

06

Формирование методом активированного полем спекания эффективных материалов для устройств альтернативной энергетики

© Л.П. Булат¹, А.В. Новотельнова^{1,¶}, В.Б. Освенский²,
А.И. Сорокин², Д.А. Пшенай-Северин³, А.С. Тукмакова¹,
Д. Ережеп¹

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург

² Государственный научный центр „ГИРЕДМЕТ“, Москва

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

¶ E-mail: novotelnova@yandex.ru

Поступило в Редакцию 17 июля 2016 г.

Методом компьютерного моделирования рассмотрен процесс активированного полем спекания наноструктурированных термоэлектриков для получения материалов с повышенной эффективностью. Спекание функционально-градиентных термоэлектриков и составных ветвей термоэлементов производилось в градиентном температурном поле. Предложена модификация элементов оснастки, позволяющая создавать необходимые температурные условия для спекания неоднородных эффективных материалов.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.14.44832.16436

Создание новых материалов для устройств альтернативной энергетики, таких как термоэлектрические генераторы и охладители, связано с решением проблем повышения их эксплуатационной эффективности. Решение этой проблемы связано с необходимостью оптимизации состава, свойств и выбором методов получения материалов [1]. Так, в материалах для термоэлектрического преобразования энергии необходимо обеспечить высокий уровень термоэлектрической добротности:

$$Z = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa}.$$

Здесь σ , α , κ — коэффициенты электропроводности, термоэдс и теплопроводности термоэлектрика, являющиеся функцией температуры.

В процессе эксплуатации участки ветвей термоэлементов работают при изменяющейся вдоль ветви температуре. Неравномерное распределение температуры по высоте ветви приводит к изменению добротности. Для повышения среднего уровня добротности ветви можно изменять электро- и теплофизические свойства материала по длине ветви термоэлемента или использовать составные ветви [2–4]. Применение таких ветвей способствует росту эффективности термоэлектрических устройств [5,6].

Большие возможности открывает использование наноструктурированных материалов. Получение термоэлементов из материалов с повышенными значениями эффективности возможно с использованием нанопорошков, компактированных методом активированного полем спекания (АПС) [7,8]. При этом спекание материалов с отличающимися по длине ветви свойствами и/или составных ветвей термоэлементов требует обеспечения температур спекания T_s , также изменяющихся по длине ветви спекаемого термоэлемента.

Созданию градиентного температурного поля способствует внесение асимметрии в расположении деталей установки спекания путем смещения матрицы пресс-формы к графитовой вставке и использования матрицы пресс-формы с расширенным основанием [9]. Возникающий при этом перепад температур по высоте образца ΔT зависит от геометрических параметров образца и оснастки. Для образцов с геометрическими размерами, подчиняющимися условию $d_s > h_s$ (d_s — диаметр образца, h_s — высота образца) и $h_s < 10$ mm, ΔT составляет порядка 40–50 K [10]. При спекании материалов с сильно различающимися величинами T_s такие значения ΔT могут быть недостаточны.

Для усиления эффекта, полученного за счет асимметрии оснастки, и увеличения ΔT в настоящей работе предлагается модифицировать электрическое и тепловое поле в процессе АПС путем внесения диэлектрического слоя, изолирующего образец и верхний пуансон от матрицы пресс-формы.

Моделирование процесса АПС проведено на примере установки SPS-511S (рис. 1). Задача рассматривалась как стационарная. В процессе АПС через верхний и нижний электроды пропускается импульсный ток, производящий разогрев образца и деталей установки за счет джоулева тепла. Длительность импульса составляет 3.3 ms,

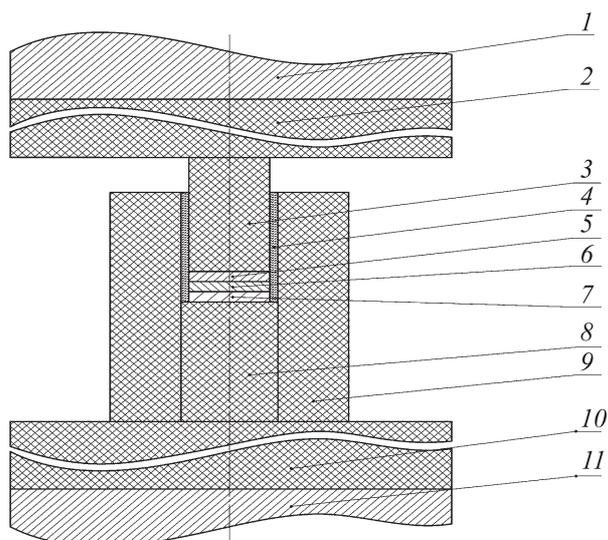


Рис. 1. Схема установки активированного полем спекания: 1, 11 — верхний и нижний охлаждаемые стальные электроды (диаметр и высота электродов $d_e = 80 \text{ mm}$, $h_e = 60 \text{ mm}$); 2, 10 — графитовые вставки (диаметр и высота вставок $d_g = 80 \text{ mm}$, $h_g = 60 \text{ mm}$); 3 — верхний графитовый пуансон (диаметр и высота верхнего пуансона $d_p = 20 \text{ mm}$, $h_p = 20 \text{ mm}$); 4 — диэлектрический слой; 5 — высокотемпературный слой станнида магния; 6 — среднетемпературный слой теллурида свинца; 7 — низкотемпературный слой теллурида висмута; 8 — нижний графитовый пуансон (высота нижнего пуансона $h_p = 20 \text{ mm}$); 9 — матрица пресс-формы (высота матрицы $h_d = 40 \text{ mm}$).

скважность 2.2; за каждым пакетом из 12 импульсов следует 2 периода отключения тока. При токах используемой частоты скин-эффект можно не учитывать [11]. Составные ветви высотой 3 и 6 мм состояли из трех слоев термоэлектриков одинаковой толщины. Нижний слой состоял из низкотемпературного теллурида висмута, средний из среднетемпературного теллурида свинца и верхний из высокотемпературного станнида магния. Слои термоэлектриков были разделены антидиффузионными слоями из молибдена толщиной $20 \mu\text{m}$ с напылением антимонида никеля толщиной $2 \mu\text{m}$. Свойства материалов, входящих в состав образца и оснастки установки, задавались в виде температурных зависимостей.

Диэлектрический слой толщиной b (рис. 1, дет. 4) отделяет образец и верхний графитовый пуансон от матрицы пресс-формы. В качестве изоляции может быть использована слюдяная фольга, кремниевое стекло. При моделировании свойства материала изолирующего слоя соответствовали свойствам кристаллического оксида кремния. Диаметры образца и верхнего пуансона d_{pu} были равны 20 мм. Диаметр нижнего пуансона и внутренний диаметр матрицы пресс-формы соответствовали условию $d_{pl} = d_{d.in} = d_s + 2b$. Толщина стенки матрицы пресс-формы принималась равной 20 мм.

Моделирование АПС проводилось методом конечных элементов. Распределение электрического потенциала определяется решением дифференциального уравнения:

$$\nabla \mathbf{J} = 0,$$

где $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ — плотность электрического тока, $\mathbf{E} = -\nabla V$ — напряженность электрического поля, σ — коэффициент электропроводности, V — электрический потенциал. Уравнение сохранения заряда может быть записано в виде

$$\nabla \mathbf{J} = \nabla(\sigma \mathbf{E}) = \nabla(-\sigma \nabla V) = 0.$$

Распределение температуры определяется при помощи следующего дифференциального уравнения:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa \nabla T) + q_j,$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, ρ — плотность, κ — коэффициент теплопроводности, ∇T — градиент температуры, $q_j = \mathbf{J} \mathbf{E}$ — теплота Джоуля.

В качестве граничных условий для описания импульсного тока на торце верхнего электрода задавалась эффективная плотность тока, обеспечивающая разогрев нижней поверхности образца до температуры 730 К. На торце нижнего электрода задавался нулевой потенциал. Плотность потока тепла q_{conv} , отводимого в процессе конвективного теплообмена от стальных электродов за счет водяного охлаждения, описывалась в граничных условиях следующим уравнением:

$$q_{conv} = K_b(T - T_w).$$

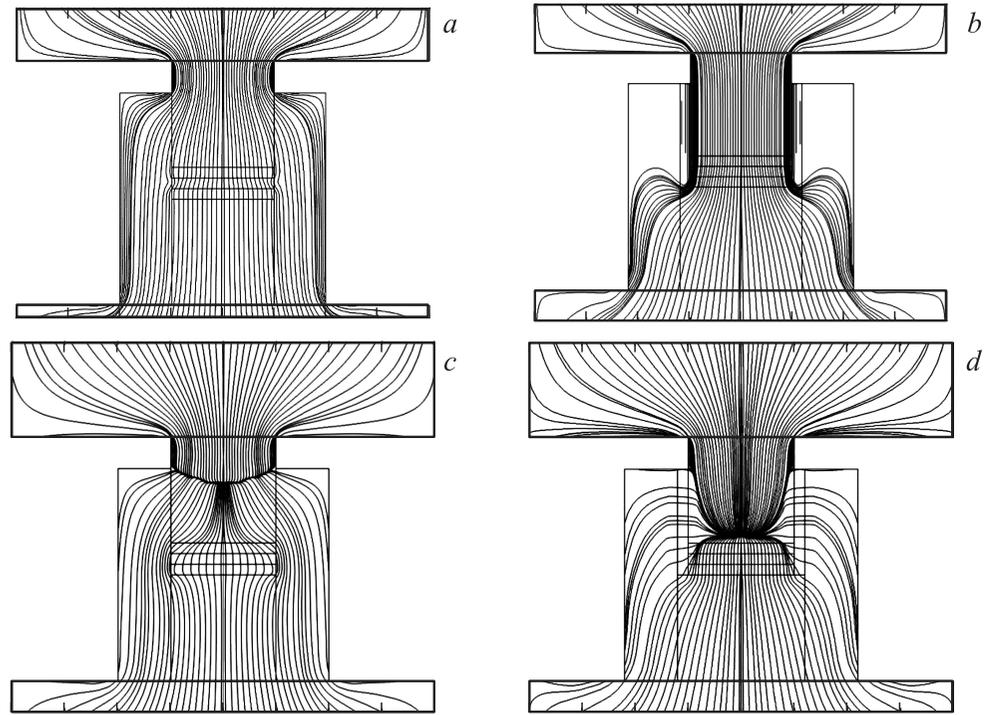


Рис. 2. Распределение линий плотности тока (*a, b*) и теплового потока (*c, d*) при различных конфигурациях элементов установки: без диэлектрического слоя (*a, c*) и с диэлектрическим слоем между матрицей пресс-формы и верхним пуансоном и образцом (*b, d*).

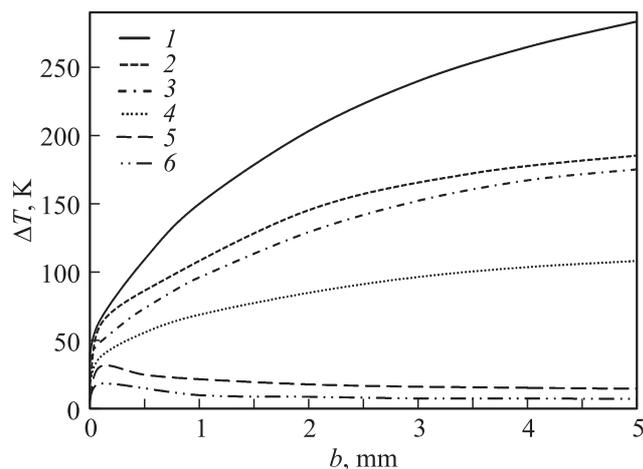


Рис. 3. Зависимость перепада температур между верхней и нижней границами образца (1–4) и максимального значения перепада температур в радиальном направлении (5, 6) от толщины изолирующего слоя. Геометрические размеры спекаемых образцов: диаметр образцов 15 mm (1, 2) и 20 mm (3–6). Высота образцов $h_s = 3$ mm (2, 4, 6) и $h_s = 6$ mm (1, 3, 5).

Значение коэффициента теплоотдачи K_b было принято равным $370 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, T_w — температура воды.

Со всей боковой поверхности установки осуществлялся радиационный теплоотвод q_{rad} в окружающую среду в виде потока, описываемого в граничных условиях уравнением Стефана–Больцмана:

$$q_{rad} = \frac{\sigma_{SB}(T^4 - T_0^4)}{\varepsilon_1^{-1} + \varepsilon_2^{-1} - 1},$$

где $\sigma_{SB} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ — постоянная Стефана–Больцмана, параметры степени черноты ε для графита и стали были приняты равными 0.75 и 0.675 соответственно, T_0 — температура окружающей среды.

На рис. 2 представлено распределение плотности тока и теплового потока в установке при отсутствии и наличии изолирующего слоя. При использовании оснастки без диэлектрического слоя электрический ток

проходит через пуансоны, образец и графитовую матрицу (рис. 2, *a*). Большая часть теплоты Джоуля выделяется в верхней части верхнего пуансона. При внесении диэлектрического слоя ток проходит через пуансоны и образец, минуя верхнюю часть матрицы пресс-формы (рис. 2, *b*). Область большего джоулева разогрева смещается к образцу. Неравномерность распределения линий теплового потока в верхнем пуансоне и образце при внесении изолирующего слоя усиливается (рис. 2, *c, d*). В нижней части оснастки изменения не столь существенны.

Теплопроводность изолирующего слоя значительно ниже теплопроводности графита. Увеличение его толщины b приводит к уменьшению теплоотода от образующей поверхности образца к матрице пресс-формы, и предпочтительным становится теплоперенос через нижний пуансон, что приводит к росту вертикального осевого градиента температуры и перепада температур по вертикальной оси образца ΔT (рис. 3, кривые 1–4). В отсутствие изолятора максимальная разность температур была равна 10–40 К. С использованием изолятора ее удалось увеличить до 100–300 К. При увеличении b на зависимости $\Delta T(b)$ наблюдается снижение перепада температуры в радиальном направлении, выходящее на насыщение при $b > 1.5$ mm. Это способствует равномерному спеканию образца как в центре, так и на его периферии (рис. 3, кривые 5, 6). Таким образом, увеличение b приводит к росту вертикального и снижению радиального градиентов температуры, что позволяет создавать температурные условия спекания, необходимые для процесса АПС составных и функционально-градиентных термоэлектриков.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

Список литературы

- [1] Goldsmid H.J. Introduction to thermoelectricity. Berlin.: Springer-Verlag, 2016. P. 278.
- [2] Rowe D.M. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials. New York, London, Tokyo: CRC Press, 2006. P. 930.
- [3] Kuznetsov V.L., Edwards P.P. // ChemSusChem. 2010. V. 3. N 1. P. 44–58.
- [4] Yoon S., Cho J., Koo H. et al. // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. N 2. P. 414–418.
- [5] Li S., Pei J., Liu D. et al. // Energy. 2016. V. 113. P. 35–43.

- [6] *Wojciechowski K.T., Zybala R., Leszczynski J.* et al. // AIP Conf. Proc. 2012. P. 467–470.
- [7] *Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B.* et al. // Adv. Eng. Mater. 2014. V. 16. N 7. P. 830–849.
- [8] *Suárez M., Fernández A., Menéndez J.L.* et al. Sintering applications. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. Intech. 2013. P. 350.
- [9] Булат Л.П., Драбкин И.А., Новотельнова А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 21. С. 79–87.
- [10] *Bulat L.P., Novotelnova A.V., Asach A.V.* et al. // J. Electron. Mater. 2016. V. 45. N 6. P. 2891–2894.
- [11] *Anselmi-Tamburinia U., Gennarib S., Garaya J.E., Munir Z.A.* // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 394. P. 139–148.