

Горський П.В., док. фіз.-мат. наук^{1,2}

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

² Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: gena.grim@gmail.com



Горський П.В.

ІМОВІРНІСНА ТЕОРІЯ ДЕГРАДАЦІЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ ТА ЇЇ ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НАДІЙНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розроблено імовірнісну теорію деградації термоелектричних перетворювачів енергії яка описує такі етапи їх життєвого циклу, як період припрацювання, який описується функцією Вейбула, період стабільного функціонування, на якому інтенсивність відмов не обов'язково є сталою та період масових відмов. Для коректного опису вказаних етапів у теорію введено граничний ресурс термоелектричного перетворювача енергії, який витрачається з часом за нелінійним законом і якраз і визначається граничними можливостями термоелектричних та інших матеріалів а також контактних структур. Але цей граничний ресурс є узагальненою інтегральною характеристикою граничних ресурсних можливостей всіх матеріалів, використаних при створенні термоелектричного перетворювача енергії і не може бути однозначно «розподілений» між ними. Після його повної витрати настає повна втрата працездатності термоелектричного перетворювача енергії. Параметри теорії визначаються методом найменших квадратів на основі обробки результатів ресурсних випробувань. Об'єднуючи отримані результати з дифузійно-немонотонним розподілом часу відмов, параметри якого також визначаються методом найменших квадратів, можна отримати такі інтегральні показники надійності матеріалів, як середній граничний ресурс, 95 % граничний ресурс мінімальну досягну еквівалентну інтенсивність відмов та відносні похибки їх визначення (у даному випадку – за довірчої ймовірності 0.95).

Ключові слова: ймовірнісна теорія деградації термоелектричних перетворювачів енергії, Граничний ресурс термоелектричного перетворювача енергії, як середній граничний ресурс термоелектричних матеріалів, 95 % граничний ресурс термоелектричних матеріалів, мінімальна досяжна еквівалентна інтенсивність відмов, відносні похибки їх визначення.

Вступ

Викладена у даній статті теорія деградації термоелектричних перетворювачів енергії, придатна для визначення показників їх надійності може бути виключно ймовірнісною, оскільки обґрунтованих процедур і методик введення випадкових факторів у суто детерміністичний опис фізичних явищ і процесів, які визначають відмови, на сьогодні не існує [1]. Метою статті є розробка даної теорії і її застосування до розрахунку показників надійності термоелектричних матеріалів і термоелектричних перетворювачів енергії.

Найпростішою формою такої теорії є широко застосовувана нині лінійна теорія відносної деградації параметрів, яка широко використовується у мікроелектроніці.

1. Опис і математична форма теорії

У найзагальнішому вигляді розроблена узагальнена імовірнісна теорія деградації термоелектричних перетворювачів енергії враховує такі аспекти фізики їх відмов.

1. Існує такий пороговий час τ , раніше якого відмов не відбувається.
2. Найшвидше відбраковуються грубі технологічні дефекти виготовлення термоелектричних перетворювачів, енергії тобто існує «період припрацювання», протягом якого деградація термоелектричного перетворювача енергії відбувається за законом Вейбула.
3. Існує граничний ресурс термоелектричного перетворювача енергії, який витрачається з часом за нелінійним законом.
4. Тому математична форма розробленої теорії така:

$$V(t) = V_0 \exp \left(- \frac{\left(\frac{t - \tau}{t_0} \right)^\alpha}{\gamma \left(1 - \frac{t}{t_0} \right)^\beta} \right) \quad (1)$$

де $V(t)$ – залежний від часу параметр-критерій придатності термоелектричного перетворювача енергії. (найчастіше вихідна потужність або ККД, t_0 – граничний ресурс α – параметр форми розподілу Вейбула, γ – параметр масштабу β – показник нелінійності витрати граничного ресурсу τ – пороговий час.

Однак, у частинному випадку $-\tau = 0$ $t_0 \rightarrow \infty$ і отримаємо найпростішу частинну модифікацію розробленої теорії, яка ґрунтується на законі Вейбула, а саме:

$$V(t) = V_0 \exp \left(- \left(\frac{t}{t_s} \right)^\alpha \right) \quad (2)$$

$$\text{де} \quad t_s = t_0 \gamma^{1/\alpha} \quad (3)$$

Ця найпростіша модифікація розробленої яка переходить у лінійну за $\alpha = 1$ та $t \ll t_s$.

Це найпростіша модифікація розробленої теорії, яка не враховує наявності скінченного граничного ресурсу термоелектричних перетворювачів енергії, використовувалась для прогнозування за результатами ресурсних випробувань термоелектричних перетворювачів енергії за відсутності їх явних відмов часу втрати ними 20% та 90% вихідної потужності [2-4]. За результатами цього прогнозування спочатку у табличному вигляді будувалась функція ймовірності безвідмовної роботи для вибраної вибірки термоелектричних перетворювачів енергії відносно втрати ними 20% вихідної потужності. А після цього отримані дані згладжувались методом найменших квадратів після чого визначались найбільш правдоподібні оцінки параметрів дифузійно-немонотонного закону розподілу часу відмов, розробленого Інститутом проблем математичних машин НАН України, і стандартизованого у проєкті ДСТУ 300495 «Надійність техніки методи оцінки показників надійності за експериментальними даними», за ними – показники надійності і відносні похибки їх визначення. Тому з використанням найпростішої модифікації розробленої імовірнісної теорії деградації термоелектричних перетворювачів енергії отримались такі показники їх надійності і відносні похибки їх визначення за довірчої ймовірності 0.99: середнє напрацювання на відмову (MTBF) 11770 год з відносною похибкою 11.9 %, 95 % ресурс, 9170 год з відносною похибкою 26.5 %. Еквівалентна стала інтенсивність відмов складала $\lambda = 8.172 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 10.5 %.

На перший погляд така інтенсивність відмов може видатись значною, але слід врахувати, що кожен з випробуваних термоелектричних перетворювачів енергії складається зі 127 послідовно сполучених термоелементів. А звідси випливає, що еквівалентна інтенсивність відмов одного термоелемента у режимі генерування електричної енергії складає $6.435 \cdot 10^{-7} \text{ год}^{-1}$, що приблизно в 3.1 рази менше за мінімальне, значення, наведене у [5], яке дорівнює $2 \cdot 10^{-6} \text{ год}^{-1}$.

З іншого боку розрахунок показників надійності термоелектричних перетворювачів енергії відносно втрати ними 90 % потужності або ККД знадобився тому, що початкова модифікація розробленої узагальненої імовірнісної теорії деградації термоелектричних перетворювачів енергії не передбачала наявності їх граничного ресурсу. А перед нами з поміж інших стояло завдання порівняння надійності термоелектричних перетворювачів енергії з різними схемами електричного сполучення термоелементів. А сама постановка такого завдання є актуальною і змістовною тоді, коли у випадку суто послідовної схеми сполучення термоелементів можлива втрата цілісності хоча б однієї термоелектричної гілки. В такому разі, якщо не розглядати варіантів шунтування або спеціального захисту термоелектричних гілок чи переходу від суто послідовної схеми їх сполучення до паралельної, послідовно-паралельної чи паралельно-послідовної схеми сполучення, то виходить, що втрата цілісності хоча б однієї гілки веде до повної відмови термоелектричного перетворювача енергії в цілому. При цьому розрив електричного кола гілки може бути як миттєвим і зумовленим її руйнуванням як цілого внаслідок дії термомеханічних напружень, зумовлених циклічними температурними впливами або ж суто механічних напружень, зумовлених прискореннями, або ударними навантаженнями. Конкретні значення цих напружень та їх розподіл в об'ємі термоелектричної гілки знаходяться тими чи іншими методами опору матеріалів у рамках відповідних фізичних моделей. Після цього, з використанням тих чи інших модифікацій підходу Вейбула знайдений розподіл напружень пов'язується з ймовірністю руйнування термоелектричної гілки. Далі припускається, що всі без винятку термоелектричні гілки, які входять до складу термоелектричного перетворювача енергії вважаються однаковими і такими, що виходять з ладу рівноймовірно. Без такого припущення розрахунки різко ускладнюються.

Але руйнування електричного кола однієї або декількох гілок може відбуватись і поступово у ході функціонування термоелектричного перетворювача енергії у робочому режимі. Основним чинником такого руйнування може бути, наприклад поступове накопичення порожнин і тріщин у перехідному контактному шарі внаслідок утворення інтерметалідів. Зокрема такі процеси можуть визначати граничний ресурс термоелектричного перетворювача енергії, який фігурує у формулі. (1).

2. Визначення параметрів теорії

Параметри теорії визначаються для кожного з підданих ресурсним випробуванням методом термоелектричних перетворювачів енергії методом найменших квадратів на основі експериментальних даних про часову зміну вихідної потужності кожного з них.

2.3. Визначення прогнозованого часу відмов термоелектричних перетворювачів енергії

Перевага розробленої імовірнісної теорії деградації термоелектричних перетворювачів енергії полягає в тому, що задавшись тією чи іншою ознакою відмови, визначеною НТД на виробі або ж за домовленістю із замовником, ми можемо визначити стандартизовані показники

надійності термоелектричних перетворювачів енергії навіть за відсутності їх явних відмов під час функціонування. У даному випадку відмовою ми вважали втрату 20 % початкової потужності кожного з випробуваних термоелектричних перетворювачів енергії. Тому, визначаючи з формули (1) час відмови кожного модуля і впорядкувавши отримані часи за зростанням, ми отримали наведену нижче таблицю ймовірності безвідмовної роботи випробуваних термоелектричних перетворювачів енергії:

Таблиця 1

Таблиця ймовірності безвідмовної роботи термоелектричних перетворювачів енергії, коли відмовою вважається втрата ними 20 % вихідної потужності.

t , год	9390	10020	11160	11250	15600
$P(t)$	0.8	0.6	0.4	0.2	0

3. Моделі надійності визначення показників надійності термоелектричних матеріалів та перетворювачів енергії

3.1. «Дифузійно-немонотонна» модель надійності і визначення стандартизованих показників надійності термоелектричних перетворювачів енергії

Тоді виходячи з дифузійно-немонотонного розподілу часу відмов, найбільш правдоподібні оцінки параметрів якого визначаються шляхом обробки таблиці (1) методом найменших квадратів, отримуються такі оцінки стандартизованих показників надійності випробуваних перетворювачів енергії відносно 20 % втрати генерованої потужності: середнє напрацювання на відмову (MTBF) 11480 год з відносною похибкою 15.3 % за довірчої ймовірності 0.95, 95 % ресурс 7702 год з відносною похибкою 33.5 % за тієї ж довірчої ймовірності та еквівалентна стала інтенсивність відмов $\lambda = 7.716 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1 % за тієї ж довірчої ймовірності. Звідси еквівалентна стала інтенсивність відмов одного термоелемента дорівнює $6.03 \cdot 10^{-7} \text{ год}^{-1}$ що приблизно у 3 рази більше за експериментальне значення, наведене у [5].

3.2. Визначення граничного ресурсу термоелектричних перетворювачів енергії та інтегральних показників надійності термоелектричних матеріалів

Тепер ознакою відмови вважатимемо повну втрату працездатності модулем. В цьому випадку отримаємо таку таблицю ймовірності безвідмовної роботи:

Таблиця 2

Таблиця ймовірності безвідмовної роботи, термоелектричних перетворювачів енергії для випадку, коли відмовою вважається падіння вихідної потужності до нуля

t , год	$2.624 \cdot 10^6$	$2.934 \cdot 10^6$	$2.992 \cdot 10^6$	$3.335 \cdot 10^6$
$P(t)$	0.75	0.5	0.25	0

І у цьому випадку, виходячи з дифузійно-немонотонного розподілу часу відмов, найбільш правдоподібні оцінки параметрів якого визначаються методом найменших квадратів, отримуються такі оцінки стандартизованих показників надійності випробуваних перетворювачів енергії відносно повної втрати працездатності: середній граничний ресурс (MTBF) $2.91 \cdot 10^6$ год з відносною похибкою 5.3 % за довірчої ймовірності 0.95, 95 % граничний ресурс $2.61 \cdot 10^6$ год з відносною похибкою 12.9 % за тієї ж довірчої ймовірності та мінімальна досяжна стала

інтенсивність відмов $\lambda = 3.38 \cdot 10^{-6} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1 % за тієї ж довірчої ймовірності. стала інтенсивність відмов $\lambda = 3.38 \cdot 10^{-6} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1 % за тієї ж довірчої ймовірності. Звідси еквівалентна стала інтенсивність відмов одного термоелемента дорівнює $2.64 \cdot 10^{-8} \text{ год}^{-1}$.

Але відмови протягом значного часу функціонування, які полягають у повній втраті працездатності термоелектричних перетворювачів і визначені на їх основі ресурсні показники можна трактувати як показники ресурсної стійкості найменш стійких матеріалів, або ж інтегральні показники ресурсної стійкості матеріалів, які входять до складу термоелектричного перетворювача енергії. Але ґрунтуючись лише на результатах ресурсних випробувань неможливо «розділити» згадані показники по окремих матеріалах. Тому їх і названо інтегральними.

Однак така інтерпретація принаймні якісно узгоджується з результатами праці [6], у якій показано, що, наприклад, процеси дифузії нікелю у термоелектричний матеріал не ведуть до істотної зміни ККД термоелементів у режимі генерування електричної енергії навіть протягом 50 років, тобто 438300 год, якщо вони не супроводжуються утворенням інтерметалічних сполук.

Також вона узгоджується з результатами праці [7], у якій показано, що якщо термоелектричні гілки на основі телуриду вісмуту захистити так, щоб потік сублімованих атомів телуру через їх поверхню не перевищував $7.5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, то повне збіднення термоелектричної гілки довжиною 1.5 мм основі телуриду вісмуту, легованого надлишком телуру настане не раніше ніж через 100 років, тобто 876600 год.

Таким чином можна ввести такі інтегральні показники ресурсної стійкості матеріалів, які входять до складу термоелектричних перетворювачів енергії: середній граничний ресурс, який дорівнює $2.91 \cdot 10^6$ год з відносною похибкою 5.3 % за довірчої ймовірності 0.95, 95 % граничний ресурс, який дорівнює $2.61 \cdot 10^6$ год з відносною похибкою 12.9 % за тієї ж довірчої ймовірності та еквівалентну мінімально досягну сталу інтенсивність відмов, яка дорівнює $\lambda = 3.38 \cdot 10^{-6} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1% за тієї ж довірчої ймовірності.

Результати вказаних розрахунків ілюструються рис. 1, 2.

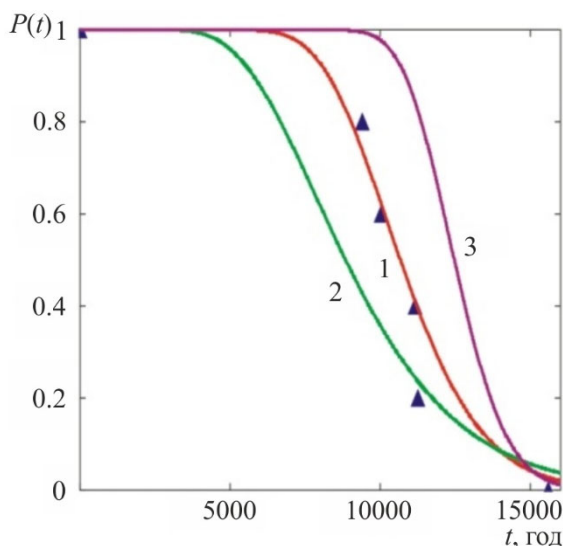


Рис. 1. Залежності ймовірності збереження 80 % вихідної потужності термоелектричних перетворювачів енергії від часу функціонування: 1 – найбільш правдоподібна у відповідності з дифузійно-немонотонним законом розподілу часу відмов, 2,3 – граничні за довірчої ймовірності 0.95, трикутники – результати прогнозування часу збереження 80 % вихідної потужності за імовірнісною теорією деградації.

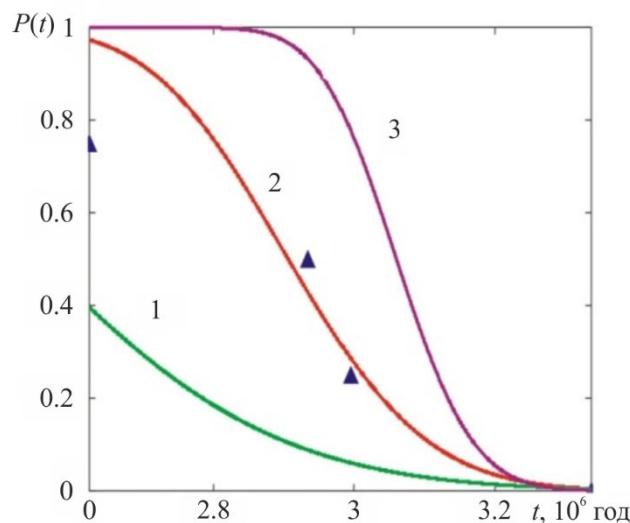


Рис. 2. Залежності імовірності реалізації певного граничного ресурсу термоелектричних перетворювачів енергії від величини цього ресурсу: 1 – найбільш правдоподібна у відповідності з дифузійно-немонотонним законом розподілу часу відмов, 2, 3 – граничні за довірчої ймовірності 0.95, трикутники – результати прогнозування граничного ресурсу за імовірнісною теорією деградації.

4. Висновки і рекомендації

1. Розроблено узагальнену ймовірнісну теорію деградації термоелектричних перетворювачів енергії, яка охоплює такі періоди їх функціонування, як період припрацювання, період стабільного функціонування і період масових відмов.
2. Припрацювання у рамках розробленої теорії описується законом Вейбула
3. У теорії явним чином враховується граничний ресурс термоелектричних перетворювачів енергії, який витрачається з часом за нелінійним законом і визначається ресурсними можливостями найменш ресурсно стійких матеріалів.
4. Теорія також передбачає наявність порогового часу, раніше якого відмов не відбувається.
5. Розроблена теорія, будучи об'єднана з дифузійно-немонотонним законом розподілу часу відмов дозволяє на основі результатів ресурсних випробувань з прийнятною точністю за прийнятною довірчої ймовірності розрахувати показники надійності термоелектричних перетворювачів енергії навіть за малого обсягу випробуваної вибірки і навіть у тому випадку, коли явних відмов на випробуваннях не отримано.
6. У результаті застосування розробленої теорії до обробки результатів ресурсних випробувань термоелектричних перетворювачів енергії отримано такі показники їх надійності: середнє напрацювання зі збереженням 80 % вихідної потужності (MTBF) 11480 год з відносною похибкою 15.3 % за довірчої ймовірності 0.95; 95 % ресурс збереження 80 % вихідної потужності 7702 год з відносною похибкою 33.5 % за тієї ж довірчої ймовірності; а еквівалентна стала інтенсивність відмов $\lambda = 7.716 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1 % за тієї ж довірчої ймовірності; Звідси еквівалентна стала інтенсивність відмов одного термоелемента дорівнює $6.03 \cdot 10^{-7} \text{ год}^{-1}$; середнє напрацювання на повну відмову (MTBF) або ж середній граничний ресурс $2.91 \cdot 10^6 \text{ год}$ з відносною похибкою 5.3 % за довірчої ймовірності 0.95, 95 % ресурс $2.57 \cdot 10^6 \text{ год}$ з відносною похибкою 12.9 % за тієї ж довірчої ймовірності та мінімальна досяжна стала інтенсивність відмов $\lambda = 3.38 \cdot 10^{-6} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1 % за тієї ж довірчої

ймовірності. Звідси еквівалентна стала інтенсивність відмов одного термоелемента дорівнює $2.64 \cdot 10^{-8} \text{ год}^{-1}$.

7. Отримані результати можна використати для дослідження прискорених випробувань

Література

1. Л.І. Анатичук. Модельні дослідження механізмів деградації термоелектричних матеріалів і контактних структур. // Анатичук Л.І., Лусте О.Я. – Термоелектрика. – 2017. – №4. С. 62 – 88.
2. П.В. Горський. Особливості визначення показників надійності термоелектричних генераторних модулів за експериментальними даними. Горський// П.В. Технологія і конструювання в електронній апаратурі – 2022. – № 1–3. – С. 50 – 56. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2022.1-3.50>.
3. П.В. Горський / Порівняння надійності термоелектричних генераторних модулів з різними схемами електричного сполучення термоелементів Горський П.В.// Технологія і конструювання в електронній апаратурі – 2022. – № 1–3. – С. 59 – 64. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2022.4-6.59>.
4. П.В. Горський. *Особливості визначення показників надійності термоелектричних генераторних модулів*. Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції МНПК СІЕТ (23 – 27 травня, Одеса), Одеса, 2022. – С. 38 – 39.
5. Г.К. Котирло Розрахунок та конструювання термоелектричних генераторів та теплових насосів. Довідник // Котирло Г.К. - Наукова думка. – 1980. – 328с. (С.286).
6. П.В. Горський. Чи деградують термоелектричні генераторні модулі внаслідок дифузії нікелю. / П.В. Горський // Технологія і конструювання в електронній апаратурі – 2023. – № 3-3-4. – С. 59 – 64. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2023.3-4-.59>.
7. Сублімація легкої компоненти як можливий механізм деградації термоелектричного матеріалу. – Фізика і хімія твердого тіла. – 2022. Т. 23. – С. 204 – 209. DOI:1015330/pcss23.2.204-209

Надійшла до редакції: 18.04.2023.

Gorskyi P.V., DSc. (Phys-Math). ^{1,2}

¹ Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str.,
Chernivtsi, 58029, Ukraine;

² Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine
e-mail: gena.grim@gmail.com

PROBABILITY THEORY OF DEGRADATION OF THERMOELECTRIC ENERGY CONVERTERS AND ITS USE TO DETERMINE THE RELIABILITY OF THERMOELECTRIC MATERIALS

A probabilistic theory of degradation of thermoelectric energy converters has been developed, which describes such stages of their life cycle as the run-in period, which is described by the Weibull function, the period of stable operation, during which the failure rate is not necessarily constant, and the period of mass failures. To correctly describe these stages, the theory introduced the limit

resource of a thermoelectric energy converter, which is consumed over time according to a nonlinear law and is precisely determined by the limit capabilities of thermoelectric and other materials, as well as contact structures. But this limit resource is a generalized integral characteristic of the limit resource capabilities of all materials used to create a thermoelectric energy converter and cannot be unambiguously “distributed” between them. After its complete consumption, there is a complete loss of performance of the thermoelectric energy converter. The parameters of the theory are determined by the least squares method based on processing the results of life tests. By combining the results obtained with a diffusion-nonmonotonic distribution of failure times, the parameters of which are also determined by the least squares method, it is possible to obtain such integral indicators of the reliability of materials as the average limit resource, 95% limit resource, the minimum achievable equivalent failure rate and relative errors, in this case – with a confidence probability of 0.95).

Key words: probability theory of degradation of thermoelectric energy converters; limit resource of thermoelectric energy converter as the average limit resource of thermoelectric materials; 95 % limit resource of thermoelectric materials; minimum achievable equivalent failure rate, relative errors in their determination.

References

1. Anatychuk L.I., Luste O. (2017). Model studies of degradation mechanisms of thermoelectric materials and contact structures. *J. Thermoelectricity*, 4, 62 – 88.
2. Gorskyi P.V. (2022). Peculiarities of determining reliability indicators of thermoelectric generator modules based on experimental data. *Technology and Design in Electronic Equipment*, 1-3, 50 – 56. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2022.1-3.50>.
3. Gorskyi P.V. (2022). Comparison of the reliability of thermoelectric generator modules with different circuits of electric connection of thermoelements. *Technology and Design in Electronic Equipment*, 1 – 3, 59 – 64. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2022.4-6.59>.
4. Gorskyi P.V. Peculiarities of determining reliability indicators of thermoelectric generator modules. In: *Proceedings of the XXII International Scientific and Practical Conference of the ISPC CIET-XXII Odesa – 2022, May 23 – 27. – P. 38 – 39.*
5. G.K. Kotyrlo (1980). *Raschiot i konstruirovaniie termoelektricheskikh generatorov i teplovykh nasosov. Spravochnik. [Calculation and design of thermoelectric generators and heat pumps. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka.
6. Gorskyi P.V. (2023). Do thermoelectric generator modules degrade due to nickel diffusion. *Technology and Design in Electronic Equipment*, 3-3-4, 59 – 64. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2023.3-4-.59>.
7. Sublimation of volatile component as a possible mechanism of thermoelectric material degradation. (2022). *Physics and Chemistry of the Solid State*, 23, 204 – 209. DOI:1015330/pcss23.2.204-209

Submitted: 18.04.2023.