

УДК 621.315.592

XVI Международная конференция „Термоэлектрики и их применения — 2018“ (ISCTA 2018), Санкт-Петербург, 8–12 октября 2018 г.

Влияние неидеальности геометрической формы образца на неопределенность измерений теплопроводности методом лазерной вспышки

© А.В. Асач¹, Г.Н. Исаченко^{1,2}, А.В. Новотельнова¹, В.Е. Фомин^{1,¶},
К.Л. Самусевич¹, И.Л. Тхоржевский¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

¶ Email: vladdisslav.fomin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2019 г.

Принята к публикации 14 февраля 2019 г.

Проведено исследование влияния геометрической формы образцов на неопределенность измерений коэффициента теплопроводности материалов методом лазерной вспышки. Методом математического моделирования в программной среде Comsol Multiphysics создана модель, имитирующая процесс измерения методом лазерной вспышки коэффициента теплопроводности образцов, выполненных из графита, $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ и теллурида висмута. Исследованы образцы цилиндрической формы с плоскопараллельными сторонами и образцы в виде усеченного цилиндра, а также образцы в виде параллелепипеда с квадратным основанием. Показано, что для образцов с плоскопараллельными сторонами и размером до 12,7 мм неопределенность измерений не превышает 2%. Для образцов в форме усеченного цилиндра диаметром 3 мм и при угле скоса $\varphi = 1.5^\circ$ неопределенность измерения не превышает 3%. С увеличением диаметра образца и угла φ неопределенность измерений существенно возрастает.

DOI: 10.21883/FTR.2019.06.47717.26

1. Введение

Для определения эффективности новых термоэлектрических материалов необходимо производить оценку их тепло- и электрофизических параметров. К основным параметрам, определяющим термоэлектрические свойства материала, относятся коэффициенты Зеебека, электропроводности и теплопроводности [1,2].

Одним из самых трудоемких измерений для определения параметров материала является коэффициент теплопроводности k . Среди многих способов определения коэффициента теплопроводности [3,4] популярность получил метод лазерной вспышки (laser flash method) [5].

Для проведения измерений по методу лазерной вспышки одну сторону тонкого цилиндрического образца диаметром d_s (рис. 1, а) облучают импульсом лучистой энергии Q . Поглощенное тепло распределяется по объему исследуемого материала и достигает его обратной стороны. Изменение температуры на обратной стороне образца регистрируется при помощи термостатированного детектора. Регистрация изменения температуры производится с части поверхности, ограниченной держателем и заглушкой. Значение диаметра

области детектирования d_t в измерительной установке регулируется величиной диаметра отверстия в графитовых заглушках, устанавливаемых в держателе образцов. При использовании штатных держателей и заглушек для цилиндрических образцов, рекомендуемых размеров, соотношение d_t/d_s составляет 0.67.

Наименьшая неопределенность на образцах стандартной цилиндрической формы, по нашим данным, наблюдалась при использовании соотношения $d_t/d_s = 0.67$, равного рекомендуемому производителями установок. Поэтому в дальнейшем в геометрических моделях нами было использовано это соотношение d_t/d_s .

По скорости роста температуры на обратной стороне образца можно судить о величине коэффициента теплопроводности материала [5]:

$$k = 1.36976\rho C_p \frac{h_s^2}{\pi^2 \tau_{1/2}},$$

где ρ — плотность материала, C_p — изобарная теплоемкость, h_s — высота образца, $\tau_{1/2}$ — время достижения половины максимальной температуры.

К достоинствам метода лазерной вспышки можно отнести невысокую длительность измерений, возмож-

ность исследовать образцы малых габаритов, а также проведение испытаний нескольких образцов различного состава за один цикл [4].

2. Математическое моделирование

Вклад в неопределенность измерения коэффициента теплопроводности могут вносить несколько факторов: теплообмен образца с держателем и окружающей средой, конечное время импульса лучистой энергии, неравномерный прогрев образца, а также его геометрические форма и размеры [6]. Для уменьшения влияния геометрических параметров на форму и габаритные размеры образцов накладываются ограничения. Так, например, для измерительных установок фирмы Linseis при использовании различных держателей рекомендуется использовать образцы цилиндрической формы диаметром 3, 6, 10, 12.7 или 25.4 мм. Высота образцов в зависимости от температуропроводности материала образца может составлять от 0.1 до 6 мм [4].

При определении свойств образцов с геометрическими размерами, отличающимися от рекомендуемых производителем измерительного оборудования, возникает необходимость оценки неопределенности измерений. Для этого нами было рассмотрено влияние факторов формы и отклонения от условия плоскопараллельности сторон образца на неопределенность измерения. Исследования проводились путем математического моделирования процесса измерения параметров образцов методом лазерной вспышки. В качестве материалов образцов были выбраны графит и термоэлектрики: теллурид висмута и твердый раствор $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$. Физические свойства использованных материалов образцов приведены в таблице.

Геометрическая форма трех видов образцов представлена на рис. 1. Штриховкой на верхней стороне образца обозначена область детектирования изменения температуры.

Влияние держателя образца и графитовых заглушек нами было исследовано ранее. Их присутствие в математической модели не оказывало существенного влияния на величину $\tau_{1/2}$, поэтому в геометрическую модель их не включали.

Моделирование производилось в программной среде Comsol Multiphysics. Нижняя сторона диска облучалась

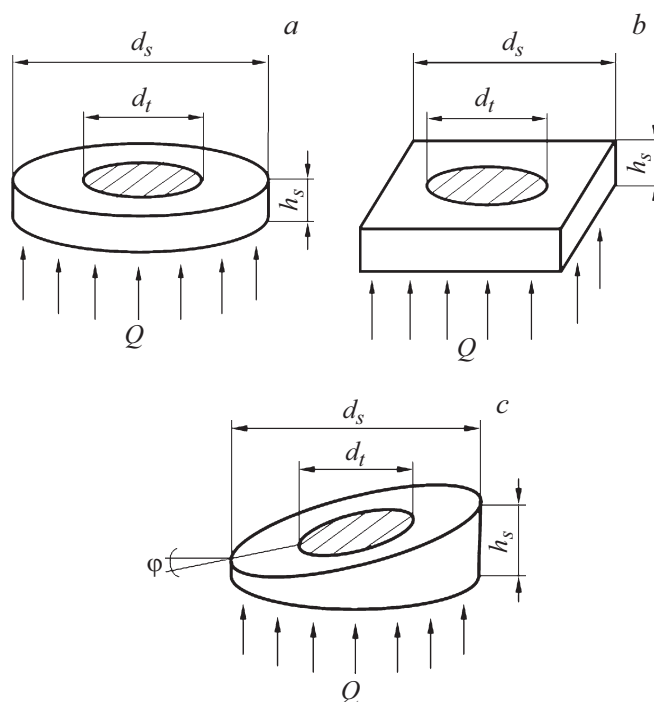


Рис. 1. Геометрическая форма образцов: *a* — образец цилиндрической формы; *b* — образец в форме параллелепипеда с квадратным основанием; *c* — образец в виде усеченного цилиндра с углом наклона верхней стороны образца φ .

импульсом лучистой энергии Q плотностью q . Распределение плотности энергии q во времени представляло собой нормальное распределение (закон Гаусса) с величиной среднего стандартного отклонения, равной 0.2 мс, что близко к условиям измерения в установке Linseis XFA-500. Параметры импульса были определены эмпирическим путем из расчета изменения температуры на обратной стороне цилиндра на 1–2 К. Начальная температура образцов принималась равной 293 К.

Граничные условия для нижней стороны диска записывались в виде

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = \frac{Q}{S},$$

где \mathbf{n} — вектор нормали к поверхности теплообмена, \mathbf{q} — вектор плотности теплового потока, S — площадь поверхности нижней стороны диска.

В качестве тепловых граничных условий для верхней и боковых поверхностей был задан радиационный теплообмен с окружающей средой:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = \sigma \varepsilon (T_{\text{amb}}^4 - T^4).$$

Здесь σ — постоянная Стефана–Больцмана, ε — степень черноты тела, T_{amb} — температура окружающей среды. Значение T_{amb} было принято равным 293 К.

В соответствии с рекомендациями к измерению теплопроводности методом лазерной вспышки поверхность образцов перед измерениями покрывается тонким слоем

Физические свойства $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, Bi_2Te_3 и графита

Материал образца	C_p , Дж/(кг · К)	ρ , кг/м ³	κ_{mat} , Вт/м · К
$Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ (по данным собственных измерений)	520	2900	2.44
Bi_2Te_3 [7–9]	154	7700	1.50
Графит [10]	699.9	1830	114.90

графитового порошка для улучшения поглощения энергии. Поэтому значение степени черноты принималось равным 0.9 для всех поверхностей образцов. На основании математического моделирования были получены временные зависимости роста температуры на верхней стороне образца, используемые для расчета коэффициента теплопроводности.

Оценка влияния геометрической формы и размеров исследуемых образцов на расчетное значение теплопроводности проводилась посредством вычисления неопределенности измерений δ . Величина δ определялась исходя из значения коэффициента теплопроводности, рассчитанного по результатам компьютерного моделирования κ_{calc} от значения коэффициента теплопроводности материала κ_{mat} :

$$\delta = \frac{|\kappa_{calc} - \kappa_{mat}|}{\kappa_{calc} + \kappa_{mat}} 100\%.$$

Значения κ_{mat} при моделировании принимались постоянной величиной для данного материала (см. таблицу).

3. Результаты моделирования

Производилась оценка неопределенности для образцов различной геометрической формы. Для этого оценивалось влияние диаметра образца для образцов стандартной цилиндрической формы с плоскопараллельными сторонами (рис. 1, *a*); влияние геометрической формы образца с сохранением условия плоскопараллельности сторон с использованием образцов в форме параллелепипеда (рис. 1, *b*) и влияние отклонения от плоскопараллельности сторон для образцов в форме скошенного цилиндра (рис. 1, *c*).

3.1. Образцы стандартной цилиндрической формы

По результатам моделирования образцов правильной цилиндрической формы (рис. 1, *a*) диаметром до 12.7 мм неопределенность δ не превышала 0.6%. С увеличением диаметра образцов неопределенность δ возрастает и достигает 3% в случае образцов максимального размера, используемого в измерительных установках (25.4 мм).

3.2. Образцы в виде параллелепипеда с квадратным основанием

Изменение геометрической формы образца с цилиндрической (рис. 1, *a*) на параллелепипед с квадратным основанием (рис. 1, *b*), при равенстве стороны квадрата основания образца диаметру цилиндрического образца приводило к увеличению значения δ . Так, для образцов с размером сторон квадратного основания до 12.7 мм при соизмеримых размерах d_i погрешность повышалась до 2%.

По-видимому, это связано с увеличением отношения площади внешней поверхности образцов к их объему, что приводит к усиленному теплоотводу на вершинах параллелепипеда.

Сопоставление коэффициентов теплопроводности твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ для образцов круглого и квадратного сечения (рис. 1, *a* и *b*), определенных в результате математического моделирования и полученных экспериментально методом лазерной вспышки с использованием установки Linseis XFA-500, подтвердило результаты расчетов. При комнатной температуре образец $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ цилиндрической формы показал значение теплопроводности, равное 2.444 Вт/(м·К). Образец $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ нестандартной геометрической формы (рис. 1, *b*) показал значение теплопроводности, равное 2.536 Вт/(м·К).

Значение δ , рассчитанное по результатам натурального эксперимента, составило 1.8%, что согласуется с результатами математического моделирования.

При нагреве образцов с плоскопараллельными сторонами (рис. 1, *a* и *b*) тепло распределяется равномерно по площади образца. Это обуславливает относительно невысокие значения погрешности измерений.

3.3. Образцы в виде скошенного цилиндра

При отклонении от условия плоскопараллельности сторон в цилиндрических образцах (рис. 1, *c*) наблюдается несимметричное распределение температур в объеме образца, что приводит к увеличению неопределенности измерения.

На рис. 2 представлены зависимости неопределенности измерения теплопроводности в образцах высотой 2.1 мм в форме скошенного цилиндра от величины угла скоса φ . При углах скоса менее 1.5° и малых

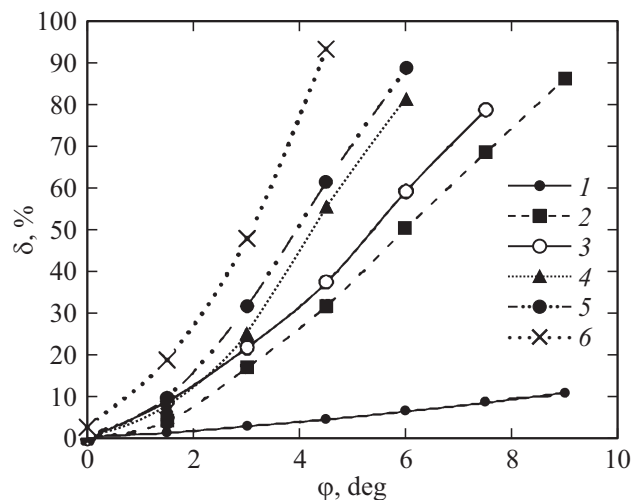


Рис. 2. Зависимость неопределенности измерения теплопроводности от угла скоса φ для образцов $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ в форме скошенного цилиндра различного диаметра, мм: 1 — 3, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 25, 6 — 25.

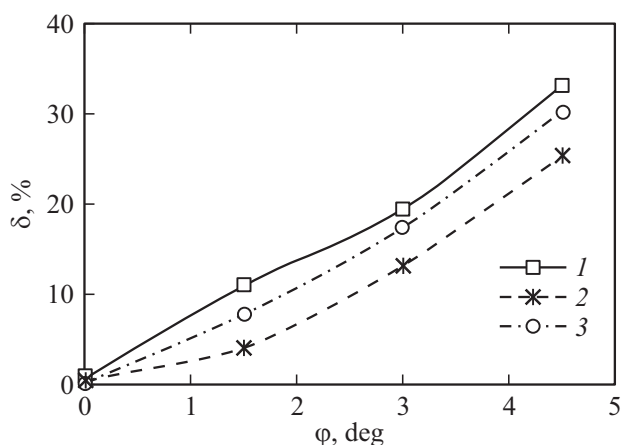


Рис. 3. Зависимость неопределенности измерения теплопроводности в образцах, выполненных из различных материалов: 1 — $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$, 2 — Bi_2Te_3 , 3 — графит.

диаметрах образца 3 мм неопределенность измерения невысока и не превышает 3%. С увеличением φ неопределенность резко возрастает и может достигать 100% для образцов большого диаметра.

Увеличение неопределенности при росте угла скоса обусловлено особенностью используемой модели, при которой фиксируется максимальная толщина образца, а остальная часть срезается под углом φ . В этом случае средняя высота образца $h_{\text{ав}}$ будет зависеть от размера образца и угла скоса:

$$h_{\text{ав}} = h_s \cdot 0.5d_s \cdot \text{tg}(\varphi).$$

Было оценено влияние свойств материала образца на полученную зависимость неопределенности от несовершенства геометрической формы образца. На рис. 3 представлены результаты расчетов, проведенные для образцов с одинаковыми геометрическими параметрами ($d_s = 15$ мм, $h_s = 2.1$ мм), выполненных из различных материалов силицида магния $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$, теллурида висмута Bi_2Te_3 и графита. Представленные зависимости показывают, что неопределенность измерения возрастает при отклонении формы образцов от стандартной для всех исследованных материалов. Это подтверждает, что возрастание неопределенности с увеличением угла скоса связано, скорее, с изменением геометрических параметров образца, а не со свойствами исследуемого материала.

4. Заключение

На основании расчетов можно сделать вывод о том, что неопределенность измерения коэффициента теплопроводности увеличивается в случае использования образцов нестандартной (прямоугольной) геометрии. Однако ее результирующее значение не столь велико, и

использование подобных образцов допустимо для проведения оценочных измерений и выявления дальнейшего пути исследований.

Отклонение от плоскопараллельности сторон образца оказывает существенное влияние на неопределенность измерения. В этом случае наибольшей точности измерений можно достичь при использовании образцов наименьшего габаритного размера диаметром 3 мм. Результирующее значение неопределенности для такого случая не превышает 3% при условии, что угол наклона верхней стороны образца не будет превышать 1.5° .

Список литературы

- [1] H.J. Goldsmid. *Introduction to Thermoelectricity*. 2nd ed. (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg, 2016).
- [2] K.A. Borup, J. de Boor, H. Wang, F. Drymiotis, F. Gascoin, X. Shi, L. Chen, M.I. Fedorov, E. Müller, B.B. Iversena, G.J. Snyder. *Energy Environ. Sci.*, **8**, 423 (2015).
- [3] T.M. Tritt, D. Weston. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*, ed. by T.M. Tritt (Kluwer/Plenum, N. Y., 2004).
- [4] D. Zhao, X. Qian, X. Gu, S.A. Jajja, R. Yang. *J. Electron. Packag.*, **138** (4), 040802 (2016).
- [5] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott. *J. Appl. Phys.*, **32** (9), 1679 (1961).
- [6] L. Vozár, W. Hohenauer. *Int. J. Thermophys.*, **26** (6), 1899 (2005).
- [7] N.P. Gorbachuk, A.S. Bolgar, V.R. Sidorko, L.V. Goncharuk. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **43** (5-6), 284 (2004).
- [8] M.W. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 92nd ed. (Boca Raton, FL, CRC Press, 2011).
- [9] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I. Landolt–Börnstein — Group III Condensed Matter (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)* (Springer, Berlin–Heidelberg, 2018).
- [10] С.В. Шулепов. *Физика углеграфитовых материалов* (М., Металлургия, 1972).

Редактор А.Н. Смирнов

An influence of sample shape imperfection on relative tolerance of thermal conductivity measurement during laser flash method

A.V. Asach¹, G.N. Isachenko^{1,2}, A.V. Novotelnova¹,
V.E. Fomin¹, K.L. Samusevich¹, I.L. Tkhorjevskii¹

¹ ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract This work studied sample shape influence on relative tolerance of the thermal conductivity coefficient evaluation during laser flash method (LFM). Comsol Multiphysics software was used to simulate actual LFM process for the graphite, $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ and Bi_2Te_3 samples. Samples of the cylindrical shape with plane-parallel sides and square base parallelepiped were studied. It was demonstrated that for the plane-parallel samples with the diameter up to 12.7 mm the value of relative tolerance is not more than 2%. For truncated samples with 3 mm diameter and upper side slope of $\varphi = 1.5^\circ$ relative tolerance does not exceed 3%. The measurement uncertainty rises with an increasing of the sample diameter and angle φ .