειας άλεσης, ολοκληρώνεται το η κραματοποίηση και η σκόνη του θερμοηλεκτρικού υλικού είναι έτοιμη. Στην συνέχεια το δοχείο άλεσης εξέρχεται από το μηχάνημα P6 και εισέρχεται όπως είναι σφραγισμένο στο glove box. Μετά η σκόνη του θερμοηλεκτρικού υλικού αφαιρείται από αυτό και αποθηκεύεται σε ένα πλαστικό δοχείο που υπάρχει μέσα στο glove box. Αυτή είναι η διαδικασία σύνθεσης για ετοιμασία της σκόνης θερμοηλεκτρικού υλικού η οποία χρησιμοποιείται για δημιουργία pellets.



Εικόνα 4.4: Απεικόνιση μηχανήματος P6 για μηχανική άλεση.

4.2 Διαδικασία Hot Pressing

Η διαδικασία hot pressing χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των θερμοηλεκτρικών pellets χρησιμοποιώντας σκόνη του θερμοηλεκτρικού υλικού που παράγεται κατά την διαδικασία σύνθεσης. Για την ανάπτυξη pellet χρησιμοποιείται η πρέσα που υπάρχει στο εργαστήριο. Κατά την διαδικασία πρεσαρίσματος παρέχεται θερμότητα και πίεση στην μήτρα που περιέχει το θερμοηλεκτρικό υλικό και ως αποτέλεσμα γίνεται πυροσυσσωμάτωση/sintering της σκόνης και ανάπτυξη στερεού κυλινδρικού pellet.



Εικόνα 4.5: Απεικόνιση μήτρας και πιστονιών γραφίτη.

Αρχικά γίνεται υπολογισμός της μάζας που πρέπει να τοποθετηθεί μέσα στην μήτρα, η οποία εισέρχεται μέσα στην πρέσα, έτσι ώστε τα pellet να έχουν ένα

καθορισμένο ύψος. Ο υπολογισμός της μάζας της σκόνης που πρέπει να τοποθετηθεί ώστε το ύψος του pellet να έχει μια συγκεκριμένη τιμή βρίσκεται πολλαπλασιάζοντας τον επιθυμητό όγκο του pellet, που είναι όγκος κυλίνδρου, με την θεωρητική πυκνότητα του θερμοηλεκτρικού υλικού. Μετά μια μήτρα και δύο πιστόνια γραφίτη καθαρίζονται με ισοπροπανόλη και ψεκάζονται με spray γραφίτη. Στην συνέχεια, αφού στεγνώσουν, το ένα πιστόνι γραφίτη τοποθετείται μέσα στην μήτρα και από πάνω του μπαίνει ένα λεπτό κυκλικό κομμάτι γραφίτη διαμέτρου ίση με την διάμετρο της μήτρας. Μετέπειτα τοποθετείται λεπτό κομμάτι γραφίτη και πάνω στο άλλο πιστόνι και όλα μαζί εισάγονται μέσα στο glove box. Εκεί μέσα, με χρήση ζυγαριάς ακριβείας και ζυγιστικού χαρτιού, ζυγίζεται και τοποθετείται μέσα στην μήτρα η σκόνη του θερμοηλεκτρικού υλικού. Στην συνέχεια το άλλο πιστόνι τοποθετείται πάνω από την σκόνη έτσι ώστε να γίνει εγκλεισμός της μέσα στην μήτρα. Μετά γίνεται αφαίρεση της μήτρας από το glove box και είναι έτοιμη να τοποθετηθεί στην πρέσα για την ανάπτυξη pellet.



Εικόνα 4.6: Απεικόνιση πρέσας εργαστηρίου.

Πιο κάτω παρουσιάζεται το σύστημα ελέγχου της πρέσας βάσει του οποίου θα γίνει εξήγηση της λειτουργίας της πρέσας:



Εικόνα 4.7: Απεικόνιση του συστήματος ελέγχου της πρέσας.

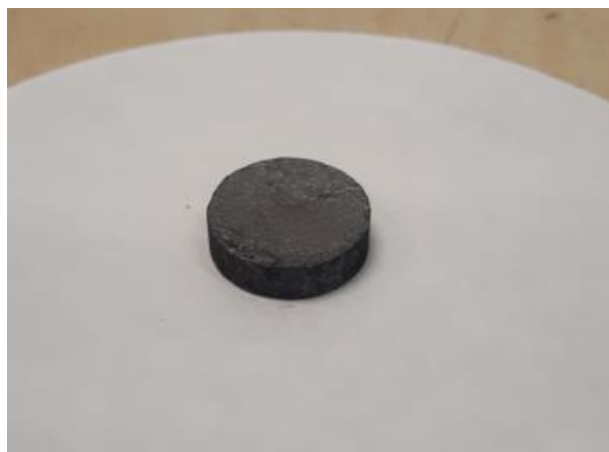
Για έναρξη της διαδικασίας πρεσαρίσματος πρέπει να γίνει προετοιμασία της πρέσας. Αρχικά ανοίγεται η παροχή νερού για το chiller και η παροχή αδρανούς αερίου Αργού. Στην συνέχεια γίνεται έλεγχος της πίεσης του αερίου καθώς και της ροής νερού μέσω ρολογιών που υπάρχουν στο εργαστήριο. Μετά, αν αυτά είναι εντάξει, ανοίγεται το chiller πατώντας το κουμπί του επάνω στην πρέσα.

Στην συνέχεια πραγματοποιούνται καθαρίσματα στον θάλαμο της πρέσας και ανοίγεται ώστε να τοποθετηθεί μέσα η μήτρα που περιέχει την θερμοηλεκτρική σκόνη. Μετά κλείνει ο θάλαμος και πραγματοποιούνται ξανά καθαρίσματα ώστε να αφαιρεθούν οποιαδήποτε σωματίδια οξυγόνου που θα προκαλέσουν οξειδωση στο θερμοηλεκτρικό υλικό. Μετέπειτα ρυθμίζεται η ροή αργού στον θάλαμο καθώς και οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης, όπως η θερμοκρασία και πίεση που εφαρμόζεται στο δείγμα, και πραγματοποιείται εκκίνηση της πρέσας. Με το πέρας της διαδικασίας hot pressing πραγματοποιούνται καθαρίσματα στον θάλαμο για αφαίρεση οποιονδήποτε επιβλαβών ουσιών και ανοίγεται ώστε να αφαιρεθεί η μήτρα που περιέχει το θερμοηλεκτρικό pellet.

Το pellet έχει διάμετρο ίση με την διάμετρο της μήτρας. Στο εργαστήριο υπάρχουν μήτρες οι οποίες έχουν διάμετρο ίση με 10, 15 και 20 mm. Το ύψος του pellet καθορίζεται όπως προαναφέρθηκε με την μάζα σκόνης θερμοηλεκτρικού υλικού που τοποθετείται μέσα στην μήτρα. Για την έρευνα αυτή γίνεται χρήση μήτρας διαμέτρου 15mm και τοποθετείται μάζα σκόνης θερμοηλεκτρικού υλικού μέσα σε αυτή έτσι ώστε το ύψος των pellet να είναι περίπου 3.5 mm.

4.3 Διαδικασία τριψίματος

Με το πέρας της διαδικασίας hot pressing ακολουθεί η διαδικασία τριψίματος του pellet. Σκοπός της διαδικασίας τριψίματος είναι όλα τα pellet να έχουν το ίδιο ύψος και οι επιφάνειες τους να είναι επίπεδες. Όταν το δείγμα εξέρχεται από την πρέσα οι επιφάνειες του pellet δεν είναι τελείως επίπεδες και μερικές φορές έχουν και μικρά κυρτώματα, λόγω του ότι δεν έχουμε πλήρη έλεγχο της διαδικασίας πρεσαρίσματος. Η πιο κάτω εικόνα παρουσιάζει ένα pellet όπως αυτό εξέρχεται από την πρέσα και μπορούν να διακριθούν τα μικρά κυρτώματα που υπάρχουν στην επιφάνεια του.



Εικόνα 4.8: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικού pellet με το πέρας της διαδικασίας hot pressing.

Η διαδικασία τριψίματος γίνεται με χρήση του μηχανήματος accutom-100 και διαμαντοτροχού. Η διαδικασία αυτή έχει σαν στόχο την μείωση του ύψους του pellet σε μια συγκεκριμένη τιμή καθώς επίσης να διασφαλίσει ότι οι επιφάνειες του είναι επίπεδες. Τέθηκε σαν στόχος ότι με το πέρας της διαδικασίας τριψίματος τα pellet πρέπει να έχουν ύψος 2mm. Αυτό αποφασίστηκε γιατί τα 2mm είναι μια διάσταση εύκολα διαχειρίσιμη με γυμνό μάτι, συγκριτικά με διαστάσεις μικρότερες της, και επιπρόσθετα αρκετά εμπορικά legs που βρίσκονται στην αγορά έχουν αυτό το ύψος. Όπως προαναφέρθηκε τοποθετείται σκόνη στην πρέσα έτσι ώστε τα pellet να έχουν ύψος 3.5mm όταν

εξέρχονται από αυτή. Αυτό γίνεται έτσι ώστε να υπάρχει αρκετά διαθέσιμο υλικό για αφαίρεση κατά την διαδικασία τριψίματος που γίνεται μετά την πρέσα και το ύψος του pellet να μειώνεται σταδιακά στα 2mm. Έτσι σε κάθε στάδιο τριψίματος, για την σταδιακή μείωση του ύψους στα 2 mm, η διακύμανση του pellet μειώνεται όλο και περισσότερο με αποτέλεσμα οι επιφάνειες του να γίνονται όλο και πιο επίπεδες.



Εικόνα 4.9: Απεικόνιση μηχανήματος accustom-100.

Η διαδικασία του τριψίματος για ανάπτυξη pellets ίδιου ύψους με επίπεδες επιφάνειες είναι μια πολύ σημαντική διαδικασία για την κατασκευή μιας λειτουργήσιμης θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Αυτό προέρχεται από το ότι αν τα pellet δεν έχουν ίδιο ύψος τότε και τα legs τα οποία θα κοπούν από αυτά θα έχουν διαφορετικό ύψος, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ανάπτυξη μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Πιο κάτω παρουσιάζεται μια προσπάθεια κατασκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας από legs τα οποία είχαν διαφορετικό ύψος μεταξύ τους:



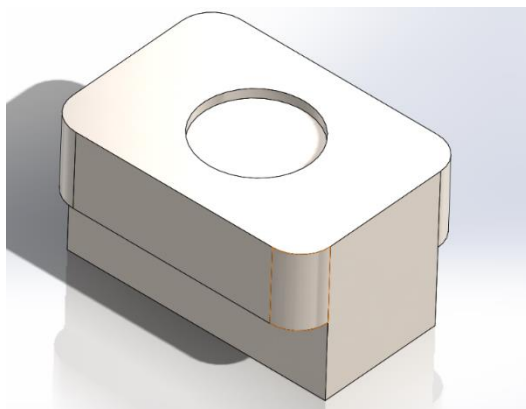
Εικόνα 4.10: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με θερμοστοιχεία διαφορετικού ύψους.

Στην εικόνα 4.10 παρουσιάζεται μια προσπάθεια κατασκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Όπως παρατηρείται τα legs της γεννήτριας δεν έχουν το ίδιο ύψος μεταξύ τους με αποτέλεσμα να μην μπορεί να τοποθετηθεί η άνω πλάκα alumina για ολοκλήρωση της κατασκευής. Έτσι όταν έγινε προσπάθεια συγκόλλησης της πλάκας αυτής με τα ηλεκτρόδια χαλκού, η πλάκα έσπασε με αποτέλεσμα την αστοχία της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Μέσω αυτών φαίνεται σημαντικότητα της διαδικασίας τριψίματος καθώς και της ανάπτυξης pellets ίδιου ύψους με επίπεδες επιφάνειες.



Εικόνα 4.11: Απεικόνιση βάσης στερεοποίησης accutom-100.

Η βάση στερεοποίησης του μηχανήματος accutom, με χρήση του οποίου γίνεται η διαδικασία τριψίματος, έχει ορθογώνιο σχήμα ενώ το pellet κυλινδρικό. Άρα για να γίνει εφικτή η διαδικασία τριψίματος πρέπει να σχεδιαστεί και να κατασκευαστεί μια συσκευή πάνω στην οποία θα στηρίζεται το pellet. Στην συνέχεια η βάση αυτή θα στερεοποιείται πάνω στις δαγκάνες της βάσης του accutom έτσι ώστε το δείγμα να μην μετατοπίζεται από την θέση του κατά το τρίψιμο.



Εικόνα 4.12: Απεικόνιση του σχεδιασμού συσκευής τριψίματος.

Στην εικόνα 4.12 παρουσιάζεται η συσκευή που σχεδιάστηκε στο λογισμικό SolidWorks για το ελεγχόμενο τρίψιμο των pellets. Στην κυλινδρική οπή, η οποία έχει διάμετρο 17.25mm, κολλάτε το pellet με γόμμα και στην συνέχεια το κάτω μέρος της συσκευής, που έχει ορθογώνιο σχήμα, τοποθετείται πάνω στην βάση του μηχανήματος accutom-100. Με τον τρόπο αυτό το δείγμα στερεώνεται στο μηχάνημα και μπορεί να τριφτεί. Στην συνέχεια το σχέδιο της συσκευής στάλθηκε στο μηχανουργείο για κατασκευή του. Το υλικό που επιλέχθηκε για τη συσκευή είναι αλουμίνιο. Η εικόνα 4.13 δείχνει την συσκευή τριψίματος μετά από χρήση της, όπως φτιάχτηκε από το μηχανουργείο.



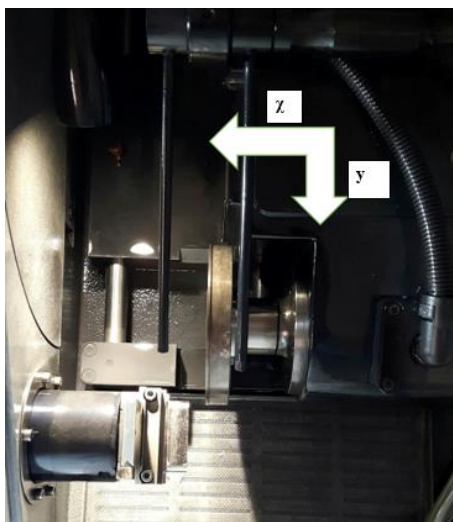
Εικόνα 4.13: Απεικόνιση της συσκευής τριψίματος.

Πιο κάτω παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο η συσκευή τριψίματος στερεοποιείται στην βάση του accutom:



Εικόνα 4.14: Απεικόνιση της στερεοποίησης της βάσης τριψίματος πάνω στην βάση του accustom-100.

Το μηχάνημα accutom-100 μπορεί να κινηθεί στους άξονες x και y όπως φαίνονται και στην εικόνα 4.15. Κατά την κίνηση στον y άξονα το μηχάνημα κινείται κατά μήκος της διαμέτρου του pellet αφαιρώντας υλικό από αυτό. Κατά την κίνηση στον x άξονα το μηχάνημα κινείται κατά μήκος του ύψους του κυλινδρικού pellet. Το μηχάνημα αφαιρεί υλικό από το κυλινδρικό pellet σταδιακά. Αρχικά ο δίσκος κοπής κινείται κατά μήκος όλης της ορισμένης απόστασης στον άξονα y , κρατώντας σταθερή θέση x , με αποτέλεσμα να αφαιρείται μια ολόκληρη κυλινδρική λωρίδα θερμοηλεκτρικού υλικού. Στην συνέχεια ο δίσκος επιστρέφει στην θέση εκκίνησης του και μετατοπίζεται κατά μια ορισμένη απόσταση, το βήμα, στον άξονα x και επαναλαμβάνεται η ίδια κίνηση στον y άξονα. Με τον τρόπο αυτό αφαιρούνται σταδιακά λωρίδες από τον θερμοηλεκτρικό υλικό ως ότου αυτό να φτάσει στο επιθυμητό ύψος.



Εικόνα 4.15: Απεικόνιση των αξόνων μετακίνησης του accutom-100.

Σε μια τυπική διαδικασία τριψίματος το δείγμα κολλάτε στην βάση τριψίματος με γόμμα Bison Super Glue και μετά η βάση στερεοποιείται στην βάση του accutom χρησιμοποιώντας τις βίδες που περιέχει. Αρχικά επιλέγεται στο πρόγραμμα τριψίματος ο τροχός τριψίματος που είναι ο διαμαντοτροχός MOP10 91 μ m και ρυθμίζονται οι στροφές που ο τροχός θα περιστρέφεται. Η ταχύτητα περιστροφής του τροχού εξαρτάται από την σκληρότητα του υλικού που τρίβεται. Για τα silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά βάση του manual του μηχανήματος μια καλή ταχύτητα περιστροφής είναι 3550 rpm.

Στην συνέχεια γίνεται ευθυγράμμιση του τροχού με την επιφάνεια τριψίματος του δείγματος. Σε αυτή την διαδικασία ο τροχός μετατοπίζεται προς τον y άξονα ως ότου το άκρο του αγγίζει την εξωτερική διάμετρο του δείγματος και το σημείο αυτό ορίζεται ως $y=0$. Στην συνέχεια το δείγμα μετατοπίζεται ως ότου η επιφάνεια του αγγίζει στον τροχό τριψίματος και το σημείο αυτό ορίζεται ως $x=0$. Η ελάχιστη απόσταση

μετατόπισης του τροχού κατά την διεύθυνση y είναι 10 μm ενώ κατά την x 5 μm . Μετά καθορίζεται στο μηχάνημα η συνολική απόσταση που θα διανύει ο τροχός στον y άξονα σε κάθε πέρασμα τριψίματος, η οποία απόσταση είναι λίγο μεγαλύτερη από την διάμετρο του pellet έτσι ώστε να διασφαλιστεί ότι θα τρίβεται όλη η επιφάνεια του δοκιμίου.

Μετά ορίζεται η ταχύτητα τριψίματος, δηλαδή η ταχύτητα που ο τροχός θα κινείται στον y άξονα. Μετέπειτα καθορίζεται το συνολικό πάχος υλικού που θα αφαιρεθεί, δηλαδή η συνολική απόσταση που θα κινηθεί το μηχάνημα στον x άξονα, καθώς και το βήμα μετακίνησης του τροχού στον άξονα αυτό. Το βήμα τριψίματος σχετίζεται με την ακρίβεια που ο τροχός κινείται προς το δείγμα άρα και με την ακρίβεια τριψίματος. Επιπρόσθετα για το ίδιο συνολικό πάχος τριψίματος όσο πιο μικρό είναι το βήμα κίνησης στον άξονα x σε τόσο περισσότερα στάδια θα διαχωριστεί το τρίψιμο, με αποτέλεσμα η διαδικασία τριψίματος να διαρκεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Στα δύο πρώτα τριψίματα κάθε pellet σκοπός είναι να αφαιρεθούν οι δύο μη παράλληλες επιφάνειες του που παράχθηκαν από την πρέσα, για αυτό και τοποθετείται σχετικά μεγάλο βήμα μετακίνησης στον x άξονα.

Κατά το πρώτο τρίψιμο αφαιρούνται συνήθως 0.5mm υλικού μη βήμα 0.04mm. Στην συνέχεια, όταν ολοκληρωθεί το τρίψιμο, η βάση τριψίματος αφαιρείται από το μηχάνημα και τοποθετείται μέσα σε acetone έτσι ώστε να ξεκολλήσει το δείγμα. Μετά το κυλινδρικό pellet αναποδογυρίζεται και κολλάτε με τρόπο έτσι ώστε να τριφτεί η άλλη, ως τώρα, μη επεξεργασμένη επιφάνεια του. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία για δεύτερο τρίψιμο 0.5mm υλικού με βήμα 0.04mm. Μέχρι το σημείο αυτό έχουν επεξεργαστεί και οι δύο επιφάνειες του pellet για αφαίρεση των κυρτωμάτων που περιείχαν, με τρίψιμο συνολικά 1mm πάχους υλικού. Μετά η βάση τριψίματος αφαιρείται και επανατοποθετείται σε acetone για αποκόλληση του pellet από αυτή.

Στην συνέχεια το πάχος του pellet μετριέται με μικρόμετρο και καταγράφεται πόσο υλικό πρέπει να αφαιρεθεί ως ότου το πάχος του να είναι 2mm. Μετά το pellet κολλάτε στην βάση τριψίματος για το τελευταίο τρίψιμο και αυτή στερεοποιείται στο μηχάνημα. Εισάγεται στο μηχάνημα το συνολικό πάχος που υπολογίστηκε ότι πρέπει να αφαιρεθεί και ορίζεται ένα μικρό βήμα αφαίρεσης υλικού από τον τροχό grinding, το οποίο συνήθως είναι 0.01mm. Τέλος αφαιρείται η βάση και τοποθετείται μέσα σε acetone για αποκόλληση του δείγματος και για τελική μέτρηση και καταγραφή των διαστάσεων του.

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για το τρίψιμο του p-type HMS και του n-type MSS θερμοηλεκτρικού υλικού:

Ταχύτητα κίνησης τροχού προς γ-άξονα	0.5 mm/s
Ταχύτητα περιστροφής τροχού	3550 rpm
Βήμα μετακίνησης τροχού προς χ-άξονα	0.01-0.04 mm/1

Πίνακας 4-1: Απεικόνιση των συνθηκών τριψίματος.

Πιο κάτω παρουσιάζονται pellet p-type HMS με το πέρας της διαδικασίας τριψίματος, το οποίο έχει διάμετρο 15mm και πάχος 2 mm:



Εικόνα 4.16: Απεικόνιση pellet με το πέρας της διαδικασίας τριψίματος.

Με βάση την διαδικασία τριψίματος που εξηγήθηκε προηγουμένως τρίφτηκαν επτά συνολικά pellet p-type Higher Manganese Silicide διαμέτρου 15mm. Το ένα pellet είχε σύνθεση $MnSi_{1.73}+4\% Al$, το άλλο $MnSi_{1.73}+6\% Al$ και τα υπόλοιπα πέντε $MnSi_{1.73}+5\% Al$. Τα δύο pellet σύνθεσης +4%Al και +6%Al κόπηκαν σε legs διαστάσεων κύβου 2 mm και χρησιμοποιήθηκαν για μελέτη παραμετρικής ανάλυσης εύρεσης συνθηκών συγκόλλησης του p-type υλικού και αντίστασης επαφής. Τα πέντε pellets +5%Al προορίζονται για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα p-type Higher Manganese Silicide pellet που τριφτήκαν με τα αρχικά, τελικά πάχη τους καθώς και τις διακυμάνσεις ύψους πριν και μετά την διαδικασία τριψίματος:

Κωδικός pellet-Σύσταση	Αρχικό πάχος-Διακύμανση	Τελικό πάχος-Διακύμανση
$MnSi_{1.73}+4\% Al$	4.13 mm \pm 0.07mm	1.99mm \pm 0.002mm
$MnSi_{1.73}+6\% Al$	4.15mm \pm 0.042mm	1.98mm \pm 0.023mm
$MnSi_{1.73}+5\% Al_1$	2.8mm \pm 0.05mm	1.87mm \pm 0.024mm
$MnSi_{1.73}+5\% Al_2$	4.074mm \pm 0.06mm	1.98mm \pm 0.019mm
$MnSi_{1.73}+5\% Al_3$	4.3mm \pm 0.085mm	2.009mm \pm 0.015mm
$MnSi_{1.73}+5\% Al_4$	4.021mm \pm 0.33mm	2.006mm \pm 0.001mm
$MnSi_{1.73}+5\% Al_5$	4.2mm \pm 0.048mm	1.98mm \pm 0.006mm

Πίνακας 4-2: Παρουσίαση των αρχικών, τελικών τιμών ύψους και της διακύμανσης των τύπου ρ HMS.

Επιπρόσθετα έγινε τρίψιμο πέντε pellets n-type Magnesium Silicide θερμοηλεκτρικού υλικού. Δύο από αυτά τα pellets είχαν σύνθεση $Mg_{2.2}Si_{0.37}Sn_{0.6}Bi_{0.03}$ και προορίζονται για μελέτη αντίστασης επαφής αυτής της κατηγορίας θερμοηλεκτρικού υλικού. Τα υπόλοιπα τρία pellets είχαν σύνθεση $Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}$ και προορίζονται για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα n-type Magnesium Silicide pellet που τρίφτηκαν με τα αρχικά, τελικά τους πάχη καθώς και τις διακυμάνσεις ύψους πριν και μετά την διαδικασία τριψίματος:

Κωδικός pellet-Σύσταση	Αρχικό πάχος-Διακύμανση	Τελικό πάχος-Διακύμανση
$Mg_{2.2}Si_{0.37}Sn_{0.6}Bi_{0.03-1}$	3.18mm \pm 0.006mm	1.98mm \pm 0.01mm
$Mg_{2.2}Si_{0.37}Sn_{0.6}Bi_{0.03-2}$	3.008mm \pm 0.02mm	1.99mm \pm 0.021mm
$Mg_2Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03-1}$	3.703mm \pm 0.023mm	2.037mm \pm 0.011mm
$Mg_2Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03-2}$	3.696mm \pm 0.015mm	1.70mm \pm 0.006mm
$Mg_2Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03-3}$	3.003mm \pm 0.175mm	2mm \pm 0.015mm

Πίνακας 4-3: Παρουσίαση των αρχικών, τελικών τιμών ύψους και της διακύμανσης των τύπου n MSS.

Όπως φαίνεται από τον πιο πάνω πίνακα το pellet με κωδικό-σύσταση $Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03-2}$ τρίφτηκε σε τελικό πάχος 1.70 mm. Το ύψος αυτού του pellet απέχει αρκετά από τον στόχο τα pellet να έχουν τελικό πάχος 2 mm. Αυτό προήλθε λόγω απροσεξίας κατά τον υπολογισμό του συνολικού πάχους θερμοηλεκτρικού υλικού που έπρεπε να αφαιρεθεί. Λόγω μεγάλης διαφοράς ύψους το pellet αυτό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με κάποιο p-type pellet για την ανάπτυξη θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Για να μην θεωρηθεί άχρηστο το pellet επιλέχθηκε να τριφτεί ξανά το πιο χαμηλό ήδη τριμμένο p-type pellet, το οποίο είναι το $MnSi_{1.73}+5\% Al_1$, ώστε θερμοστοιχεία από αυτά τα δύο pellet να χρησιμοποιηθούν για κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Έτσι το συγκεκριμένο p-type pellet τρίφτηκε ξανά σε τελικές διαστάσεις 1.71mm \pm 0.013mm. Ως αποτέλεσμα δεν θα χαραμιστεί θερμοηλεκτρικό υλικό αφού τα pellet $Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03-2}$ και $MnSi_{1.73}+5\% Al_1$ ταίριαξαν μεταξύ τους υψομετρικά.

Όπως έδειξαν οι μετρήσεις πάχους των δειγμάτων μπορεί να επιτευχθεί ο στόχος πάχους pellet 2 mm με μια καλή διακύμανση ως και 1 μ m. Βάσει αυτών μπορεί να ειπωθεί ότι η συσκευή τριψίματος που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε καθώς και η διαδικασία τριψίματος που ακολουθήθηκε είναι αποτελεσματικές.

4.4 **Sputtering**

Στην συνέχεια θα γίνει περιγραφή της λειτουργίας της συμβατικής μεθόδου Sputtering καθώς και της μεθόδου Magnetron Sputtering, συμπεριλαμβανομένων και των διαφορών που έχουν μεταξύ τους. Επιπρόσθετα θα γίνει διαχωρισμός του Magnetron Sputtering βάσει της πηγής ηλεκτρικού ρεύματος που του παρέχεται. Τέλος θα γίνει παρουσίαση κάποιων πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των διαδικασιών αυτών.

4.4.1 Αρχή λειτουργίας Sputtering

Το Sputtering είναι μια φυσική μέθοδος εναπόθεσης (PVD) λεπτών αγώγιμων υλικών στην επιφάνεια ενός αντικειμένου, το οποίο καλείται υπόστρωμα, από ένα στερεό υλικό που καλείται στόχος. Το Sputtering είναι μια ελεγχόμενη μέθοδος επικάλυψης σχεδόν οποιοδήποτε υλικού με ένα λεπτό στρώμα το οποίο μπορεί να προέρχεται από σχεδόν οποιοδήποτε υλικό. Ουσιαστικά το Sputtering είναι μια διαδικασία επικάλυψης κενού που περιλαμβάνει μεταφορά ορμής. Τα άτομα της επιφάνειας του στερεού στόχου βομβαρδίζονται με ενεργητικά ιόντα. Κατά την σύγκρουση των ενεργητικών ιόντων με τα άτομα της επιφάνειας του στόχου υπάρχει μεταφορά ορμής και ως αποτέλεσμα τα άτομα της επιφάνειας εκτοξεύονται από αυτή και μεταφέρονται στο υπόστρωμα μέσω του πλάσματος για εναπόθεση.

Για να ξεκινήσει η διαδικασία Sputtering πρέπει πρώτα ο θάλαμος του μηχανήματος να βρίσκεται υπό υψηλό κενό, περίπου 10^{-5} mbar. Αυτό γίνεται έτσι ώστε να αφαιρεθούν οποιαδήποτε υπολειπόμενα αέρια, όπως το H_2O , τα οποία δίνετε να επηρεάσουν την εναπόθεση. Το κενό αυτό επέρχεται μέσα στον θάλαμο με αρχική χρήση μιας περιστροφικής αντλίας και ακολούθως μιας τουρπομοριακής. Στην συνέχεια προστίθεται αέριο που περιέχει πλάσμα μέσα στον θάλαμο και ρυθμίζεται η πίεση με ένα αυτοματοποιημένο σύστημα ελέγχου πίεσης. Μετά την παροχή αερίου η πίεση μέσα στον θάλαμο είναι του εύρους 10^{-3} mbar. Συνήθως το αέριο που επιλέγεται για χρήση μέσα στον θάλαμο είναι το Αργόν λόγω της χαμηλής τιμής αγοράς του και του υψηλού μοριακού του βάρους.

Στην συνέχεια πρέπει να γίνει ιονισμός του αερίου στον θάλαμο έτσι ώστε να δημιουργηθεί πλάσμα. Για να γίνει αυτό εφαρμόζεται μεγάλη διαφορά δυναμικού μεταξύ καθόδου και ανόδου. Στο Sputtering η κάθοδος, δηλαδή ο αρνητικός πόλος είναι ο στόχος ενώ η άνοδος, δηλαδή ο θετικός πόλος, είναι το υπόστρωμα. Γείωση του συστήματος είναι ο θάλαμος. Μετά τα ηλεκτρόνια που εμπεριέχονται στο αέριο συγκρούονται με

κοντινά άτομα του αερίου. Λόγω ηλεκτροστατικής απώθησης αφαιρείται ηλεκτρόνιο από κάθε άτομο αερίου και έτσι επέρχεται ιονισμός του αερίου και δημιουργία ιόντων. Όσο περισσότερα ηλεκτρόνια προσκρούονται σε κοντινά άτομα αερίου τόσο αυξάνεται ο αριθμός ηλεκτρονίων στον θάλαμο τα οποία κτυπούν με άλλα άτομα αερίου με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός μεταφοράς υλικού από το στόχο στο υπόστρωμα. Μετά τα θετικά άτομα του αερίου επιταχύνονται προς την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο, που στην περίπτωση αυτή είναι ο στόχος, και συγκρούονται με αυτή. Λόγω της υψηλής ενέργειας σύγκρουσης προκαλείται εκτόξευση των ατόμων του στόχου και μεταφορά τους μέσω του πλάσματος στην επιφάνεια του υποστρώματος. Τα άτομα του στόχου συμπυκνώνονται πάνω στο υπόστρωμα και έτσι δημιουργείται ένα λεπτό στρώμα εναπόθεσης.

Σημαντικό φαινόμενο είναι ότι κατά την διάρκεια σύγκρουσης των ιονισμένων ατόμων αερίου παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία είναι σημαντικά για την διατήρηση του πλάσματος όμως μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την διαδικασία. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορούν να επιταχυνθούν προς την επιφάνεια του υποστρώματος, η οποία είναι θετικά φορτισμένη, και να συγκρουστούν πάνω σε αυτή και έτσι να δημιουργηθεί ζημιά στο εναποθετιμένο στρώμα. Αυτό είναι ένα ελάττωμα της μεθόδου Sputtering που αντιμετωπίζεται με την μέθοδο Magnetron Sputtering. Επιπρόσθετα ελαττώματα αυτής της μεθόδου, τα οποία αντιμετωπίζονται με το Magnetron Sputtering, είναι ο χαμηλός ρυθμός εναπόθεσης, η χαμηλή πυκνότητα ιονισμού πλάσματος καθώς και η θέρμανση του υποστρώματος.

[7,15,16,17]

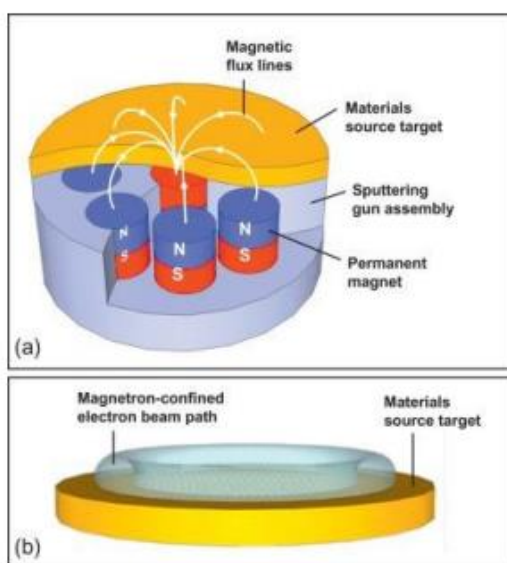
4.4.2 Αρχή λειτουργίας Magnetron Sputtering

Το Magnetron Sputtering είναι μέθοδος εναπόθεσης λεπτών αγώγιμων στρωμάτων και κάνει χρήση της αρχής λειτουργίας του συμβατικού Sputtering. Βασική διαφορά των δύο αυτών μεθόδων είναι ότι στο Magnetron Sputtering γίνεται χρήση ισχυρών μαγνητών πίσω από το υλικό του στόχου. Μια άλλη διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων είναι ότι στο Magnetron Sputtering η άνοδος, δηλαδή ο θετικός πόλος, ενώνεται με το εσωτερικό τοίχωμα του θαλάμου ως ηλεκτρική γείωση και όχι με το υλικό υποστρώματος όπως γίνεται στο συμβατικό Sputtering. Η λειτουργία του Magnetron Sputtering βασίζεται στην δύναμη Lorentz που ασκείται στα ηλεκτρόνια και ιόντα του πλάσματος. Η δύναμη αυτή περιορίζει τα ηλεκτρόνια και ιόντα που εμπεριέχονται μέσα

στο πλάσμα σε ελλειπτικές τροχιές κοντά στην επιφάνεια του στόχου λόγω της ροής του μαγνητικού πεδίου που αναπτύσσεται από τους μαγνήτες πίσω από τον στόχο.

[7,15,16,17]

Οι μαγνήτες στο Magnetron Sputtering τοποθετούνται με συγκεκριμένη διάταξη πίσω από το στόχο έτσι ώστε να δημιουργείται ένα παράλληλο προς την επιφάνεια του στόχου μαγνητικό πεδίο το οποίο να έχει κατεύθυνση από την εξωτερική επιφάνεια του προς το κέντρο του. Για να είναι εφικτό αυτό ο ένας πόλος του μαγνήτη τοποθετείται στο κέντρο του στόχου και ο δεύτερος πόλος αναπτύσσεται από μαγνήτες σε σχήμα δακτυλίου που εγκαθίστανται γύρω από την εξωτερική επιφάνεια του στόχου. Στην πιο κάτω εικόνα παρουσιάζεται το αποτέλεσμα αυτής της διάταξης μαγνητών. [7,15,16,17]



Εικόνα 4.17: Απεικόνιση (a): της διάταξης των μαγνητών στη βάση που τοποθετείται το υλικό του στόχου, της φοράς του μαγνητικού πεδίου και (b) της διαδρομής της δέσμης ηλεκτρονίων.[30]

Σκοπός της ανάπτυξης της συγκεκριμένης ροής μαγνητικού πεδίου που παρουσιάζεται εικόνα 4.17 είναι ο περιορισμός της κίνησης των δευτερογενών ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια του στόχου έτσι ώστε να προστατεύεται η επιφάνεια του υποστρώματος από τυχόν σύγκρουση από αυτά. Επιπρόσθετα με περιορισμό της κίνησης αυτών των ηλεκτρονίων πάνω από την επιφάνεια του στόχου αυξάνεται η πιθανότητα σύγκρουσης ηλεκτρονίων με άτομα του αερίου με δυνατότητα ανάπτυξης πλάσματος μεγαλύτερης πυκνότητας. Επίσης αυξάνεται ο ρυθμός εναπόθεσης ατόμων του στόχου προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Όμως αυτός ο περιορισμός της

κίνησης των δευτερογενών ηλεκτρονίων σε ελλειπτική τροχιά πάνω από την επιφάνεια του στόχου έχει ως αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη κατάλυση του. Λόγω αυτής της ανομοιόμορφης κατάλυσης του στόχου δημιουργείται μιας περιμετρική κοιλότητα που καλείται race track. [15,16,17]



Εικόνα 4.18: Απεικόνιση του στόχου και race track.[27]

4.4.3 Διαχωρισμός Magnetron Sputtering βάσει πηγής ηλεκτρικού ρεύματος

Μπορεί να γίνει χρήση της μεθόδου Magnetron Sputtering εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού μέσω συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος (Direct Current) ή μέσω εναλλασσόμενου στο πεδίο των ραδιοσυχνοτήτων (Radio Frequency). Πιο κάτω παρουσιάζονται δύο κατηγορίες αυτής της μεθόδου βάσει του είδους πηγής ηλεκτρικού ρεύματος που παρέχεται.

4.4.3.1 DC Magnetron Sputtering

Σε αυτό το είδος Magnetron Sputtering εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα για ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού και στόχος αποτελεί κάθε χρονική στιγμή την κάθοδο, δηλαδή τον αρνητικό πόλο. Ως αποτέλεσμα τα θετικά άτομα αερίου επιταχύνονται συνεχώς προς τον στόχο και προσκρούουν πάνω σε αυτόν. Μπορεί να γίνει έλεγχος του πάχους του εναποθετιμένου στρώματος με μεταβολή της τιμής διαφοράς δυναμικού καθώς και από την ροή αερίου που εισάγεται στον θάλαμο. Το DC Magnetron Sputtering είναι

προτιμητέο όταν το υλικό του στόχου είναι ηλεκτρικά αγωγίμο καθώς σε αυτή την περίπτωση αποτελεί μια οικονομική και αποτελεσματική λύση για εναπόθεση υλικού. [7,28,31]

4.4.3.2 RF Magnetron Sputtering

Σε αυτό το είδος Magnetron Sputtering εφαρμόζεται εναλλασσόμενο ρεύμα για την ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού και κάποιες χρονικές στιγμές ο στόχος αποτελεί κάθοδο και άλλες άνοδο. Όταν τα θετικά φορτισμένα άτομα αερίου που υπάρχουν στον θάλαμο αισθανθούν ότι ο στόχος αποτελεί κάθοδο, την χρονική στιγμή δηλαδή όπου είναι αρνητικά πολωμένος, τότε αυτά τα άτομα επιταχύνονται προς αυτόν. Στην συνέχεια όταν ο στόχος αποτελεί άνοδο, τα άτομα λόγω του μεγάλου μοριακού τους βάρους έχουν αρκετή αδράνεια ώστε να μην πραγματοποιήσουν αλλαγή της κίνησης τους. Αυτός είναι και ο λόγος που το αέριο που εισάγεται στον θάλαμο είναι επιθυμητό να έχει μεγάλο μοριακό βάρος. Μετέπειτα όταν ο στόχος γίνει πάλι κάθοδος τα άτομα αερίου συνεχίσουν την επιτάχυνση τους προς αυτόν. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την εναπόθεση στρώματος από στόχο ο οποίος αποτελείται από μη αγωγίμο υλικό όπως οξειδία. Ο λόγος που γίνεται χρήση της μεθόδου RF Sputtering όταν το υλικό στόχου είναι μη αγωγίμο είναι ότι αυτά τα υλικά έχουν υψηλή εμπέδηση συνεχούς ρεύματος και έτσι χρειάζονται μεγάλη διαφορά δυναμικού ώστε να αναπτυχθεί και να διατηρηθεί πλάσμα χρήση της μεθόδου DC Sputtering. [7,32]

4.4.4 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα της διαδικασίας εναπόθεσης Magnetron Sputtering

Το Magnetron Sputtering όπως και κάθε διαδικασία εναπόθεσης έχει κάποια πλεονεκτήματα και κάποια μειονεκτήματα. Σε κάποιους τομείς υπερτερεί η μέθοδος αυτή και σε άλλους υστερεί. Πιο κάτω παρουσιάζονται κάποια από τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αυτής της φυσικής μεθόδου εναπόθεσης λεπτών στρωμάτων.

4.4.4.1 Πλεονεκτήματα

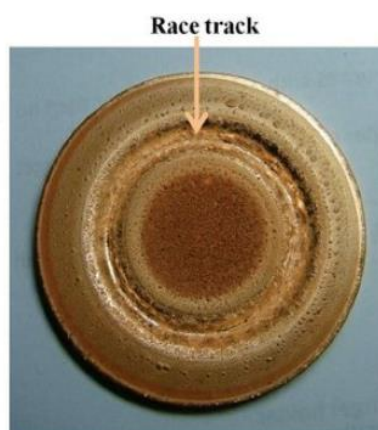
Όπως προαναφέρθηκε στο υπο-υποκεφάλαιο 4.4.2 στο Magnetron Sputtering τοποθετούνται ισχυροί μαγνήτες πίσω από τον στόχο οι οποίοι δημιουργούν μαγνητικό πεδίο που περιγράφεται από την εικόνα 4.17. Αποτέλεσμα είναι γίνεται περιορισμός της κίνησης των δευτερογενών ηλεκτρονίων σε ελλειπτικές τροχιές πάνω από την επιφάνεια του στόχου. Αυτό, συγκριτικά με την συμβατική μέθοδο Sputtering, προστατεύει την επιφάνεια του υποστρώματος καθώς και το εναποθετιμένο στρώμα από συγκρούσεις με

αυτά τα ηλεκτρόνια. Επιπρόσθετα σε αυτή την μέθοδο εναπόθεσης, όπως και στο συμβατικό Sputtering, γίνεται εναπόθεση από ένα στερεό στόχο χωρίς την ανάγκη τήξης του. Αυτό είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου εναπόθεσης συγκριτικά με άλλες, όπως το thermal evaporation, όπου απαιτείται εξάτμιση του στόχου. Έτσι μπορεί να γίνει εναπόθεση υλικού από τον στόχο χωρίς κάποιο περιορισμό αν το σημείο τήξης του υλικού είναι πολύ υψηλό. Επιπρόσθετα υπάρχει πολύ καλή ποιότητα του στρώματος εναπόθεσης καθώς και έλεγχος του πάχους του.

[15,16,17]

4.4.4.2 Μειονεκτήματα

Ο περιορισμός της κίνησης των δευτερογενών ηλεκτρονίων πάνω από την επιφάνεια του στόχου έχει και αρνητική επίπτωση στην όλη διαδικασία. Ο στόχος υφίσταται ανομοιόμορφη κατάλυση λόγω αυτής της περιμετρικής κοιλότητας που δημιουργείται, η οποία όπως προαναφέρθηκε καλείται και race track. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται εικόνα 4.19 που βρίσκεται πιο κάτω. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ανάγκη αλλαγής στόχου πριν καταναλωθεί πλήρως το υλικό που έχει επάνω του. Επιπρόσθετα η μέθοδος Magnetron Sputtering έχει μικρό ρυθμό εναπόθεσης συγκριτικά με άλλες μεθόδους όπως το electrodeposition. Αυτό επιφέρει το μειονέκτημα ότι για ανάπτυξη χοντρού στρώματος εναπόθεσης απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα. [15,16,17]



Εικόνα 4.19: Απεικόνιση του race track.[29]

4.5 Επιμετάλλωση με χρήση Magnetron Sputtering

Μετά την διαδικασία hot pressing για δημιουργία του θερμοηλεκτρικού pellet ακολουθεί η διαδικασία τριψίματος για ελεγχόμενη μείωση του ύψους του. Με το πέρας

της διαδικασίας τριψίματος, που εξηγείται στο υποκεφάλαιο 4.3, και αφού επιτευχθεί το επιθυμητό ύψος πρέπει να γίνει επιμετάλλωση του δείγματος. Η διαδικασία επιμετάλλωσης θα γίνει με χρήση Magnetron Sputtering που υπάρχει στο εργαστήριο του καθηγητή Ιωάννη Γιαπιντζάκη, του οποίου η αρχή λειτουργίας εξηγείται στο υπο-υποκεφάλαιο 4.4.2. Συνολικά διατίθενται για επιμετάλλωση 12 θερμοηλεκτρικά pellet, 7 p-type HMS και 5 n-type MSS.



Εικόνα 4.20: Απεικόνιση διάταξης Magnetron Sputtering.

Πριν την έναρξη της διαδικασίας εναπόθεσης πρέπει να γίνει καθαρισμός των δειγμάτων έτσι ώστε οι επιφάνειες τους να μην περιέχουν σωματίδια ακαθαρσιών. Τέτοιου είδους σωματίδια στις επιφάνειες των pellet θα επηρεάσουν την ποιότητα και προσκόλληση του εναποθετιμένου στρώματος στην επιφάνεια του δοκιμίου. Κατά την διαδικασία καθαρισμού οι δύο επιφάνειες των κυλινδρικών pellet καθαρίζονται με ακετόνη και ισοπροπανόλη και στην συνέχεια τοποθετούνται στο ultrasonic cleaner. Η τοποθέτηση των δοκιμίων μέσα στο ultrasonic cleaner γίνεται για αφαίρεση των σφιχτά προσκολλημένων σωματιδίων από τους πόρους και εσοχές των pellet. Με το πέρας αυτής της διαδικασίας τα pellet είναι καθαρά και αποθηκεύονται σε ειδικά καθαρισμένα δοχεία ως ότου τοποθετηθούν μέσα στον θάλαμο του Sputtering για έναρξη της διαδικασίας εναπόθεσης.

Αρχικά επιλέχθηκε να γίνει εναπόθεση σε δύο p-type HMS pellet, το ένα σύνθεσης $MnSi_{1.73}+4\% Al$ και το άλλο $MnSi_{1.73}+6\% Al$. Την χρονική περίοδο που έγινε αυτή η εναπόθεση δεν υπήρχε διαθέσιμος στόχος νικελίου στο εργαστήριο, το οποίο είναι το υλικό που επιλέχθηκε για επιμετάλλωση των silicide-based θερμοηλεκτρικών υλικών. Για αυτό τον λόγο επιλέχθηκε να γίνει επιμετάλλωση χρωμίου σε αυτά τα pellet με πάχος στρώματος εναπόθεσης 500 nm. Τα θερμοστοιχεία που πάρθηκαν από αυτά τα δύο pellet χρησιμοποιήθηκαν κατά την εύρεση συνθηκών συγκόλλησης του p-type HMS χωρίς ανάπτυξη ρωγμών και κατά την παραμετρική ανάλυση βελτιστοποίησης αντίστασης επαφής που περιγράφονται στα υποκεφάλαια 4.16 και 4.19 αντίστοιχα.

Μετά το τρίψιμο των υπολοίπων p και n-type pellet, αναγνωρίστηκε η ανάγκη ταυτόχρονης εναπόθεσης σε διαφορετικά pellet έτσι ώστε να γίνεται εξοικονόμηση χρόνου. Για αυτό τον λόγο ήταν αναγκαία η σχεδίαση και κατασκευή ενός εξαρτήματος που να κάνει εφικτή την τοποθέτηση σχετικά μεγάλου αριθμού pellet μέσα στον θάλαμο του Magnetron Sputtering και ταυτόχρονα με το πέρας της διαδικασίας εναπόθεσης να είμαστε σε θέση να ξεχωρίζουμε πιο pellet ανήκει σε κάθε ορισμένο από εμάς κωδικό. Αυτό είναι αναγκαίο γιατί σε κάθε pellet δόθηκε αρχικά ένας συγκεκριμένος κωδικός έτσι ώστε χωρίς επαναλαμβανόμενες μετρήσεις να αναγνωρίζεται η σύνθεση, είδος ντοπαρίσματος και ύψος του κάθε pellet ξεχωριστά. Στην πιο κάτω εικόνα παρουσιάζεται η συσκευή που κατασκευάστηκε με βοήθεια του μηχανουργείου χρησιμοποιώντας stainless steel.



Εικόνα 4.21: Απεικόνιση συσκευής για ταυτόχρονη εναπόθεση pellet.

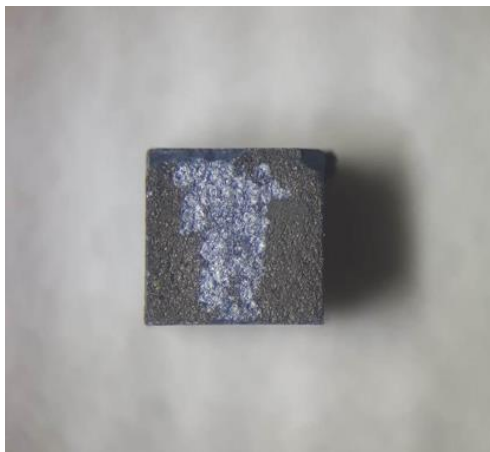
Σε κάθε μια από τις οπές της πιο πάνω συσκευής μπορεί να τοποθετηθεί ένα pellet διαμέτρου 15 mm. Όπως φαίνεται και από την εικόνα η συσκευή έχει κυκλική διατομή με μια διαχωριστική γραμμή χάραξης στο κέντρο. Αριστερά της γραμμής αυτής, στην

πλευρά που αναγράφεται με χάραξη SB, τοποθετούνται pellet από silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά ενώ δεξιά της γραμμής, στην πλευρά που αναγράφεται HH, τοποθετούνται pellet από θερμοηλεκτρικά υλικά Half Heusler με τα οποία κάνει την έρευνα του ο συμφοιτητής μου Κυριάκος Στυλιανού. Κατά την τοποθέτηση των pellet στον θάλαμο του Magnetron Sputtering μέσα στις οπές αυτής της συσκευής καταγράφεται η θέση του κάθε pellet σε σχεδιάγραμμα. Έτσι με το πέρας της εναπόθεσης ο κάθε ένας μπορεί με ευκολία να πάρει τα pellet του και να τα αντιστοιχήσει με τους κωδικούς τους ώστε να γνωρίζει κάθε χαρακτηριστικό τους.

Στην συνέχεια, με χρήση της συσκευής που παρουσιάζεται στην εικόνα 4.21, εναποτέθηκε νικέλιο πάχους 1μm σε πέντε n-type pellet. Τα τρία από αυτά τα πέντε pellet ήταν σύνθεσης $Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}$ ενώ τα υπόλοιπα δύο $Mg_{2.2}Si_{0.37}Sn_{0.6}Bi_{0.03}$. Τα τρία pellet ίδιας σύνθεσης προορίζονται για χρήση σε κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας ενώ τα άλλα δύο για χρήση σε μελέτη αντίστασης επαφής n-type MSS θερμοηλεκτρικού υλικού. Κατά την διαδικασία κοψίματος των n-type pellet παρατηρήθηκε αποκόλληση του στρώματος νικελίου σε μερικά legs.



Εικόνα 4.22: Απεικόνιση διαδικασίας εναπόθεσης με Magnetron Sputtering.



Εικόνα 4.23: Απεικόνιση n-type θερμοστοιχείου με αποκολλημένο μέρος της επιμετάλλωσης.

Για μείωση του φαινομένου αποκόλλησης που παρατηρήθηκε κατά την κοπή των n-type pellet πάρθηκε η απόφαση το πάχος στρώματος νικελίου στα υπόλοιπα 5 p-type pellet να είναι 500 nm και όχι 1 μm . Κατά την κοπή των p-type pellet διαπιστώθηκε ότι το φαινόμενο αποκόλλησης του στρώματος επιμετάλλωσης μειώθηκε σε μεγάλο βαθμό, καθώς πολύ μικρός αριθμός θερμοστοιχείων που κόπηκαν από αυτά τα πέντε pellet είχαν αποκόλληση στρώματος.

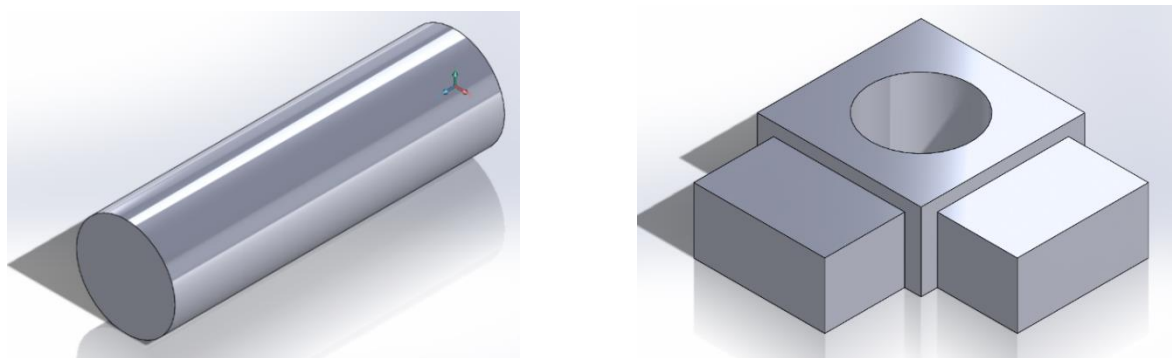
4.6 Διαδικασία κοψίματος

Με το πέρας της διαδικασίας τριψίματος επιτυγχάνεται καθορισμένο ύψος pellet το οποίο έχει επίπεδες επιφάνειες. Η σημαντικότητα της διαδικασίας αυτής για την ανάπτυξη μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 4.3. Στην συνέχεια πρέπει να γίνει επιμετάλλωση στα pellet έτσι ώστε αυτά να μπορούν να συγκολληθούν με μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού για την ανάπτυξη μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Η επιμετάλλωση των pellet γίνεται με χρήση Magnetron Sputtering που υπάρχει στο εργαστήριο και εξηγείται στο υπο-υποκεφάλαιο 4.4.2. Μετέπειτα το επιμεταλλωμένο pellet πρέπει να κοπεί σε θερμοστοιχεία/legs καθορισμένων διαστάσεων μέσω της διαδικασίας κοψίματος. Η διαδικασία αυτή γίνεται με το μηχάνημα accutom-100 και με χρήση διαμαντοτροχού κοπής που υπάρχει στο εργαστήριο.

Έγινε επιλογή τα θερμοστοιχεία μετά την κοπή να έχουν σχήμα κύβου 2mm. Αυτό μπορεί να γίνει εφικτό όταν κατά την διαδικασία τριψίματος επιτευχθεί ύψος pellet 2mm και κατά την διαδικασία κοπής να γίνουν γραμμές κοπής στα pellet οι οποίες μεταξύ τους να απέχουν 2mm. Με τον τρόπο αυτό τα θερμοστοιχεία θα έχουν όσο γίνεται πιο κοντινό σχήμα σε ένα κύβο 2mm. Επιλέχθηκε τα θερμοστοιχεία να έχουν σχήμα τέτοιων

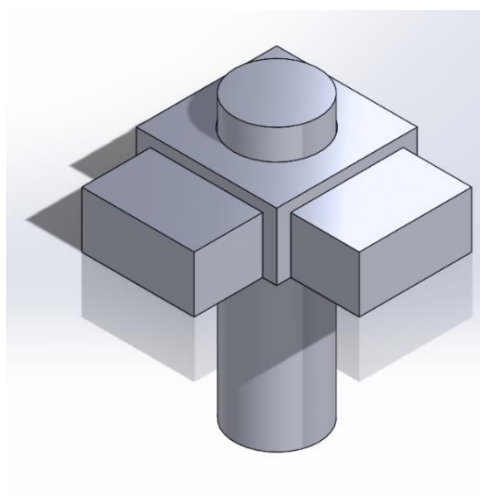
διαστάσεων γιατί τα 2mm είναι μια διάσταση που μπορεί να την διαχειριστεί κάποιος με γυμνό μάτι για κατασκευή γεννητριών και επιπρόσθετα η κοπή pellet για δημιουργία θερμοστοιχείων διαστάσεων $2 \times 2 \times 2 \text{mm}^3$ θα δώσει μεγαλύτερο αριθμό θερμοστοιχείων από την κοπή για θερμοστοιχεία μεγαλύτερου πλάτους και μήκος όπως για παράδειγμα $2.5 \times 2.5 \times 2 \text{mm}^3$. Ο αριθμός των θερμοστοιχείων που δίνει κάθε pellet είναι σημαντικός, γιατί όσο πιο πολλά θερμοστοιχεία υπάρχουν τόσες περισσότερες προσπάθειες για κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας μπορούν να γίνουν με χρήση ίδιας ποσότητας θερμοηλεκτρικού υλικού.

Η δημιουργία θερμοστοιχείων μέσω της διαδικασίας κοψίματος τα οποία να έχουν σχήμα κύβου 2mm απαιτεί οι γραμμές κοπής του τροχού να απέχουν μεταξύ τους 2mm και επιπρόσθετα να γίνουν γραμμές κοπής σε δύο κατευθύνσεις οι οποίες θα έχουν μεταξύ τους γωνιά 90° . Με τον τρόπο αυτό το μήκος και πλάτος θα είναι κάθετα μεταξύ τους και θα έχουν διαστάσεις 2mm. Για την επίτευξη του στόχου αυτού σχεδιάστηκαν αυτά τα δύο κομμάτια από αλουμίνιο, που χρησιμοποιούνται για δημιουργία της συσκευής κοψίματος:



Εικόνα 4.24: Απεικόνιση των δύο μερών της συσκευής τριψίματος.

Με συνδυασμό των πιο πάνω κομματιών δημιουργείται η συσκευή κοψίματος:



Εικόνα 4.25: Απεικόνιση ολόκληρης της συσκευής τριψίματος.

Πιο κάτω παρουσιάζεται η συσκευή κοψίματος όπως κατασκευάστηκε από το μηχανουργείο:



Εικόνα 4.26: Απεικόνιση της συσκευής τριψίματος μετά την κατασκευή της.

Το κυλινδρικό κομμάτι αλουμινίου έχει διάμετρο 15mm έτσι ώστε να μπορούν να στερεοποιηθούν πάνω του τα θερμοηλεκτρικά pellet. Επίσης τα δύο εξογκώματα σχηματίζουν γωνιά 90°, άρα οι γραμμές κοπής που θα δημιουργηθούν με αυτά θα είναι κάθετες μεταξύ τους. Αυτό θα βοηθήσει στον σχηματισμό θερμοστοιχείων σχήματος κύβου.

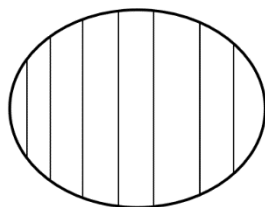
Για την διαδικασία κοπής το κυλινδρικό κομμάτι κολλάτε με γόμμα Byson μέσα στο βασικό κομμάτι της συσκευής, το οποίο έχει τα δύο εξογκώματα που σχηματίζουν 90°. Στην συνέχεια το pellet κολλάτε με την ίδια γόμα πάνω στην επιφάνεια του κυλίνδρου. Η κόλληση του κυλίνδρου πάνω στην συσκευή γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε αυτό να εξέχει μερικά χιλιοστά από την επιφάνεια του βασικού κομματιού. Αυτό

προστατεύει το βασικό μέρος της συσκευής που φτιάχτηκε στο μηχανουργείο καθώς κατά την κοπή εκτίθεται για κόψιμό μόνο ο κύλινδρος. Όταν αυτός φθαρεί από τις κοπές μπορεί να γίνει κοπή του κατεστραμμένου υλικού με το accutom-100 και να κολληθεί ξανά με τον ίδιο τρόπο για να συνεχίσει η διαδικασία κοπής. Επίσης τέτοια κυλινδρικά κομμάτια αλουμινίου βρίσκονται εύκολα στην αγορά, άρα με την πλήρη κατανάλωση του μπορεί να αγοραστεί άλλο χωρίς να υπάρχει η ανάγκη αποστολής κάποιου κομματιού πίσω στο μηχανουργείο για επιδιόρθωση, πράγμα που απαιτεί κόπο και χρόνο.

Όμως πριν την έναρξη της διαδικασίας κοψίματος διαβάστηκε το manual του τροχού κοπής MOD15, που χρησιμοποιείται για το κόψιμο των pellet, και διαπιστώθηκε ότι δεν συνιστάται η κοπή μετάλλων με αυτόν. Με χρήση του μηχανισμού κοπής που σχεδιάστηκε είναι πιθανόν ο τροχός κοπής να αφαιρέσει υλικό από το κυλινδρικό κομμάτι αλουμινίου πάνω στο οποίο κολλάτε το pellet για στήριξη. Για προστασία του τροχού ενδιάμεσα του pellet και του κυλινδρικού κομματιού κολλάτε ένα κομμάτι γυαλί το οποίο έχει πάχος περίπου 1mm. Έτσι κατά την κοπή του pellet δεν εκτίθεται για κόψιμο το κυλινδρικό κομμάτι αλουμινίου του μηχανισμού κοπής παρά μόνο το γυάλινο κομμάτι ενδιάμεσα του κυλίνδρου και του pellet. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ασφαλής κοπή των pellet για δημιουργία θερμοστοιχείων και ταυτόχρονα την προστασία του τροχού κοπής. Στην εικόνα 4.29 παρουσιάζονται αυτά τα γυάλινα κομμάτια.

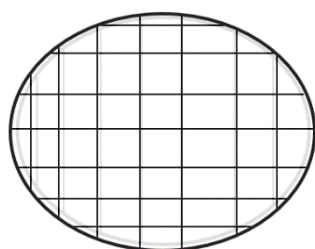
Αρχικά, στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας κοπής, το ένα εξόγκωμα της συσκευής στερεοποιείται πάνω στην βάση του accutom-100 με χρήση των δαγκανών που υπάρχουν σε αυτή. Ο τροχός που χρησιμοποιείται κατά την διαδικασία κοψίματος είναι ο διαμαντοτροχός κοπής MOD15. Μετέπειτα υπολογίζονται πόσες γραμμές κοπής μπορούν να γίνουν σε ένα pellet διαμέτρου 15mm οι οποίες γραμμές να απέχουν μεταξύ τους 2.2mm ενώ στην συνέχεια γίνεται ευθυγράμμιση του τροχού. Κατά την ευθυγράμμιση γίνεται αρχικά μετακίνηση του τροχού στον y άξονα ως ότου αυτός έρθει σε επαφή με την επιφάνεια του pellet και το σημείο αυτό ορίζεται ως $y=0$. Μετέπειτα το δείγμα μετακινείται στον x άξονα ως ότου ο τροχός να βρίσκεται στην άκρη του pellet και το σημείο αυτό ορίζεται ως $x=0$. Η ευθυγράμμιση γίνεται έτσι ώστε ο τροχός κοπής να ξεκινήσει την κοπή από την επιφάνεια του pellet και από το δεξιά πιο απομακρυσμένο σημείο του, το οποίο απέχει απόσταση 7.5mm από το κέντρο του pellet. Με αυτό τον τρόπο η διαδικασία κοψίματος ξεκινά από το δεξιά άκρο του pellet και με το πέρας κάθε γραμμής κοψίματος ο τροχός κατευθύνεται σταδιακά προς το αριστερό άκρο του. Το πάχος του τροχού κοπής είναι περίπου 0.1mm άρα με προγραμματισμό του μηχανήματος να εκτελεί γραμμές κοπής που να απέχουν 2.2mm, το θερμοηλεκτρικό υλικό ανάμεσα

στα κοψίματα θα έχει μήκος 2mm. Μετά ρυθμίζονται οι στροφές του τροχού κοπής καθώς και η απόσταση που ο τροχός θα κινείται προς το pellet, έτσι καθορίζεται και το βάθος του κοψίματος. Το βάθος του κοψίματος ορίζεται περίπου 2.1mm έτσι ώστε να κοπεί τελείως το pellet πάχους 2mm. Με το τέλος της ρύθμισης γίνεται εκκίνηση του μηχανήματος και πραγματοποιούνται γραμμές κοπής της μορφής:



Εικόνα 4.27: Απεικόνιση των γραμμών κοπής στο τέλος του πρώτου σταδίου κοπής.

Στο τέλος της κοπής αυτής ολοκληρώνεται το πρώτο στάδιο κοψίματος και η συσκευή αφαιρείται από την βάση του μηχανήματος. Για συνέχεια στο δεύτερο στάδιο κοπής και ολοκλήρωση της διαδικασίας κοπής, η συσκευή περιστρέφεται κατά 90 ° και στερεώνεται με το άλλο εξόγκωμα της στην βάση του accutom-100. Μετά πραγματοποιείται ξανά ευθυγράμμιση του τροχού έτσι ώστε να ξεκινήσει από την επιφάνεια του pellet και από το δεξιά πιο απομακρυσμένο σημείο του. Στην συνέχεια χρησιμοποιούνται οι ίδιες συνθήκες κοπής με το προηγούμενο κόψιμο και ξεκινά η δεύτερη κοπή. Με την κοπή αυτή ολοκληρώνεται η διαδικασία κοψίματος καθώς δημιουργούνται γραμμές κοπής σε κάθετες κατευθύνσεις. Πιο κάτω παρουσιάζεται σχηματική απεικόνιση του αποτελέσματος κοπής:



Εικόνα 4.28: Απεικόνιση των γραμμών κοπής στο τέλος του δεύτερου σταδίου κοπής.



Εικόνα 4.29: Απεικόνιση γυάλινων κομματιών που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία κοπής.

Μετά την ολοκλήρωση του κοψίματος του πρώτου pellet παρατηρήθηκε ότι τα θερμοστοιχεία δεν είχαν τελείως κυβικό σχήμα. Συγκεκριμένα υπήρχαν μικρά ραγίσματα στις γωνιές των θερμοστοιχείων οι οποίες πιθανόν να προέρχονται από την μη επαρκή στήριξη του pellet κατά την διαδικασία κοπής. Για αυτό τον λόγο έγινε τοποθέτηση ακόμα ενός γυάλινου κομματιού μπροστά από το pellet για προσθήκη στιβαρότητας στην κατασκευή. Έτσι το pellet τοποθετείται ενδιάμεσα δύο γυάλινων κομματιών, το πρώτο για προστασία του τροχού από την κοπή του κυλινδρικού κομματιού αλουμινίου και το δεύτερο για στήριξη του pellet. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την κοπή των θερμοστοιχείων χωρίς ραγίσματα στις άκρες και ταυτόχρονα την προστασία του τροχού κοπής. Πιο κάτω παρουσιάζεται η διάταξη για κοπή του θερμοηλεκτρικού υλικού με χρήση των δύο γυάλινων κομματιών:



Εικόνα 4.30: Απεικόνιση δείγματος πριν την έναρξη διαδικασίας κοπής.

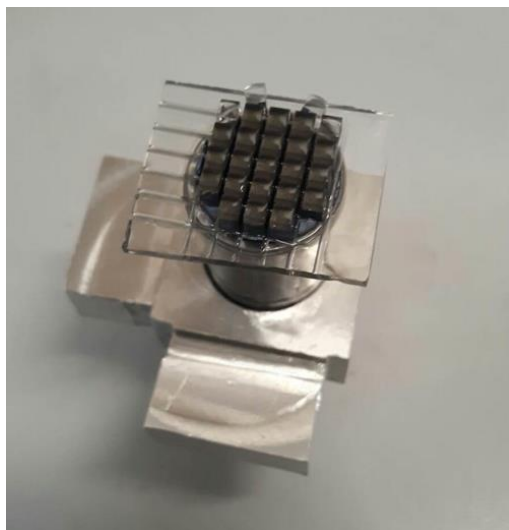
Πιο κάτω παρουσιάζονται οι συνθήκες κοψίματος που χρησιμοποιήθηκαν για την κοπή του p-type HMS και n-type MSS θερμοηλεκτρικού υλικού:

Ταχύτητα κίνησης τροχού προς y-άξονα	0.02 mm/s
Ταχύτητα περιστροφής τροχού	3000 rpm
Δύναμη αντίστασης τροχού	χαμηλή

Πίνακας 4-4: Παρουσίαση των συνθηκών κοπής.

Η δύναμη αντίστασης τροχού περιγράφει την δύναμη που μπορεί να δεχθεί ο τροχός ως ότου αυτόματα για σκοπούς ασφάλειας να διακοπεί η λειτουργία του μηχανήματος. Η δύναμη αντίστασης τοποθετείται στο χαμηλή έτσι ώστε μόλις αυτή ξεπεράσει για οποιοδήποτε λόγο το ελάχιστο εύρος η διαδικασία κοψίματος να διακόπτεται. Αυτό γίνεται για προστασία του μηχανήματος και του δίσκου κοπής.

Πιο κάτω παρουσιάζονται τα θερμοστοιχεία με το πέρας της διαδικασίας κοψίματος:



Εικόνα 4.31: Απεικόνιση θερμοστοιχείων με το πέρας της διαδικασίας κοπής.

Στην συνέχεια η συσκευή μαζί με το pellet μπαίνουν σε ένα δοχείο που περιέχει ακετόνη. Αυτό οδηγεί στην διάλυση της γόμμας Byson και στην αποκόλληση των θερμοστοιχείων από την διάταξη. Έπειτα τα θερμοστοιχεία τοποθετούνται σε ένα άλλο δοχείο με καθαρή ακετόνη ώστε να καθαρίσουν σε μεγαλύτερο βαθμό. Μετέπειτα γίνεται συλλογή των θερμοστοιχείων και αποθήκευση τους μέσα στο glove box.

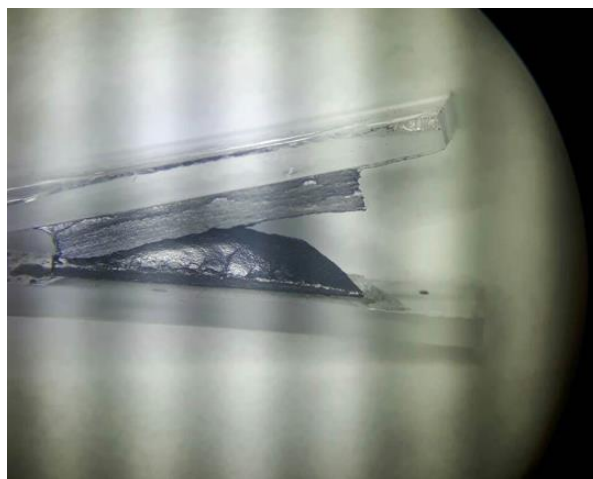
4.7 Παρατηρήσεις διαδικασίας κοψίματος και συνολικά θερμοστοιχεία που πάρθηκαν

Με την προαναφερόμενη διαδικασία κοψίματος κόπηκαν συνολικά 12 pellets, 7 τύπου p και 5 τύπου n. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται τα θερμοστοιχεία που πάρθηκαν μετά την κοπή κάθε pellet τύπου p:

Κωδικός pellet-Σύσταση	Αριθμός θερμοστοιχείων
$MnSi_{1.73}+4\% Al$	18
$MnSi_{1.73}+6\% Al$	19
$MnSi_{1.73}+5\% Al_1$	21
$MnSi_{1.73}+5\% Al_2$	14
$MnSi_{1.73}+5\% Al_3$	5
$MnSi_{1.73}+5\% Al_4$	22
$MnSi_{1.73}+5\% Al_5$	4

Πίνακας 4-5: Παρουσίαση των τύπου p HMS θερμοστοιχείων που πάρθηκαν.

Όπως προαναφέρθηκε τα legs από τα pellet σύνθεσης $MnSi_{1.73}+4\% Al$ και $MnSi_{1.73}+6\% Al$ θα χρησιμοποιηθούν για μελέτη της αντίστασης επαφής του θερμοηλεκτρικού υλικού HMS. Τα pellet με σύνθεση-κωδικό $MnSi_{1.73}+5\% Al_3$ και $MnSi_{1.73}+5\% Al_5$ έδωσαν πολύ μικρό αριθμό θερμοστοιχείων γιατί άνοιξαν στην μέση κατά την κοπή τους. Το pellet $MnSi_{1.73}+5\% Al_3$ που άνοιξε κατά την κοπή ήταν υψομετρικά ταιριασμένο με ένα από τα τρία n-type pellet, το $Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}-1$, που διατίθεται για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Στην πιο κάτω εικόνα περιγράφεται το άνοιγμα ενός από αυτά τα δύο p-type pellet:



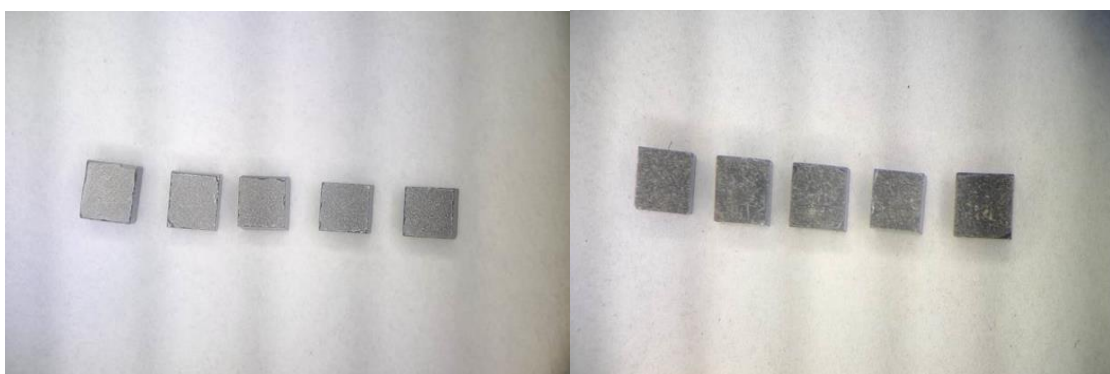
Εικόνα 4.32: Απεικόνιση αστοχίας pellet τύπου p HMS κατά την διαδικασία κοπής.

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται τα θερμοστοιχεία που πάρθηκαν μετά την κοπή κάθε pellet τύπου n:

Κωδικός pellet-Σύσταση	Αριθμός θερμοστοιχείων
$Mg_{2.2}Si_{0.37}Sn_{0.6}Bi_{0.03}-1$	18
$Mg_{2.2}Si_{0.37}Sn_{0.6}Bi_{0.03}-2$	15
$Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}-1$	11
$Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}-2$	13
$Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}-3$	14

Πίνακας 4-6: Παρουσίαση των τύπου n MSS θερμοστοιχείων που πάρθηκαν.

Όπως προαναφέρθηκε τα pellet σύνθεσης - κωδικού $Mg_{2.2}Si_{0.37}Sn_{0.6}Bi_{0.03}-1$ και $Mg_{2.2}Si_{0.37}Sn_{0.6}Bi_{0.03}-2$ θα χρησιμοποιηθούν για μελέτη της αντίστασης επαφής του MSS θερμοηλεκτρικού υλικού. Τα θερμοστοιχεία που πάρθηκαν από τα pellet σύνθεσης $Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}$ ήταν μειωμένα σε αριθμό γιατί κάποια από αυτά είχαν αποκόλληση της επιμετάλλωσης τους στο τέλος της διαδικασίας κοψίματος άρα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών.



Εικόνα 4.33: Απεικόνιση θερμοστοιχείων τύπου p HMS (αριστερά) και τύπου n MSS(δεξιά).

Αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι ότι το μεγαλύτερο ποσοστό θερμοστοιχείων τύπου n που κόπηκαν είχαν σχεδόν τέλειο κυβικό σχήμα. Αντιθέτως στα πλείστα θερμοστοιχεία τύπου p υπήρχε μερική αφαίρεση υλικού από την επιφάνεια τους, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διατομή τους κοντά στην προς επιμετάλλωση πλευρά τους. Η παρατήρηση αυτή διακρίνεται ξεκάθαρα και στις πιο κάτω φωτογραφίες:



Εικόνα 4.34: Απεικόνιση διατομής θερμοστοιχείου τύπου η MSS (αριστερά) και τύπου ρ HMS (δεξιά).

4.8 Αναγκαίες αγορές για κατασκευή και χαρακτηρισμό θερμοηλεκτρικών γεννητριών

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα απαραίτητα αναλώσιμα που αγοράστηκαν για την διαδικασία κατασκευής και χαρακτηρισμού θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Τα θερμοστοιχεία που θα χρησιμοποιηθούν για κατασκευή των θερμοηλεκτρικών γεννητριών φτιάχνονται στο εργαστήριο υπό την μορφή κυλινδρικών pellet και με μετέπειτα διαδικασίες μετατρέπονται σε κυβικά θερμοστοιχεία. Όμως για την κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας χρειάζονται επιπλέον πράγματα όπως κεραμικές πλάκες, μεταλλικά ηλεκτρόδια, συγκολλητική πάστα. Συνοπτικά τα πράγματα που αγοράστηκαν είναι: κεραμικές πλάκες alumina με ενσωματωμένα μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού, συγκολλητική πάστα 1800 PA, συγκολλητική πάστα SAC305, θερμική πάστα και σιλικόνη υψηλής θερμοκρασίας. Ακολούθως παρουσιάζεται η χρήση κάθε υλικού που αγοράστηκε καθώς και χρήσιμες πληροφορίες για το κάθε ένα.

4.8.1 Κεραμικές πλάκες alumina

Όπως περιεγράφηκε προηγουμένως στο υπο-υποκεφάλαιο 1.10.1 σε μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια κλασικού σχεδιασμού τα θερμοηλεκτρικά στοιχεία τοποθετούνται μεταξύ δύο κεραμικών πλακών. Οι κεραμικές πλάκες εκτός από στιβαρότητα στη συσκευή επιπρόσθετα προσθέτουν και ηλεκτρική μόνωση για αυτό τον λόγο είναι επιθυμητό ένα κεραμικό με υψηλή ειδική ηλεκτρική αντίσταση. Επιπρόσθετα όμως είναι απαραίτητο η θερμική ενέργεια να διέρχεται με ευκολία διαμέσου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας καθώς όσο περισσότερη θερμική ενέργεια την διαπεράσει τόσο περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια θα παραχθεί. Επιπρόσθετα είναι απαραίτητο η

θερμική ενέργεια που παρέχεται στην θερμή μεριά της γεννήτριας για ανύψωση της θερμοκρασίας της, να ρέει προς την ψυχρή πλευρά της γεννήτριας και μετά να αποβάλλεται στο περιβάλλον ώστε να αποφευχθεί η υπερβολική ανύψωση της θερμοκρασίας των εσωτερικών στοιχείων της γεννήτριας.

Άρα είναι επιθυμητό το υλικό αυτό να έχει υψηλή ειδική θερμική αγωγιμότητα ώστε να διευκολύνεται το φαινόμενο αυτό. Επιπρόσθετα πρέπει το κεραμικό υλικό που θα χρησιμοποιηθεί να έχει υψηλότερο σημείο τήξης από την ανώτερη θερμοκρασία λειτουργίας των θερμοηλεκτρικών υλικών η οποία για τα silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά είναι 500 °C. Υλικό που πληροί και τα τρία προαναφερόμενα κριτήρια είναι το Alumina oxide ή αλλιώς Alumina. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποιες σημαντικές πληροφορίες από αυτό το υλικό:

	Electrical resistivity [$\Omega \times \text{cm}$]	Thermal conductivity [$\frac{W}{m \times K}$]	Melting point [°C]
Alumina oxide	10^{14} - 10^{15}	20-30	2052

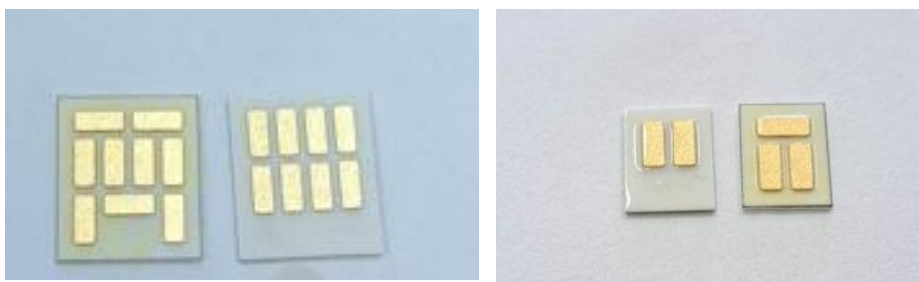
Πίνακας 4-7: Παρουσίαση ιδιοτήτων Alumina Oxide.[34,35]

Στην συνέχεια έγινε σχεδιασμός κεραμικών πλακών διαφόρων διαστάσεων οι οποίες επιτρέπουν την κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών με διαφορετικό αριθμό ζευγών θερμοστοιχείων. Στον σχεδιασμό ήταν εφικτή και η τοποθέτηση των μεταλλικών ηλεκτροδίων χαλκού πάνω στις κεραμικές πλάκες έτσι ώστε να παραληφθεί το στάδιο συγκόλλησης τους στο εργαστήριο με κόλλα. Τα μεταλλικά ηλεκτρόδια που παραγγέλθηκαν ήταν από χαλκό πάχους 300μm και επιστρωμένα με χρυσό ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση τους. Επιπρόσθετα τα μεταλλικά ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν στο σωστό μοτίβο και από τις δύο επίπεδες πλευρές κάθε κεραμικής πλάκας έτσι ώστε κάθε πλάκα να μπορεί να τοποθετηθεί στο άνω ή κάτω μέρος της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Οι κεραμικές πλάκες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την διατριβή ήταν σχεδιασμένες για θερμοηλεκτρικές γεννήτριες 2 και 8 ζεύγη θερμοστοιχεία. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται οι διαστάσεις των δύο αυτών μεγεθών κεραμικών πλακών alumina και των μεταλλικών τους ηλεκτροδίων:

Αριθμός ζευγών θερμοστοιχείων κεραμικής πλάκας	Διαστάσεις Λωρίδων χαλκού	Διαστάσεις Πλάκας alumina
2	$2.5 \times 6 \times 0.3 \text{ mm}^3$	$13.50 \times 10 \times 0.63 \text{ mm}^3$
8	$2.5 \times 6 \times 0.3 \text{ mm}^3$	$20.50 \times 17 \times 0.63 \text{ mm}^3$

Πίνακας 4-8: Παρουσίαση διαστάσεων λωρίδων χαλκού και κεραμικών πλακών.

Στην πιο κάτω εικόνα παρουσιάζεται ένα ζευγάρι κεραμικών πλακών alumina με μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού που χρησιμοποιούνται για κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 2 και 8 ζεύγη θερμοστοιχεία:



Εικόνα 4.35: Απεικόνιση κεραμικών πλακών για θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 2 και 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.

4.8.2 Συγκολλητική πάστα 1800 PA

Στην συνέχεια ήταν απαραίτητη η αγορά μιας συγκολλητικής πάστας με χρήση της οποίας τα θερμοστοιχεία θα ενώνονται στα μεταλλικά ηλεκτρόδια για ανάπτυξη των ηλεκτρικών επαφών. Η πάστα είναι επιθυμητό να έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει ώστε να προσδίδει όσο το δυνατό χαμηλότερη ηλεκτρική αντίσταση στο ηλεκτρικό κύκλωμα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Επίσης η πάστα αυτή είναι αναγκαίο να έχει σημείο τήξης μεγαλύτερο από την ανώτερη θερμοκρασία λειτουργίας των θερμοστοιχείων ώστε η χρήση της να μην επηρεάζει την λειτουργικότητα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Κατά την διαδικασία ξήρανσης-curing της πάστας αυτή εισέρχεται στον φούρνο σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτήν που η πάστα αρχίζει να λιώνει, δηλαδή την θερμοκρασία τομής της καμπύλης solidus, ώστε να αρχίσει η υγροποίηση και να γίνει ηλεκτρική ένωση μεταξύ θερμοστοιχείου και μεταλλικού ηλεκτροδίου. Άρα επιπρόσθετα είναι απαραίτητο η θερμοκρασία solidus να μην είναι πολύ μεγαλύτερη της θερμοκρασίας λειτουργίας των θερμοστοιχείων ώστε να είναι δυνατή η συγκόλληση χωρίς ζημιά στα θερμοηλεκτρικά υλικά.

Μετά από έρευνα πάρθηκε η απόφαση αγοράς της συγκολλητικής πάστας 1800 PA από την εταιρεία Castolin Eutectic καθώς πληροί τα προαναφερόμενα κριτήρια. Αυτή η πάστα έχει μεγάλη αντίσταση στην διάβρωση και το flux της, δηλαδή η ουσία που δένει τα διάφορα στοιχεία της όταν αυτή είναι σε υγρή μορφή, αφαιρείται με ευκολία ακόμα και με νερό. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά τεχνικά χαρακτηριστικά της πάστας:

Περιεκτικότητα σε ασήμι	Αντοχή συγκόλλησης	Θερμοκρασία solidus	Θερμοκρασία liquidus
57%	350-430 MPa	620 °C	660 °C

Πίνακας 4-9: Παρουσίαση ιδιοτήτων συγκολλητικής πάστας.[36]



Εικόνα 4.36: Απεικόνιση συγκολλητικής πάστας 1800PA.

4.8.3 Θερμική πάστα

Για βελτιστοποίηση της λειτουργίας της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας κατά την διαδικασία χαρακτηρισμού πρέπει να γίνει χρήση θερμικής πάστας. Η πάστα αυτή θα εφαρμοστεί εξωτερικά της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας στις δύο επίπεδες πλάκες alumina, από τις οποίες η μια ακουμπά στην θερμή πλάκα του χαρακτηρισμού και η άλλη στην κρύα. Η τοποθέτηση θερμικής πάστας αυξάνει την ροή θερμότητας που εισέρχεται στο εσωτερικό της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας για αυτό και απαιτείται να έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Επίσης πρέπει να έχει υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας ώστε να μην επηρεάζει την λειτουργικότητα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Μετά από έρευνα αποφασίστηκε η αγορά της θερμικής πάστας Thermal grizzly της οποίας τα χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον πιο κάτω πίνακα:

Ιξώδες	Πυκνότητα	Θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας	Θερμική αντίσταση
130-170 Pa.s	$3.7 \frac{gr}{cm^3}$	-250 με 350 °C	$0.0032 \frac{K}{W}$

Πίνακας 4-10: Παρουσίαση ιδιοτήτων θερμικής πάστας.[37]

4.8.4 Σιλικόνη υψηλής θερμοκρασίας

Κατά την διαδικασία χαρακτηρισμού δημιουργείται υγρασία στην κρύα πλευρά της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Επίσης οι πλάκες που χρησιμοποιούνται κατά τον χαρακτηρισμό για θέρμανση και ψύξη της γεννήτριας είναι αρκετά μεγάλες με αποτέλεσμα να ασκούν σχετικά μεγάλο μηχανικό φορτίο στην γεννήτρια. Για αποτροπή εισδοχής υγρασίας στο εσωτερικό της γεννήτριας και πρόκληση βραχυκυκλώματος καθώς επίσης για προσθήκη στιβαρότητας προστίθεται σιλικόνη περιμετρικά της συσκευής. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η σιλικόνη να αντέχει υψηλές θερμοκρασίες. Μετά από μελέτη έγινε αγορά της σιλικόνης υψηλής θερμοκρασίας από την εταιρεία bison:



Εικόνα 4.37: Απεικόνιση σιλικόνης υψηλής θερμοκρασίας.

4.8.5 Συγκολλητική πάστα SAC305

Η πάστα αυτή θα χρησιμοποιηθεί για σύνδεση συρμάτων στα δύο ακρινά ηλεκτρόδια της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας μετά την διαδικασία κατασκευής της. Λόγω του εξοπλισμού που υπάρχει στο εργαστήριο αυτή την χρονική περίοδο, ο χαρακτηρισμός των γεννητριών θα πραγματοποιηθεί με μέγιστη θερμοκρασία θερμής πλευράς περίπου τους 220 °C. Είναι επιθυμητό η πάστα που θα χρησιμοποιηθεί για την σύνδεση των μεταλλικών ηλεκτροδίων με σύρματα χαλκού να έχει χαμηλή θερμοκρασία ξήρανσης ώστε η εισδοχή της γεννήτριας στον φούρνο για δεύτερη φορά να μην επηρεάσει την λειτουργικότητά της. Μετά από έρευνα πάρθηκε η απόφαση να αγοραστεί η συγκολλητική πάστα SAC305 η οποία έχει σύνθεση κράματος $Sn_{96.5}Ag_3Cu_{0.5}$. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται τεχνικά χαρακτηριστικά αυτής της πάστας:

Πυκνότητα	Ηλεκτρική αγωγιμότητα	Θερμική αγωγιμότητα	Θερμοκρασία τήξης
$7.49 \frac{gr}{cm^3}$	13 $\mu\Omega.cm$	$58.7 \frac{W}{mK}$	217 °C

Πίνακας 4-11: Παρουσίαση ιδιοτήτων συγκολλητικής πάστας SAC305.[38]

4.9 Εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για δημιουργία ηλεκτρικών επαφών

Τα δείγματα που ετοιμάζονται για μελέτη των συνθηκών συγκόλλησης συγκολλούνται με χρήση της πιο κάτω βάσης:



Εικόνα 4.38: Απεικόνιση βάσης συγκόλλησης δειγμάτων.

Οι συγκολλήσεις των θερμοηλεκτρικών υλικών γίνονται με χρήση του φούρνου που παρουσιάζεται στην πιο κάτω εικόνα. Τα δείγματα τοποθετούνται στο εσωτερικό του φούρνου για θέρμανση ώστε να συγκολληθούν με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού. Ο φούρνος περιέχει εσωτερική ροή αργού έτσι ώστε να αποτρέπεται η οξείδωση των δειγμάτων κατά την διαδικασία της συγκόλλησης. Στην πιο κάτω εικόνα παρουσιάζεται το εσωτερικό του φούρνου.



Εικόνα 4.39: Απεικόνιση φούρνου που χρησιμοποιείται για ανάπτυξη ηλεκτρικών επαφών.

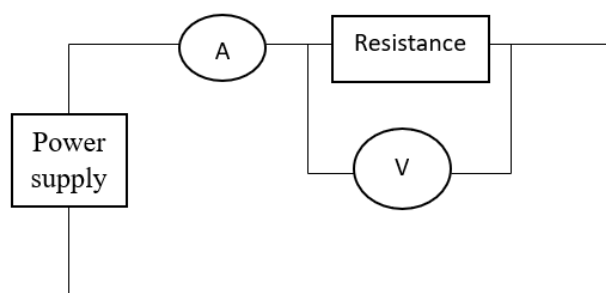
Το δείγμα τοποθετείται κατακόρυφα πάνω στην βάση και στην συνέχεια ένα από τα δύο μεταλλικά μέρη της βάσης μπαίνει από πάνω του, ώστε να του ασκεί μικρή πίεση και να το κρατά σταθερό. Πιο κάτω παρουσιάζεται η βάση με έτοιμο δείγμα για τοποθέτηση του στον φούρνο:



Εικόνα 4.40: Απεικόνιση δείγματος πριν την εισδοχή του στον φούρνο.

4.10 Περιγραφή διάταξης μέτρησης αντίστασης-θέσης του δείγματος για υπολογισμό της αντίστασης επαφής

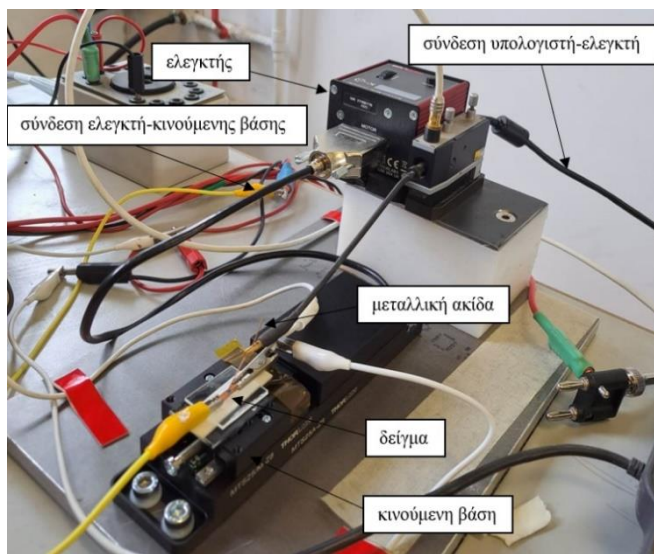
Για τον υπολογισμό της αντίστασης επαφής των δειγμάτων που ετοιμάζονται απαιτείται στήσιμο πειραματικής διάταξης μέτρησης αντίστασης ως προς την θέση, δηλαδή κατά μήκος των δειγμάτων. Η πειραματική διάταξη περιέχει μια κινούμενη βάση, έναν ελεγκτή, καλώδια στα οποία στερεώνεται το δείγμα, μια μεταλλική ακίδα η οποία μετρά την τάση στο σημείο επαφής της με το δείγμα. Επιπρόσθετα η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει τρία Keithley από τα οποία το πρώτο είναι υπεύθυνο για την παροχή ισχύς, το δεύτερο για παροχή έντασης ηλεκτρισμού στο δείγμα και το τρίτο για μέτρηση της ηλεκτρικής τάσης. Τα τρία αυτά Keithley επικοινωνούν με πρόγραμμα αναπτυγμένο στην LabView, το οποίο δημιουργήθηκε στο εργαστήριο θερμοηλεκτρικών υλικών. Μέσω του προγράμματος στην LabView και μετρήσεων τάσης και έντασης ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται υπολογισμός της αντίστασης σε κάθε σημείο του δείγματος.



Εικόνα 4.41: Απεικόνιση του ηλεκτρικού κυκλώματος μέτρησης αντίστασης ως προς την θέση του δείγματος.

Η κινούμενη βάση καθώς και ο ελεγκτής, controller, αγοράστηκαν από την εταιρεία Thorlabs. Η μετακινούμενη βάση μπορεί να κινηθεί προς ένα άξονα μέσω ενός μοτέρ που υπάρχει σε αυτή. Η κίνηση της βάσης ελέγχεται με ένα εξωτερικό ελεγκτή, controller. Για επικοινωνία με τον ελεγκτή και ελεγχόμενη μετακίνηση της βάσης χρησιμοποιείται το λογισμικό Kinesis που παρέχεται από την εταιρεία κατασκευής. Η κινούμενη βάση συνδέεται ενσύρματα με τον ελεγκτή και ο ελεγκτής συνδέεται με τον ίδιο τρόπο με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Στην συνέχεια ανοίγεται το λογισμικό Kinesis

από το οποίο δίνονται εντολές για την θέση που πρέπει να βρίσκεται κάθε φορά η κινούμενη βάση.



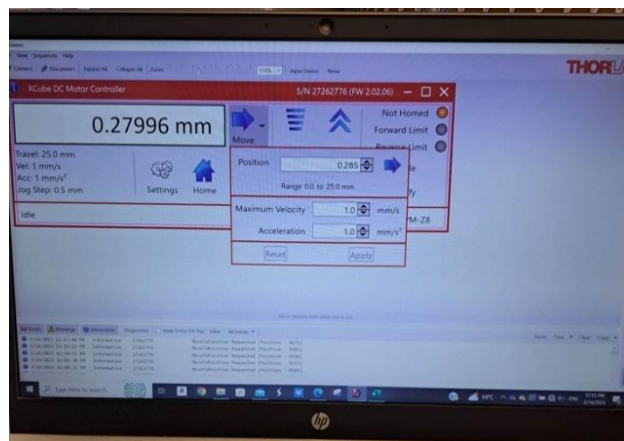
Εικόνα 4.42: Απεικόνιση διάταξης μέτρησης αντίστασης ως προς την θέση του δείγματος.

Στην πιο κάτω εικόνα παρουσιάζονται τα τρία Keithley που συμπεριλαμβάνονται στην διάταξη που χρησιμοποιείται στην διαδικασία υπολογισμού αντίστασης επαφής. Το μεσαίο Keithley παρέχει την ηλεκτρική ισχύς, το κάτω αποτελεί την πηγή έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και το πάνω χρησιμοποιείται για μέτρηση της διαφοράς δυναμικού.



Εικόνα 4.43: Απεικόνιση των Keithley που χρησιμοποιούνται στην διάταξη μέτρησης αντίστασης ως προς την θέση του δείγματος.

Στην πιο κάτω εικόνα παρουσιάζεται το λογισμικό Kinesis που χρησιμοποιείται για έλεγχο της θέσης της κινούμενης βάσης. Όπως φαίνεται στην εικόνα μέσω του λογισμικού μπορεί να καθοριστεί η θέση της κινούμενης βάσης καθώς και η μέγιστη ταχύτητα και επιτάχυνση που η βάση μετατοπίζεται.



Εικόνα 4.44: Απεικόνιση λογισμικού Kinesis.

4.1.1 Σημαντικότητα αντίστασης επαφής

Το λεπτό στρώμα υμενίου τοποθετείται στα θερμοηλεκτρικά στοιχεία ώστε να γίνει εφικτή η συγκόλληση των θερμοστοιχείων με μεταλλικά ηλεκτρόδια πετυχαίνοντας χαμηλή αντίσταση επαφής. Επιπρόσθετα, το υλικό επιμετάλλωσης λειτουργεί σαν φράγμα διάχυσης μεταξύ του θερμοστοιχείου και του μεταλλικού ηλεκτροδίου.

Η αντίσταση επαφής είναι η παράμετρος που ευθύνεται για την ανάπτυξη θερμότητας στην γεννήτρια μέσω του φαινομένου Joule. Η θερμότητα αυτή λειτουργεί ενάντια της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας γιατί μειώνει την απόδοση της καθώς και την ικανότητα θέρμανσης, δηλαδή το ποσό θερμικής ενέργειας που μπορεί να δοθεί από τον χρήστη. Αν η αντίσταση επαφής είναι υψηλή, δηλαδή στο εύρος $\times 10^{-3} - \times 10^{-2} \Omega cm^2$, τότε υπάρχει σημαντική μείωση της απόδοσης της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Η ιδανική τιμή της αντίστασης επαφής είναι στο εύρος $\times 10^{-6} \Omega cm^2$ καθώς η απόδοση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, όταν η αντίσταση επαφής είναι σε αυτό το εύρος, είναι κοντά στην μέγιστη της απόδοση. Αποδεκτή τιμή της αντίστασης επαφής είναι στο εύρος $\times 10^{-5} \Omega cm^2$.

Η σημαντικότητα της αντίστασης επαφής μπορεί να τεκμηριωθεί και από την πιο κάτω εξίσωση, η οποία εκφράζει το figure of merit μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας συναρτήσει της αντίστασης επαφής:

$$ZT = \frac{Sdev^2 \times T}{(R_{leg} + R_c) \times (K_{leg} + K_c)} \quad \text{εξ. (9) [5]}$$

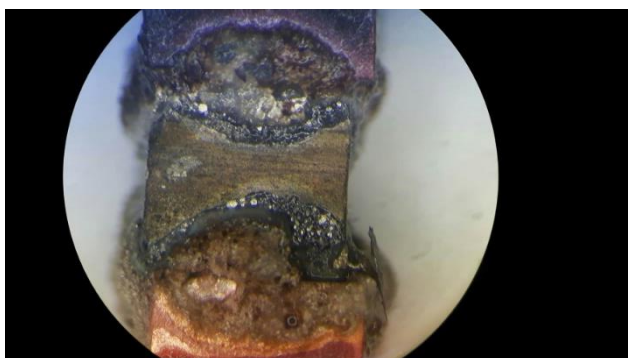
Όπου το $Sdev^2$ είναι ο συντελεστής Seebeck, T η θερμοκρασία, R_{leg} και R_c η ηλεκτρική αντίσταση των legs και επαφών αντίστοιχα, K_{leg} και K_c η θερμική αγωγιμότητα των legs και επαφών. Η εξίσωση αυτή αποδεικνύει ότι σε μια πρακτική εφαρμογή, όπως η κατασκευή μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας, η αντίσταση επαφής έχει την ίδια σημαντικότητα με το θερμοηλεκτρικό υλικό και τις ιδιότητες του. Για κατασκευή μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που να έχει υψηλή απόδοση πρέπει να γίνει χρήση θερμοηλεκτρικού υλικού με καλές ιδιότητες και επιπρόσθετα να επιτευχθεί χαμηλή αντίσταση επαφής σε όλες τις ηλεκτρικές συγκολλήσεις της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Σε αντίθετη περίπτωση όπου οι ηλεκτρικές συγκολλήσεις είναι κακής ποιότητας, τότε θα υπάρχει υψηλή αντίσταση επαφής άρα χαμηλό figure of merit της γεννήτριας άρα και χαμηλή απόδοση.

Μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 126 ζεύγη θερμοστοιχείων περιέχει 252 κύβους θερμοστοιχείων. Μια τέτοια γεννήτρια έχει συνολικά 504 συγκολλήσεις μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων και θερμοστοιχείων. Για να επιτευχθεί καλή απόδοση στην γεννήτρια αυτή πρέπει όλες οι συγκολλήσεις που περιέχει να είναι καλής ποιότητας με χαμηλή αντίσταση επαφής. Λαμβάνοντας υπόψη αυτό μπορεί να ειπωθεί ότι η διαδικασία συγκόλλησης των θερμοστοιχείων σε μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια είναι μια σημαντική διαδικασία που κάθε βήμα της πρέπει να γίνεται προσεκτικά ώστε να επιτευχθεί υψηλή απόδοση.

4.12 Διαδικασία ετοιμασίας δείγματος για μέτρηση αντίστασης επαφής

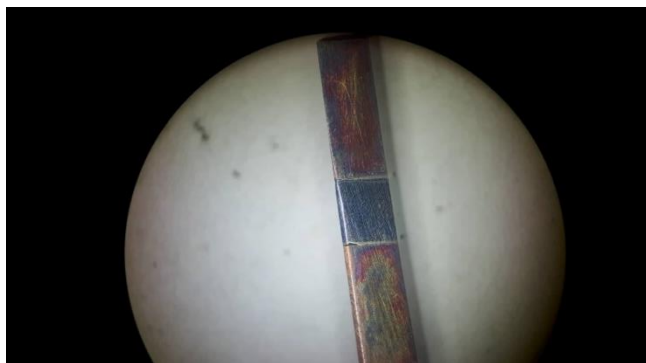
Η ετοιμασία υλικού για συγκόλληση με μεταλλικά ηλεκτρόδια περιλαμβάνει την ανάπτυξη pellet με χρήση της πρέσας που βρίσκεται στο εργαστήριο. Στην συνέχεια γίνεται διαδικασία τριψίματος ώστε το ύψος του pellet να είναι 2mm και οι επιφάνειες του επίπεδες. Αυτό γίνεται έτσι ώστε τα θερμοστοιχεία να έχουν όλα το ίδιο ύψος και να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Μετά γίνεται επιμετάλλωση του pellet με χρήση Magnetron Sputtering. Στην συνέχεια, με χρήση διαμαντοτροχού, το pellet κόβεται σε μικρούς κύβους διαστάσεων 2 mm για την ανάπτυξη θερμοστοιχείων.

Τα θερμοστοιχεία καθαρίζονται με ακετόνη και μετά με ισοπροπανόλη ώστε οι επιφάνειες συγκόλλησης να είναι καθαρές. Στην συνέχεια τοποθετείται πάστα συγκόλλησης στις δύο επιφάνειες συγκόλλησης του θερμοστοιχείου και αυτό τοποθετείται ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού. Μετά το δείγμα τοποθετείται μέσα στον φούρνο για την ολοκλήρωση της διαδικασίας συγκόλλησης. Η συγκολλητική πάστα που χρησιμοποιήθηκε έχει θερμοκρασία τήξης περίπου 640 °C για αυτό η θερμοκρασία που ορίζεται στο φούρνο μέσα στο οποίο γίνεται η συγκόλληση πρέπει να είναι πάνω από την θερμοκρασία αυτή. Πιο κάτω παρουσιάζεται δείγμα με το πέρας της διαδικασίας συγκόλλησης.



Εικόνα 4.45: Απεικόνιση δείγματος μετά την ανάπτυξη ηλεκτρικών επαφών.

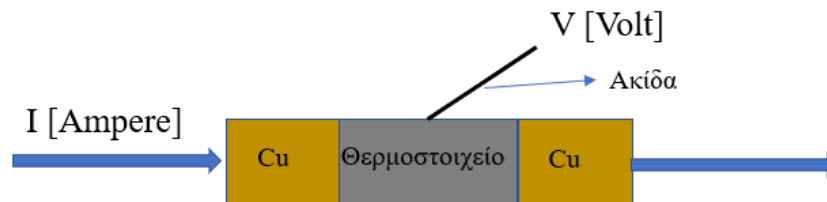
Για να είναι δυνατή η μέτρηση αντίστασης επαφής απαιτείται πρώτα να πραγματοποιηθεί διαδικασία γυαλίσματος της επιφάνειας μέτρησης, ώστε να αφαιρεθούν τα οξειδία που αναπτύσσονται λόγω των υψηλών θερμοκρασιών συγκόλλησης. Επιπρόσθετα αυτό μειώνει την διαφορά ύψους που μπορεί να εμφανιστεί στο δείγμα λόγω της τοποθέτησης των μεταλλικών ηλεκτροδίων χαλκού και θερμοστοιχείου με το χέρι κατά την συγκόλληση. Για την διαδικασία γυαλίσματος γίνεται χρήση μηχανήματος polisher πάνω στο οποίο τοποθετούνται κομμάτια από γυαλόχαρτο. Ο δείκτης τραχύτητας του γυαλόχαρτου που χρησιμοποιείται είναι ίσος με 2400. Πιο κάτω παρουσιάζεται δείγμα με το πέρας της διαδικασίας γυαλίσματος.



Εικόνα 4.46: Απεικόνιση δείγματος μετά το γυάλισμα.

4.13 Διαδικασία λήψης δεδομένων για ανάπτυξη γραφικών αντίστασης- θέσης

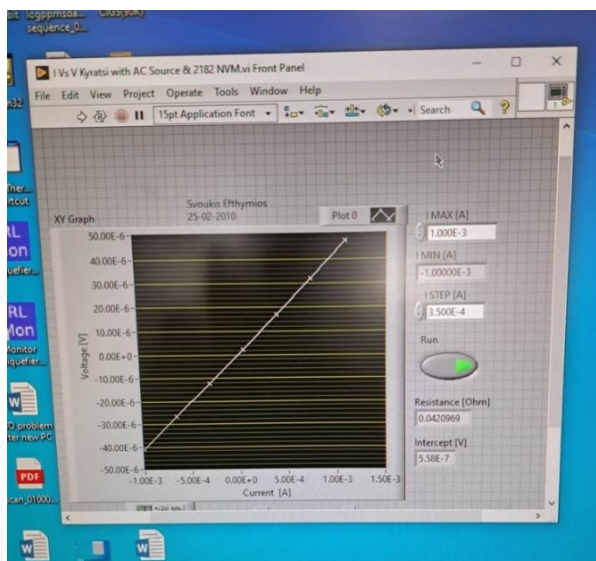
Με χρήση της εικόνας 4.46 θα γίνει εξήγηση της αρχής λειτουργίας της διαδικασίας λήψης δεδομένων για ανάπτυξη γραφικών αντίστασης-θέσης:



Εικόνα 4.47: Απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της διαδικασίας λήψης δεδομένων αντίστασης ως προς θέση.

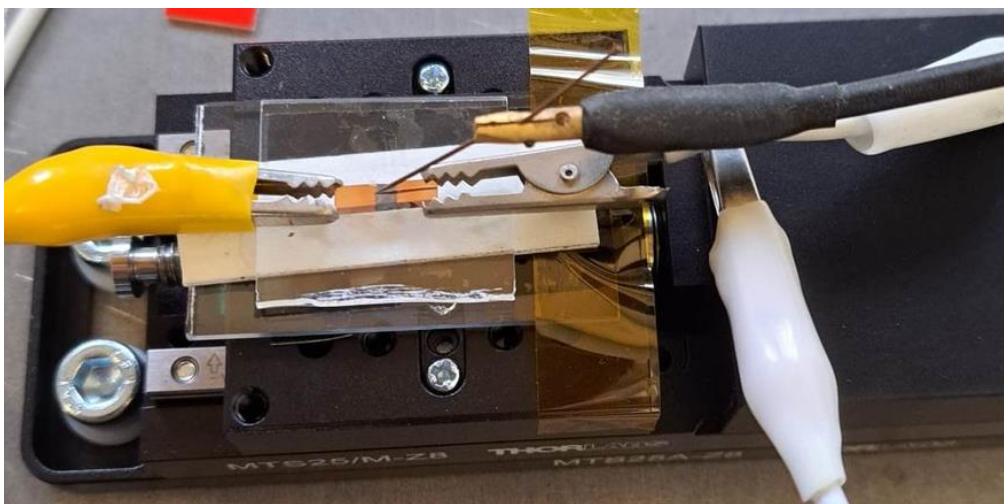
Στο δείγμα ρέει ηλεκτρικό ρεύμα και πάνω σε ένα σημείο του ακουμπάτε η μεταλλική ακίδα. Μέσω της ακίδας πραγματοποιείται μέτρηση της τάσης ηλεκτρισμού στο σημείο επαφής της. Έτσι με γνωστή την τάση και ένταση ηλεκτρισμού υπολογίζεται η αντίσταση στο σημείο επαφής. Με επανάληψη αυτής της διαδικασίας σε διαφορετικά σημεία επαφής της ακίδας μπορεί να ληφθούν τιμές αντίστασης σε όλο το μήκος του δείγματος. Στην συνέχεια θα πραγματοποιηθεί αναλυτική περιγραφή της εφαρμογής αυτής της αρχής λειτουργίας για λήψη δεδομένων αντίστασης ως προς θέση σε δείγματα που φτιάχνονται στο εργαστήριο.

Αρχικά το προς μέτρηση δείγμα στερεώνεται στην βάση με χρήση καλωδίων, τα οποία στην άκρη τους έχουν δαγκάνες (κροκοδειλάκια). Αυτό παρουσιάζεται στην πιο κάτω εικόνα 4.48. Στην συνέχεια η μεταλλική ακίδα τοποθετείται πάνω στο δείγμα σε τέτοια θέση ώστε να βρίσκεται πριν την πρώτη του διεπιφάνεια. Μέσω των δύο καλωδίων στερέωσης και των Keithley παρέχεται ηλεκτρικό ρεύμα στο δείγμα και μέσω της ακίδας μετριέται η τάση στο σημείο μελέτης. Οι μετρήσεις αυτές επαναλαμβάνονται για διαφορετικές εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος. Οι μετρήσεις τάσης και έντασης ηλεκτρικού ρεύματος καταγράφονται στο πρόγραμμα της LabView όπου δημιουργείται γραφική παράσταση τάσης ως προς την ένταση ηλεκτρικού ρεύματος. Το πρόγραμμα υπολογίζει αυτόματα την κλίση της γραφικής και παρουσιάζει την ηλεκτρική αντίσταση στο σημείο μελέτης μέσω του νόμου του Ohm. Η θέση του δείγματος καθώς και η τιμή της αντίστασης καταγράφεται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή σε ένα αρχείο Excel. Πιο κάτω παρουσιάζεται το πρόγραμμα της LabView που χρησιμοποιείται στην διαδικασία:



Εικόνα 4.48: Απεικόνιση προγράμματος LabView που χρησιμοποιείται για υπολογισμό της αντίστασης.

Στην συνέχεια μέσω του λογισμικού Kinesis ορίζεται στον ελεγκτή η νέα θέση που πρέπει να βρίσκεται η κινούμενη βάση άρα και το δείγμα που βρίσκεται ενσωματωμένο επάνω της. Η θέση της ακίδας είναι σταθερή έτσι μετακινώντας το δείγμα αλλάζει και το σημείο όπου η αυτή ακουμπά στο δείγμα, άρα και το σημείο μελέτης. Μετά επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία για υπολογισμό της αντίστασης. Η διαδικασία λήψης μετρήσεων ως προς την θέση συνεχίζεται ως ότου η ακίδα ξεπεράσει την δεύτερη διεπιφάνεια του δείγματος και εισέλθει στον χαλκό. Αξιοσημείωτο είναι το ότι η αντίσταση κατά μήκος του χαλκού δεν αλλάζει σε μεγάλο βαθμό λόγω της μεγάλης ηλεκτρικής αγωγιμότητας του και η αντίσταση κατά μήκος του θερμοηλεκτρικού αλλάζει γραμμικά ως προς την θέση. Η τιμή της αντίστασης στην διεπαφή εξαρτάται από την ποιότητα συγκόλλησης, για αυτό τον λόγο οι πλείστες μετρήσεις γίνονται στην περιοχή των δύο διεπιφανειών. Άρα είναι σημαντικό να λαμβάνονται μετρήσεις με μικρό βήμα μετατόπισης της βάσης στην περιοχή κοντά στις επιφάνειες επαφής χαλκού και θερμοστοιχείου, έτσι ώστε μεταγενέστερα να γίνει υπολογισμός της αντίστασης επαφής με καλή ακρίβεια. Όταν η καταγραφή των μετρήσεων ολοκληρωθεί τότε υπολογίζεται το εμβαδόν διατομής του δείγματος με χρήση μικρομέτρου.



Εικόνα 4.49: Απεικόνιση του τρόπου τοποθέτησης δείγματος στην κινούμενη βάση της διάταξης μέτρησης αντίστασης.

4.14 Ανάπτυξη γραφικών παραστάσεων αντίστασης-θέσης και υπολογισμός αντίστασης επαφής

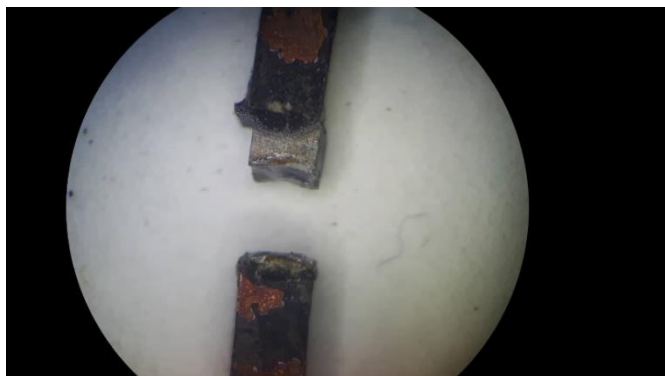
Ο υπολογισμός της αντίστασης επαφής γίνεται με χρήση γραφικών παραστάσεων αντίστασης ως προς την θέση. Για την ανάπτυξη των γραφικών αυτών χρησιμοποιούνται τα δεδομένα που λαμβάνονται με την διαδικασία που περιεγράφηκε στο υποκεφάλαιο 4.13. Τα δεδομένα αντίστασης ως προς την θέση εισάγονται στο πρόγραμμα Origins Pro και στην συνέχεια γίνεται αναπαράσταση τους μέσω γραφικών παραστάσεων.

Με την αναπαράσταση των δεδομένων αντίστασης ως προς την θέση υπό την μορφή γραφικών παραστάσεων, είναι εφικτός ο υπολογισμός της αντίστασης επαφής των επιφανειών συγκόλλησης. Αρχικά πρέπει να γίνει υπολογισμός της διαφοράς αντίστασης στο σημείο της διεπιφάνειας. Μια καλή μέθοδος για να βρεθεί η διαφορά αντίστασης είναι να ληφθούν υπόψη οι τελευταίες 5 μετρήσεις αντίστασης σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας και να γίνει υπολογισμός της μέσης τιμής αντίστασης της κάθε πλευράς.

Στην συνέχεια, για υπολογισμό της διαφοράς αντίστασης, αφαιρείται η μεγάλη τιμή αντίστασης από την μικρότερη. Τέλος γίνεται πολλαπλασιασμός της διαφοράς αντίστασης με το εμβαδόν διατομής του δείγματος, το οποίο βρίσκεται με χρήση μικρομέτρου, για υπολογισμό της αντίστασης επαφής. Με τον τρόπο αυτό γίνεται υπολογισμός της αντίστασης επαφής σε κάθε επιφάνεια συγκόλλησης του δείγματος. Για εύρεση της μέσης αντίστασης επαφής του δείγματος υπολογίζεται η μέση τιμή αντίστασης επαφής των δύο επιφανειών συγκόλλησης του δείγματος.

4.15 Αρχική προσπάθεια συγκόλλησης p-type HMS

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συγκόλλησης του τύπου p HMS με τις εξής συνθήκες : όταν ο φούρνος έφτασε στους 700 °C το δείγμα τοποθετήθηκε ακριβώς στο σημείο που βγαίνει το αδρανές αέριο από τον φούρνο και αφέθηκε μέσα για 15 λεπτά. Στην συνέχεια βγήκε το δείγμα και ψύχθηκε με πιστόλι N₂. Με αυτή την διαδικασία συγκολλήθηκαν τρία δείγματα που και τα τρία ήταν ραγισμένα.



Εικόνα 4.50: Απεικόνιση ραγισμένου δείγματος.

Τα legs έχουν ένα μικρό σκαλάκι/εξόγκωμα στην μια επιμεταλλωμένη τους πλευρά, το οποίο δημιουργήθηκε κατά την διαδικασία κοπής. Στην ετοιμασία συγκόλλησης των τριών αυτών δειγμάτων η πλευρά με το εξόγκωμα τοποθετείτο προς τα κάτω, δηλαδή να είναι η πλευρά η οποία ακουμπά το χαλκό που βρίσκεται σε επαφή με την βάση συγκόλλησης. Αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι ότι οι ρωγμές που αναπτύσσονταν βρίσκονταν στην άνω πλευρά του δείγματος, η οποία δεν είχε το εξόγκωμα. Πιθανές εξηγήσεις για την παρατήρηση αυτή είναι ότι ή το pellet είχε κάποια εσωτερική ρωγμή σε εκείνη την μεριά ή ότι πάνω σε αυτή την πλευρά κτυπούσε η κρύα ροή αργού κατά την συγκόλληση με αποτέλεσμα η περιοχή αυτή να ψύχεται και ως αποτέλεσμα να αναπτύσσονται οι ρωγμές λόγω θερμικών τάσεων.



Εικόνα 4.51: Απεικόνιση εξογκώματος θερμοστοιχείων τύπου p HMS.

4.16 Παραμετρική ανάλυση για εύρεση συνθηκών συγκόλλησης χωρίς ανάπτυξη ρωγμών στο p-type HMS

Για εύρεση των συνθηκών επιτυχημένης συγκόλλησης του p-type HMS χωρίς δημιουργία ρωγμών στο θερμοηλεκτρικό υλικό, ήταν απαραίτητο να μελετηθούν ξεχωριστά οι πιθανοί λόγοι που οδήγησαν τα δείγματα σε αστοχία. Έτσι θα γίνει κατανοητό ποια παράμετρος πρέπει να αλλάξει ώστε τα δείγματα να συγκολλούνται με επιτυχία.

Οι πιθανοί παράμετροι συγκόλλησης που επιλέχθηκαν για μελέτη ώστε να βρεθεί τρόπος αποφυγής ανάπτυξης ρωγμών είναι:

- 1) Argon stream (θέση του δείγματος): Η παράμετρος αυτή μελετά την επίδραση που έχει η ροή αργού στο φούρνο πάνω στο δείγμα. Μεταβάλλεται η παράμετρος αυτή με αλλαγή της θέσης του δείγματος στο φούρνο.
- 2) Cooling sample without N₂ stream: Με αυτό το πείραμα μελετούμε την επίδραση που έχει η γοργή ψύξη του δείγματος, μετά που αυτό βγαίνει από το φούρνο, με το πιστόλι N₂.
- 3) Ισόθερμη ψύξη: Η παράμετρος αυτή αποσκοπεί στην μελέτη της επίδρασης που έχει η ανομοιόμορφη ψύξη του δείγματος.

- 4) Ισόθερμη θέρμανση: Με αυτό το πείραμα γίνεται μελέτη της επίδρασης που έχει η απότομη θέρμανση του υλικού, δηλαδή η είσοδος του στο φούρνο όταν αυτός είναι ήδη τους 700 βαθμούς Κελσίου.
- 5) Ποιότητα pellet: Η παράμετρος αυτή έχει σαν σκοπό να εξακριβώσει το κατά πόσο τα legs ράγιζαν στην ίδια πλευρά, αυτή χωρίς το εξόγκωμα, γιατί είχε εσωτερική ρωγμή το pellet στην πλευρά αυτή ή επειδή η πλευρά αυτή τοποθετείτο πάντα προς τα πάνω κατά την συγκόλληση με αποτέλεσμα να είναι απέναντι από το σημείο της ροής αργού στο φούρνο.

4.16.1 *Ισόθερμη θέρμανση*

Ετοιμάστηκε δείγμα για συγκόλληση και τοποθετήθηκε στην ίδια ακριβώς θέση μέσα στο φούρνο με τα τρία αρχικά δείγματα, δηλαδή στο βάθος του φούρνου απέναντι από την ροή αργού. Στην συνέχεια άναψε ο φούρνος και άρχισε να θερμαίνεται σταδιακά μαζί με το δείγμα. Χρειάστηκε 50 λεπτά ως ότου η θερμοκρασία του φούρνου να φτάσει τους 700 βαθμούς Κελσίου. Μόλις η θερμοκρασία έφτασε στη τιμή αυτή, το δείγμα αφέθηκε ακόμα 15 λεπτά μέσα στο φούρνο. Στην συνέχεια το δείγμα βγήκε από τον φούρνο και κρύωσε με χρήση του πιστολιού N2. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το δείγμα είχε ρωγμή η οποία ήταν μικρότερη από τις προηγούμενες που εμφανίστηκαν.

4.16.2 *Cooling sample without N2 stream*

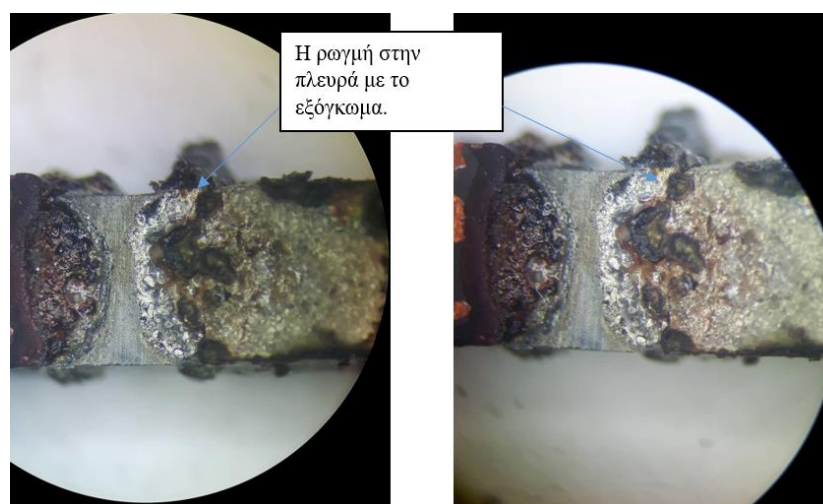
Για μελέτη της παραμέτρου αυτής ετοιμάστηκαν δύο δείγματα και τοποθετήθηκαν στο βάθος του φούρνου ακριβώς στο σημείο που εξέρχεται η ροή αργού, όταν ο φούρνος βρισκόταν ήδη στους 700 βαθμούς Κελσίου. Τα δείγματα έμειναν στο φούρνο για 15 λεπτά και μετά αφαιρέθηκαν από αυτόν και αφέθηκαν να κρυώσουν αργά χωρίς την χρήση του πιστολιού N2. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και τα δύο δείγματα που ετοιμάστηκαν είχαν ρωγμές.

4.16.3 *Ποιότητα pellet*

Όπως προαναφέρθηκε οι ρωγμές σε όλα τα δείγματα ήταν στην πλευρά του δείγματος που δεν είχε το εξόγκωμα. Η πλευρά αυτή κατά την συγκόλληση τοποθετείτο προς τα πάνω, δηλαδή ακουμπούσε πάντα τον χαλκό που έρχεται σε επαφή με τις μεταλλικές επαφές της βάσης συγκόλλησης, με αποτέλεσμα να βρίσκεται απέναντι από την ροή αργού. Σκοπός της παραμέτρου αυτής είναι να ξεκαθαρίσει το κατά πόσο οι ρωγμές εμφανίζονταν στην ίδια πλευρά των legs γιατί υπήρχε κάποια εσωτερική ρωγμή

στο pellet ή επειδή η πλευρά αυτή βρισκόταν σε κάθε συγκόλληση απέναντι από την ροή αργού του φούρνου. Για κατανόηση αυτού του φαινομένου ετοιμάστηκε δείγμα στο οποίο αυτή την φορά η πλευρά με το εξόγκωμα τοποθετήθηκε προς τα πάνω, έτσι ώστε να είναι εκείνη που ψύχεται από την ροή αργού κατά την συγκόλληση.

Το δείγμα που ετοιμάστηκε τοποθετήθηκε μέσα στον φούρνο ακριβώς απέναντι από την ροή αργού. Το δείγμα έμεινε μέσα στο φούρνο για 15 λεπτά στους 700°C και στην συνέχεια ψύχθηκε με χρήση πιστολιού N₂. Τα αποτελέσματα ήταν για πρώτη φορά η ρωγμή δημιουργήθηκε στην πλευρά με το εξόγκωμα. Η πλευρά αυτή πρώτη φορά τοποθετήθηκε απέναντι από την ροή αργού άρα μπορεί να ειπωθεί ότι οι προηγούμενες ρωγμές που παρατηρήθηκαν δεν εμφανίζονταν λόγω κάποιας εσωτερικής ρωγμής αλλά λόγω της ψύξης που προκαλούσε η ροή αργού στο δείγμα.



Εικόνα 4.52: Απεικόνιση ρωγμής για πρώτη φορά στην πλευρά με το εξόγκωμα.

4.16.4 Argon stream (θέση του δείγματος)

Όπως προαναφέρθηκε η παράμετρος αυτή μελετά την επίδραση που έχει η ροή αργού στο δείγμα. Αλλάζοντας την θέση που έχει η βάση συγκόλλησης στο φούρνο, κατά την συγκόλληση, μεταβάλλεται και αυτή η παράμετρος. Ετοιμάστηκαν δύο δείγματα τα οποία τοποθετήθηκαν στην άκρη του φούρνου πίσω από την πόρτα του, καθώς η περιοχή αυτή είναι η πιο μακρινή από το σημείο εκροής αργού μέσα στο φούρνο. Τα δείγματα έμειναν μέσα στο φούρνο για 15 λεπτά στους 700 βαθμούς Κελσίου και στην συνέχεια ψύχθηκαν με χρήση του πιστολιού N₂. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν υπήρχε καμία ρωγμή στα δείγματα.

4.16.5 *Ισόθερμη ψύξη*

Η παράμετρος αυτή μελετά την επίδραση που έχει η ανομοιόμορφη ψύξη του δείγματος, την οποία προκαλεί η ψύξη με το πιστόλι N2. Για έλεγχο του φαινομένου αυτού ετοιμάστηκε ένα δείγμα και μπήκε στο φούρνο, απέναντι από το σημείο ροής αργού, στους 700 βαθμούς Κελσίου. Όταν περάσαν 15 λεπτά έγινε διακοπή της λειτουργίας του φούρνου και το δείγμα αφέθηκε μέσα ώστε να ψυχθεί αργά και ομοιόμορφα. Όταν η θερμοκρασία έγινε 90 °C το δείγμα βγήκε από το φούρνο και παρατηρήθηκε ότι είχε ρωγμή.

4.17 Σύνοψη αποτελεσμάτων παραμετρικής ανάλυσης αποτροπής ανάπτυξης ρωγμών στο p-type HMS

Μετά το τέλος των δοκιμών έγινε αντιληπτό ότι η πιο σημαντική παράμετρος για την ποιοτική συγκόλληση των δειγμάτων είναι η ροή αργού στο δείγμα κατά την διαδικασία συγκόλλησης. Αυτό φαίνεται από τα αποτελέσματα των πειραμάτων καθώς όταν έγινε αλλαγή της θέσης της βάσης συγκόλλησης στον φούρνο, έτσι ώστε να μην χτυπά η ροή αργού απευθείας πάνω στα δείγματα, δεν παρατηρήθηκε οποιαδήποτε ρωγμή. Αυτό εξηγείται από το ότι η απευθείας ροή αργού στο θερμοηλεκτρικό υλικό οδηγούσε στην ψύξη του δείγματος και σε τοπική πτώση της θερμοκρασίας. Η ανάπτυξη θερμοκρασιακής διαφοράς μέσα στο δείγμα είχε ως συνεπακόλουθο την δημιουργία θερμικών τάσεων και ανάπτυξη ρωγμών.

Όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές ήταν p-type $MnSi_{1.73}+4\%Al$ στα οποία εναποτέθηκε 500nm χρώμιο με Magnetron Sputtering. Εναποτέθηκε χρώμιο και όχι νικέλιο, το οποίο είναι το υλικό που επιλέχθηκε για επιμετάλλωση των silicide-based θερμοηλεκτρικών υλικών, γιατί δεν υπήρχε διαθέσιμος στόχος νικελίου για το Magnetron Sputtering στο εργαστήριο.

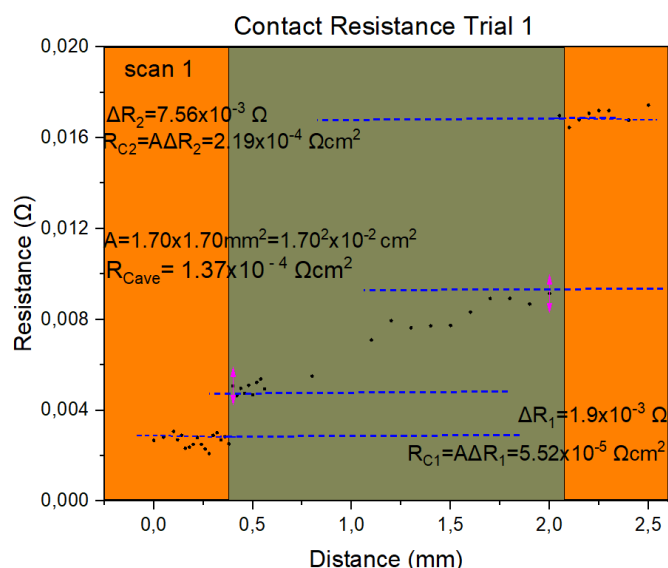
4.18 Αρχική δοκιμή μέτρησης αντίστασης επαφής στο p-type HMS

Στο υποκεφάλαιο 4.16 πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση για εύρεση συνθηκών συγκόλλησης του p-type υλικού χωρίς ανάπτυξη ρωγμών. Οι συνθήκες που βρέθηκαν είναι το δείγμα να συγκολλάτε στους 700 °C για 15 λεπτά, με τη θέση του δείγματος να είναι πίσω από την πόρτα του φούρνου. Στην συνέχεια ήταν απαραίτητο να

μετρηθεί η αντίσταση επαφής των δειγμάτων σε αυτές τις συνθήκες έτσι ώστε να εξακριβωθεί κατά πόσο η τιμή της παραμέτρου αυτής βρίσκεται στο αποδεκτό εύρος. Έτσι έγιναν μετρήσεις αντίστασης ως προς την θέση σε ένα από τα δείγματα που φτιάχτηκαν στις προαναφερόμενες συνθήκες. Στην συνέχεια φτιάχτηκαν τα γραφήματα αντίστασης ως προς την θέση και έγινε υπολογισμός της αντίστασης επαφής. Επίσης πραγματοποιήθηκαν πολλαπλές μετρήσεις στο ίδιο δείγμα έτσι ώστε να γίνει πιστοποίηση της μεθόδου που ακολουθείται για υπολογισμό της αντίστασης επαφής.

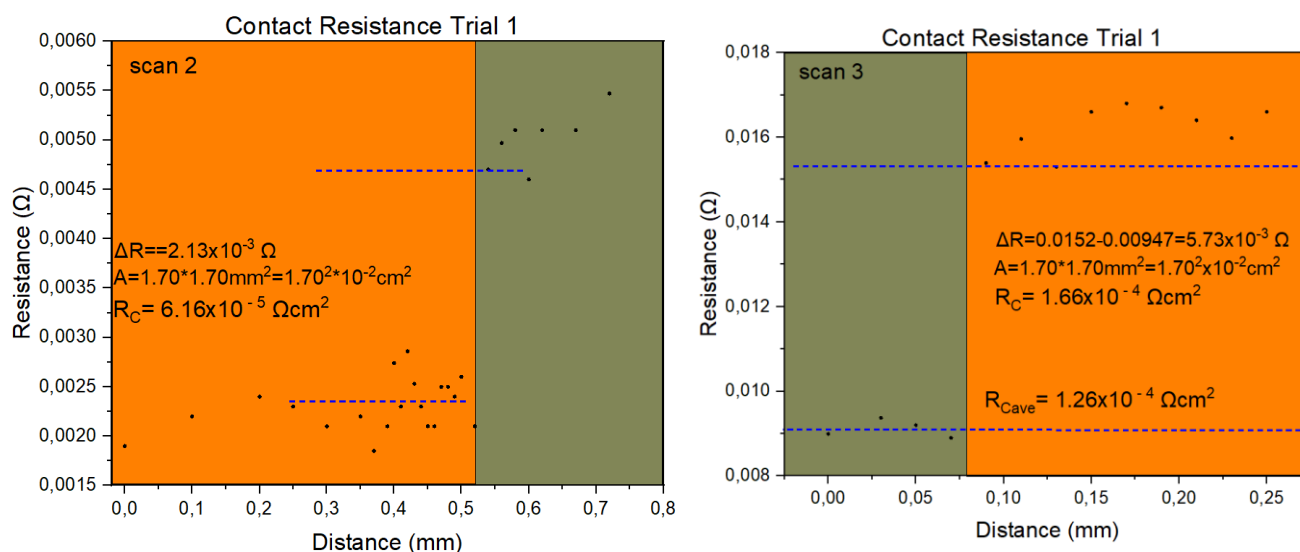
Πιο κάτω παρουσιάζονται οι γραφικές αντίστασης – θέσης καθώς και η αντίσταση επαφής δείγματος που κατασκευάστηκε σε συνθήκες 700 °C για 15 λεπτά, με τη θέση του δείγματος να είναι πίσω από την πόρτα του φούρνου:

Πρώτη γραμμή μέτρησης



Γράφημα 4-1: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής της πρώτης γραμμής μέτρησης του πρώτου δείγματος.

Δεύτερη γραμμή μέτρησης



Γράφημα 4-2: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής της δεύτερης γραμμής μέτρησης του πρώτου δείγματος.

Βάσει των γραφικών παραστάσεων η μέση αντίσταση επαφής στις δύο γραμμές μέτρησης είναι σχεδόν ίση, πράγμα που πιστοποιεί την αποτελεσματικότητα της μεθοδολογίας εύρεσης αντίστασης επαφής μέσω των γραφημάτων αντίστασης – θέσης. Επίσης όπως φαίνεται στα γραφήματα η μέση αντίσταση επαφής του δείγματος είναι της τάξης μεγέθους $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$. Η τιμή αυτή βρίσκεται εκτός του αποδεκτού εύρους αντίστασης επαφής.

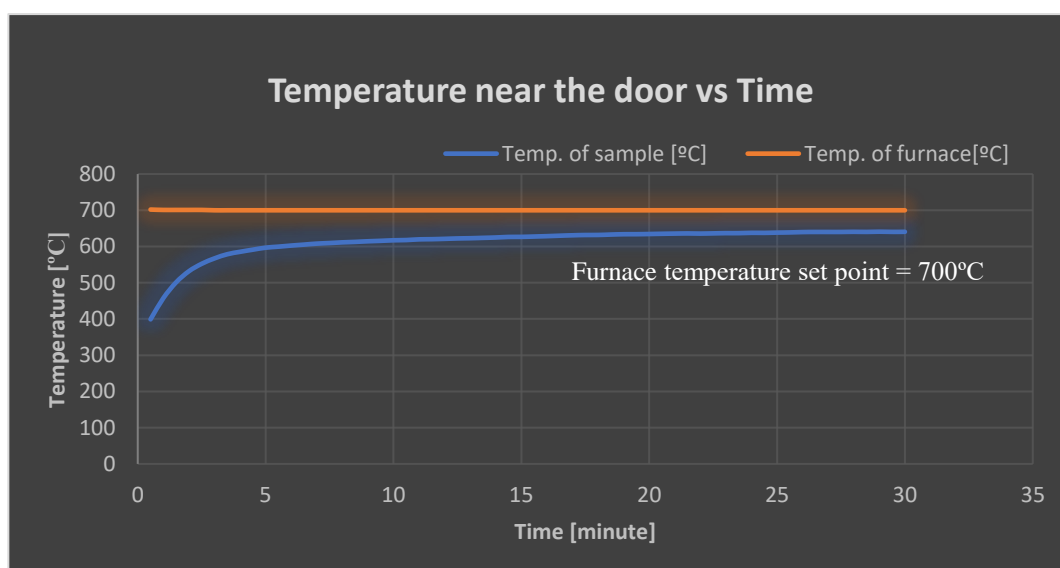
4.19 Παραμετρική ανάλυση για βελτιστοποίηση της αντίστασης επαφής p-type HMS

Στο σημείο αυτό υπάρχει η ανάγκη βελτιστοποίησης της αντίστασης επαφής των δειγμάτων ώστε η τιμή της παραμέτρου αυτής να βρίσκεται στο ιδανικό της εύρος. Αυτό θα γίνει με παραμετρική ανάλυση χρόνου και θερμοκρασίας έτσι ώστε να βρεθούν οι συνθήκες οι οποίες βελτιστοποιούν την αντίσταση επαφής. Αξιοσημείωτο είναι το ότι δεν θα γίνει παραμετρική ανάλυση της θέσης του δείγματος στο φούρνο γιατί όπως βρέθηκε στο υπο-υποκεφάλαιο 4.16.4 όταν το δείγμα βρίσκεται οπουδήποτε αλλού εκτός πίσω από την πόρτα του φούρνου, αναπτύσσονται καταστροφικές ρωγμές στο θερμοηλεκτρικό υλικό. Για τον λόγο αυτό όλες οι δοκιμές συγκόλλησης p-type θερμοηλεκτρικού υλικού γίνονται με τοποθέτηση του δείγματος πίσω από την πόρτα του φούρνου.

Πριν την παραμετρική ανάλυση για βελτιστοποίηση της αντίστασης επαφής, είναι απαραίτητη η επίγνωση της μεταβολής θερμοκρασίας στο εσωτερικό του φούρνου. Πριν την διαδικασία συγκόλλησης ορίζεται η θερμοκρασία που πρέπει να έχει ο φούρνος όμως παράγοντες όπως η ροή αργού στο φούρνο καθώς και η απώλειες θερμότητας κάνουν την θερμοκρασία του φούρνου να είναι διαφορετική από αυτή που του ορίστηκε.

Για την μέτρηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του φούρνου τοποθετούνται θερμοζεύγη πάνω στην μεταλλική πλάκα, εικόνα 4.38, που γίνεται η συγκόλληση των δειγμάτων. Αρχικά ανοίγεται η βαλβίδα της φιάλης που περιέχει πεπιεσμένο αργό ώστε να αρχίσει η ροή του αερίου μέσα στο φούρνο. Μετά ορίζεται στον φούρνο η θερμοκρασία που πρέπει να φτάσει και γίνεται αναμονή ως ότου η οθόνη του δείξει ότι έφτασε αυτή την θερμοκρασία. Μόλις ο φούρνος φτάσει την θερμοκρασία που πρέπει ανοίγεται η πόρτα του και η μεταλλική πλάκα με τα θερμοζεύγη τοποθετείται πίσω από την πόρτα, καθώς αυτή είναι η περιοχή που τοποθετούνται τα δείγματα για συγκόλληση άρα εκεί πρέπει να είναι γνωστή η μεταβολή της θερμοκρασίας. Μετέπειτα κλείνεται η πόρτα του φούρνου και καταγράφεται τόσο η θερμοκρασία του φούρνου από την οθόνη του όσο και η θερμοκρασία της μεταλλικής πλάκας από τα θερμοζεύγη. Τέλος, τα δεδομένα που καταγράφονται περνιούνται στο λογισμικό Excel και αναπτύσσονται γραφικές παραστάσεις θερμοκρασίας ως προς χρόνο.

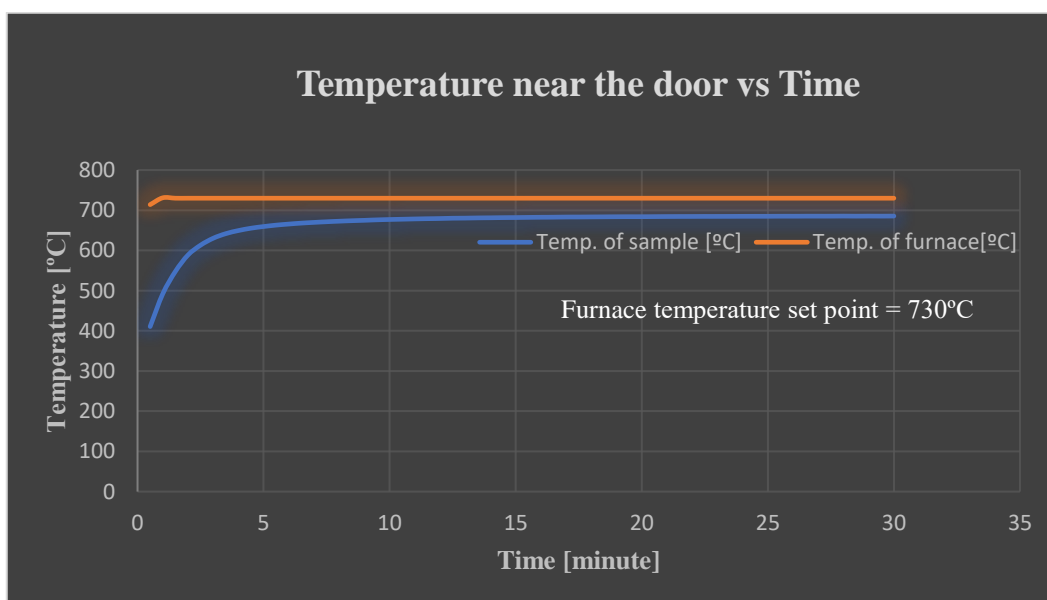
Πιο κάτω παρουσιάζεται η γραφική παράσταση που αναπτύχθηκε θέτοντας την θερμοκρασία του φούρνου ίση με 700 °C:



Γράφημα 4-3: Απεικόνιση της χρονικής μεταβολής της θερμοκρασίας του φούρνου και της μεταλλικής βάσης που τοποθετούνται τα δείγματα για θερμοκρασία φούρνου 700°C.

Η καμπύλη με πορτοκαλί χρώμα είναι η θερμοκρασία του φούρνου ως προς τον χρόνο ενώ η γαλάζια είναι της μεταλλικής πλάκας. Όπως φαίνεται και από την γραφική παράσταση ο φούρνος ανακτά την θερμοκρασία που του ορίστηκε, στην περίπτωση αυτή τους 700 °C σχεδόν αμέσως μετά το άνοιγμα της πόρτας του για τοποθέτηση της μεταλλικής πλάκας μέσα σε αυτόν. Σε αντίθεση, μέσω της γαλάζιας καμπύλης, παρατηρείται ότι στα 15 λεπτά που η μεταλλική πλάκα βρίσκεται μέσα στο φούρνο υπάρχει μια διαφορά θερμοκρασίας μεταλλικής πλάκας-φούρνου περίπου ίση με 73.5 °C. Στα 20 λεπτά που η πλάκα βρίσκεται εντός του φούρνου, αυτή η διαφορά θερμοκρασίας μειώνεται στους 65.5 °C. Η διαφορά θερμοκρασίας σχεδόν σταθεροποιείται στους 59.4 °C στα 30 λεπτά.

Πιο κάτω παρουσιάζεται η γραφική παράσταση που αναπτύχθηκε θέτοντας την θερμοκρασία του φούρνου ίση με 730 °C:



Γράφημα 4-4: Απεικόνιση της χρονικής μεταβολής της θερμοκρασίας του φούρνου και της μεταλλικής βάσης που τοποθετούνται τα δείγματα για θερμοκρασία φούρνου 730°C.

Όπως προηγουμένως έτσι και στην γραφική αυτή η καμπύλη με πορτοκαλί χρώμα είναι η θερμοκρασία του φούρνου ως προς τον χρόνο ενώ η γαλάζια καμπύλη της μεταλλικής πλάκας. Και εδώ παρατηρείται ότι ο φούρνος ανακτά την θερμοκρασία που του ορίστηκε, που στην περίπτωση αυτή είναι 730 °C, σχεδόν αμέσως μετά το άνοιγμα της πόρτας του για τοποθέτηση της μεταλλικής πλάκας μέσα σε αυτόν. Όμως στην περίπτωση αυτή παρατηρείται ότι η διαφορά θερμοκρασίας του φούρνου με την μεταλλική πλάκα στα 15 λεπτά που αυτή βρίσκεται μέσα σε αυτόν είναι 48.1 °C, ενώ στα 20 λεπτά 46 °C. Η διαφορά θερμοκρασίας σχεδόν σταθεροποιείται στους 44.4 °C στα 30 λεπτά.

Βάσει των δύο προηγούμενων γραφημάτων θερμοκρασίας-χρόνου μπορεί να ειπωθεί ότι ακόμα και σε μεγάλη περίοδο αναμονής υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ φούρνου-μεταλλικής πλάκας. Επίσης, όσο πιο μεγάλη είναι η θερμοκρασία που ορίζεται ο φούρνος τόσο πιο μικρή είναι η διαφορά θερμοκρασίας φούρνου-μεταλλικής πλάκας. Αυτό τεκμηριώνεται από το ότι όταν η θερμοκρασία του φούρνου τέθηκε ίση με 700 °C τότε η διαφορά θερμοκρασίας ήταν 73.5 °C στα 15 λεπτά, 65.5 °C στα 20 λεπτά και 59.4 °C στα 30 λεπτά ενώ όταν η θερμοκρασία του φούρνου τέθηκε ίση με 730 °C οι διαφορές θερμοκρασίας στους αντίστοιχους χρόνους ήταν 48.1 °C, 46 °C και 44.4 °C.

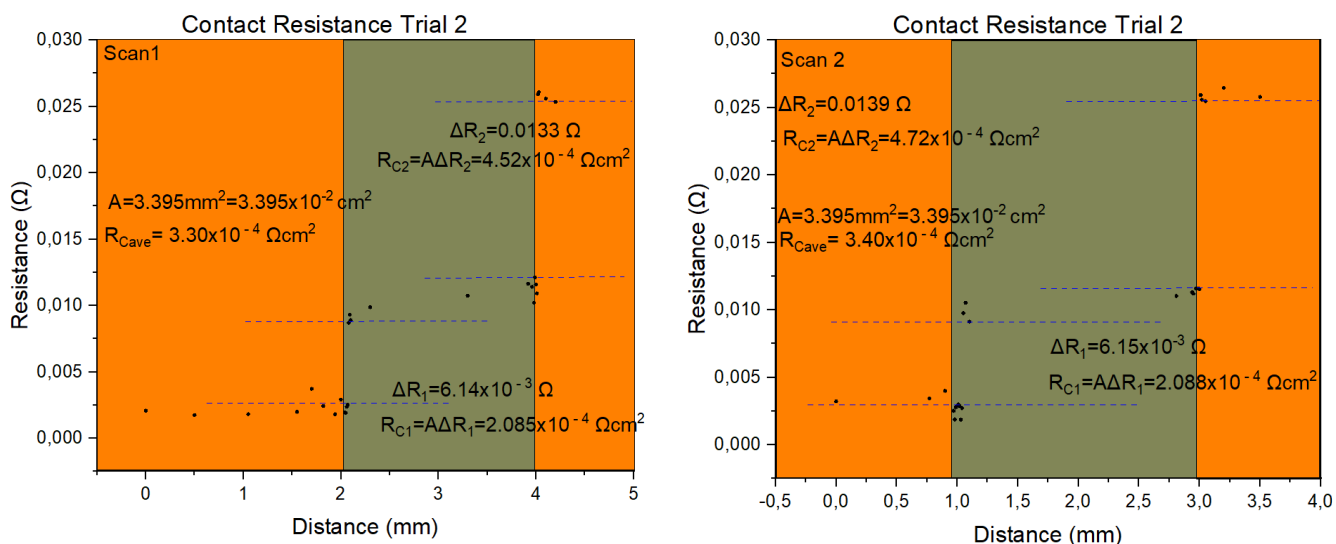
Όπως προαναφέρθηκε η πάστα που χρησιμοποιείται για την συγκόλληση των δειγμάτων έχει θερμοκρασία τήξης περίπου τους 640 °C. Άρα στην περίπτωση που ο φούρνος τίθεται στους 700 °C η θερμοκρασία της μεταλλικής πλάκας πιάνει τους 640 °C στα 26 λεπτά μετά που αυτή βρίσκεται στον φούρνο. Στην περίπτωση που η θερμοκρασία του φούρνου τίθεται στους 730 °C τότε η θερμοκρασία της μεταλλικής πλάκας πιάνει τους 640 °C στα 3.5 λεπτά.

Κατά την παραμετρική ανάλυση χρόνου τα δείγματα αφήνονται στο φούρνο για 8, 10, 18, 23, 28 λεπτά στους 700 °C, ενώ κατά την παραμετρική ανάλυση θερμοκρασίας τα δείγματα συγκολλούνται στους 700 και 730 °C για 15 λεπτά. Αυτό έχει σαν σκοπό την μελέτη που έχει η χρονική διάρκεια που το δείγμα αφήνεται στο φούρνο καθώς και η θερμοκρασία της συγκόλλησης στην ποιότητα της συγκόλλησης και στην τιμή της αντίστασης επαφής.

Οι πλείστες από τις συνθήκες συγκόλλησης που μελετήθηκαν έδωσαν δείγματα κακής ποιότητας συγκόλλησης. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τα δείγματα αυτά να αποκολλούνται κατά την διαδικασία λείανσης, η οποία γίνεται πριν την διαδικασία μέτρησης αντίστασης των δειγμάτων. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αντίστασης επαφής που πάρθηκαν μέσω της παραμετρικής ανάλυσης για βελτιστοποίηση της τιμής της αντίστασης επαφής.

Δεύτερη δοκιμή μέτρησης αντίστασης επαφής:

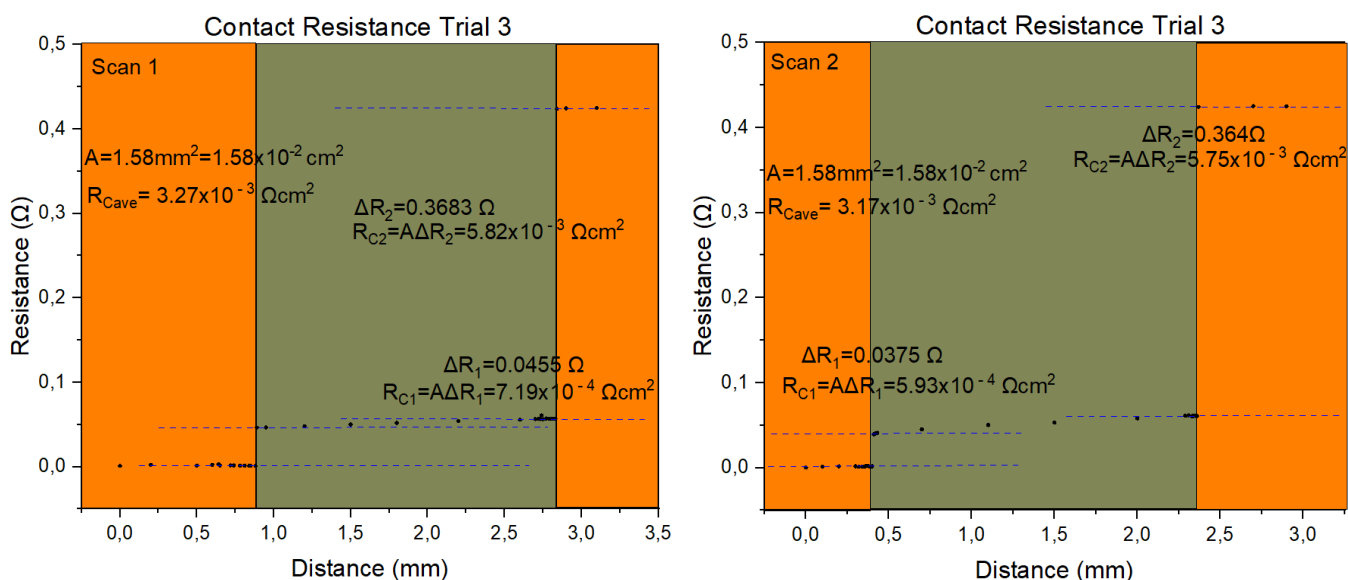
Οι συνθήκες κατασκευής του δείγματος αυτού είναι 700 °C για 23 λεπτά. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δύο ξεχωριστές γραμμές του δείγματος. Η μέση αντίσταση επαφής κατά την πρώτη μέτρηση είναι $3.30 \times 10^{-4} \Omega cm^2$ και κατά την δεύτερη $3.40 \times 10^{-4} \Omega cm^2$.



Γράφημα 4-5: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του δεύτερου δείγματος.

Τρίτη δοκιμή μέτρησης αντίστασης επαφής:

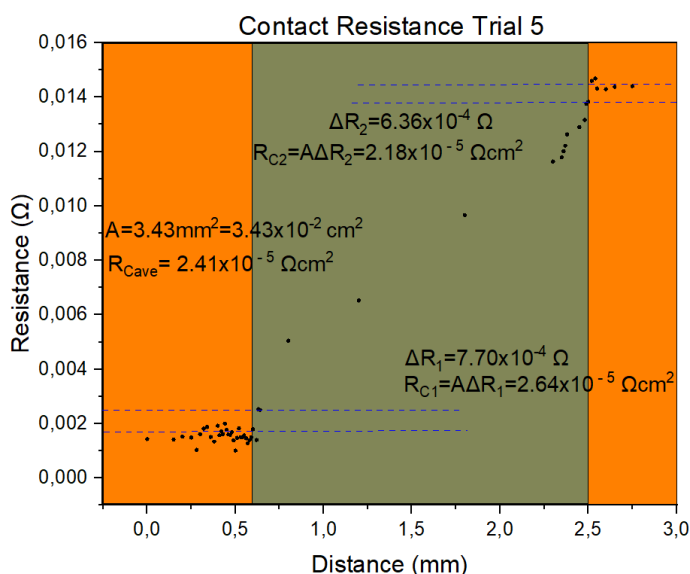
Οι συνθήκες κατασκευής του δείγματος αυτού είναι $700 \text{ } ^\circ \text{ C}$ για 18 λεπτά. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δύο ξεχωριστές γραμμές του δείγματος. Η μέση αντίσταση επαφής κατά την πρώτη μέτρηση είναι $3.27 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ και κατά την δεύτερη $3.17 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}^2$.



Γράφημα 4-6: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του τρίτου δείγματος.

Πέμπτη δοκιμή μέτρησης αντίστασης επαφής:

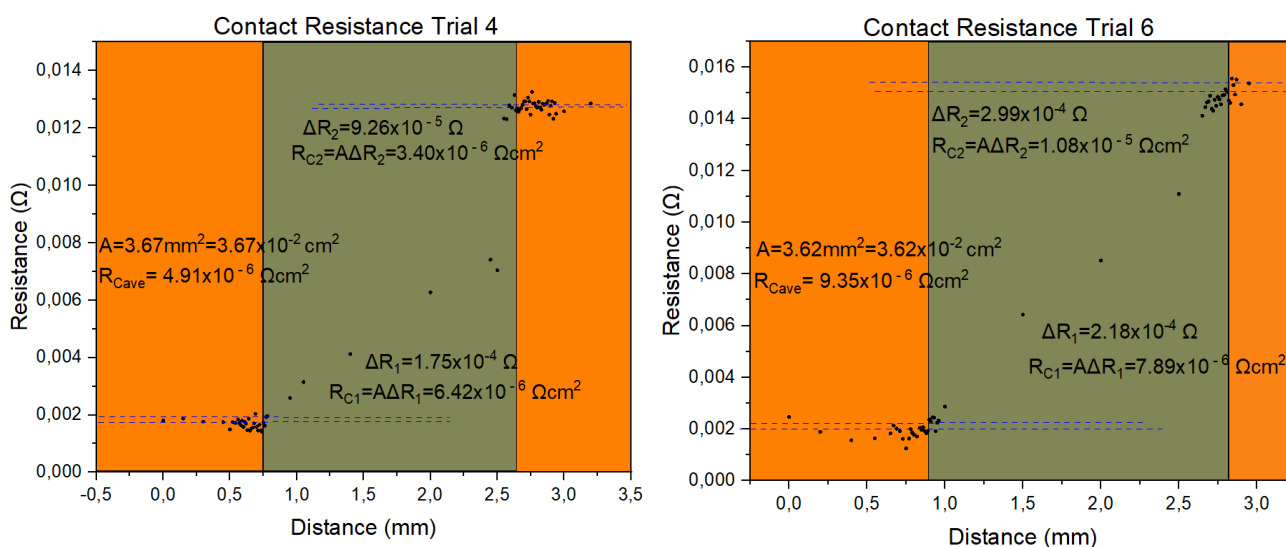
Οι συνθήκες κατασκευής του δείγματος αυτού είναι 730 °C για 15 λεπτά. Η μέση αντίσταση επαφής βρέθηκε να είναι ίση με $2.41 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$.



Γράφημα 4-7: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του πέμπτου δείγματος.

Τέταρτη και έκτη δοκιμή μέτρησης αντίστασης επαφής:

Φτιάχτηκαν και μετρήθηκαν δύο δείγματα σε συνθήκες 700 °C για 28 λεπτά. Η μέση αντίσταση επαφής του πρώτου δείγματος βρέθηκε να είναι ίση με $4.91 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$ και του δεύτερου $9.35 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$. Τα δύο αυτά δείγματα, τα οποία έγιναν στις ίδιες συνθήκες, έχουν τιμή αντίστασης επαφής στο ιδανικό εύρος τιμών δηλαδή τάξης μεγέθους $\times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$.



Γράφημα 4-8: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του τέταρτου και έκτου δείγματος.

Ο πιο κάτω πίνακας παρουσιάζει συνοπτικά τα αποτελέσματα αντίστασης επαφής που λήφθηκαν μέσω της παραμετρικής ανάλυσης στο p-type θερμοηλεκτρικό υλικό:

	Trial 1 (average)	Trial 2 (average)	Trial 3 (average)	Trial 4	Trial 5	Trial 6
A[cm ²]	2.89x10 ⁻²	3.4x10 ⁻²	1.58x10 ⁻²	3.67x10 ⁻²	3.43x10 ⁻²	3.62x10 ⁻²
ΔR1 [Ω]	6.65x10 ⁻³	6.15x10 ⁻³	0.042	1.75x10 ⁻⁴	7.70x10 ⁻⁴	2.18x10 ⁻⁴
ΔR2 [Ω]	2.015x10 ⁻³	0.014	0.37	9.26x10 ⁻⁵	6.36x10 ⁻⁴	2.99x10 ⁻⁴
RC1 [Ωcm ²]	1.92x10 ⁻⁴	2.091x10 ⁻⁴	6.64x10 ⁻⁴	6.42x10 ⁻⁶	2.64x10 ⁻⁵	7.89x10 ⁻⁶
RC2 [Ωcm ²]	5.82x10 ⁻⁵	4.62x10 ⁻⁴	5.85x10 ⁻³	3.40x10 ⁻⁶	2.18x10 ⁻⁵	1.08x10 ⁻⁵
R.C.Avg [Ωcm ²]	1.25x10 ⁻⁴	3.36x10 ⁻⁴	3.26x10 ⁻³	4.91x10 ⁻⁶	2.41x10 ⁻⁵	9.35x10 ⁻⁶

Πίνακας 4-12: Παρουσίαση των μετρήσεων αντίστασης επαφής όλων των τύπου ρ HMS δειγμάτων.

4.20 Σύνοψη αποτελέσματος παραμετρικής ανάλυσης βελτιστοποίησης της αντίστασης επαφής του p-type HMS

Συνοψίζοντας με αυτή την παραμετρική ανάλυση επιτεύχθηκε μείωση δύο τάξεων μεγέθους της τιμής της αντίστασης επαφής. Η αντίσταση επαφής αρχικά είχε τιμή στο εύρος μεγέθους $\times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$, ενώ κατά την τέταρτη και έκτη μέτρηση επιτεύχθηκε τιμή στο εύρος $\times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$. Επιπρόσθετα βρέθηκαν συνθήκες συγκόλλησης για βελτιστοποίηση της αντίστασης επαφής του p-type θερμοηλεκτρικού υλικού, που είναι 700 °C για 28 λεπτά και 730 °C για 15 λεπτά. Οι συνθήκες 700 °C για 28 λεπτά παρέχουν μια αντίσταση επαφής στο ιδανικό εύρος τιμών, δηλαδή το $\times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$, ενώ οι συνθήκες 730 °C για 15 λεπτά παρέχουν αντίσταση επαφής στο αποδεκτό εύρος που είναι το $\times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$. Και οι δύο αυτές συνθήκες συγκόλλησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την συγκόλληση του p-type υλικού με μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού. Όμως η απόφαση για την συνθήκη συγκόλλησης που θα χρησιμοποιηθεί

μεταγενέστερα για συγκόλληση θερμοηλεκτρικών γεννητριών θα παρθεί μετά από έλεγχο της ποιότητας συγκόλλησης που παρέχουν οι δύο προαναφερόμενες συνθήκες, 700 °C για 28 λεπτά και 730 °C για 15 λεπτά, στο n-type υλικό.

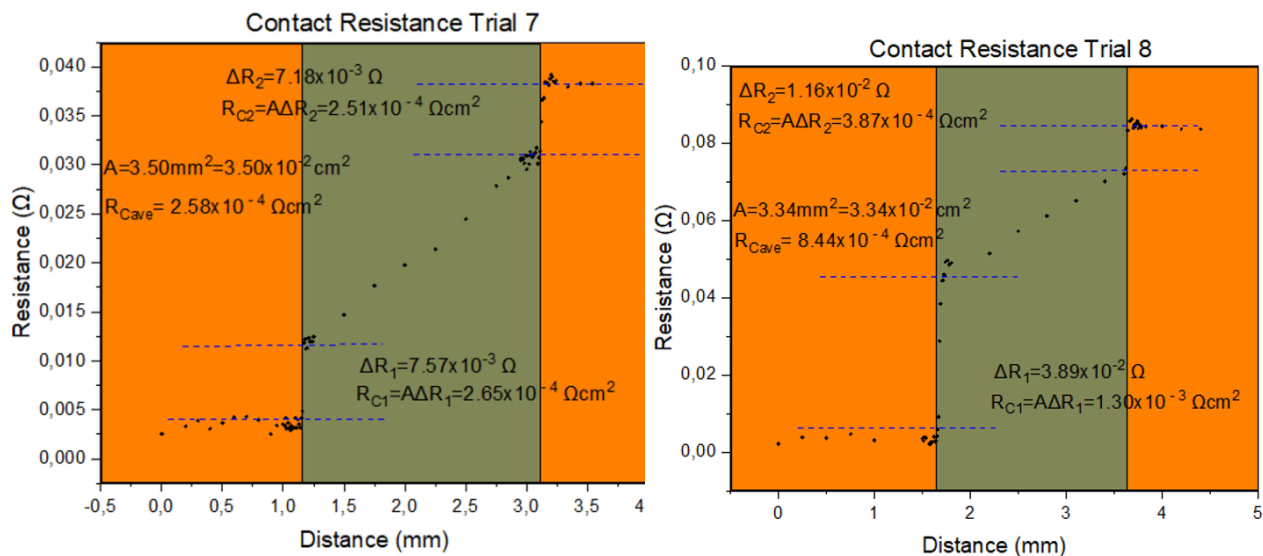
4.21 Αντίσταση επαφής στο n-type MSS

Κατά την παραμετρική ανάλυση για βελτιστοποίηση της αντίστασης επαφής στο p-type υλικό βρέθηκαν δύο συνθήκες συγκόλλησης οι οποίες παρέχουν καλή ποιότητα επαφής. Η πρώτη συνθήκη είναι το δείγμα να συγκολλάται στους 730 °C για 15 λεπτά και η δεύτερη στους 700 °C για 28 λεπτά. Η πρώτη συνθήκη παρέχει αντίσταση επαφής στο αποδεκτό εύρος τιμών ενώ η δεύτερη στο ιδανικό. Σκοπός στο σημείο αυτό είναι ο έλεγχος της συμπεριφοράς του n-type υλικό στις δύο προαναφερόμενες συνθήκες συγκόλλησης που βελτιστοποιούν την αντίσταση επαφής στο p-type υλικό. Έτσι θα γίνει εφικτή η επιλογή μιας κοινής συνθήκης κόλλησης, η οποία μεταγενέστερα θα χρησιμοποιηθεί για την συγκόλληση των p και n type δειγμάτων για κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

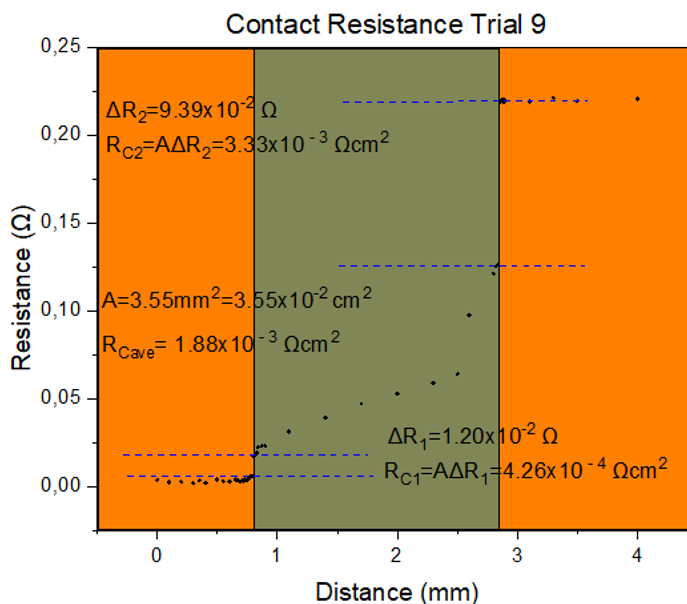
Αρχικά θα γίνει έλεγχος της ποιότητας συγκόλλησης του n-type υλικού με συνθήκη συγκόλλησης 700 °C για 28 λεπτά και στην συνέχεια 730 °C για 15 λεπτά. Επιπρόσθετα θα γίνει έλεγχος της επίδρασης της ροής αργού μέσα στον φούρνο για αυτό τον λόγο θα συγκολληθούν και δείγματα στους 730 °C για 15 λεπτά χωρίς ροής αργού. Όπως προαναφέρθηκε τα δείγματα που θα χρησιμοποιηθούν για μελέτη της αντίστασης επαφής στο n-type υλικό είναι σύνθεσης $Mg_{2.2}Si_{0.37}Sn_{0.6}Bi_{0.03}$, όμως θα γίνουν και κάποιες συγκολλήσεις με δείγματα της σύνθεσης $Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}$ ώστε να πιστοποιηθεί ότι η συμπεριφορά συγκόλλησης των δύο υλικών είναι όμοια. Αυτό είναι αναγκαίο να γίνει καθώς το n-type υλικό που θα χρησιμοποιηθεί για κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας θα είναι σύνθεσης $Mg_{2.2}Si_{0.57}Sn_{0.4}Bi_{0.03}$.

Δείγματα 7-9

Τα δείγματα 7,8 και 9 συγκολλήθηκαν στους 700 °C για 28 λεπτά. Πιο κάτω παρουσιάζονται τα γραφήματα αντίστασης ως προς θέση του κάθε δείγματος, βάσει των οποίων έγινε υπολογισμός της αντίστασης επαφής.



Γράφημα 4-9: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του έβδομου και όγδοου δείγματος.

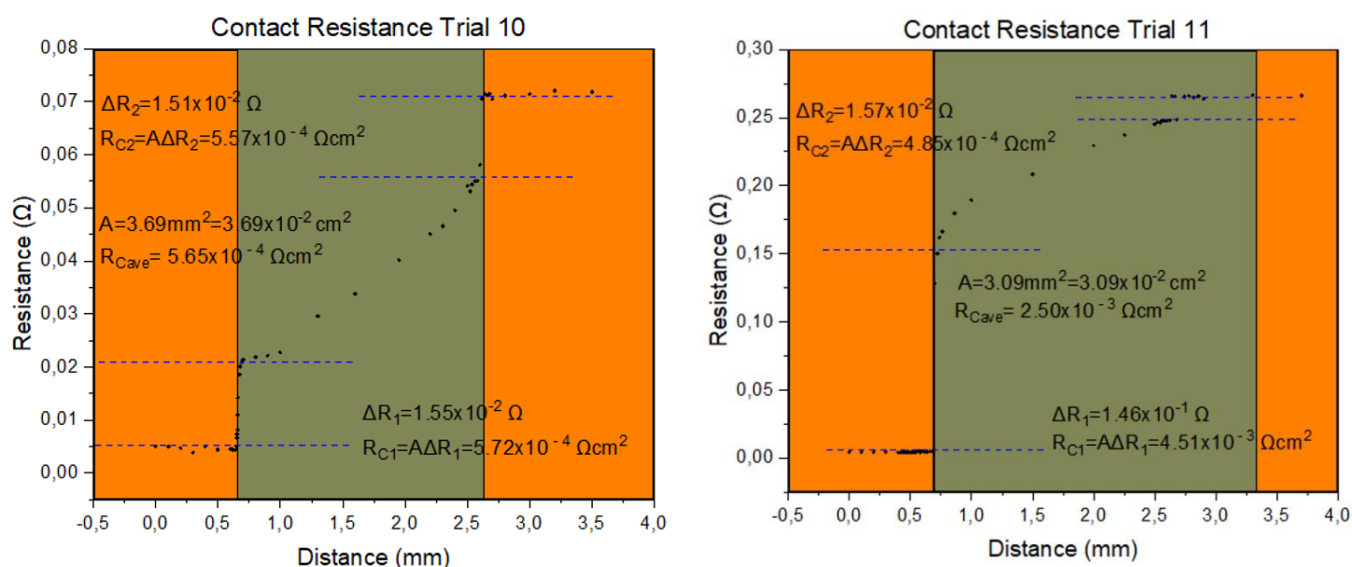


Γράφημα 4-10: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του ένατου δείγματος.

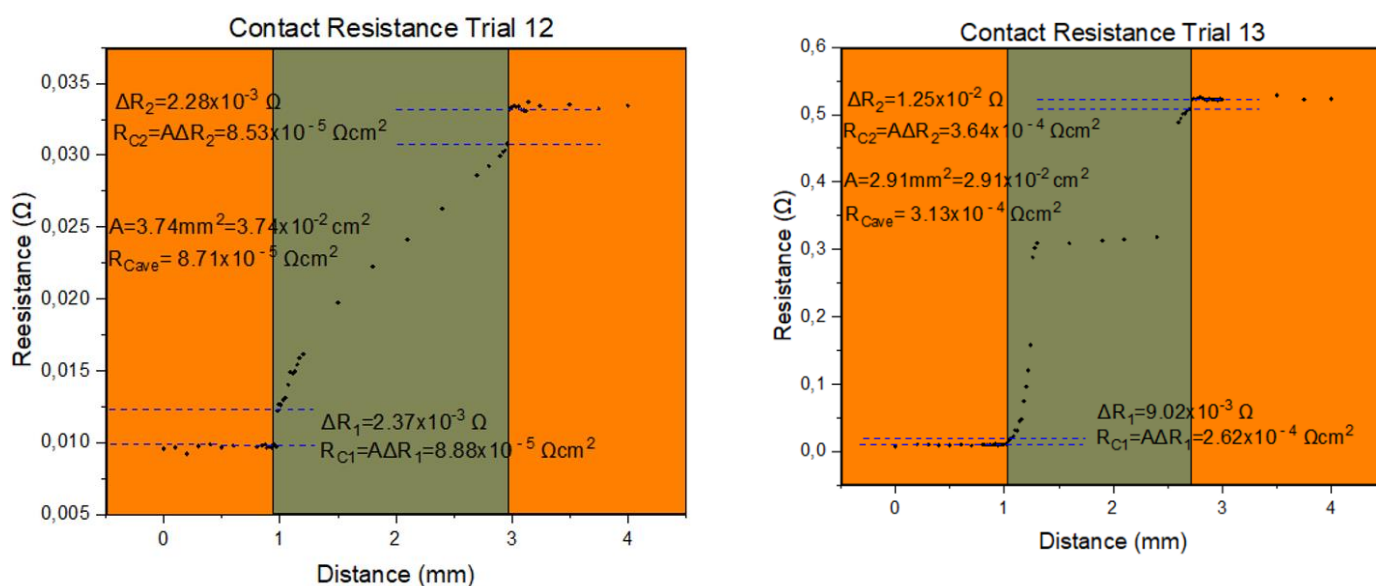
Ο μέσος όρος αντίστασης επαφής των τριών αυτών δειγμάτων είναι $9.94 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$. Η τιμή αυτή βρίσκεται εκτός του αποδεκτού εύρους τιμών το οποίο είναι $\times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$.

Δείγματα 10-13

Τα δείγματα 10,11,12,13 έγιναν στους 730 °C για 15 λεπτά χωρίς ροή αργού μέσα στον φούρνο. Σκοπός της διακοπής της ροής αργού μέσα στον φούρνο κατά την συγκόλληση των δειγμάτων είναι η εξακρίβωση της επίδρασης που έχει η ροή του αερίου πέραν από την ελαχιστοποίηση της οξειδωσης των δειγμάτων.



Γράφημα 4-11: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του δέκατου και εντέκατου δείγματος.

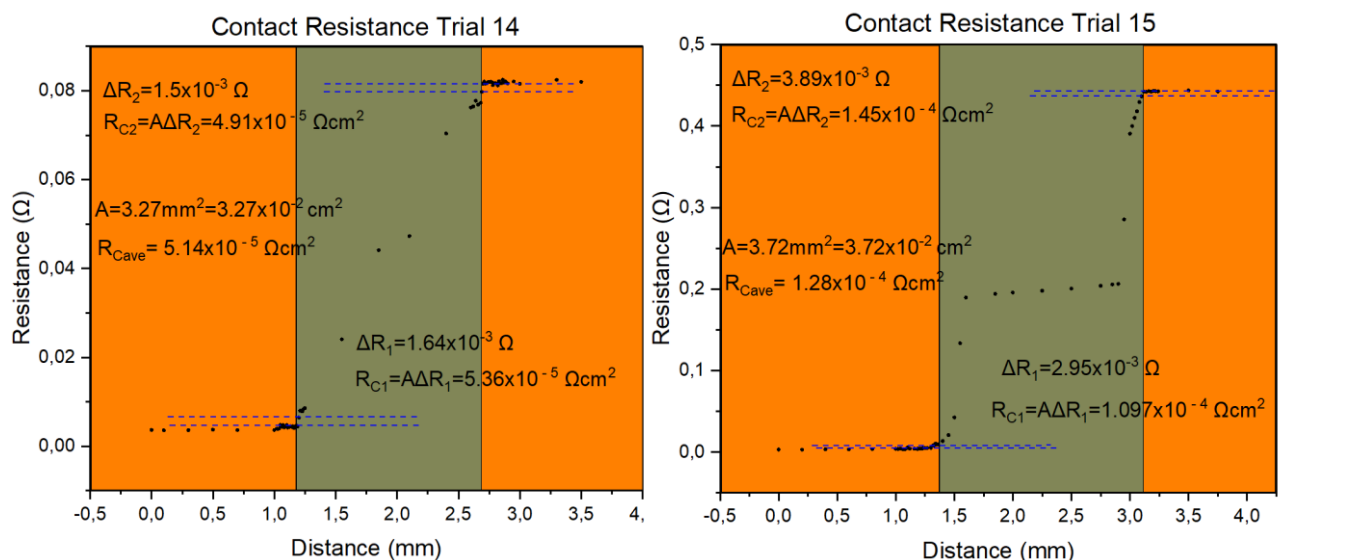


Γράφημα 4-12: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του δωδέκατου και δέκατου τρίτου δείγματος.

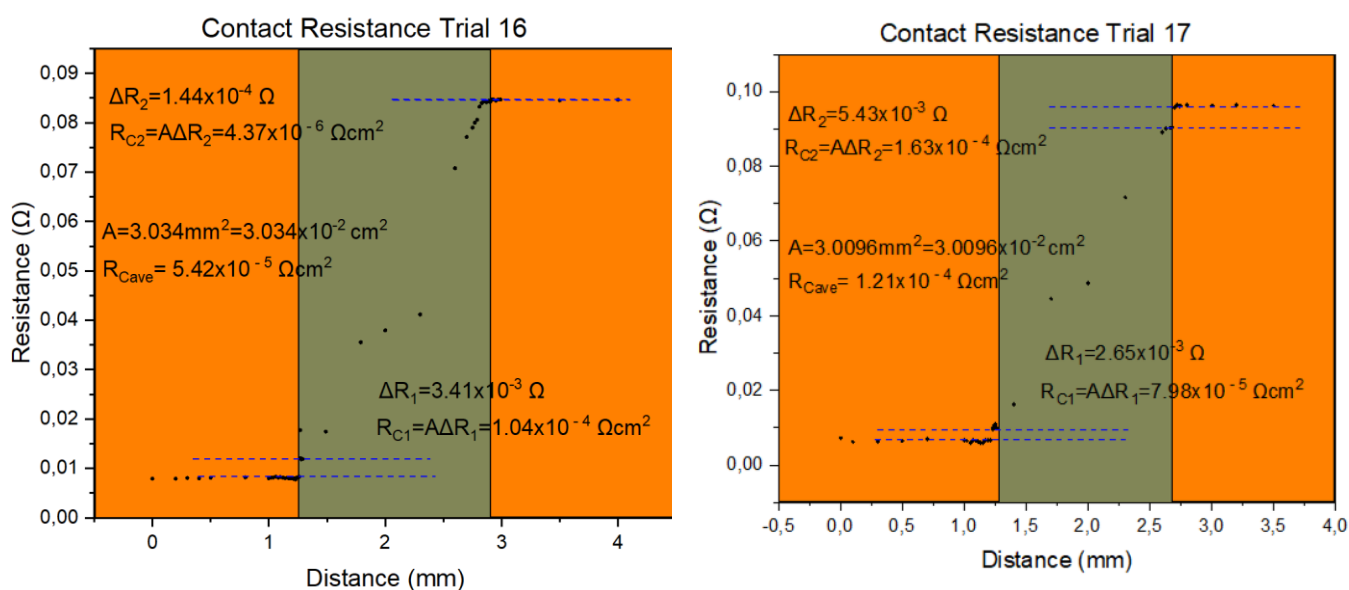
Ο μέσος όρος αντίστασης επαφής των τεσσάρων αυτών δειγμάτων είναι $8.66 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$. Η τιμή αυτή βρίσκεται επίσης στο μη αποδεκτό εύρος τιμών της αντίστασης επαφής.

Δείγματα 14-17

Τα δείγματα 14,15,16 και 17 συγκολλήθηκαν στους 730 °C για 15 λεπτά με ροή αργού μέσα στον φούρνο. Πιο κάτω παρουσιάζονται τα γραφήματα βάσει των οποίων έγινε υπολογισμός της αντίστασης επαφής του κάθε δείγματος.



Γράφημα 4-13: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του δέκατου τέταρτου και δέκατου πέμπτου δείγματος.



Γράφημα 4-14: Απεικόνιση αντίστασης ως προς την θέση καθώς και της αντίστασης επαφής του δέκατου έκτου και δέκατου εβδόμου δείγματος.

Η αντίσταση εντός του θερμοστοιχείου πρέπει να αυξάνεται γραμμικά και με σταθερό ρυθμό ως προς την θέση. Όπως διαπιστώνεται το θερμοηλεκτρικό υλικό του δείγματος 15 έχει ασυνέχειες στο εσωτερικό του οι οποίες μεταβάλλουν τον ρυθμό αύξησης της αντίστασης ως προς την θέση. Ως συνεπακόλουθο αλλάζει η κλίση της ευθείας που σχηματίζουν οι μετρήσεις αντίστασης με μεταβολή της θέσης εντός του θερμοηλεκτρικού υλικού.

Ο μέσος όρος της αντίστασης επαφής των τεσσάρων αυτών δειγμάτων είναι $8.87 \times 10^{-5} \Omega cm^2$. Η τιμή αυτή της αντίστασης επαφής βρίσκεται εντός του αποδεκτού εύρους τιμών πράγμα που κάνει εφικτή την χρήση της συνθήκης για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών.

Στους πιο κάτω πίνακες παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της αντίστασης επαφής που λήφθηκαν κατά την μελέτη του n-type υλικού:

	Trial 7	Trial 8	Trial 9	Trial 10	Trial 11	Trial 12	Trial 13
A[cm^2]	3.50×10^{-2}	3.34×10^{-2}	3.55×10^{-2}	3.69×10^{-2}	3.09×10^{-2}	3.74×10^{-2}	2.91×10^{-2}
$\Delta R1$ [Ω]	7.53×10^{-3}	3.89×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.55×10^{-2}	1.46×10^{-1}	2.37×10^{-3}	9.02×10^{-3}
$\Delta R2$ [Ω]	7.18×10^{-3}	1.51×10^{-2}	9.39×10^{-2}	1.51×10^{-2}	1.57×10^{-2}	2.28×10^{-3}	1.25×10^{-2}
RC1 [Ωcm^2]	2.65×10^{-4}	1.3×10^{-3}	4.26×10^{-4}	5.72×10^{-4}	4.51×10^{-3}	8.88×10^{-5}	2.62×10^{-4}
RC2 [Ωcm^2]	2.51×10^{-4}	3.87×10^{-4}	3.33×10^{-3}	5.57×10^{-4}	4.85×10^{-4}	8.53×10^{-5}	3.64×10^{-3}
R.C. Avg [Ωcm^2]	2.58×10^{-4}	8.44×10^{-4}	1.88×10^{-3}	5.65×10^{-4}	2.50×10^{-3}	8.71×10^{-5}	3.13×10^{-4}

Πίνακας 4-13: Παρουσίαση των μετρήσεων αντίστασης επαφής των τύπου n δειγμάτων MSS από το έβδομο ως δέκατο τρίτο δείγμα.

	Trial 14	Trial 15	Trial 16	Trial 17
$A[cm^2]$	3.27×10^{-2}	3.72×10^{-2}	3.034×10^{-2}	3.0096×10^{-2}
$\Delta R1 [\Omega]$	1.64×10^{-3}	2.95×10^{-3}	3.41×10^{-3}	2.65×10^{-3}
$\Delta R2 [\Omega]$	1.50×10^{-3}	3.89×10^{-3}	1.44×10^{-4}	5.43×10^{-3}
$RC1 [\Omega cm^2]$	5.36×10^{-5}	1.097×10^{-4}	1.04×10^{-4}	7.98×10^{-5}
$RC2 [\Omega cm^2]$	4.91×10^{-5}	1.45×10^{-4}	4.37×10^{-6}	1.63×10^{-4}
R.C. Avg [Ωcm^2]	5.14×10^{-5}	1.28×10^{-4}	5.42×10^{-5}	1.21×10^{-4}

Πίνακας 4-14: Παρουσίαση των μετρήσεων αντίστασης επαφής των τύπου n δειγμάτων MSS από το δέκατο τέταρτο ως δέκατο έβδομο δείγμα.

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι τιμής αντίστασης επαφής ανά συνθήκη που μελετήθηκε:

	700 °C για 28 λεπτά	730 °C για 15 λεπτά χωρίς ροή αργού	730 °C για 15 λεπτά με ροή αργού
Μέση αντίσταση επαφής [Ωcm^2]	9.94×10^{-4}	8.66×10^{-4}	8.87×10^{-5}

Πίνακας 4-15: Παρουσίαση των μέσων όρων αντίστασης επαφής των τύπου n MSS δειγμάτων ανά συνθήκη που μελετήθηκε.

4.2.2 Τελικές συνθήκες συγκόλλησης των θερμοηλεκτρικών υλικών MSS και HMS

Στο p-type υλικό η συνθήκη συγκόλλησης 700 °C για 28 λεπτά δίνει αντίσταση επαφής στο εύρος $10^{-6} \Omega cm^2$ που είναι το ιδανικό εύρος τιμών όμως στο n-type υλικό παρέχει αντίσταση επαφής στο εύρος $\times 10^{-4} \Omega cm^2$. Έτσι εξακριβώνεται ότι δεν μπορεί να γίνει χρήση αυτής της συνθήκης για κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας καθώς η ποιότητα συγκόλλησης στα n-type θερμοστοιχεία δεν θα είναι στο αποδεκτό εύρος.

Όπως φάνηκε από τις μετρήσεις η ροή αργού έχει σημαντική επίδραση στην ποιότητα συγκόλλησης. Τα δείγματα που έγιναν στους 730 °C για 15 λεπτά έχουν μέση

αντίσταση επαφής στο εύρος $\times 10^{-4} \Omega cm^2$, ενώ τα δείγματα που συγκόλληθηκαν στις ίδιες συνθήκες αλλά με ροή αργού έχουν μέση τιμή αντίστασης επαφής στο εύρος $\times 10^{-5} \Omega cm^2$. Αυτό εξηγείται από το ότι στον φούρνο υπάρχει εξαερισμός ο οποίος στέλνει τον θερμό αέρα εκτός φούρνου. Με κλείσιμο της ροής αργού ο θερμός αέρας συνεχίζει να εξέρχεται από τον εξαερισμό με αποτέλεσμα να δημιουργείται υπο-πίεση μέσα στον φούρνο. Ως συνεπακόλουθο κρύος αέρας δωματίου εισέρχεται από την πόρτα του φούρνου για εξισορρόπηση της διαφοράς πίεσης φούρνου-ατμόσφαιρας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασίας του δείγματος, το οποίο τοποθετείται πίσω από την πόρτα, και την χαμηλή ποιότητα συγκόλλησης. Όμως όταν η ροή αργού είναι ανοιχτή τότε η είσοδος αργού είναι μεγαλύτερη από την έξοδο αερίου από τον εξαερισμό. Αυτό έχει ως συνεπακόλουθο την έξοδο θερμού αέρα από την πόρτα του φούρνου προς την ατμόσφαιρα. Στην περίπτωση αυτή η θερμοκρασία του δείγματος είναι πιο κοντά στους $730 \text{ }^\circ\text{C}$ που είναι η θερμοκρασία του φούρνου για αυτό και η ποιότητα συγκόλλησης είναι καλύτερη.

Η συνθήκη συγκόλλησης $730 \text{ }^\circ\text{C}$ για 15 λεπτά παρέχει τόσο στο p όσο και στο n-type υλικό αντίσταση επαφής στο αποδεκτό εύρος, το οποίο είναι $\times 10^{-5} \Omega cm^2$. Αυτό σημαίνει ότι η συγκεκριμένη συνθήκη παρέχει καλή ποιότητα συγκόλλησης θερμοστοιχείου – μεταλλικού ηλεκτροδίου και στις δύο κατηγορίες θερμοηλεκτρικού υλικού. Για αυτό τον λόγο θα γίνει χρήση αυτής της συνθήκης συγκόλλησης για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών.

4.23 Συμπεράσματα κεφαλαίου 4

Όπως διαπιστώθηκε η συσκευή τριψίματος που κατασκευάστηκε και η διαδικασία τριψίματος που ακολουθήθηκε ήταν επιτυχημένη, καθώς ήταν εφικτή η επίτευξη του επιθυμητού ύψους θερμοστοιχείων 2mm με διακύμανση ως και 1μm. Επίσης η συσκευή κοψίματος που κατασκευάστηκε και η διαδικασία κοψίματος που ακολουθήθηκε ήταν επιτυχημένη αφού έκανε εφικτή την διαμόρφωση των κυλινδρικών pellet σε θερμοστοιχεία τετραγωνικής διατομής 2 mm. Επίσης κατά τις προσπάθειες συγκόλλησης του τύπου p HMS εξακριβώθηκε ότι η απευθείας ροή αργού σε αυτό αναπτύσσει καταστροφικές ρωγμές. Επιπρόσθετα κατά την παραμετρική ανάλυση βελτιστοποίησης του τύπου p HMS πιστοποιήθηκε ότι οι συνθήκες συγκόλλησης επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα συγκόλλησης και την αντίσταση επαφής του δείγματος. Τέλος, στην μελέτη της αντίστασης επαφής στο τύπου n MSS παρατηρήθηκε ότι οι ίδιες

συνθήκες συγκόλλησης αναπτύσσουν διαφορετική αντίσταση επαφής στα δύο θερμοηλεκτρικά υλικά.

Κεφάλαιο 5

5 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για κατασκευή και χαρακτηρισμό των θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Επίσης περιγράφεται η διαδικασία κατασκευής που ακολουθήθηκε για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών με δύο και οκτώ ζεύγη θερμοστοιχεία. Επιπρόσθετα παρουσιάζεται η διαδικασία χαρακτηρισμού των θερμοηλεκτρικών γεννητριών καθώς και τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από κάθε θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Τέλος, πραγματοποιείται μια σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων των υπολογιστικών μοντέλων και των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών.

5.1 Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά την κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών

Η διαδικασία κατασκευής θερμοηλεκτρικών γεννητριών περιλαμβάνει την συγκόλληση των p και n-type θερμοηλεκτρικών στοιχείων στα ηλεκτρόδια χαλκού της κεραμικής πλάκας που αγοράστηκε για τον σκοπό αυτό. Η διαδικασία κατασκευής μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας αποτελείται από μια σειρά διαδοχικών λεπτομερών σταδίων που πρέπει εκτελεστούν με επιτυχία ώστε η γεννήτρια να είναι λειτουργική. Αν μια από τις ηλεκτρικές επαφές της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας δεν κατασκευαστεί σωστά ή για οποιοδήποτε λόγο αστοχήσει τότε θα επέλθει αστοχία της ίδιας της συσκευής.

Έγινε επιλογή η θερμοηλεκτρική γεννήτρια να τοποθετηθεί μέσα σε μήτρα γραφίτη για την δημιουργία ηλεκτρικών επαφών μέσα στον φούρνο. Η μήτρα γραφίτη δεσμεύει το οξυγόνο που υπάρχει εσωτερικά του φούρνου και το μετατρέπει σε CO_2 το οποίο είναι αδρανές αέριο. Έτσι ο εγκλεισμός της γεννήτριας μέσα στην μήτρα γραφίτη θα μειώσει σε μεγάλο βαθμό την οξειδωση των θερμοηλεκτρικών στοιχείων λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας κατά την διάρκεια της συγκόλλησης τους με τα ηλεκτρόδια χαλκού. Επίσης συγκριτικά με την τοποθέτηση της γεννήτριας σε βάση stainless steel, ο γραφίτης έχει μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από αυτό το υλικό με αποτέλεσμα την θέρμανση σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Άρα παρέχεται η δυνατότητα συγκόλλησης των θερμοστοιχείων σε μικρότερο χρονικό διάστημα.

Επιπρόσθετα η ύπαρξη της γεννήτριας μέσα στη μήτρα γραφίτη αποτελεί ένα πιο ελεγχόμενο περιβάλλον συγκριτικά με το να βρίσκεται εκτός καθώς απομακρύνεται

τελείως η άμεση επαφή της ροής αργού του φούρνου με τα θερμοηλεκτρικά στοιχεία. Έτσι μειώνεται η πιθανότητα δημιουργίας ρωγμών στα θερμοστοιχεία και ειδικά στο p-type HMS υλικό που έχει μεγαλύτερη ευαισθησία σε αυτό το φαινόμενο. Λόγω της μεγάλης θερμικής αγωγιμότητας του γραφίτη η μήτρα θα θερμανθεί γρήγορα και ομοιόμορφα και έτσι θα βοηθηθεί η πιο ομοιόμορφη συγκόλληση των θερμοστοιχείων. Τα πιστόνια της γεννήτριας είναι ίδιας διαμέτρου με την οπή που αυτή έχει, άρα υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής κάθετης πίεσης στην γεννήτρια όταν αυτή βρίσκεται στο εσωτερικό της μήτρας. Η εφαρμογή πίεσης κατά την δημιουργία ηλεκτρικών επαφών σε ψηλή θερμοκρασία φούρνου δεν είναι εφικτή με χρήση του μηχανισμού πίεσης που παρουσιάζεται στην πιο κάτω εικόνα καθώς λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του φούρνου οι βίδες της κατασκευής χαλαρώνουν κατά την ψύξη της γεννήτριας.



Εικόνα 5.1: Απεικόνιση μηχανισμού πίεσης.

Η θερμοηλεκτρική γεννήτρια θα εγκλειστεί μέσα στην μήτρα γραφίτη με τοποθέτηση της ενδιάμεσα δύο πιστονιών γραφίτη. Πραγματοποιήθηκε κοπή του άνω πιστονιού γραφίτη σε λεπτές φέτες με χρήση του accutom-100, έτσι ώστε μετά την κατασκευή της γεννήτριας και την τοποθέτηση του άνω πιστονιού να μένει διάκενο στην οπή της μήτρας και να μπορεί να τοποθετηθεί κύλινδρος χαλκού για άσκηση πίεσης στην γεννήτρια. Επιλέχθηκε η γεννήτρια να κτιστεί μέσα στην μήτρα γραφίτη και όχι να γίνει κατασκευή της εκτός και στην συνέχεια να γίνει μεταφορά της, καθώς υπάρχει κίνδυνος αποκόλλησης και αλλαγής θέσης των θερμοστοιχείων. Η κυλινδρική μήτρα τοποθετείται πάνω σε μια ορθογώνια βάση από stainless steel η οποία έχει τέσσερις βίδες σε κάθε γωνιά της, για διευκόλυνση της εισδοχής και αφαίρεσης της γεννήτριας μέσα στον φούρνο με λαβίδα. Όμως με τοποθέτηση ενός πιστονιού μέσα στην μήτρα υπάρχει αρκετό υπολειπόμενο βάθος με συνεπακόλουθο τον πιο δύσκολο χειρισμό των θερμοστοιχείων κατά στην κατασκευή της γεννήτριας. Στην πιο κάτω εικόνα

παρουσιάζεται η μήτρα γραφίτη εσωτερικής διαμέτρου 20mm καθώς και το υπολειπόμενο βάθος που μένει με την τοποθέτηση ενός πιστονιού μέσα της:



Εικόνα 5.2: Απεικόνιση μήτρας γραφίτη εντός μεταλλικής βάσης.

Για επίλυση αυτού του προβλήματος επιλέχθηκε να γίνει μια οπή διαμέτρου 10 mm στην μεταλλική βάση. Πριν την έναρξη της διαδικασίας κατασκευής της γεννήτριας θα γίνεται τοποθέτηση ενός πιστονιού διαμέτρου 10mm μέσα στην μήτρα και από πάνω του ενός 20mm. Έτσι το ύψος κτισίματος της γεννήτριας θα είναι σχεδόν στο επίπεδο της άνω επιφάνειας της μήτρας, πράγμα που θα διευκολύνει την διαδικασία κατασκευής. Όταν ολοκληρωθεί η κατασκευή τότε η μεταλλική βάση θα σηκώνεται από το τραπέζι εργασίας και θα αφαιρείται το πιστόνι 10mm μέσω της οπής. Έτσι η γεννήτρια θα κατεβαίνει στο εσωτερικό της μήτρας γραφίτη και πάνω από αυτή θα τοποθετείται φέτα δεύτερου πιστονιού για εγκλεισμό της μέσα στην μήτρα.

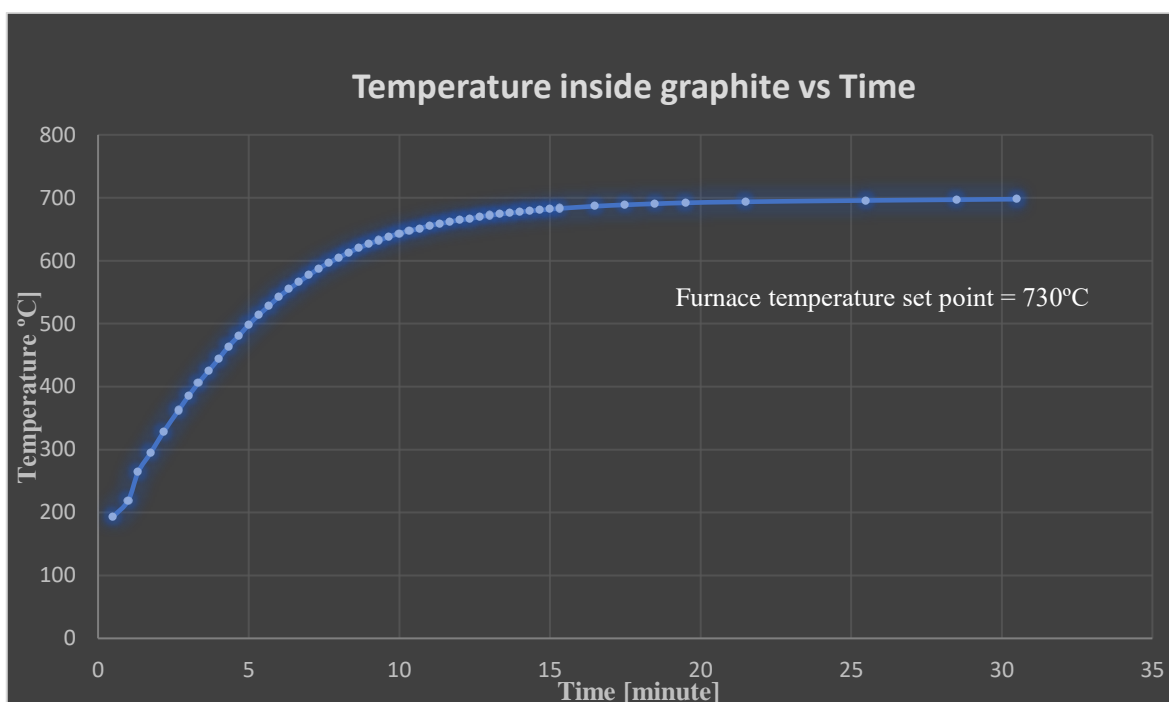
Πιο κάτω παρουσιάζεται η οπή που έγινε στην μεταλλική βάση stainless steel:



Εικόνα 5.3: Απεικόνιση μεταλλικής βάσης.

Πριν την έναρξη κατασκευής θερμοηλεκτρικών γεννητριών ήταν απαραίτητη η μελέτη της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της μήτρας γραφίτη. Τρίφτηκε ένα πιστόνι

γραφίτη και από το περιμετρικό διάκενο που σχηματιζόταν με την μήτρα περάστηκε θερμοζεύγος πάνω από το οποίο τοποθετήθηκε δεύτερο πιστόνι γραφίτη. Η μήτρα τοποθετήθηκε πίσω από την πόρτα του φούρνου και το θερμοζεύγος ενώθηκε με θερμομέτρο για καταγραφή της θερμοκρασιακής ένδειξης. Η θερμοκρασία του φούρνου ορίστηκε στους 730°C. Πιο κάτω παρουσιάζεται το γράφημα που δημιουργήθηκε από την καταγραφή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της μήτρας:



Γράφημα 5-1: Γράφημα θερμοκρασιακής μεταβολής θερμοκρασίας εσωτερικά της μήτρας γραφίτη.

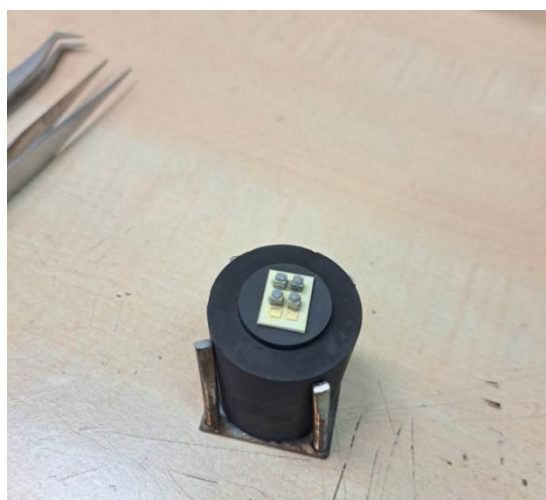
Από το γράφημα διακρίνεται ότι αρχικά υπάρχει σχετικά αργή θέρμανση στο εσωτερικό της μήτρας γραφίτη. Στην συνέχεια όμως ο γραφίτης πυρακτώνεται με αποτέλεσμα η θερμοκρασία να συνεχίζει να ανεβαίνει για σχεδόν 20 λεπτά πριν σταθεροποιηθεί. Η πυράκτωση του γραφίτη βοηθά στην περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της διαφοράς της από τους 730 °C που είναι η θερμοκρασία φούρνου, συγκριτικά με την περίπτωση του γραφήματος 4.4 που το δείγμα βρίσκεται πάνω σε βάση stainless steel.

5.2 Διαδικασία κατασκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με δύο ζεύγη θερμοστοιχεία

Πριν την έναρξη της διαδικασίας κατασκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας επιλέγονται τα θερμοστοιχεία τύπου p και n που θα χρησιμοποιηθούν. Τα θερμοστοιχεία

επιλέγονται από pellet των οποίων τα ύψη έχουν υψομετρική διαφορά μικρότερη από 100 μm , καθώς αυτή είναι η μεγαλύτερη διαφορά ύψους που μπορεί να καλύψει η συγκολλητική πάστα. Στην συνέχεια τα θερμοστοιχεία καθαρίζονται χρησιμοποιώντας ισοπροπανόλη και βαμβάκι ώστε οι επιμεταλλωμένες επιφάνειες τους να μην περιέχουν ακαθαρσίες. Η ίδια διαδικασία καθαρισμού γίνεται και στις πλάκες alumina που θα χρησιμοποιηθούν για κατασκευή γεννητριών αφού επάνω σε αυτές βρίσκονται τα μεταλλικά ηλεκτρόδια πάνω στα οποία θα γίνουν οι ηλεκτρικές επαφές.

Κατά την αρχική δοκιμή κατασκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 2 ζεύγη θερμοστοιχείων τοποθετήθηκε η μήτρα γραφίτη στην μεταλλική βάση από stainless steel. Στην συνέχεια μπήκε μέσα στην μήτρα το πιστόνι διαμέτρου 10 mm και από πάνω του ένα 20 mm. Μετά τοποθετήθηκε η μια πλάκα alumina πάνω στην επιφάνεια του πιστονιού για έναρξη της διαδικασίας κατασκευής της γεννήτριας. Αρχικά έγινε επιλογή να τοποθετηθούν πρώτα όλα τα p-type θερμοστοιχεία στην θέση τους και μετά τα n-type. Έτσι εφαρμοζόταν συγκολλητική πάστα στην μια επιμεταλλωμένη πλευρά κάθε p-type θερμοστοιχείου και με χρήση τσιμπίδας τοποθετείτο στην θέση του. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας τοποθέτησης όλων των p-type, εκτελέστηκε η ίδια διαδικασία για όλα τα n-type θερμοστοιχεία. Έπειτα μπήκε συγκολλητική πάστα στην άλλη επιμεταλλωμένη πλευρά κάθε θερμοστοιχείου. Αυτό παρουσιάζεται στην πιο κάτω εικόνα:



Εικόνα 5.4: Απεικόνιση ολοκλήρωσης της τοποθέτησης όλων των θερμοστοιχείων στην γεννήτρια με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία.

Μετάπειτα τοποθετήθηκε πλάκα alumina πάνω από τα θερμοστοιχεία έτσι ώστε αυτά να βρίσκονται τοποθετημένα μεταξύ δύο κεραμικών πλακών:



Εικόνα 5.5: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία μετά την τοποθέτηση της άνω πλάκας alumina.

Στην συνέχεια αφαιρέθηκε το πιστόνι διαμέτρου 10mm από την μήτρα μέσω της οπής της πλάκας stainless steel και η γεννήτρια μπήκε μέσα στην μήτρα γραφίτη:



Εικόνα 5.6: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας εντός της μήτρας γραφίτη.

Τέλος τοποθετήθηκε μια φέτα πιστονιού γραφίτη πάνω από την γεννήτρια και πάνω από αυτό ένας χάλκινος κύλινδρος για ολοκλήρωση της διαδικασίας κατασκευής. Ο χάλκινος κύλινδρος είχε διάμετρο 20mm ώστε να φοράει στην μήτρα γραφίτη και χρησιμοποιήθηκε για εφαρμογή πίεσης καθώς ζύγιζε περίπου 120 gr. Με την πιο κάτω εικόνα παρουσιάζεται ολοκληρωμένη η διαδικασία κατασκευής της γεννήτριας:



Εικόνα 5.7: Απεικόνιση τοποθέτησης κυλινδρικού χάλκινου κομματιού πάνω από την θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία για άσκηση πίεσης.

Η γεννήτρια αυτή τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 730 °C για 15 λεπτά. Με το πέρας των δεκαπέντε λεπτών η γεννήτρια αφαιρέθηκε από τον φούρνο και αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Περίπου στα δέκα λεπτά ψύξης της γεννήτριας παρατηρήθηκε ότι η μήτρα γραφίτη και η βάση stainless steel βρίσκονταν σχεδόν σε θερμοκρασία δωματίου όμως ο χαλκός λόγω του σχετικά μεγάλου ύψους του και του οξειδίου που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια του ήταν ακόμα σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Έτσι η ψύξη της γεννήτριας διάρκεσε συνολικά περίπου 30 λεπτά. Μετά την πλήρης ψύξη η γεννήτρια αφαιρέθηκε από την μήτρα και διαπιστώθηκε ότι αστόχησε καθώς ήταν αδύνατη η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης της με ομόμετρο. Λόγω της πολύ αργής ψύξης του κυλινδρικού χαλκού η γεννήτρια βρισκόταν σε ψηλή θερμοκρασία για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα να "καούν" οι ηλεκτρικές επαφές της και επέλθει αστοχία της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

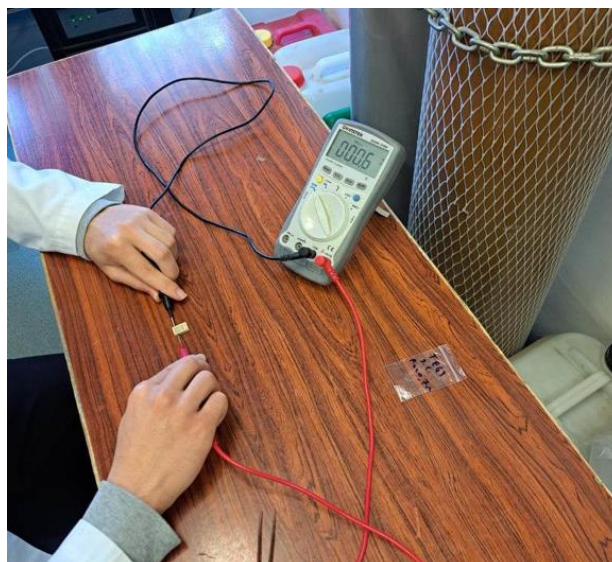
Στην συνέχεια πάρθηκε η απόφαση να μεταβληθεί το χρονικό διάστημα που η γεννήτρια μένει στον φούρνο καθώς και να αφαιρεθεί το κυλινδρικό κομμάτι χαλκού από την μήτρα ώστε η γεννήτρια να ψύχεται με πιο μεγάλο ρυθμό όταν εξέρχεται από τον φούρνο. Έτσι επαναλήφθηκε η ίδια προαναφερόμενη διαδικασία κατασκευής χωρίς όμως το κυλινδρικό κομμάτι χαλκού στην μήτρα και με την θερμοηλεκτρική γεννήτρια να μένει στον φούρνο στους 730 °C για 10 λεπτά. Με αυτό τον τρόπο φτιάχτηκαν συνολικά τρεις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία η κάθε μια. Η πρώτη γεννήτρια που κατασκευάστηκε είχε εσωτερική αντίσταση ίση με 0.9 Ω, η δεύτερη 1.1 Ω και η τρίτη 0.6 Ω. Πιο κάτω παρουσιάζονται φωτογραφίες κατά την μέτρηση της εσωτερικής αντίστασης των θερμοηλεκτρικών γεννητριών με ομόμετρο:



Εικόνα 5.8: Απεικόνιση εσωτερικής αντίστασης 1^{ης} θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.



Εικόνα 5.9: Απεικόνιση εσωτερικής αντίστασης 2^{ης} θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.



Εικόνα 5.10: Απεικόνιση εσωτερικής αντίστασης 3^{ης} θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

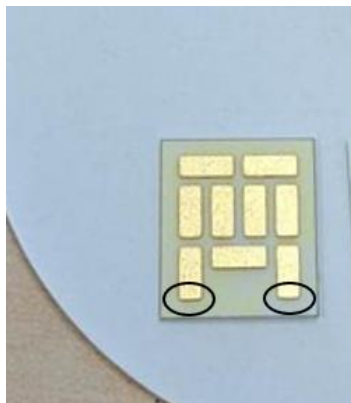
Στο πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι εσωτερικές αντιστάσεις των τριών αυτών θερμοηλεκτρικών γεννητριών, όπου κάθε μια περιέχει 2 ζεύγη θερμοστοιχεία:

Κωδικός θερμοηλεκτρικής γεννήτριας	$R_{internal}$ [Ω]
TEG_1	0.9
TEG_2	1.1
TEG_3	0.6

Πίνακας 5-1: Παρουσίαση τιμών εσωτερικής αντίστασης των θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία.

5.3 Διαδικασία συγκόλλησης συρμάτων στις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες

Οι πλάκες alumina που αγοράστηκαν για την κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών έχουν επάνω τους προσκολλημένα τα μεταλλικά ηλεκτρόδια πάνω στα οποία γίνονται οι ηλεκτρικές επαφές με τα θερμοηλεκτρικά στοιχεία. Όμως αυτά τα μεταλλικά ηλεκτρόδια των κεραμικών πλακών δεν φτάνουν ως την ακρινή πλευρά τους:



Εικόνα 5.11: Απεικόνιση διακένου μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων και ακρινής πλευράς alumina.

Μετά την κατασκευή των θερμοηλεκτρικών γεννητριών διαπιστώθηκε ότι η κασσιτεροκόλληση, χαφκιά, δεν έφτανε τα ακρινά μεταλλικά ηλεκτρόδια ενδιάμεσα των δύο κεραμικών πλακών ώστε να κολληθεί σύρμα με χρήση καλαΐ στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Οπότε έπρεπε να βρεθεί άλλος τρόπος σύνδεσης συρμάτων στην γεννήτριας ώστε να είναι εφικτός ο χαρακτηρισμός τους σε μεταγενέστερο στάδιο.

Πάρθηκε η απόφαση χρήσης της συγκολλητικής πάστας SAC305 για την συγκόλληση των συρμάτων στις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες. Η πάστα αυτή χρησιμοποιείται σε πολλά ηλεκτρικά είδη και έχει σημείο τήξης τους 217 °C πράγμα που σημαίνει ότι κατά την επανατοποθέτηση των γεννητριών στον φούρνο για ξήρανση της, δεν θα επηρεαστεί η λειτουργικότητα των γεννητριών.

Αρχικά μπήκε συγκολλητική πάστα SAC305 στα ακρινά ηλεκτρόδια μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και τοποθετήθηκε λωρίδα από φύλλο χαλκού σε κάθε ηλεκτρόδιο. Σκοπός είναι η λωρίδα χαλκού να βγαίνει έξω από την γεννήτρια ώστε πάνω σε αυτή μεταγενέστερα να ενωθούν σύρματα με κασσιτεροκόλληση. Στην συνέχεια η γεννήτρια επανατοποθετήθηκε στον φούρνο στους 190°C για μία ώρα και τριάντα λεπτά. Μετά με χρήση κασσιτεροκόλλησης και καλαΐ έγινε προσπάθεια συγκόλλησης σύρματος στην χάλκινη ταινία. Όμως λόγω του ότι το καλαΐ λιώνει πάνω από τους 340 °C η πάστα SAC305 απορρόφησε μεγάλη ποσότητα θερμότητας και έτσι ανυψώθηκε η θερμοκρασία της με αποτέλεσμα να λιώσει και να αποκολληθεί η λωρίδα χαλκού από το ηλεκτρόδιο. Μετά με χρήση τσιμπίδας καθαρίστηκε η πάστα από τα ηλεκτρόδια της γεννήτριας ώστε να είναι έτοιμα για μετέπειτα προσπάθειες.

Στην συνέχεια έγινε κατανοητό ότι δεν ήταν εφικτή η συγκόλληση με κασσιτεροκόλληση πολύ κοντά στην λωρίδα χαλκού γιατί προκαλούσε λιώσιμο της SAC305 με συνεπακόλουθο την αποκόλληση της χάλκινης λωρίδας από το μεταλλικό

ηλεκτρόδιο της γεννήτριας. Για αυτό τον λόγο πάρθηκε η απόφαση πρώτα να συγκολληθεί με κασσιτεροκόλληση σύρμα πάνω στην χάλκινη λωρίδα και μετά να συνδεθεί η λωρίδα στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο της γεννήτριας με χρήση της SAC305. Έτσι πρώτα κολλήθηκε με κασσιτεροκόλληση και καλάϊ μικρό κομμάτι σύρματος πάνω σε χάλκινη λωρίδα. Στην ελεύθερη άκρη του σύρματος τοποθετήθηκε μικρή μπαλίτσα από καλάϊ έτσι ώστε μεταγενέστερα να μπορούν γρήγορα να τοποθετηθούν σύρματα. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε πάστα SAC305 στα ηλεκτρόδια της γεννήτριας και πάνω σε αυτά συνδέθηκε η λωρίδα χαλκού η οποία έχει ήδη πάνω της ενωμένο σύρμα. Η γεννήτρια τοποθετήθηκε ξανά στον φούρνο στους 190 °C για μια ώρα και 30 λεπτά. Στην πιο κάτω εικόνα παρουσιάζεται η γεννήτρια με κολλημένη λωρίδα χαλκού και σύρμα με μπαλίτσα καλάϊ στην άκρη του:



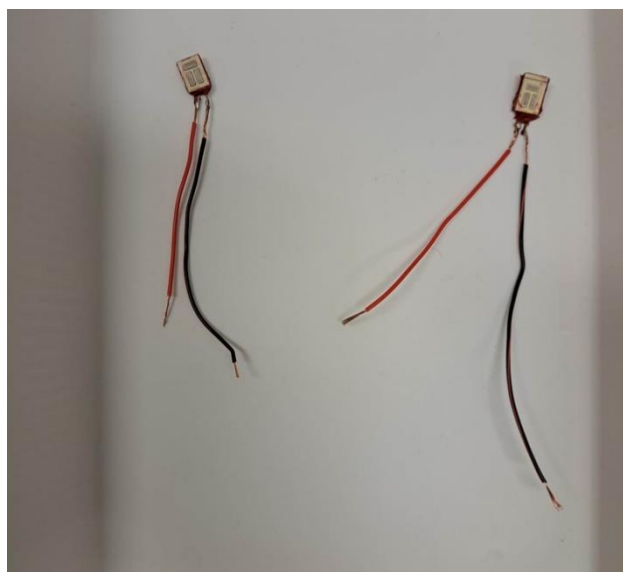
Εικόνα 5.12: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με κολλημένες μπαλίτσες καλάϊ στα ακρινά της ηλεκτρόδια.

Στην συνέχεια χρησιμοποιώντας κασσιτεροκόλληση έλιωσε γρήγορα η μπαλίτσα καλάϊ στην άκρη των συρμάτων και συνδέθηκε σύρμα μεγαλύτερου μήκος για μεταγενέστερη διευκόλυνση στη διαδικασία χαρακτηρισμού. Η διαδικασία αυτή έγινε και στις τρεις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες που κατασκευάστηκαν. Παρατηρήθηκε ότι λόγω των πολλών ηλεκτρικών ενώσεων από το ηλεκτρόδιο της γεννήτριας ως την άκρη του μακριού σύρματος, η διαδικασία σύνδεσης συρμάτων προσθέτει 0.3-0.5 Ohm αντίσταση σε κάθε θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Πιο κάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με την εσωτερική αντίσταση κάθε γεννήτριας μετά την σύνδεση των συρμάτων:

Κωδικός θερμοηλεκτρικής γεννήτριας	$R_{internal}$ [Ω]
TEG_1	1.2
TEG_2	1.6
TEG_3	0.9

Πίνακας 5-2: Παρουσίαση τιμών εσωτερικής αντίστασης των θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία μετά την συγκόλληση συρμάτων.

Κατά τον χαρακτηρισμό λόγω της ψύξης δημιουργείται υγρασία στην κρύα πλευρά της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Επίσης οι πλάκες που χρησιμοποιούνται κατά τον χαρακτηρισμό για ψύξη και θέρμανση της γεννήτριας είναι αρκετά μεγάλες συγκριτικά με το μέγεθος της συσκευής. Για αποφυγή εισδοχής υγρασίας στην γεννήτρια κατά τον χαρακτηρισμό και πρόκληση βραχυκυκλώματος καθώς και για επιπλέον στιβαρότητα, προστίθεται περιμετρικά σιλικόνη Bison στις γεννήτριες. Στο τέλος αυτού του σταδίου οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες έχουν την πιο κάτω μορφή:



Εικόνα 5.13: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία μετά την ολοκλήρωση συγκόλλησης συρμάτων.

5.4 Διαδικασία κατασκευής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με οκτώ ζεύγη θερμοστοιχεία

Μετά την κατασκευή των τριών θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία πάρθηκε η απόφαση να γίνει κατασκευή μιας μεγαλύτερης γεννήτριας. Η γεννήτρια αυτή θα αποτελείται από 8 ζεύγη θερμοστοιχεία, δηλαδή 8 θερμοστοιχεία

τύπου p και 8 τύπου n. Θερμοηλεκτρική γεννήτρια με μεγαλύτερο αριθμό θερμοστοιχείων σημαίνει και μεγαλύτερη δυσκολία κατά την κατασκευή της, καθώς η συγκεκριμένη γεννήτρια θα έχει 32 ηλεκτρικές επαφές ενώ οι προηγούμενες που κατασκευάστηκαν αποτελούνταν από 2 ζεύγη θερμοστοιχεία άρα είχαν 8 ηλεκτρικές επαφές η κάθε μια. Αυτό σημαίνει ότι αυτή η γεννήτρια πρέπει να κατασκευαστεί με μεγαλύτερη προσοχή ώστε να έχει μια καλή απόδοση.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στην πρώτη προσπάθεια κατασκευής γεννητριών εφαρμόστηκε πίεση τοποθετώντας κυλινδρικό κομμάτι χαλκού πάνω από την θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Όταν η γεννήτρια βγήκε από τον φούρνο τότε λόγω της πολύ αργής ψύξης του χαλκού επήλθε αστοχία στην γεννήτρια για αυτό τον λόγο το κομμάτι χαλκού αφαιρέθηκε πλήρως κατά την διαδικασία ανάπτυξης των θερμοηλεκτρικών γεννητριών TEG_1 ως 3. Όμως στο σημείο αυτό έγινε αντιληπτό ότι η εφαρμογή πίεσης κατά την διάρκεια ανάπτυξης των ηλεκτρικών επαφών στον φούρνο είναι ένας σημαντικός παράγοντας για περαιτέρω μείωση της ηλεκτρικής εσωτερικής αντίστασης των θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Για αυτό τον λόγο πάρθηκε η απόφαση της επανατοποθέτησης του κυλινδρικού κομματιού χαλκού πάνω από την θερμοηλεκτρική γεννήτρια όταν αυτή βρίσκεται στον φούρνο και της αφαίρεσης του όταν η γεννήτρια εξέρχεται από αυτόν για ψύξη. Έτσι και θα παρέχεται πίεση στην γεννήτρια κατά την δημιουργία των ηλεκτρικών επαφών και το κυλινδρικό κομμάτι χαλκού δεν θα επηρεάζει τον ρυθμό ψύξης της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Παρατηρήθηκε ότι η κεραμικές πλάκες alumina για θερμοηλεκτρική γεννήτρια 8 ζεύγη θερμοστοιχείων δεν φορούν μέσα στην μήτρα γραφίτη διαμέτρου 20 mm. Στο εργαστήριο δεν υπάρχουν μήτρες μεγαλύτερης διαμέτρου για αυτό τον λόγο ήταν απαραίτητο να ακολουθηθεί άλλη διαδικασία κατασκευής με χρήση όμως του ίδιου εξοπλισμού. Πάρθηκε η απόφαση η γεννήτρια να κτιστεί πάνω στην μεταλλική βάση stainless steel που παρουσιάζεται στην εικόνα 5.3. Όμως λόγω του ότι το stainless steel έχει χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα από τον γραφίτη η γεννήτρια αυτή θα μείνει περισσότερο χρονικό διάστημα μέσα στον φούρνο.

Πριν την έναρξη της διαδικασίας κατασκευής της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας αφαιρέθηκε ένα κομμάτι από την κεραμική πλάκα που θα τοποθετείτο στην άνω πλευρά της γεννήτριας. Έτσι μετά την ολοκλήρωση κατασκευής της γεννήτριας θα είναι δυνατή η απευθείας συγκόλληση σύρματος στα μεταλλικά ηλεκτρόδια της γεννήτριας χρησιμοποιώντας κασσιτεροκόλληση και καλάϊ. Αρχικά οι δύο κεραμικές πλάκες alumina και τα θερμοστοιχεία καθαρίστηκαν με ισοπροπανόλη και βαμβάκι, ενώ στην

συνέχεια μια από αυτές τις πλάκες τοποθετήθηκε στην μεταλλική βάση stainless steel. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν όλα τα θερμοστοιχεία τύπου ρ στην θέση τους με χρήση συγκολλητικής πάστας:



Εικόνα 5.14: Απεικόνιση της τοποθέτησης όλων των τύπου ρ θερμοστοιχείων στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.

Μετά έγινε το ίδιο και για όλα τα θερμοστοιχεία τύπου η:



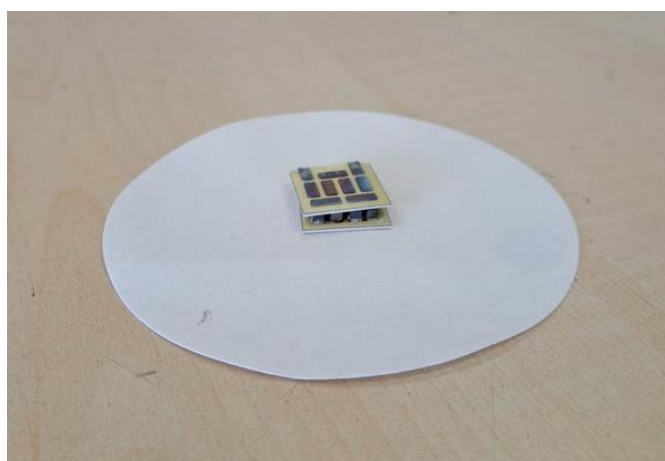
Εικόνα 5.15: Απεικόνιση της τοποθέτησης όλων των θερμοστοιχείων στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.

Μετάπειτα τοποθετήθηκε συγκολλητική πάστα πάνω από όλα τα θερμοστοιχεία και μπήκε η άνω πλάκα alumina πάνω από αυτά:



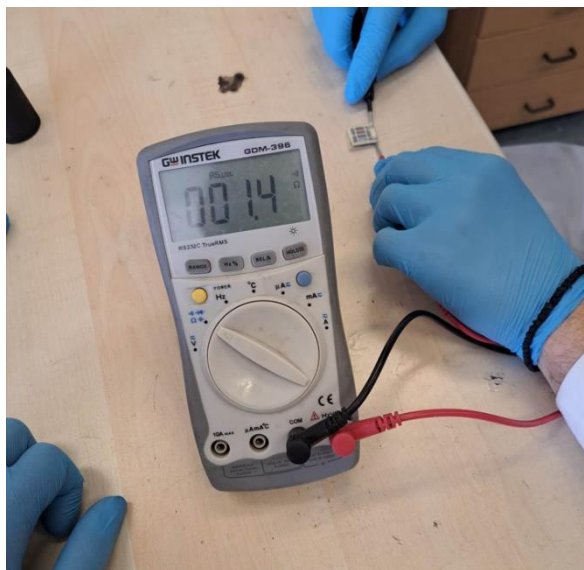
Εικόνα 5.16: Απεικόνιση της τοποθέτησης πάστας σε όλα τα θερμοστοιχεία και της τοποθέτησης της άνω πλάκας στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.

Στην συνέχεια τοποθετήθηκε το κυλινδρικό κομμάτι χαλκού, το οποίο έχει βάρος 220gr, πάνω από την θερμοηλεκτρική γεννήτρια για άσκηση πίεσης σε αυτή. Μετά η γεννήτρια μπήκε στον φούρνο στους 730 °C για 15 λεπτά. Μετέπειτα, με το πέρας των 15 λεπτών, η θερμοηλεκτρική γεννήτρια εξέρχεται από τον φούρνο και το κυλινδρικό κομμάτι χαλκού αφαιρείτε από αυτή ώστε τα δύο σώματα να ψυχθούν ξεχωριστά. Η πιο κάτω εικόνα παρουσιάζει την θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEG_4 με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία που κατασκευάστηκε με αυτή την διαδικασία:



Εικόνα 5.17: Απεικόνιση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία μετά την ολοκλήρωση κατασκευής της.

Αφού κρύωσε τελείως η γεννήτρια μετρήθηκε με ομόμετρο η εσωτερική της αντίσταση και βρέθηκε να είναι ίση με 1.4 Ohm, τιμή που δηλώνει ότι η κατασκευή της γεννήτριας ήταν επιτυχημένη:



Εικόνα 5.18: Απεικόνιση της εσωτερικής αντίστασης της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.

Μετά με χρήση κασσιτεροκόλλησης και καλάϊ κολλήθηκαν ηλεκτρικά σύρματα στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEG_4. Παρόλο που αφαιρέθηκε μικρό κομμάτι κεραμικού από την άνω της πλάκα πάλι ήταν περιορισμένος ο χώρος που η κασσιτεροκόλληση μπορεί να εισέλθει μέσα στην γεννήτρια για συγκόλληση. Ως συνεπακόλουθο δεν ήταν δυνατή η καλής ποιότητας συγκόλλησης συρμάτων με αποτέλεσμα να αυξηθεί η αντίσταση της γεννήτριας. Μετά την προσθήκη των συρμάτων η γεννήτρια βρέθηκε να έχει εσωτερική αντίσταση ίση με 3.1 Ohm.

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά όλες οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες που κατασκευάστηκαν μαζί με τον κωδικό τους, το αριθμό θερμοστοιχείων που περιέχουν καθώς και την εσωτερική τους αντίσταση πριν την συγκόλληση συρμάτων:

Κωδικός θερμοηλεκτρικής γεννήτριας	Αριθμός ζευγών θερμοστοιχείων	$R_{internal}$ [Ω]
TEG_1	2	0.9
TEG_2	2	1.1
TEG_3	2	0.6
TEG_4	8	1.4

Πίνακας 5-3: Παρουσίαση των εσωτερικών αντιστάσεων όλων των θερμοηλεκτρικών γεννητριών πριν την συγκόλληση συρμάτων.

5.5 Σφάλματα διαδικασίας κατασκευής γεννητριών

Παρατηρήθηκαν κάποια σφάλματα κατά την διαδικασία κατασκευής των γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία καθώς και της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που περιέχει 8 ζεύγη. Κάποια από αυτά τα σφάλματα επηρέασαν σε μικρότερο βαθμό τις τελικές θερμοηλεκτρικές γεννήτριες που κατασκευάστηκαν και άλλα σε μεγαλύτερο. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα διάφορα σφάλματα που παρατηρήθηκαν διαχωρισμένα σε σφάλματα ανθρώπινου παράγοντα και υλικών-εξοπλισμού:

5.5.1 Σφάλματα ανθρώπινου παράγοντα

- Κατά την κατασκευή των θερμοηλεκτρικών γεννητριών δεν υπήρχε ακριβής τοποθέτηση των θερμοστοιχείων στον ορθό προσανατολισμό με αποτέλεσμα ένα μέρος κάποιων θερμοστοιχείων να μην ακουμπά το απαιτούμενο ηλεκτρόδιο για πλήρη ηλεκτρική επαφή.
- Κατά την τοποθέτηση των θερμοστοιχείων στα μεταλλικά ηλεκτρόδια δεν τοποθετείτο η ίδια ποσότητα πάστας σε κάθε ένα από αυτά με συνεπακόλουθο κάποια θερμοστοιχεία να έχουν λιγότερη και άλλα μεγαλύτερη ποσότητα συγκολλητικής πάστας.
- Η αντίσταση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία ήταν 1.4 Ohm ενώ των γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία 0.6, 0.9 και 1.1 Ohm. Βασική διαφορά στις διαδικασίες κατασκευής που ακολουθήθηκαν είναι ότι πάνω από την γεννήτρια με τα 8 ζεύγη εφαρμόστηκε πίεση κατά την διαδικασία ανάπτυξης ηλεκτρικών επαφών στον φούρνο χρησιμοποιώντας κυλινδρικό κομμάτι χαλκού. Από αυτό γίνεται κατανοητό ότι η μη άσκηση πίεσης κατά την ανάπτυξη ηλεκτρικών επαφών στις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία ήταν λανθασμένη επιλογή.
- Κατά το τρίψιμο ήταν αδύνατη η επίτευξη ακριβώς ίδιου ύψους μεταξύ των διαφορετικών pellet με αποτέλεσμα κατά την κατασκευή των γεννητριών η πάστα να καλύπτει την υψομετρική διαφορά μεταξύ των θερμοστοιχείων. Κατά την μελέτη αντίστασης επαφής δεν παρατηρήθηκε το φαινόμενο αυτό γιατί συγκολλιέτον ένα θερμοστοιχείο κάθε φορά με μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού.
- Στο τελευταίο στάδιο κατασκευής της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας η άνω πλάκα alumina δεν τοποθετείτο ακριβώς στην θέση της με αποτέλεσμα να προκαλείται αλλαγή θέσης ή προσανατολισμού των θερμοστοιχείων. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται εικόνα 5.17.

5.5.2 Σφάλματα υλικών και εξοπλισμού

- Σε αρκετά θερμοστοιχεία τύπου p κατά την κοπή αφαιρείτο μέρος της επιφάνειας τους με συνεπακόλουθη μείωση διατομής και ανακρίβεια διαστάσεων θερμοστοιχείων.
- Σε μερικά θερμοστοιχεία μπορεί να υπήρχαν εσωτερικές ρωγμές που να προήλθαν από την διαδικασία πρέσας ή τριψίματος ή κοψίματος.
- Το πολύμετρο δεν είχε μεγάλη ακρίβεια στην μέτρηση ηλεκτρικής αντίστασης καθώς η μικρότερη τιμή αντίστασης που μπορεί να εμφανίσει είναι το 0.1 Ohm. Για αυτό τον λόγο δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για ποιοτικό έλεγχο κάθε θερμοστοιχείου πριν την διαδικασία κατασκευής γεννητριών.
- Ο φούρνος μέσα στον οποίο έγιναν οι ηλεκτρικές επαφές δεν είχε τελείως σφραγισμένη πόρτα με αποτέλεσμα να εισέρχεται μικρή ποσότητα αέρα στο εσωτερικό του και να προκαλείται οξείδωση στα δείγματα και μείωση της θερμοκρασίας τους.
- Η συγκολλητική πάστα που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών ήταν η ίδια με αυτή που προηγουμένως χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη αντίστασης επαφής, με αποτέλεσμα να είναι ανοιχτή για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 5 μηνών. Μπορούσε να γίνει αγορά πάστας σε συσκευασία μικρότερης ποσότητας ώστε κάθε μια να καταναλώνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα.
- Η διαδικασία σύνδεσης συρμάτων στην θερμοηλεκτρικές γεννήτριες με 2 και 8 ζεύγη θερμοστοιχεία δεν ήταν αποτελεσματικές καθώς πρόσθεταν μεγάλη αντίσταση στις γεννήτριες. Για πιο αποτελεσματική συγκόλληση συρμάτων έπρεπε να υπάρχει μικρότερου μεγέθους κασσιτεροκόλληση η οποία να φοράει ενδιάμεσα των δύο κεραμικών πλακών της γεννήτριας ή τα μεταλλικά ηλεκτρόδια των κεραμικών πλακών να σχεδιάζονταν ώστε να έχουν μεγαλύτερο μήκος και να βγαίνουν ως το άκρο της γεννήτριας.

5.6 Εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για χαρακτηρισμό των θερμοηλεκτρικών γεννητριών

Στην διαδικασία χαρακτηρισμού παρέχεται θερμοκρασιακή διαφορά στις δύο πλευρές της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Ως συνεπακόλουθο η γεννήτρια παρέχει παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ στο ηλεκτρικό κύκλωμα που είναι συνδεδεμένη. Αλλάζοντας κάθε φορά την θερμοκρασία της θερμής πλευράς της γεννήτριας και

καταγράφοντας την παραγόμενη ισχύ μπορούν να φτιαχτούν οι καμπύλες ισχύος ως προς θερμοκρασία για κάθε θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Συνολικά είναι διαθέσιμες για χαρακτηρισμό τέσσερεις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες που φτιάχτηκαν στο εργαστήριο με silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά, τρεις με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία και μια με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία. Οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία έχουν μικρότερες διαστάσεις από αυτή με τα 8 ζεύγη άρα μπορούν πιο εύκολα να σπάσουν κατά τον χαρακτηρισμό όταν τοποθετηθεί η μεταλλική πλάκα ψύξης από πάνω τους. Για αυτό τον λόγο θα τοποθετηθούν φέτες από πιστόνια γραφίτη γύρω από αυτές τις γεννήτριες ως πυλώνες στήριξης κατά τον χαρακτηρισμό.

Πιο κάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα διάφορα μέρη της διάταξης χαρακτηρισμού:

- Θερμοηλεκτρικές γεννήτριες
- Διάταξη πλακών με κοχλίες και παξιμάδια
- Δύο πολύμετρα
- Ψηφιακό θερμόμετρο
- Θερμοζεύγη
- Θερμική πάστα
- Κομμάτια από πιστόνια γραφίτη
- Καλώδια
- Συσκευή θέρμανσης με Heaters Cartridge
- Σύστημα ψύξης νερού
- Πλαστικές σωλήνες για ροή νερού από σύστημα ψύξης στην κρύα πλάκα
- Απιονισμένο νερό
- Ύφασμά με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα
- Κοπτικό εργαλείο
- Σταθερή αντίσταση 1 Ohm

5.7 Διαδικασία χαρακτηρισμού θερμοηλεκτρικών γεννητριών με δύο ζεύγη θερμοστοιχεία

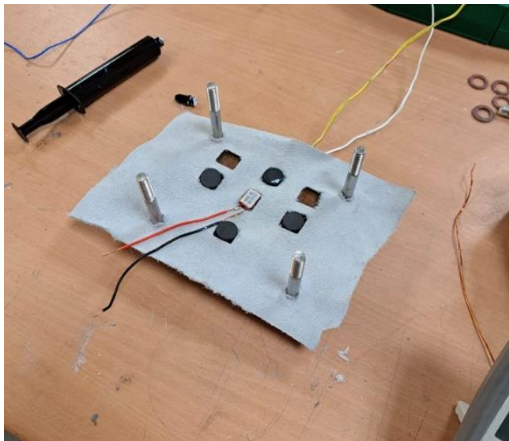
Αρχικά πριν την έναρξη του στησίματος της διάταξης χαρακτηρισμού μετριοούνται και καταγράφονται οι εσωτερικές αντιστάσεις κάθε θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που διατίθενται για χαρακτηρισμό. Μετά καθαρίζονται οι οπές που υπάρχουν στην θερμή πλάκα της διάταξης μέσα στις οποίες εισέρχονται τα heaters Cartridge καθώς και η δεξαμενή του συστήματος ψύξης της κρύας πλάκας. Μετέπειτα σε ένα κομμάτι υφάσματος με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα κόβονται οπές με χρήση κοπτικού εργαλείου σε διαστάσεις ίσες με τις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες και τα πιστόνια γραφίτη. Αυτό το ύφασμα χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας τοποθετείται έτσι ώστε η θερμότητα να μεταφέρεται μόνο από την θερμή πλευρά προς την κρύα διαμέσου της γεννήτριας και όχι από τα πλάγια.

Στην συνέχεια μετρίεται το ύψος των μικρών θερμοηλεκτρικών γεννητριών και κόβονται τέσσερις φέτες γραφίτη σε αυτό το ύψος με χρήση του accutom-100. Αυτές οι τέσσερις φέτες από πιστόνι γραφίτη θα τοποθετηθούν γύρω από τις μικρές γεννήτριες κατά τον χαρακτηρισμό τους ώστε να τις προστατεύουν από την σαφώς βαρύτερη άνω πλάκα της διάταξης χαρακτηρισμού. Πάρθηκε η απόφαση η θερμή πλάκα του χαρακτηρισμού να τοποθετηθεί στο κάτω μέρος της γεννήτριας και η κρύα στο άνω. Έτσι θα αποφευχθούν τυχόν εγκαύματα από άθελο άγγιγμα στην διάταξη και επιπρόσθετα θα προστατευτούν οι γεννήτριες αφού η κρύα πλάκα είναι ελαφρύτερη από την θερμή. Μετά η μπαίνει θερμική πάστα στις οπές της θερμής πλάκας και τοποθετούνται μέσα σε αυτές τα heaters Cartridge. Μετέπειτα η κρύα πλάκα συνδέεται με το σύστημα ψύξης μέσω πλαστικών σωλήνων και το σύστημα αυτό γεμίζεται με απιονισμένο νερό.



Εικόνα 5.19: Απεικόνιση του συστήματος ψύξης του χαρακτηρισμού.

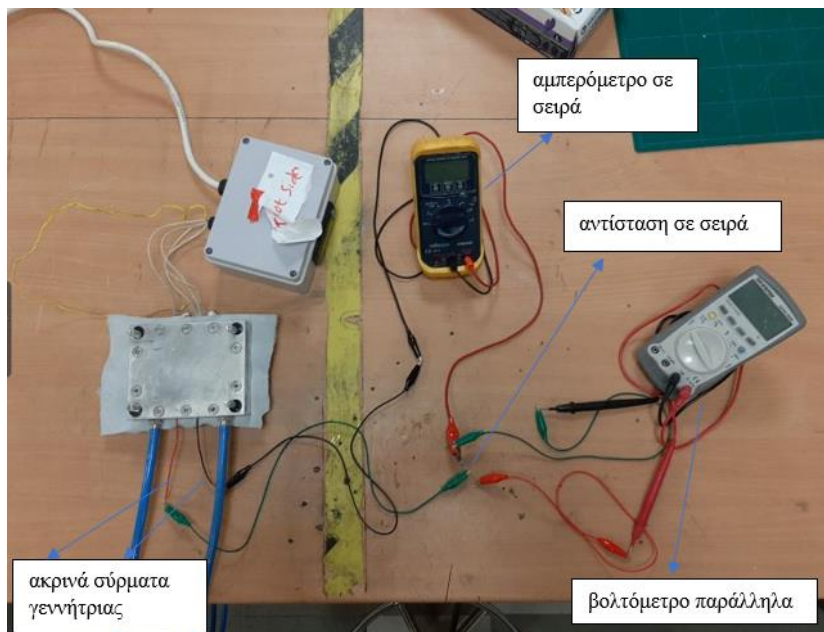
Στην συνέχεια τοποθετείται το ύφασμα χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας στην θερμή πλάκα και τα πιστόνια γραφίτη μπαίνουν στην θέση τους. Μετά μπαίνει θερμική πάστα στις δύο κεραμικές πλάκες της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και αυτή τοποθετείται στην θερμή πλάκα του χαρακτηρισμού. Η πιο κάτω εικόνα αναπαριστά αυτό το στάδιο:



Εικόνα 5.20: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικής γεννήτριας πριν την έναρξη διαδικασίας χαρακτηρισμού.

Η κρύα πλάκα της διάταξης χαρακτηρισμού τοποθετείται πάνω από την θερμοηλεκτρική γεννήτρια και με χρήση κοχλιών και παξιμαδιών έγινε η μηχανική ένωση του συστήματος για καλύτερευση της επαφής. Για επίγνωση της θερμοκρασίας της θερμής και κρύας πλάκας της διάταξης χρησιμοποιούνται θερμοζεύγη τα οποία συνδέονται σε ψηφιακό θερμόμετρο. Τοποθετείται ένα θερμοζεύγος σε οπή της κρύας πλάκας για επίγνωση της θερμοκρασίας της και δύο σε οπές τις θερμής. Το ένα από τα δύο θερμοζεύγη της θερμής πλάκας χρησιμοποιείται από το ψηφιακό θερμόμετρο για επίγνωση θερμοκρασίας της ενώ το άλλο αποτελεί την αρνητική ανάδραση του συστήματος θέρμανσης.

Στην συνέχεια είναι απαραίτητο το στήσιμο του ηλεκτρικού κυκλώματος του συστήματος. Η θερμοηλεκτρική γεννήτρια ενώνεται ηλεκτρικά σε σειρά με την σταθερή αντίσταση και ενδιάμεσα τους παρεμβάλλεται σε σειρά ένα αμπερόμετρο για μέτρηση του έντασης ηλεκτρικού ρεύματος. Μετά ένα βολτόμετρο ενώνεται ηλεκτρικά παράλληλα στα άκρα της ηλεκτρικής αντίστασης για επίγνωση της διαφοράς δυναμικού που αναπτύσσεται. Όλες οι συνδέσεις του ηλεκτρικού κυκλώματος έγιναν χρησιμοποιώντας σύρματα και κροκοδειλάκια. Η πιο κάτω εικόνα αναπαριστά το ηλεκτρικό κύκλωμα:



Εικόνα 5.21: Απεικόνιση ηλεκτρικού κυκλώματος χαρακτηρισμού.

Με χρήση του ηλεκτρικού κυκλώματος που στήθηκε είναι δυνατός ο υπολογισμός της ηλεκτρικής ισχύς που παράγει η θερμοηλεκτρική γεννήτρια σε δεδομένη θερμοκρασιακή διαφορά στα άκρα της. Αυτό επιτυγχάνεται με ευκολία πολλαπλασιάζοντας την ένταση και τάση ηλεκτρικού που αναγράφεται αντίστοιχα στο αμπερόμετρο και βολτόμετρο.

Στην συνέχεια ξεκινάτε το σύστημα ψύξης και μόλις η θερμοκρασία του γίνει περίπου ίση με $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ γίνεται εκκίνηση και του συστήματος θέρμανσης για έναρξη καταγραφής των ενδείξεων έντασης και τάσης ηλεκτρικού ρεύματος. Το σύστημα θέρμανσης ρυθμίζεται στην τελική θερμοκρασία που η θερμή πλάκα επιθυμείτε να έχει που στην περίπτωση αυτή είναι $220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Με αυτή την διαδικασία έγινε χαρακτηρισμός τριών θερμοληκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία. Μετά προήλθε βλάβη στα heater Cartridge με αποτέλεσμα την αστοχία τους άρα και την παύση λειτουργίας ολόκληρου του συστήματος θέρμανσης. Για αυτό τον λόγο στο πρώτο στάδιο χαρακτηρισμού πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός μόνο των τριών θερμοηλεκτρικών γεννητριών με τα 2 ζεύγη θερμοστοιχεία. Αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι το ότι κατά τον χαρακτηρισμό της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_2 γεννήτριας η θερμοκρασία της κρύας πλευράς της πλάκας ανυψώθηκε περίπου στους $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην θέρμανση των πιστονιών γραφίτη κατά την διάρκεια του χαρακτηρισμού.

5.8 Διαδικασία χαρακτηρισμού θερμοηλεκτρικών γεννητριών με οκτώ ζεύγη θερμοστοιχεία

Μετά από περίπου 3 εβδομάδες τα heater Cartridge αντικαταστάθηκαν με καινούργια και έτσι ακολούθησε το δεύτερο στάδιο χαρακτηρισμού για μέτρηση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4 που περιέχει τα 8 ζεύγη θερμοστοιχεία. Όπως προαναφέρθηκε η θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEG_4 βρέθηκε να έχει εσωτερική αντίσταση μετά την συγκόλληση των ηλεκτρικών συρμάτων ίση με 3.1 Ohm. Όμως με το πέρας τριών εβδομάδων που μετρήθηκε ξανά πριν τον χαρακτηρισμό της, βρέθηκε να έχει εσωτερική αντίσταση ίση με 4.8 Ohm. Αυτό οφείλεται κυρίως στην διάβρωση που υπέστη η θερμοηλεκτρική γεννήτρια από το flux που περιέχει η συγκολλητική πάστα που χρησιμοποιήθηκε κατά την ανάπτυξη των ηλεκτρικών επαφών. Η ουσία αυτή είναι διαβρωτική και όπως παρατηρήθηκε μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την λειτουργία της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Αύξηση στην εσωτερική αντίσταση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας συνείσφερε και η οξείδωση που υπέστησαν τα θερμοστοιχεία από MSS με την παραμονή της γεννήτριας για 3 εβδομάδες στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον για χαρακτηρισμό.

Στον χαρακτηρισμό αυτής της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας έγινε χρήση του ίδιου εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για μέτρηση των γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία με μόνη διαφορά ότι αντί σταθερής αντίστασης χρησιμοποιήθηκε μεταβλητή. Η μεταβλητή αντίσταση χρησιμοποιήθηκε γιατί δεν υπήρχε σταθερή αντίσταση με τιμή 4.8 Ohm. Έτσι πριν την σύνδεση της αντίστασης στο ηλεκτρικό κύκλωμα η τιμή της μεταβλήθηκε με όσο δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια ώστε να είναι περίπου 4.8 Ohm.

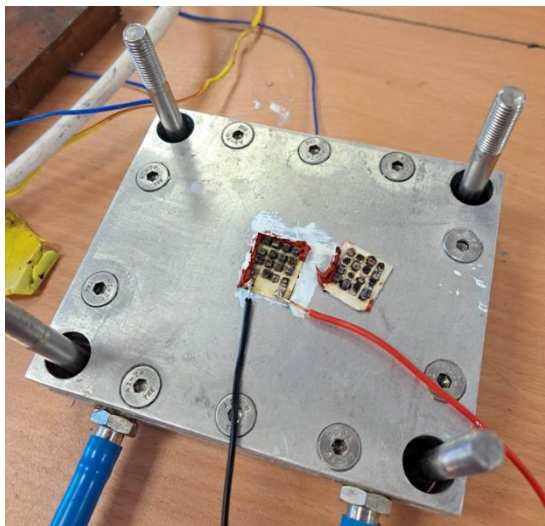
Στην συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία χαρακτηρισμού με μόνες διαφορές την αφαίρεση των πιστονιών γραφίτη και τον υπολογισμό της ορθής θέσης που η θερμοηλεκτρική γεννήτρια πρέπει να τοποθετηθεί στις μεταλλικές πλάκες της διάταξης χαρακτηρισμού. Τα πιστόνια γραφίτη αφαιρέθηκαν γιατί πιθανόν αυτά να ευθύνονται για την ανύψωση της θερμοκρασίας της κρύας μεριάς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Όμως με την αφαίρεση τους πλέον η γεννήτρια δεν έχει στήριξη με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο κίνδυνος αστοχίας της συσκευής. Έτσι βρέθηκε με ρίγα το κέντρο μάζας της μεταλλικής πλάκας και στην συνέχεια τοποθετήθηκε σε αυτό το κέντρο της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Αυτό έγινε για πιο ομοιόμορφη κατανομή του βάρους των μεταλλικών πλακών στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια και την μείωση των διαμηθικών τάσεων που αναπτύσσονται κατά τον χαρακτηρισμό της.

Σε αυτόν τον χαρακτηρισμό παρά την επικινδυνότητα πάρθηκε η απόφαση η τελική θερμοκρασία της ζεστής πλευράς της μεταλλικής πλάκας να ρυθμιστεί στους 300

°C και όχι στους 220 °C. Όμως κατά τον χαρακτηρισμό της γεννήτριας παρατηρήθηκε ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς της ήταν σχετική χαμηλή. Έτσι με κράτημα της θερμοκρασιακής διαφοράς στα άκρα της γεννήτριας όσο το δυνατό πιο σταθερή μεταβαλλόταν η τιμή της εξωτερικής αντίστασης και παρατηρείτο ότι η ισχύς αυξομειωνόταν. Σε κάθε αλλαγή της τιμής εξωτερικής αντίστασης γινόταν υπολογισμός της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς και όταν αυτή πήρε μια σχεδόν μέγιστη τιμή κρατήθηκε σταθερή η τιμή της εξωτερικής αντίστασης. Έτσι διεξάχθηκε το πείραμα και πάρθηκαν όλες οι αναγκαίες μετρήσεις για χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.

Η μεγιστοποίηση της ισχύς σε άλλη τιμή εξωτερικής αντίστασης από αυτή που πριν τον χαρακτηρισμό είχε η θερμοηλεκτρική γεννήτρια δικαιολογείται από την μερική αύξηση της εσωτερικής αντίστασης των θερμοστοιχείων κατά την θέρμανση της γεννήτριας. Επίσης κατά την εισαγωγή της γεννήτριας μεταξύ των δύο θερμοηλεκτρικών πλακών λόγω της ανάπτυξης διατμητικών τάσεων σε αυτή πιθανόν να επηρεάστηκε η ποιότητα κάποιας ηλεκτρικής επαφής και ως συνεπακόλουθο να αυξήθηκε η εσωτερική αντίσταση της γεννήτριας.

Όταν η θερμοκρασία της θερμής πλευράς έφτασε περίπου τους 280 °C άθελα αγγιχθήκαν οι σωλήνες ροής νερού που περνούν διαμέσου της κρύας μεταλλικής πλάκας για ψύξη της γεννήτριας. Αυτό είχε σαν συνεπακόλουθο την μετακίνηση των μεταλλικών πλακών και της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και αυτόματα παρατηρήθηκε μηδενική ένδειξη στο αμπερόμετρο του ηλεκτρικού κυκλώματος. Μετά διακόπηκε η λειτουργία του συστήματος θέρμανσης ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία της διάταξης και να αφαιρεθεί η μεταλλική πλάκα από την γεννήτρια ώστε να εξακριβωθεί αν το ατύχημα αυτό της έκανε ζημιά. Όταν η μεταλλική πλάκα αφαιρέθηκε παρατηρήθηκε ότι η θερμοηλεκτρική γεννήτρια άνοιξε στα δύο. Αυτό οφείλεται στο ότι κατά την μετακίνηση της άνω μεταλλικής πλάκας αναπτύχθηκαν μεγάλες διατμητικές τάσεις με αποτέλεσμα την αστοχία της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας.



Εικόνα 5.22: Απεικόνιση αστοχίας της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία.

Παρά το μικρό ατύχημα η διαδικασία χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας πραγματοποιήθηκε με επιτυχία. Στο τέλος μετρήθηκε η εξωτερική αντίσταση που πρόσδιδε στο ηλεκτρικό κύκλωμα η μεταβλητή αντίσταση και βρέθηκε να έχει τιμή ίση με 6.3 Ohm.

5.9 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία

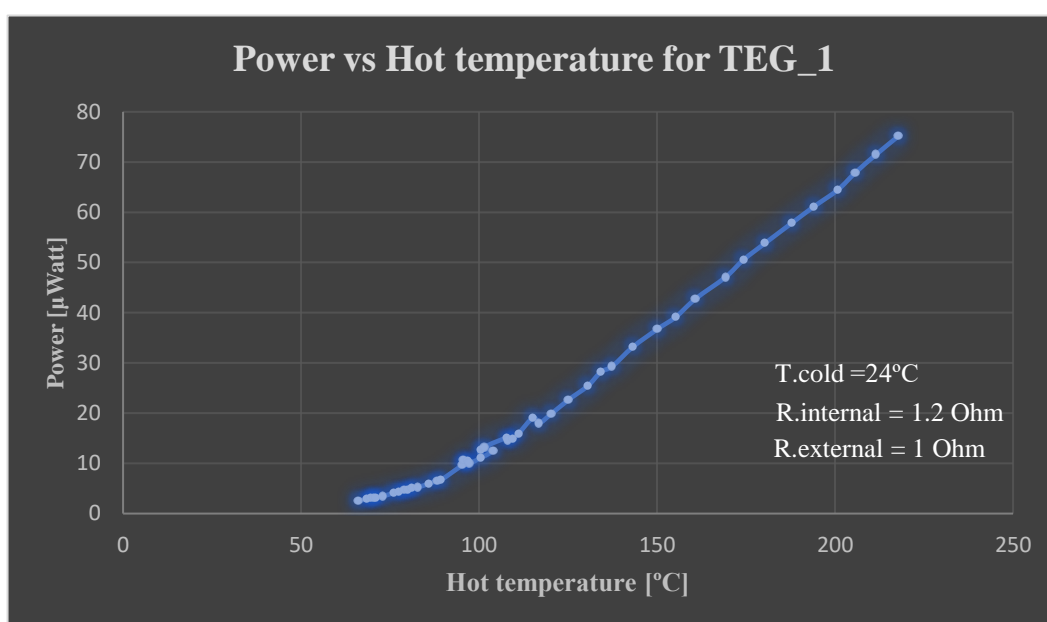
Κατά τον χαρακτηρισμό των θερμοηλεκτρικών γεννητριών σε κάθε θερμοκρασιακή διαφορά, γινόταν καταγραφή της έντασης και τάσης ηλεκτρισμού που παρείχε η γεννήτρια στην ηλεκτρική αντίσταση. Με πολλαπλασιασμό των δύο αυτών ποσοτήτων υπολογίζεται η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς σε δεδομένη θερμοκρασιακή διαφορά. Έτσι στην συνέχεια μπορούν να φτιαχτούν τα γραφήματα ισχύος ως προς θερμοκρασία θερμής πλευράς της γεννήτριας.

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που περιέχει 2 ζεύγη θερμοστοιχεία και έχει κωδικό TEG_1. Η γεννήτρια αυτή είχε εσωτερική αντίσταση ίση με 1.2 Ohm, συνδέθηκε σε αυτή εξωτερική αντίσταση ίση με 1 Ohm και η θερμοκρασία κρύας πλευράς ήταν περίπου 24 °C.

T.cold [°C]	23.3	23.3	23	23.1	125.1	23.5	24	24.4	24.7	25.2	25.4
T.hot [°C]	66.1	80	95.6	111.1	125.1	134.2	150.1	169.2	187.8	205.7	217.8
ΔT [°C]	42.8	56.7	72.6	88	102.3	110.7	126.1	144.8	163.1	180.5	192.4
I[mAmpere]	1.58	2.15	3.22	3.89	4.62	5.22	6.02	6.82	7.51	8.18	8.64
V [mVolt]	1.6	2.2	3.3	4.1	4.9	5.4	6.1	6.9	7.7	8.3	8.7
P[μ Watt]	2.53	4.73	10.63	15.95	22.64	28.19	36.72	47.06	57.83	67.89	75.17

Πίνακας 5-4: Παρουσίαση αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_1.

Θεωρώντας ότι η κρύα πλευρά έχει σταθερή θερμοκρασία τους 24 °C και εισάγοντας όλες τις μετρήσεις στο Excel φτιάχνεται το πιο κάτω γράφημα:



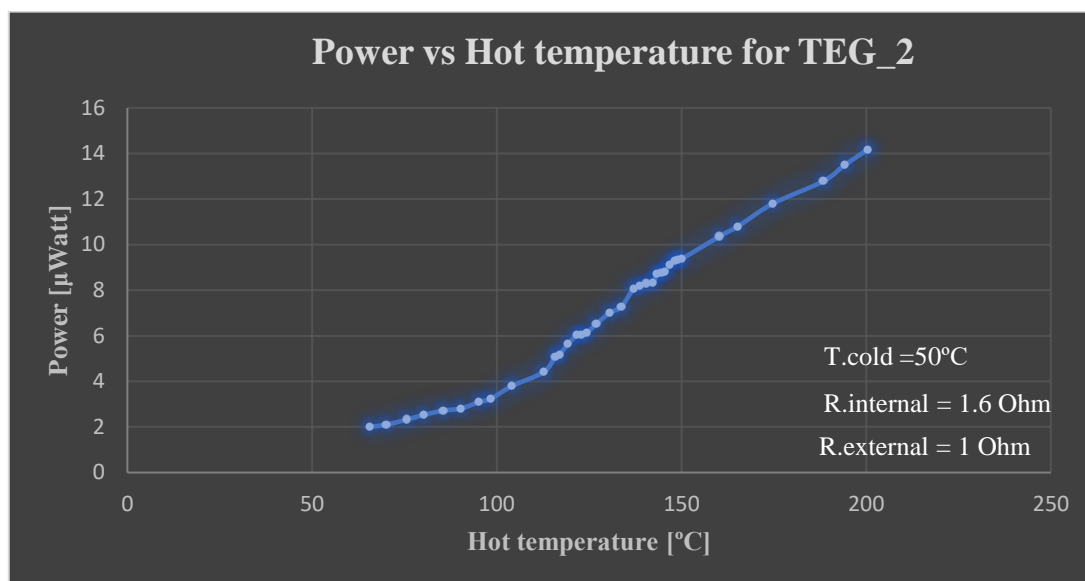
Γράφημα 5-2: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής ισχύος της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_1.

Στον πιο κάτω πίνακα φαίνονται μερικά από τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που περιέχει 2 ζεύγη θερμοστοιχεία και έχει κωδικό TEG_2. Αυτή η γεννήτρια είχε εσωτερική αντίσταση ίση με 1.6 Ohm, συνδέθηκε σε αυτή εξωτερική αντίσταση ίση με 1 Ohm και η θερμοκρασία κρύας πλευράς ήταν περίπου 50 °C.

T.cold [°C]	45	46.6	48	49.5	52.1	53.7	53.3	53.2	53.4	53.5	53.5
T.hot [°C]	65.7	115.9	121.7	130.7	143.4	150	165.2	174.7	188.4	194.3	200.5
ΔT [°C]	20.7	69.3	73.7	81.2	91.3	96.3	111.9	121.5	135	140.8	147
I[mAmpere]	1.34	2.21	2.41	2.6	2.9	3.02	3.27	3.37	3.55	3.65	3.73
V [mVolt]	1.5	2.3	2.5	2.7	3	3.1	3.3	3.5	3.6	3.7	3.8
P[μ Watt]	2.01	5.08	6.03	7.02	8.7	9.36	10.79	11.80	12.78	13.51	14.17

Πίνακας 5-5: Παρουσίαση αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_2.

Θεωρώντας ότι η κρύα πλευρά έχει σταθερή θερμοκρασία τους 50 °C και εισάγοντας όλες τις μετρήσεις στο Excel φτιάχνεται το πιο κάτω γράφημα:



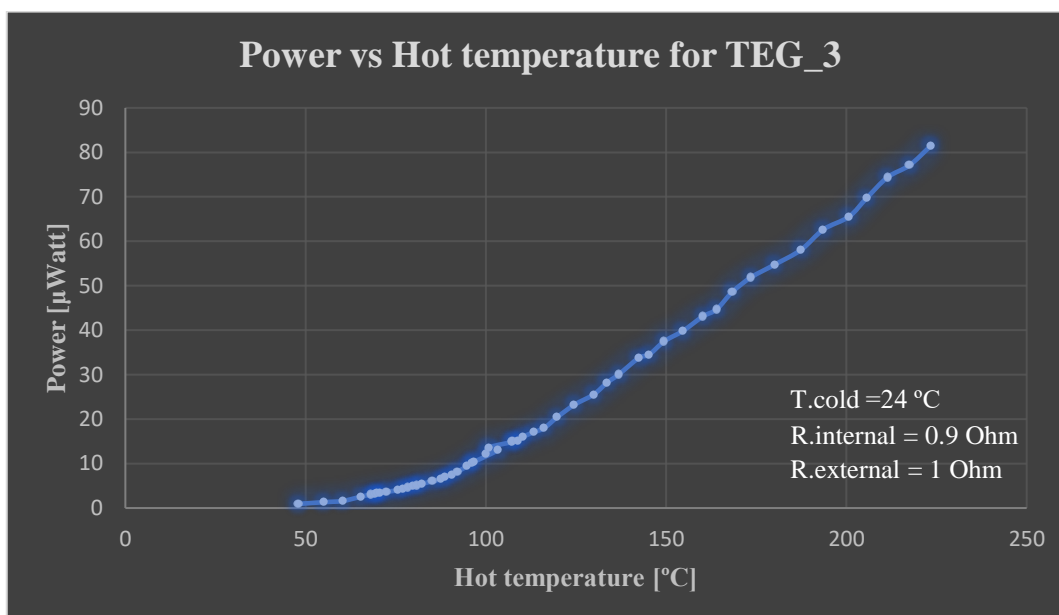
Γράφημα 5-3: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής ισχύος της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_2.

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τον χαρακτηρισμό της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που περιέχει 2 ζεύγη θερμοστοιχεία και έχει κωδικό TEG_3. Η γεννήτρια αυτή είχε εσωτερική αντίσταση ίση με 0.9 Ohm, συνδέθηκε σε αυτή εξωτερική αντίσταση ίση με 1 Ohm και η θερμοκρασία κρύας πλευράς κατά την διάρκεια του χαρακτηρισμού ήταν περίπου 24 °C.

T.cold [°C]	22.8	23.2	23.2	23.6	24.3	24.3	24.7	24.9	25	25.2	25.3
T.hot [°C]	48	70.6	100.8	124.5	145.3	160.2	173.6	187.4	200.7	211.4	223.4
ΔT [°C]	25.2	47.4	77.6	100.9	121	135.9	148.9	162.5	175.7	186.2	198.1
I[mAmpere]	0.85	1.78	3.58	4.64	5.85	6.53	7.11	7.54	7.99	8.55	8.95
V [mVolt]	1.1	1.9	3.8	5	5.9	6.6	7.3	7.7	8.2	8.7	9.1
P[μWatt]	0.94	3.38	13.61	23.3	34.52	43.1	51.90	58.06	65.52	74.39	81.45

Πίνακας 5-6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_3.

Με ορισμό ότι η κρύα πλευρά της γεννήτριας βρίσκεται σταθερά στους 24 °C και εισάγοντας όλες τις μετρήσεις στο Excel κατασκευάζεται το πιο κάτω γράφημα:



Γράφημα 5-4: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής ισχύος της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_3.

Τα τρία γραφήματα που κατασκευάστηκαν με χρήση των αποτελεσμάτων του χαρακτηρισμού των τριών θερμοηλεκτρικών γεννητριών έχουν όμοια μορφή. Αρχικά, σε χαμηλές θερμοκρασίες, με αύξηση της θερμοκρασίας θερμής πλευράς της πλάκας αυξάνεται με ένα σχεδόν γραμμικό τρόπο και η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς της γεννήτριας. Από τους 90-100 °C και μετά, περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί πιο απότομη μεταβολή της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς η οποία πλέον αυξάνεται με πιο εκθετικό τρόπο. Επίσης παρατηρείται ότι στα γραφήματα υπάρχει μικρός θόρυβος, δηλαδή μικρές ανώμαλες διακυμάνσεις.

Οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες TEG_1 και TEG_3 εκτός από όμοιο προφίλ καμπυλών έχουν και σχεδόν αριθμητικά ίδια παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς σε δεδομένη θερμοκρασιακή διαφορά. Για παράδειγμα σε θερμοκρασία ζεστής πλευράς 150 °C, ή θερμοκρασιακή διαφορά 126 °C, η TEG_1 προσδίδει 36.72 μWatt ενώ η TEG_3 37.51 μWatt ηλεκτρικής ισχύς. Η ομοιότητα μεταξύ των δύο αυτών θερμοηλεκτρικών γεννητριών οφείλεται κυρίως στην πολύ κοντινή εσωτερική τους αντίσταση καθώς η TEG_1 έχει 1.2 Ohm και η TEG_3 0.9 Ohm. Αυτό σημαίνει ότι με προσθήκη εξωτερικής αντίστασης ίση με 1 Ohm και οι δύο αυτές θερμοηλεκτρικές γεννήτριες λειτουργούν σε λόγο εξωτερικής προς εσωτερικής αντίστασης κοντά στο 1 άρα παρέχουν σχεδόν την μέγιστη δυνατή ηλεκτρική ισχύς.

Από την άλλη μεριά η θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEG_2 παρόλο που παρέχει όμοιο προφίλ καμπύλης ισχύος ως προς θερμοκρασία θερμής πλευράς, αριθμητικά η ηλεκτρική ισχύς που παρέχει είναι αρκετά χαμηλότερη από τις άλλες δύο. Σε θερμοκρασία θερμής πλευράς 175 °C, ή σε θερμοκρασιακή διαφορά 125 °C γιατί η κρύα πλευρά αυτής της γεννήτριας είναι στους 50 °C, αυτή η θερμοηλεκτρική γεννήτρια προσδίδει μόνο 11.80 μ Watt ηλεκτρικής ισχύος. Αυτή η θερμοηλεκτρική γεννήτρια έχει εσωτερική αντίσταση 1.6 Ohm άρα με προσθήκη εξωτερικής αντίστασης 1 Ohm λειτουργεί σε λόγο εξωτερικής προς εσωτερικής πιο απομακρυσμένο από το 1 συγκριτικά με τις άλλες δύο συσκευές, πράγμα που σημαίνει ότι η ισχύς που προσδίδει απέχει σε μεγαλύτερο βαθμό από την μέγιστη δυνατή. Αυτό όμως δεν δικαιολογεί την πολύ χαμηλή ισχύ που προσδίδει η θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEG_2.

Για περαιτέρω κατανόηση της συμπεριφοράς της γεννήτριας TEG_2 θα γίνει σύγκριση της απόκρισης της σε χαμηλές και ψηλές θερμοκρασίες με τις άλλες δύο γεννήτριες. Σε θερμοκρασία θερμής πλευράς ίση με 96 °C, ή θερμοκρασιακή διαφορά 46 °C, η TEG_2 παρέχει 3.1 μ Watt ηλεκτρικής ισχύος. Στην ίδια θερμοκρασιακή διαφορά οι γεννήτριες TEG_1 και TEG_3 προσδίδουν 3.19 και 3.38 μ Watt αντίστοιχα. Σε θερμοκρασία θερμής πλευράς 150 °C, ή θερμοκρασιακή διαφορά 100 °C, η TEG_2 προσδίδει 9.36 μ Watt ισχύς. Στην ίδια θερμοκρασιακή διαφορά οι γεννήτριες TEG_1 και TEG_3 παρέχουν 22.64 και 23.3 μ Watt αντίστοιχα. Όπως διακρίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες η συμπεριφορά της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_2 είναι πολύ κοντινή στις άλλες δύο όμως σε ψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή στο εκθετικό μέρος του γραφήματος, η ηλεκτρική ισχύς που παρέχει απέχει σε μεγάλο βαθμό από αυτή των άλλων δύο συσκευών.

Είναι πιθανόν κάποιο από τα θερμοστοιχεία της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_2 να μην είχε τις επιθυμητές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες πράγμα που επηρεάζει την λειτουργία της γεννήτριας σε ανυψωμένες θερμοκρασίες. Οι ιδιότητες μπορεί να επηρεάστηκαν κατά την ανάπτυξη των ηλεκτρικών επαφών στον φούρνο αφού η γεννήτρια τοποθετείται σε αυτόν για 10 λεπτά στους 730 °C, θερμοκρασία υψηλότερη από το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των silicide-based θερμοηλεκτρικών υλικών. Επίσης μικρή αρνητική επίδραση στις ιδιότητες των θερμοηλεκτρικών υλικών μπορεί να διαδραμάτισε και η δεύτερη είσοδος της γεννήτριας στον φούρνο για την συγκόλληση των συρμάτων στα ακρινά της ηλεκτρόδια αφού σε εκείνο το στάδιο μπήκε στον φούρνο στους 190 °C για μια ώρα και 30 λεπτά. Τέλος, είναι πιθανόν η γεννήτρια αυτή να είχε ανάγκη μεγαλύτερης άσκησης πίεσης από εκείνη που της ασκούσε το μπλοκ της κρύας

πλάκας που βρισκόταν από πάνω της ώστε να αποδώσει στο σύστημα μεγαλύτερη ηλεκτρική ισχύ.

5.10 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με οκτώ ζεύγη θερμοστοιχεία

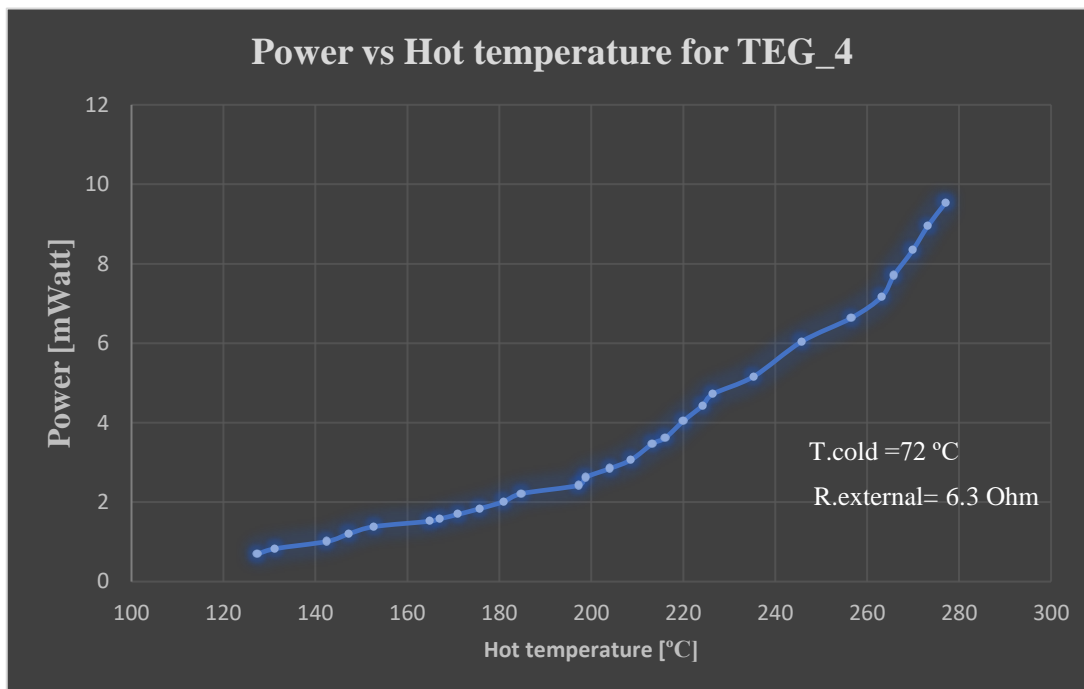
Σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που πάρθηκαν κατά τον χαρακτηρισμό της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με κωδικό TEG_4. Η γεννήτρια αυτή εμπεριέχει συνολικά οκτώ ζεύγη θερμοστοιχεία και όπως προαναφέρθηκε κατά τον χαρακτηρισμό της χρησιμοποιήθηκε εξωτερική ηλεκτρική αντίσταση φορτίου ίση με 6.3 Ohm χρησιμοποιώντας μεταβλητή αντίσταση.

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα που πάρθηκαν κατά τον χαρακτηρισμό αυτής της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Όπως διακρίνεται η ψυχρή πλευρά ανυψώθηκε σε θερμοκρασίες ως και 80 °C πράγμα που σημαίνει ότι το σύστημα ψύξης του χαρακτηρισμού ορθά.

T.cold [°C]	52.2	65.7	69.2	198.8	74.3	75.3	77.2	79.1	79.5	81.6
T.hot [°C]	127.4	175.7	184.8	71.2	216.1	224.2	245.7	265.8	269.9	277.1
ΔT [°C]	75.2	110	115.6	127.6	141.8	148.9	168.5	186.7	190.4	195.5
I[mAmpere]	5.57	8.87	9.77	10.53	11.85	13.12	14.73	16.61	17.13	18.27
V [mVolt]	124.9	206.8	226.6	249.2	305.3	337.7	409.8	463.7	486.8	522
P[mWatt]	0.70	1.83	2.21	2.62	3.62	4.43	6.04	7.70	8.34	9.54

Πίνακας 5-7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4.

Θεωρώντας ότι η κρύα πλευρά έχει σταθερή θερμοκρασία τους 72 °C και εισάγοντας όλες τις μετρήσεις στο Excel φτιάχνεται το πιο κάτω γράφημα:



Γράφημα 5-5: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής ισχύος της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4.

Το γράφημα που φτιάχτηκε μέσω του χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4 που περιέχει οκτώ ζεύγη θερμοστοιχεία έχει όμοια μορφή με εκείνα που φτιάχτηκαν χαρακτηρίζοντας τις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες TEG_1 με 3, οι οποίες περιέχουν 2 ζεύγη θερμοστοιχεία. Αρχικά σε χαμηλές θερμοκρασίες θερμής πλευράς, με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς με σχεδόν γραμμικό τρόπο. Περίπου από τους 180 °C περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μια πιο εκθετική αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος. Αριθμητικά όμως το γράφημα αυτό απέχει σε μεγάλο βαθμό από αυτά που φτιάχτηκαν από τον χαρακτηρισμό των θερμοηλεκτρικών γεννητριών TEG-1 με 3 καθώς η γεννήτρια αυτή περιέχει μεγαλύτερο αριθμό θερμοστοιχείων άρα στην ίδια θερμοκρασιακή διαφορά προσδίδει μεγαλύτερη ηλεκτρική ισχύ. Η διαφορά μεταξύ των θερμοηλεκτρικών γεννητριών που έχουν 2 ζεύγη θερμοστοιχεία και αυτής που έχει οκτώ μπορεί να φανεί ξεκάθαρα και από την αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού. Σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος χαρακτηρισμού των θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία η διαφορά δυναμικού ήταν μεταξύ 1-9 mVolt ενώ σε αυτήν που περιέχει οκτώ ζεύγη θερμοστοιχεία ήταν μεταξύ 125-522mVolt. Επιπρόσθετα στο γράφημα 5-5 διακρίνεται μικρός θόρυβος

στα πειραματικά αποτελέσματα ο οποίος είναι πιο αισθητός όταν η θερμοκρασία θερμής πλευράς βρίσκεται στο εύρος 220-260 °C.

5.11 Σφάλματα εκτέλεσης κατά τον χαρακτηρισμό

Στην διαδικασία χαρακτηρισμού των θερμοηλεκτρικών γεννητριών υπήρξαν μερικά σφάλματα που επηρέασαν το τελικό αποτέλεσμα άλλα σε μικρότερο και άλλα σε μεγαλύτερο βαθμό. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα διάφορα σφάλματα που παρατηρήθηκαν κατά την διαδικασία χαρακτηρισμού διαχωρισμένα σε σφάλματα ανθρώπινου παράγοντα και υλικών-εξοπλισμού:

5.11.1 *Σφάλματα ανθρώπινου παράγοντα*

- Κατά τον χαρακτηρισμό υπήρχαν γρήγορες μεταβολές της θερμοκρασίας, τάσης και έντασης ηλεκτρισμού που παρέχει η θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Έτσι λόγω περιορισμένων αντανακλαστικών δεν γινόταν καταγραφή αποτελεσμάτων σε ορισμένες θερμοκρασίες για περαιτέρω κατανόηση της συμπεριφοράς των θερμοηλεκτρικών γεννητριών.
- Οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες δεν τοποθετούνταν ακριβώς στο κέντρο μάζας των μεταλλικών πλακών της διάταξης χαρακτηρισμού με αποτέλεσμα η πίεση που ασκείτο στις γεννήτριες να μην είναι τελείως ομοιόμορφη.
- Οι μεταλλικές πλάκες της διάταξης χαρακτηρισμού έχουν αρκετά μεγαλύτερες διαστάσεις από αυτές των θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Αυτό σε συνδυασμό με την τοποθέτηση θερμικής πάστας στις γεννήτριες έκαναν δύσκολη την ορθή στερεοποίηση των γεννητριών μεταξύ της ζεστής και κρύας πλάκας.
- Κατά τον χαρακτηρισμό ήταν άγνωστη η ιδανική ποσότητα θερμικής πάστας που πρέπει να τοποθετηθεί στις κεραμικές πλάκες των γεννητριών με αποτέλεσμα κάποιες θερμοηλεκτρικές γεννήτριες να γλιστρούν από την θέση τους κατά την τοποθέτηση της άνω κρύας μεταλλικής πλάκας πάνω από αυτές.

5.11.2 *Σφάλματα υλικών και εξοπλισμού*

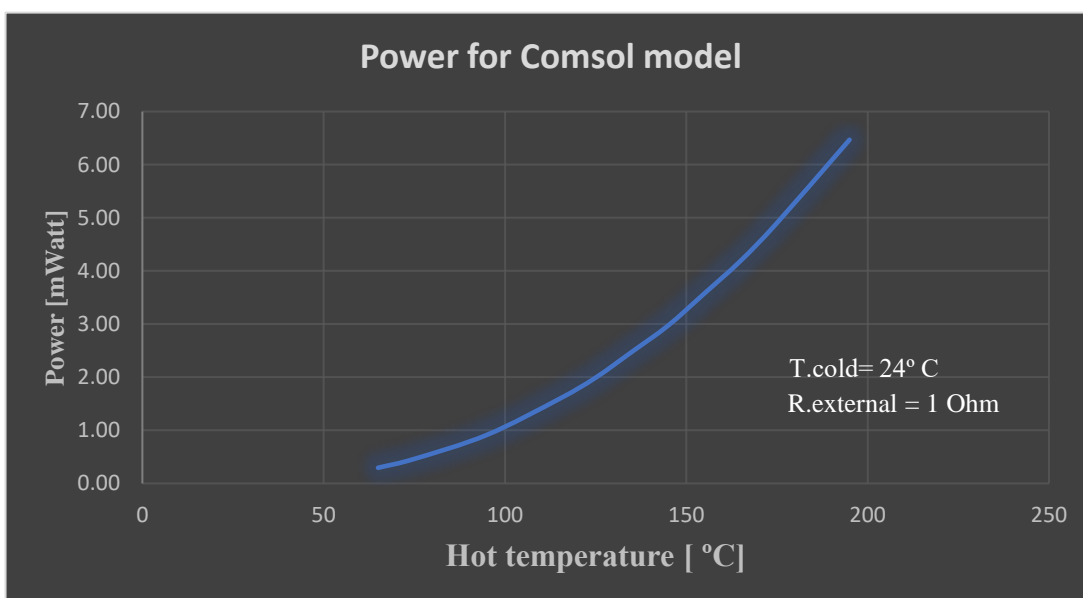
- Κατά τον χαρακτηρισμό το σύστημα ψύξης δεν διατηρούσε πλήρως σταθερή την θερμοκρασία της κρύας πλευράς των θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Επίσης η θερμοκρασία της ψυχρής πλευράς στις περισσότερες περιπτώσεις

ανυψωνόταν άνω των 50°C, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες θερμής πλευράς. Αρχικά θεωρήθηκε ότι αυτό οφείλεται στα κομμάτια γραφίτη που τοποθετήθηκαν για στήριξη των θερμοηλεκτρικών γεννητριών με δύο ζεύγη θερμοστοιχεία. Όμως όταν αυτά αφαιρέθηκαν κατά τον χαρακτηρισμό της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία παρατηρήθηκε το ίδιο φαινόμενο. Με το πέρας των πειραμάτων και της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων ενημερώθηκε ο τεχνικός για αυτό το φαινόμενο και πιθανόν, με βάση τον ίδιο, αυτό να οφείλεται σε έλλειψη ψυκτικού αερίου του συστήματος ψύξης.

- Η διάταξη χαρακτηρισμού δεν επιτρέπει τον έλεγχο των περιβαλλοντικών συνθηκών με αποτέλεσμα να υπάρχουν απώλειες θερμότητας κυρίως λόγω ρευμάτων ψυχρού αέρα.
- Τα πολύμετρα που χρησιμοποιήθηκαν για μέτρηση τάσης και έντασης ηλεκτρικού ρεύματος δεν ήταν μεγάλης ακρίβειας. Συγκεκριμένα οι ενδείξεις διαφοράς δυναμικού είχαν μόνο ένα ψηφίο μετά την υποδιαστολή.
- Οι οπές στις μεταλλικές πλάκες χαρακτηρισμού είναι μεγαλύτερες από τις βίδες που μπαίνουν σε αυτές για στήσιμο της διάταξης. Έτσι με τοποθέτηση της άνω μεταλλικής πλάκας πάνω από την γεννήτρια έναρξη της διαδικασίας χαρακτηρισμού, οι πλάκες μετατοπίζονται με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται διατμητικές τάσεις στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια.
- Οι μεταλλικές πλάκες της διάταξης χαρακτηρισμού έχουν πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις από τις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες. Ως συνεπακόλουθο είναι δύσκολη ορθή τοποθέτηση των γεννητριών ενδιάμεσα τους και έτσι των βάρους τους δεν κατανέμεται ομοιόμορφα πάνω στις συσκευές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η άνω πλάκα να είναι αισθητά μη παράλληλη με την κάτω και ταυτόχρονα να αναπτύσσονται διατμητικές τάσεις λόγω αυτής της μη-ομοιόμορφης κατανομής βάρους.
- Ο μη εγκλεισμός της διάταξης για αποξένωση του περιβάλλον χαρακτηρισμού από τον υπόλοιπο χώρο κάνει επικίνδυνη την διεξαγωγή του πειράματος χαρακτηρισμού. Κατά την αστοχία των heater Cartridge έγινε έκρηξη στον χώρο και υπήρχε πιθανότητα ανθρώπινου τραυματισμού.

5.12 Σύγκριση αποτελεσμάτων υπολογιστικού μοντέλου και χαρακτηρισμού θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία

Σε αυτό το σημείο θα γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων του υπολογιστικού μοντέλου στην COMSOL της γεννήτριας με τα 2 ζεύγη θερμοστοιχεία και των θερμοηλεκτρικών γεννητριών με τα αντίστοιχα ζεύγη θερμοστοιχεία που φτιάχτηκαν στο εργαστήριο. Τα αποτελέσματα της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_2 δεν θα συμπεριληφθούν στην σύγκριση γιατί όπως εξηγήθηκε προηγουμένως η λειτουργία της σε ψηλές θερμοκρασίες δεν ήταν ορθή. Πιο κάτω παρουσιάζεται το γράφημα ισχύος ως προς θερμοκρασία θερμής πλευράς του μοντέλου για θερμοκρασιακό εύρος 65-200 °C:



Γράφημα 5-6: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύος του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία για εξωτερική αντίσταση 1 Ohm.

Όπως παρατηρείται το πιο πάνω γράφημα του μοντέλου της COMSOL, όπως και το γράφημα 5-2 και γράφημα 5-4 που φτιάχτηκαν από τον χαρακτηρισμό των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών, σε χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχει μια πιο γραμμική μεταβολή της ισχύος ως προς την θερμοκρασία. Σε πιο ψηλές θερμοκρασίες υπάρχει μια πιο εκθετική αύξηση της ισχύος με αύξηση της θερμοκρασίας, φαινόμενο που παρατηρήθηκε και στα αποτελέσματα των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Μέσω αυτών μπορεί να ειπωθεί ότι τα γραφήματα ισχύος ως προς θερμοκρασία του υπολογιστικού μοντέλου και των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών έχουν όμοια μορφή.

Οι υπολογισμοί που έγιναν στο υποκεφάλαιο 3.6 έδειξαν ότι η εσωτερική αντίσταση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας στο COMSOL είναι 0.05 Ohm. Οι μετρήσεις

που έγιναν με ομόμετρο στις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες TEG_1 και TEG_3 έδειξαν ότι η εσωτερική τους αντίσταση μετά την σύνδεση των συρμάτων ήταν 1.2 και 0.9 Ohm αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά στην εσωτερική αντίσταση της γεννήτριας του μοντέλου και των θερμοηλεκτρικών γεννητριών που φτιάχτηκαν στο εργαστήριο προϋποθέτει ότι οι πειραματικές γεννήτριες θα έχουν πολύ μεγαλύτερες απώλειες ενέργειας μέσω του φαινομένου Joule. Αυτό σημαίνει ότι αυτές οι γεννήτριες θα προσδίδουν και λιγότερη παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς αφού μεγάλο μέρος της ενέργειας που παρέχουν θα γίνεται θερμότητα.

Για θερμοκρασία θερμής πλευράς 125 °C η θερμοηλεκτρική γεννήτρια του μοντέλου προσδίδει 1.99 mWatt, ενώ οι πειραματικές θερμοηλεκτρικές γεννήτριες TEG_1 και TEG_3 22.64 και 23.3 μWatt αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση της απόκλισης, εξ.(8), και ορίζοντας ως θεωρητική τιμή εκείνη του μοντέλου και ως πειραματική εκείνη των θερμοηλεκτρικών γεννητριών TEG_1 και TEG_3 υπολογίζεται ότι η απόκλιση μεταξύ των τιμών ισχύος μοντέλου-πειραματικών γεννητριών είναι 98.86% και 98.83% ως προς την TEG_1 και TEG_3 αντίστοιχα. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικές αποκλίσεις μεταξύ των τιμών ισχύος μοντέλου και πειραματικών γεννητριών ως προς την θερμοκρασία θερμής πλευράς, οι οποίες υπολογίστηκαν μέσω τις ίδιας προαναφερόμενης εξίσωσης. Κατά τον υπολογισμό της απόκλισης οι τιμές ισχύος του μοντέλου ορίζονται ως θεωρητικές και εκείνες των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών TEG_1 και TEG_3 ως πειραματικές:

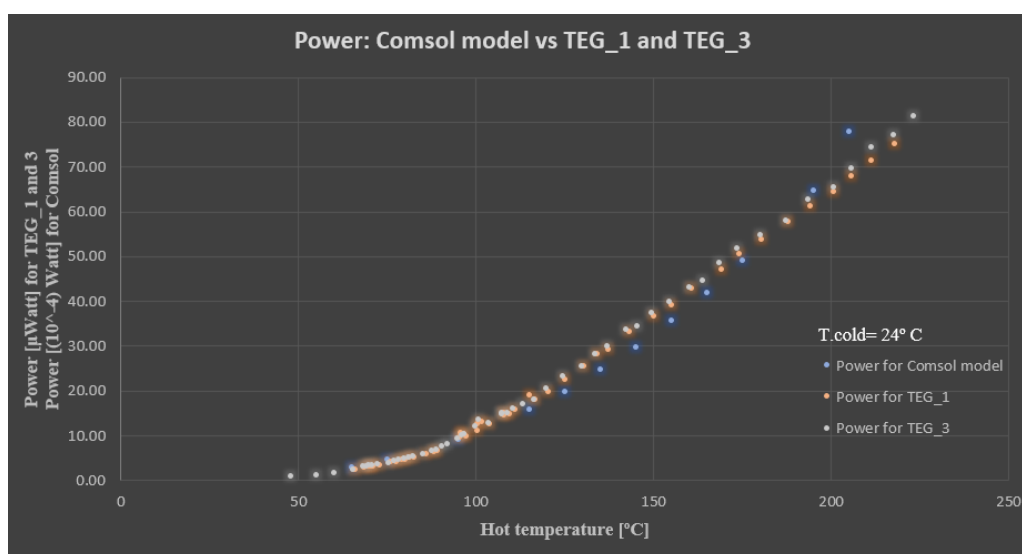
T.hot [°C]	65	95	115	125	155	195
P.model [mWatt]	0.29	0.91	1.59	1.99	3.58	6.47
P.TEG_1 [μWatt]	2.51	9.73	19.13	22.64	39.12	61.23
Απόκλιση [%]	99.13	98.93	98.80	98.86	99.9	99.05

Πίνακας 5-8: Παρουσίαση αποκλίσεων των τιμών ισχύος μεταξύ του μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας της TEG_1.

T.hot [°C]	65	95	115	125	155	205
P.model [mWatt]	0.29	0.91	1.59	1.99	3.58	7.78
P.TEG_3 [μWatt]	2.56	10.15	17.99	23.35	39.87	69.68
Απόκλιση [%]	99.11	98.88	98.87	98.83	98.89	99.10

Πίνακας 5-9: Παρουσίαση αποκλίσεων των τιμών ισχύος μεταξύ του μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας της TEG_3.

Όπως διακρίνεται οι αποκλίσεις μεταξύ των τιμών είναι σταθερές στο εύρος 98-99% από χαμηλές ως ψηλές θερμοκρασίες θερμής μεριάς. Αυτό πιστοποιεί το ότι οι καμπύλες που φτιάχτηκαν από τα αποτελέσματα του μοντέλου και του χαρακτηρισμού των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών έχουν όμοιο προφίλ. Όπως δείχνουν και οι τιμές της απόκλισης, οι τιμές ισχύος μοντέλου-πειραματικών γεννητριών απέχουν μεταξύ τους δύο τάξεις μεγέθους. Για ξεκάθαρη παρατήρηση αυτού του φαινομένου φτιάχτηκε η πιο κάτω γραφική παράσταση η οποία περιέχει τις τρεις καμπύλες ισχύος του μοντέλου και των πειραματικών γεννητριών TEG_1 και TEG_2. Στον κατακόρυφο άξονα είναι η ισχύς που για το μοντέλο είναι με πρόθεμα μονάδων 10^{-4} Watt ενώ για τις TEG_1 και TEG_3 είναι με πρόθεμα 10^{-6} Watt, δηλαδή μWatt. Για παράδειγμα μια τιμή ισχύος 20 θα σημαίνει 20×10^{-4} Watt για το υπολογιστικό μοντέλο ενώ για τις πειραματικές γεννήτριες 20×10^{-6} Watt.



Γράφημα 5-7: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύς του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας και των TEG_1 και TEG_3.

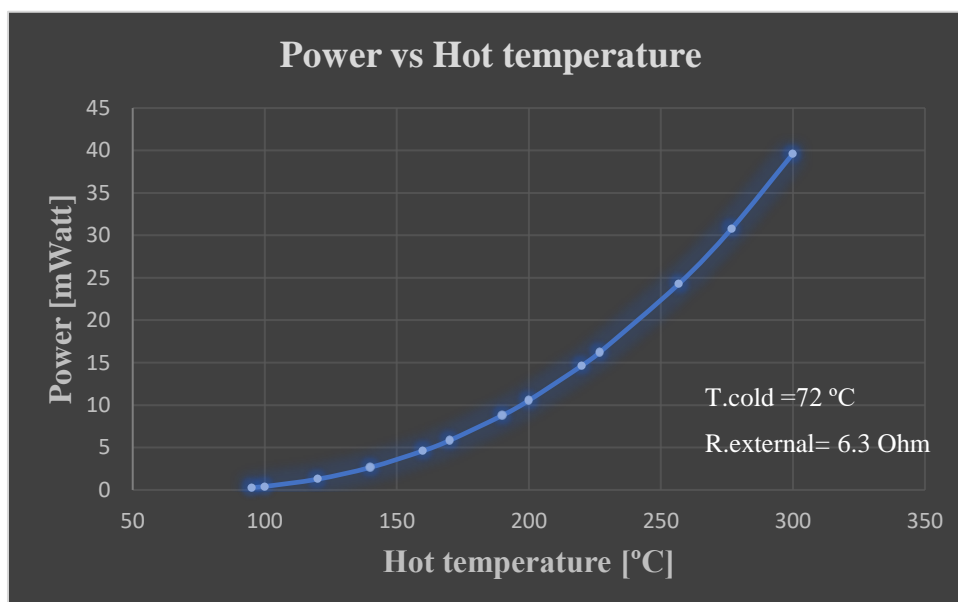
Με γαλάζιο χρώμα είναι οι τιμές ισχύος που αντιστοιχούν στο υπολογιστικό μοντέλο, και αυτές με πορτοκαλί και άσπρο χρώμα στις γεννήτριες TEG_1 και TEG_3 αντίστοιχα. Όπως διακρίνεται οι τρεις καμπύλες της γραφικής παράστασης συμπίπτουν πράγμα που σημαίνει ότι οι πειραματικές γεννήτριες έχουν όμοια απόκριση ως προς την θερμοκρασία με εκείνη του μοντέλου της COMSOL.

Η μεγάλη διαφορά των τιμών ισχύος μεταξύ μοντέλου και πειραματικών γεννητριών οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα που έγιναν κατά την διαδικασία κατασκευής των γεννητριών και δεν μπορούν να συμπεριληφθούν στο υπολογιστικό μοντέλο. Όπως διαπιστώνεται από τις μετρήσεις των εσωτερικών αντιστάσεων των πειραματικών γεννητριών, δεν επιτευχθήκαν αντιστάσεις επαφής μεταξύ θερμοστοιχείων-μεταλλικών ηλεκτροδίων της τάξης $10^{-5} \Omega.cm^2$ όπως στα πειράματα μελέτης αντίστασης επαφής. Στην κατασκευή των θερμοηλεκτρικών γεννητριών είναι πιο δύσκολη η επίτευξη τόσο καλής ποιότητας επαφής καθώς τα στοιχεία μεταξύ τους έχουν μερικές δεκάδες μm διαφορά ύψους την οποία καλείται να καλύψει η συγκολλητική πάστα. Σε περίπτωση που η πάστα δεν καλύψει παντού πλήρως αυτή την υψομετρική διαφορά τότε δημιουργούνται μικρά κενά από αέρα που δυσκολεύουν την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος από το θερμοστοιχείο στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα να ανυψώνεται η αντίσταση επαφής άρα και η συνολική αντίσταση της γεννήτριας. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείτο κατά την μελέτη αντίστασης επαφής γιατί κάθε θερμοστοιχείο συγκολλόταν ξεχωριστά με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια.

Ένας άλλος λόγος που οι τιμές ισχύος των πειραματικών θερμοηλεκτρικών γεννητριών απέχουν από αυτές του μοντέλου είναι οι αρνητικές επιδράσεις που έχουν οι διαδικασίες προετοιμασίας του θερμοηλεκτρικού υλικού και της γεννήτριας στις ιδιότητες των θερμοστοιχείων. Όπως περιεγράφηκε προηγουμένως στο υποκεφάλαιο 4.6 κατά την διαδικασία κοπής κάποιων pellet αναπτύχθηκαν ρωγμές οι οποίες διαδόθηκαν και προκάλεσαν αστοχία. Οπότε η διαδικασία κοπής, άλλοτε σε μεγαλύτερο και άλλοτε σε μικρότερο βαθμό, έχει αρνητική επίδραση στην ποιότητα των θερμοστοιχείων. Μια άλλη παράμετρος που πιθανόν να επηρεάζει αρνητικά την παραγόμενη ηλεκτρική είναι η προσθήκη των θερμοηλεκτρικών γεννητριών στον φούρνο σε θερμοκρασία 730 °C για την δημιουργία των ηλεκτρικών επαφών. Αυτό προκαλεί περιμετρική οξειδωση των θερμοστοιχείων πράγμα ανεπιθύμητο.

5.13 Σύγκριση αποτελεσμάτων υπολογιστικού μοντέλου και χαρακτηρισμού θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία

Σε αυτό το σημείο θα πραγματοποιηθεί σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου της γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία που φτιάχτηκε χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πακέτο COMSOL με εκείνα του χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4. Όπως προαναφέρθηκε κατά τον χαρακτηρισμό της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4 συνδέθηκε εξωτερική αντίσταση 6.3 Ohm και η θερμοκρασία της ψυχρής μεριάς δεν ήταν σταθερή για αυτό και θεωρήθηκε μια μέση τιμή θερμοκρασίας 72 °C για κατασκευή του γραφήματος ισχύος ως προς θερμοκρασία θερμής πλευράς. Για πιο ξεκάθαρη σύγκριση φτιάχτηκε γράφημα της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύς του μοντέλου της θερμοκρασιακής γεννήτριας θέτοντας την κρύα πλευρά της ίση με 72°C και την τιμή εξωτερικής αντίστασης φορτίου ίση με 6.3 Ohm:



Γράφημα 5-8: Απεικόνιση της θερμοκρασιακής μεταβολής της ισχύς του μοντέλου της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία για εξωτερική αντίσταση 6.3Ohm.

Το πιο πάνω γράφημα που φτιάχτηκε χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της COMSOL έχει όμοια μορφή με γράφημα 5-5 που φτιάχτηκε με τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4. Σε χαμηλές θερμοκρασίες θερμής πλευράς υπάρχει μια πιο γραμμική θερμοκρασιακή εξάρτηση της ισχύς ενώ σε ψηλότερες θερμοκρασίες η εξάρτηση αυτή είναι εκθετική. Αριθμητικά όμως το μοντέλο της COMSOL στην ίδια θερμοκρασιακή διαφορά προσδίδει μεγαλύτερη ηλεκτρική ισχύ

συγκριτικά με την πειραματική θερμοηλεκτρική γεννήτρια λόγω των διάφορων σφαλμάτων κατά την διαδικασία κατασκευής και χαρακτηρισμού.

Σε θερμοκρασία θερμής πλευράς περίπου 276 °C το μοντέλο της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας προσδίδει 30.80 mWatt ενώ η πειραματική θερμοηλεκτρική γεννήτρια 9.53 mWatt. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση απόκλισης, εξ.(8), και ορίζοντας ως θεωρητική τιμή εκείνη του μοντέλου και ως πειραματική εκείνη της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4 υπολογίζεται ότι η απόκλιση μεταξύ των τιμών ισχύος μοντέλου-πειραματικής γεννήτριας είναι 69.06%. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικές αποκλίσεις μεταξύ των τιμών ισχύος μοντέλου και της γεννήτριας TEG_4 ως προς την θερμοκρασία θερμής πλευράς, οι οποίες υπολογίστηκαν μέσω τις ίδιας προαναφερόμενης εξίσωσης. Κατά τον υπολογισμό της απόκλισης οι τιμές ισχύος του μοντέλου ορίζονται ως θεωρητικές και εκείνες της πειραματικής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4 ως πειραματικές:

T.hot [°C]	170	220	226	256	277
P.model [mWatt]	5.83	14.63	16.18	24.28	30.83
P.TEG_4 [mWatt]	1.69	4.04	4.70	6.64	9.54
Απόκλιση [%]	71.01	72.39	70.95	72.65	69.06

Πίνακας 5-10: Παρουσίαση αποκλίσεων των τιμών ισχύος μεταξύ του μοντέλου θερμοηλεκτρικής γεννήτριας της TEG_4.

Όπως φάνηκε από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων η απόκλιση της τιμής της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος μεταξύ μοντέλου και πειραματικής θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4 βρίσκεται μεταξύ του εύρους 69-71 %. Αυτό υποδεικνύει ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς αυτής της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας είναι κοντά σε αυτήν που προσδίδει το υπολογιστικό μοντέλο της στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Άρα η θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEG_4 έχει πιο μικρές απώλειες ενέργειας συγκριτικά με τις TEG_1 με 3, πράγμα που κάνει εφικτό η συμπεριφορά της να είναι κοντινή με εκείνη του αντίστοιχου μοντέλου.

Η βασική διαφορά κατά την διαδικασία κατασκευής της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας TEG_4 από τις υπόλοιπες είναι ότι σε αυτή ασκήθηκε πίεση κατά την ανάπτυξη των ηλεκτρικών επαφών. Έτσι η γεννήτρια TEG_4 με 8 ζεύγη θερμοστοιχεία είχε εσωτερική αντίσταση 1.4 Ohm συγκριτικά με τις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες TEG_1, TEG_2, TEG_3 με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία που είχαν 0.9, 1.1 και 0.6 Ohm

αντίστοιχα. Αυτό αποδεικνύει ότι η ποιότητα των ηλεκτρικών επαφών της TEG_4 ήταν πολύ καλύτερη από αυτή των υπολοίπων θερμοηλεκτρικών γεννητριών λόγω της εφαρμογής πίεσης.

5.14 Συμπεράσματα κεφαλαίου 5

Όπως φάνηκε από την κατασκευή των θερμοηλεκτρικών γεννητριών η εφαρμογή πίεσης κατά την διάρκεια της ανάπτυξης των ηλεκτρικών επαφών είναι καθοριστικός παράγοντας για την επιτυχημένη κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών. Επίσης η διαδικασία συγκόλλησης συρμάτων στις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες ήταν σημείο το οποίο έπρεπε να μελετηθεί σε πιο μεγάλο βαθμό αφού πρόσθετε σημαντική αντίσταση στις γεννήτριες. Επιπρόσθετα ο χαρακτηρισμός μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας είναι μια διαδικασία που πρέπει να γίνεται με προσοχή καθώς υπάρχει πιθανότητα πρόκλησης ατυχήματος. Παρατηρήθηκε ότι το flux που περιέχουν οι συγκολλητικές πάστες διαβρώνουν την θερμοηλεκτρική γεννήτρια μετά από αρκετές μέρες. Η διάβρωση αυτή προκαλεί αύξηση της εσωτερικής αντίστασης της γεννήτριας καθώς επηρεάζει την ποιότητα των επαφών. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η επίτευξη καλής ποιότητας επαφής είναι πιο δύσκολη στις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες παρά στην διαδικασία μελέτης αντίστασης επαφής γιατί κατά την κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών υπάρχουν υψομετρικές διαφορές μεταξύ των θερμοστοιχείων.

Κεφάλαιο 6

6 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Συμπεράσματα βιβλιογραφικής ανασκόπησης

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση απέδειξε ότι τα silicide-based θερμοηλεκτρικά υλικά αποτελούν καλή λύση για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών για το μέσο θερμοκρασιακό εύρος. Αυτό γιατί είναι μη-τοξικά, έχουν καλές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και είναι τα χαμηλότερου κόστους θερμοηλεκτρικά υλικά αφού κατασκευάζονται από υλικά που βρίσκονται σε αφθονία όπως το πυρίτιο και μαγνήσιο. Οι ιδιότητες των θερμοηλεκτρικών υλικών εξαρτώνται τόσο από τα dopant που χρησιμοποιούνται για σύνθεση τους όσο και από την διαδικασία σύνθεσης. Μια καλή τεχνική για καλυτέρευση των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων είναι η μηχανική άλεση που μειώνει το μέγεθος κόκκων στην νανο-κλίμακα. Έτσι αυξάνεται ο αριθμός των ορίων κόκκων άρα και οι σκεδάσεις φωνονίων με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμική αγωγιμότητα και να αυξάνεται ο αδιάστατος αριθμός ZT.

Η μελέτη για την οξείδωση του MSS έδειξε ότι αυτό το θερμοηλεκτρικό υλικό αντιστέκεται στην οξείδωση μέχρι τους 465 °C και μέχρι τους 650 °C η οξείδωση του λαμβάνει χώρα με πολύ αργό ρυθμό. Η μελέτη της αντίστασης οξείδωσης του HMS έδειξε ότι η οξείδωση σε αυτό το υλικό ξεκινά με πολύ αργό ρυθμό μετά τους 450°C και ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται δραστικά μόνο μετά τους 1000 °C. Κατά την περιγραφή των διάφορων σχεδιασμών που μπορεί να έχει μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια έγινε κατανοητό ότι κάθε σχεδιασμός έχει τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του. Ανάλογα με τις απαιτήσεις που δύναται να ικανοποιήσει η θερμοηλεκτρική γεννήτρια μπορεί να επιλεγεί και ο ανάλογος σχεδιασμός.

Κατά την βελτιστοποίηση της ισχύος ή απόδοσης μιας θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με γεωμετρικό τρόπο φάνηκε ότι όταν οι ιδιότητες των δύο τύπων θερμοστοιχείων της γεννήτριας είναι διαφορετικές τότε η γεωμετρική βελτιστοποίηση παρέχει τελείως διαφορετικούς λόγους εμβαδόν διατομής θερμοστοιχείων για το πλάνο μεγιστοποίησης ισχύος και απόδοσης. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν οι ιδιότητες των θερμοστοιχείων είναι όμοιες, τότε οι λόγοι εμβαδόν διατομής των θερμοστοιχείων για μεγιστοποίηση ισχύος ή απόδοσης είναι κοντινοί. Έτσι μπορεί να ειπωθεί ότι η ανάλυση βελτιστοποίησης ισχύος ή απόδοσης είναι πολύ πιο σημαντική σε γεννήτριες των οποίων τα θερμοστοιχεία έχουν διαφορετικές ιδιότητες.

6.2 Συμπεράσματα προετοιμασίας υλικού για κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών

Η προετοιμασία υλικού είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας. Η διαδικασία σύνθεσης και hot pressing πρέπει να πραγματοποιηθούν απολυτός ορθά ώστε το θερμοηλεκτρικό pellet που θα δημιουργηθεί να έχει τις επιθυμητές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Όπως αποδείχτηκε η συσκευή τριψίματος και η διαδικασία τριψίματος που ακολουθήθηκε ήταν επιτυχημένες καθώς ήταν εφικτή η επίτευξη του επιθυμητού ύψους 2mm των θερμοστοιχείων. Η διαδικασία τριψίματος έκανε δυνατό σε μερικά pellet η υψομετρική διακύμανση να έχει τιμή 1μm πράγμα που σημαίνει ότι το υλικό ήταν σχεδόν τελείως επίπεδο.

Όπως παρατηρήθηκε η συσκευή κοψίματος καθώς και η διαδικασία κοψίματος που ακολουθήθηκε ήταν επιτυχημένες. Η κοπή μερικών pellet έδωσε μέχρι και 22 θερμοστοιχεία, αριθμός μεγάλος λαμβάνοντας υπόψη ότι όλα τα pellet που χρησιμοποιήθηκαν στην διατριβή είχαν διάμετρο 15mm.

6.3 Συμπεράσματα από την μελέτη των ηλεκτρικών επαφών

Κατά την προσπάθεια συγκόλλησης των δειγμάτων HMS έγινε αντιληπτό ότι η ροή αργού στον φούρνο διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην διαδικασία. Όταν η ροή χτυπά απευθείας στο δείγμα τότε το ψύχει τοπικά με αποτέλεσμα να μειώνεται η τοπική θερμοκρασία του. Ως συνεπακόλουθο λόγω της θερμοκρασιακής διαφοράς του δείγματος αναπτύσσονται θερμικές τάσεις οι οποίες προκαλούν αστοχία στο δείγμα μέσω ανάπτυξης ρωγμών.

Στην παραμετρική ανάλυση βελτιστοποίησης της αντίστασης επαφής του HMS έγινε κατανοητό ότι κάθε παράμετρος συγκόλλησης επηρεάζει την ποιότητα επαφής. Με μεταβολή της θερμοκρασίας και χρόνου που το δείγμα μένει μέσα στον φούρνο μπορεί να βρεθούν συνθήκες που βελτιστοποιούν την αντίσταση επαφής. Κατά τον έλεγχο των συνθηκών συγκόλλησης που βρέθηκαν για το HMS στο MSS παρατηρήθηκε ότι οι ίδιες συνθήκες συγκόλλησης προσδίδουν διαφορετική ποιότητα επαφής στα δύο αυτά υλικά. Για αυτό τον λόγο επιλέχθηκαν συνθήκες οι οποίες να προσδίδουν καλή επαφή και στα δύο υλικά παρόλο που δεν μεγιστοποιούν την ποιότητα συγκόλλησης σε κανένα από αυτά.

6.4 Συμπεράσματα κατασκευής και χαρακτηρισμού θερμοηλεκτρικών γεννητριών

Μέσω της κατασκευής των θερμοηλεκτρικών γεννητριών παρατηρήθηκε ότι η εφαρμογή πίεσης διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο για την επίτευξη καλής ποιότητας επαφών στην συσκευή. Κατά την κατασκευή των θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 2 ζεύγη θερμοστοιχεία, που έχουν 8 ηλεκτρικές επαφές η κάθε μια, δεν εφαρμόστηκε κάποια πίεση με αποτέλεσμα η εσωτερική τους αντίσταση να είναι μεταξύ 0.6 και 1.1 Ohm. Στην κατασκευή της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με τα 8 ζεύγη θερμοστοιχεία, που έχει 32 ηλεκτρικές επαφές, εφαρμόστηκε πίεση με τοποθέτηση ενός κυλινδρικού κομματιού χαλκού πάνω από την γεννήτρια. Ως αποτέλεσμα η γεννήτρια αυτή βρέθηκε να έχει εσωτερική αντίσταση 1.4 Ohm.

Η διαδικασία συγκόλλησης συρμάτων σε μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια απαιτεί μεγαλύτερη έρευνα καθώς προσθέτει μια σημαντική αντίσταση στην συσκευή, η οποία επηρεάζει την παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ της. Μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι η διάβρωση της θερμοηλεκτρικής γεννήτριας που προκαλείται από το flux που περιέχει η συγκολλητική πάστα. Η θερμοηλεκτρική γεννήτρια TEG_4 με τα οκτώ ζεύγη θερμοστοιχεία είχε αντίσταση 3.1 Ohm μετά την συγκόλληση συρμάτων ενώ μετά από τρεις εβδομάδες που έγινε ο χαρακτηρισμός της βρέθηκε να έχει αντίσταση 4.8 Ohm. Όπως φάνηκε η διαβρωτική ουσία flux της πάστας επηρεάζει τόσο τα θερμοστοιχεία, στα οποία παρατηρήθηκαν αλλαγή χρώματος, αλλά και την ποιότητα των ηλεκτρικών επαφών. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η επίτευξη καλής ποιότητας επαφών είναι δυσκολότερη στην κατασκευή θερμοηλεκτρικών γεννητριών παρά στην μελέτη αντίστασης επαφής γιατί τα θερμοστοιχεία έχουν υψομετρικές διαφορές μεταξύ τους τις οποίες καλείται να καλύψει η συγκολλητική πάστα που χρησιμοποιείται.

6.5 Εισηγήσεις

Σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστούν εισηγήσεις για μελλοντική δουλειά. Κατά την κοπή του p-type HMS παρατηρήθηκε ότι λόγω της σκληρότητας του υλικού η διατομή του δεν ήταν τετραγωνική λόγω μικρών ταλαντώσεων του τροχού κοπής. Θα πρέπει να γίνει κοπή του υλικού αυτού με διαμαντένιο τροχό μικρότερης διαμέτρου, ώστε να μειωθούν οι ταλαντώσεις του τροχού κατά την διάρκεια της κοπής. Έτσι θα

αποδειχθεί κατά πόσο μπορεί να πραγματοποιηθεί κοπή καλύτερης ποιότητας στο p-type HMS.

Στην μελέτη της αντίστασης επαφής για εύρεση συνθηκών ανάπτυξης ηλεκτρικών επαφών κάθε δείγμα συγκολλόταν μόνο του με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια χαλκού. Έτσι δεν συμπεριλαμβανόταν το φαινόμενο υψομετρικής διαφοράς των θερμοστοιχείων, το οποίο υπάρχει κατά την κατασκευή θερμοηλεκτρικής γεννήτριας με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ανάπτυξη ίδιας καλής ποιότητας επαφών στην συσκευή. Προτείνεται η μελέτη της αντίστασης επαφής με κατασκευή δειγμάτων θερμοηλεκτρικών γεννητριών με 1 ζεύγος θερμοστοιχείων. Με αυτό τον τρόπο θα βρεθεί η ποιότητα συγκόλλησης που μπορεί να επιτευχθεί κατά την κατασκευή των θερμοηλεκτρικών γεννητριών άρα θα υπάρχουν πιο κοντινά αποτελέσματα του πειραματικού και υπολογιστικού μέρους.

Συνιστάται να πραγματοποιηθούν πειράματα εφαρμογής πίεσης στα θερμοηλεκτρικά υλικά ώστε να εξακριβωθεί η ποσότητα πίεσης που μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς να βλάψει τα υλικά. Επίσης πρέπει να σχεδιαστεί μια συσκευή που να μπορεί να εφαρμόζει πίεση σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά την ανάπτυξη ηλεκτρικών επαφών. Ο εγκλεισμός της γεννήτριας σε πλάκες που σφίγγουν με βίδες και παξιμάδια δεν είναι καλός τρόπος καθώς υπάρχει χαλάρωση των βιδών σε υψηλές θερμοκρασίες.

Μία άλλη εισήγηση είναι η εύρεση κάποιου τρόπου συγκόλλησης συρμάτων στην θερμοηλεκτρική γεννήτρια που να προσθέτει μικρή αντίσταση σε αυτή. Για να γίνει αυτό πρέπει να αφιερωθεί χρόνος για μελέτη τρόπων και συνθηκών συγκολλήσεων με στόχο την μείωση της αντίστασης που προσθέτουν στις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες. Επίσης ο χαρακτηρισμός των γεννητριών πρέπει να γίνεται με ελεγχόμενη εφαρμογή πίεσης και όχι με το βάρος των μεταλλικών πλακών του χαρακτηρισμού. Έτσι θα ελέγχεται η πίεση που εφαρμόζεται στην συσκευή για χαρακτηρισμό και θα πιστοποιείται ότι η πίεση αυτή είναι ισοκατανεμημένη άρα δεν θα βλάψει την θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Άρα θα πρέπει να γίνουν κάποιες μετατροπές στο σύστημα χαρακτηρισμού ώστε η πίεση που εφαρμόζει στις γεννήτριες να είναι ελεγχόμενη και ισοκατανεμημένη. Τέλος προτείνεται η εύρεση τρόπου ο χαρακτηρισμός να γίνεται σε αδρανές περιβάλλον ώστε η θερμοηλεκτρική γεννήτρια να προστατεύεται από οξείδωση.

Βιβλιογραφία

- [1]: Ihou Mouko, H., Romanjek, K., Mejri, M., Oulfarsi, M., El Oualid, S., Malinconi, P., Thimont, Y., Malard, B., Estournès, C., David, N. and Dauscher, A. (2021). Manufacturing and performances of silicide-based thermoelectric modules. *Energy Conversion and Management*, 242, p.114304.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114304>.
- [2]: Skomedal, G., Holmgren, L., Middleton, H., Eremin, I.S., Isachenko, G.N., Jaegle, M., Tarantik, K., Vlachos, N., Manoli, M., Kyratsi, T., Berthebaud, D., Dao Truong, N.Y. and Gascoin, F. (2016). Design, assembly and characterization of silicide-based thermoelectric modules. *Energy Conversion and Management*, 110, pp.13–21.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.068>.
- [3]: Wolf, M., Rybakov, A., Hinterding, R. and Feldhoff, A. (2020). Geometry Optimization of Thermoelectric Modules: Deviation of Optimum Power Output and Conversion Efficiency. *Entropy*, 22(11), p.1233. doi:<https://doi.org/10.3390/e22111233>.
- [4]: de Boor, J., Gloanec, C., Kolb, H., Sottong, R., Ziolkowski, P. and Müller, E. (2015). Fabrication and characterization of nickel contacts for magnesium silicide based thermoelectric generators. *Journal of Alloys and Compounds*, 632, pp.348–353.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.149>.
- [5]: Pham, N.H., Farahi, N., Kamila, H., Sankhla, A., Ayachi, S., Müller, E. and de Boor, J. (2019). Ni and Ag electrodes for magnesium silicide based thermoelectric generators. *Materials Today Energy*, 11, pp.97–105.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.016>.
- [6]: Sakamoto, T., Sugiyama, K. and Mori, D. (2012). Formation of Ni electrodes on sintered N- type Mg₂Si using monobloc sintering and electroless plating methods. *AIP Conference Proceedings*, 1449, p.223.
- [7]: Nanografi Nano Technology. (n.d.). *Sputtering: Process, Types, and Uses*. [online] Available at: <https://nanografi.com/blog/sputtering-process-types-and-uses/>.
- [8]: www.thfc.de. (n.d.). *Fundamentals of sputtering*. [online] Available at: <http://www.thfc.de/fundamentals-of-sputtering> [Accessed 13 Oct. 2021].

- [9]: Camut, J., Pham, N.H., Nhi Truong, D.Y., Castillo-Hernandez, G., Farahi, N., Yasseri, M., Mueller, E. and de Boor, J. (2021). Aluminum as promising electrode for Mg₂(Si,Sn)-based thermoelectric devices. *Materials Today Energy*, 21, p.100718. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100718>.
- [10]: Stathokostopoulos, D., Chaliampalias, D., Pavlidou, E., Paraskevopoulos, K.M., Chrissafis, K. and Vourlias, G. (2015). Oxidation resistance of magnesium silicide under high-temperature air exposure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121(1), pp.169–175. doi:<https://doi.org/10.1007/s10973-015-4664-3>.
- [11]: Tarantik, K.R., König, J.D., Jäggle, M., Heuer, J., Horzella, J., Mahlke, A., Vergez, M. and Bartholomé, K. (2015). Thermoelectric Modules Based on Silicides – Development and Characterization. *Materials Today: Proceedings*, 2(2), pp.588–595. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.05.080>.
- [12]: <https://www.facebook.com/Applied-Thermoelectric-Solutions-LLC-305409493218531> (2018). *How Thermoelectric Generators Work | Applied Thermoelectric Solutions LLC*. [online] Applied Thermoelectric Solutions LLC. Available at: <https://thermoelectricsolutions.com/how-thermoelectric-generators-work/>.
- [13]: Industries, P. (n.d.). *This Is How A Thermoelectric Module Works by ADVANCED THERMOELECTRIC (POLLOCK INDUSTRIES)*. [online] www.electracool.com. Available at: <https://www.electracool.com/moduleworking.htm>.
- [14]: large.stanford.edu. (n.d.). *Thermoelectric Generators*. [online] Available at: <http://large.stanford.edu/courses/2010/ph240/weisse1/>.
- [15]: Angstrom Engineering. (n.d.). *Magnetron Sputtering Overview*. [online] Available at: <https://angstromengineering.com/tech/magnetron-sputtering/#:~:text=Sputtering%20is%20a%20plasma%20based>. [Accessed 19 Dec. 2022].
- [16]: Kelly, P.J. and Arnell, R.D. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, [online] 56(3), pp.159–172. doi:[https://doi.org/10.1016/s0042-207x\(99\)00189-x](https://doi.org/10.1016/s0042-207x(99)00189-x).
- [17]: Mazumdar, D. (n.d.). *Coherent Magnetotunneling based on (001) Magnesium Oxide Barrier*. [online] Available at:

https://www.researchgate.net/publication/252278154_Coherent_magnetotunneling_base_d_on_001_magnesium_oxide_barrier.

[18]: Costa, A., Costa, D., Morgado, J., Santos, H. and Ferreira, C. (2014). Autonomous Wireless Sensor with a Low Cost TEG for Application in Automobile Vehicles. *Procedia Engineering*, 87, pp.1226–1229.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.404>.

[19]: Jaziri, N., Boughamoura, A., Müller, J., Mezghani, B., Tounsi, F. and Ismail, M. (2019). A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications. *Energy Reports*. [online]
doi:<https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.12.011>.

[20]: Royale, A. and Simic, M. (2015). Research in Vehicles With Thermal Energy Recovery Systems. *Procedia Computer Science*, 60, pp.1443–1452.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.procs.2015.08.221>.

[21]: Nour Eddine, A., Chalet, D., Faure, X., Aixala, L. and Chessé, P. (2018). Effect of engine exhaust gas pulsations on the performance of a thermoelectric generator for wasted heat recovery: An experimental and analytical investigation. *Energy*, 162, pp.715–727. doi:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.065>.

[22]: Moser, W., Friedl, G., Aigenbauer, S., Heckmann, M. and Hofbauer, H. (n.d.). *A Biomass-Fuel based Micro-Scale CHP System with Thermoelectric Generators*. [online] Available at: https://www.best-research.eu/files/publications/pdf/236_CP_I-1-21_Paper_Austrian_Bioenergy_Friedl_Moser.pdf.

[23]: Gao, H.B., Huang, G.H., Li, H.J., Qu, Z.G. and Zhang, Y.J. (2016). Development of stove-powered thermoelectric generators: A review. *Applied Thermal Engineering*, 96, pp.297–310. doi:<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.11.032>.

[24]: Champier, D., Bedecarrats, J.P., Rivaletto, M. and Strub, F. (2010). Thermoelectric power generation from biomass cook stoves. *Energy*, 35(2), pp.935–942. doi:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.07.015>.

[25]: www.comsol.com. (n.d.). *Understanding the Fully Coupled vs. Segregated approach and Direct vs. Iterative linear solvers - Knowledge Base*. [online] Available at: <https://www.comsol.com/support/knowledgebase/1258> [Accessed 11 Feb. 2023].

- [26]: [www.intechopen.com](https://www.intechopen.com/chapters/52858). (n.d.). *https://www.intechopen.com/chapters/52858*. [online] Available at: <https://www.intechopen.com/chapters/52858>.
- [27]: Sputter system | e beam evaporator | PLD | Pulsed laser deposition. (n.d.). *AdNaNoTek Magnitron Sputter*. [online] Available at: <https://www.adnanotek.com/sputter.html> [Accessed 16 Feb. 2023].
- [28]: www.aemdeposition.com. (n.d.). *The comparison of DC sputtering and RF sputtering*. [online] Available at: <https://www.aemdeposition.com/blog/dc-sputtering-vs-rf-sputtering.html>.
- [29]: Mondal, S. and Bhattacharyya, S.R. (2014). Performance of a size-selected nanocluster deposition facility and *in situ* characterization of grown films by x-ray photoelectron spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 85(6), p.065109. doi:<https://doi.org/10.1063/1.4882315>.
- [30]: Adeyeye, A.O. and Shimon, G. (2015). *Chapter 1 - Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures*. [online] ScienceDirect. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780444626349000011>.
- [31]: Angstrom Engineering. (n.d.). *DC Sputtering*. [online] Available at: <https://angstromengineering.com/tech/magnetron-sputtering/dc-sputtering/>.
- [32]: Angstrom Engineering. (n.d.). *RF Sputtering*. [online] Available at: <https://angstromengineering.com/tech/magnetron-sputtering/rf-sputtering/>.
- [33]: chemgroups.northwestern.edu. (n.d.). *The Kanatzidis Research Group*. [online] Available at: <https://chemgroups.northwestern.edu/kanatzidis/greatthermo.html> [Accessed 18 Mar. 2023].
- [34]: www.ceramtec-industrial.com. (n.d.). *Oxide Ceramics – Aluminum Oxide (Al₂O₃)*. [online] Available at: https://www.ceramtec-industrial.com/en/materials/aluminum-oxide?utm_source=ceramtec.com&utm_medium=redirects&utm_campaign=/ceramic-materials/aluminum-oxide/ [Accessed 11 Apr. 2023].
- [35]: Engineeringtoolbox.com. (2017). *Melting and Boiling Points, Densities and Solubility for Inorganic Compounds in Water*. [online] Available at:

https://www.engineeringtoolbox.com/inorganic-salt-melting-boiling-point-water-solubility-density-liquid-d_1984.html.

[36]: www.castolin.com. (n.d.). *Features and benefits Automated dispensing Excellent wetting Ideal for automation Excellent corrosion resistance Easy flux residue removal Calm melting behavior Water soluble for easy clean-up | Castolin Eutectic*. [online] Available at: <https://www.castolin.com/product/1800-pa-brazing-paste> [Accessed 11 Apr. 2023].

[37]: Thermal Grizzly. (2022). *Thermal Grizzly High Performance Cooling Solutions - Kryonaut*. [online] Available at: <https://www.thermal-grizzly.com/en/products/16-kryonaut-en>.

[38]: Lead Free Solder Sn96 (SAC305) 4900 Technical Data Sheet COMPLIANCE. (2016). Available at: <https://www.techsil.co.uk/media/pdf/TDS/MGEN00015-tds.pdf> [Accessed 11 Apr. 2023].

[39]: Polymeris, G.S., Vlachos, N., Symeou, E. and Kyratsi, T. (2018). Thermoelectric Properties of Bi-Doped Mg₂Si_{0.6}Sn_{0.4} Solid Solutions Synthesized by Two-Step Low Temperature Reaction Combined with Hot Pressing. *physica status solidi (a)*, 215(17), p.1800136. doi:<https://doi.org/10.1002/pssa.201800136>.

[40]: Liu, W.-D., Chen, Z.-G. and Zou, J. (2018). Eco-Friendly Higher Manganese Silicide Thermoelectric Materials: Progress and Future Challenges. *Advanced Energy Materials*, 8(19), p.1800056. doi:<https://doi.org/10.1002/aenm.201800056>.

[41]: Luo, W., Li, H., Fu, F., Hao, W. and Tang, X. (2011a). Improved Thermoelectric Properties of Al-Doped Higher Manganese Silicide Prepared by a Rapid Solidification Method. *Journal of Electronic Materials*, 40(5), pp.1233–1237. doi:<https://doi.org/10.1007/s11664-011-1612-2>.

[42]: Luo, W., Li, H., Yan, Y., Lin, Z., Tang, X., Zhang Qinjie and Uher, C. (2011b). Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with in-situ formed nano-phase of MnSi. *Intermetallics*, 19(3), pp.404–408.

[43]: Su, C.Q., Wang, W.S., Liu, X. and Deng, Y.D. (2014). Simulation and experimental study on thermal optimization of the heat exchanger for automotive exhaust-based thermoelectric generators. *Case Studies in Thermal Engineering*, 4, pp.85–91. doi:<https://doi.org/10.1016/j.csite.2014.06.002>.

- [44]: Kable, A. (n.d.). *Body Heat Powered Watches - Seiko Thermic & Citizen Eco-Drive Thermo*. [online] Plus9Time. Available at: <https://www.plus9time.com/blog/2020/5/30/body-heat-powered-watches-seiko-thermic> [Accessed 23 Apr. 2023].
- [45]: Tomkinson Worrall Power Ltd. (n.d.). *What is Biomass CHP*. [online] Available at: <https://www.twpower.co.uk/what-is-biomass-chp>.
- [46]: Nozariasbmarz, A., Poudel, B., Li, W., Kang, H.B., Zhu, H. and Priya, S. (2020). Bismuth Telluride Thermoelectrics with 8% Module Efficiency for Waste Heat Recovery Application. *iScience*, [online] 23(7), p.101340. doi:<https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101340>.
- [47]: Sharma, P.K., Senguttuvan, T.D., Sharma, V.K. and Chaudhary, S. (2021). Revisiting the thermoelectric properties of lead telluride. *Materials Today Energy*, [online] 21, p.100713. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100713>.
- [48]: www.sciencedirect.com. (n.d.). *Seebeck Effect - an overview | ScienceDirect Topics*. [online] Available at: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/seebeck-effect>.
- [49]: ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ. (n.d.). Available at: https://energy-matters.weebly.com/uploads/8/3/3/8/8338743/thesis-thermoelectric_materials-giannakis.pdf.
- [50]: Ouyang, Z. and Li, D. (2016). Modelling of segmented high-performance thermoelectric generators with effects of thermal radiation, electrical and thermal contact resistances. *Scientific Reports*, 6(1). doi:<https://doi.org/10.1038/srep24123>.
- [51]: Tittonen (2012). *Nanostructured thermoelectric materials*. *School of Electrical Engineering Thesis supervisor and instructor*. [online] Available at: <https://core.ac.uk/download/pdf/80704148.pdf>.
- [52]: www.sciencedirect.com. (n.d.). *Seebeck Coefficient - an overview | ScienceDirect Topics*. [online] Available at: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/seebeck-coefficient>.

- [53]: thermoelectrics.matsci.northwestern.edu. (n.d.). *Thermoelectrics*. [online] Available at: <http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/index.html>.
- [54]: Shittu, S., Li, G., Xuan, Q., Xiao, X., Zhao, X., Ma, X. and Akhlaghi, Y.G. (2020). Transient and non-uniform heat flux effect on solar thermoelectric generator with phase change material. *Applied Thermal Engineering*, 173, p.115206. doi:<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115206>.
- [55]: Mishra, S.K., Satpathy, S. and Jepsen, O. (1997). Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(2), pp.461–470. doi:<https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/2/014>.
- [56]: Liu, W., Tang, X., Li, H., Yin, K., Sharp, J., Zhou, X. and Uher, C. (2012). Enhanced thermoelectric properties of n-type $\text{Mg}_{2.16}(\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{1-y}\text{Sb}_y$ due to nano-sized Sn-rich precipitates and an optimized electron concentration. *Journal of Materials Chemistry*, [online] 22(27), pp.13653–13661. doi:<https://doi.org/10.1039/C2JM31919E>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.11.008>.
- [57]: Hungria, T., Galy, J. and Castro, A. (2009). Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuring of Piezo-Ferroelectric Materials. *Advanced Engineering Materials*, [online] 11(8), pp.615–631. doi:<https://doi.org/10.1002/adem.200900052>.
- [58]: Teknetzi, A., Tarani, E., Stathokostopoulos, D., Karfaridis, D., Chrissafis, K. and Vourlias, G. (2021). High-temperature oxidation resistance and thermal stability of higher manganese silicide powder synthesized by pack cementation. *Journal of Alloys and Compounds*, 873, p.159842. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159842>.