

Моделирование активированного электрическим полем спекания термоэлектриков

© Л.П. Булат¹, А.В. Новотельнова¹, В.Б. Освенский², А.С. Тукмакова^{1,¶}, Д. Ережел¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² ОАО „Гиредмет“,
119017 Москва, Россия

¶ E-mail: tukmashh@gmail.com

(Получена 12 декабря 2016 г. Принята к печати 19 декабря 2016 г.)

С использованием нестационарной компьютерной модели рассмотрен процесс активированного полем спекания составных ветвей термоэлементов. Предложена модификация оснастки. Оснастка асимметричной формы, содержащая изолирующий слой, способствует формированию в образце перепада температур, достигающего нескольких сотен градусов. Проанализировано влияние толщины электроизоляционного слоя на величину осевого и радиального перепадов температур в образцах. Показана возможность понижения радиального температурного градиента.

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44551.11

Эффективность термоэлектриков оценивается параметром безразмерной термоэлектрической добротности ZT :

$$ZT = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} T, \quad (1)$$

где T — абсолютная температура, σ — коэффициент электропроводности, κ — коэффициент теплопроводности, α — коэффициент термоэдс. Значения σ , κ и α являются функциями температуры. В процессе работы термоэлемента температура вдоль его ветвей изменяется. При использовании однородных термоэлектриков добротность также изменяется вдоль ветви термоэлемента [1,2]. Для повышения эффективности генераторных модулей применяются составные ветви из материалов различного химического состава или ветви с неоднородным распределением свойств [3–5]. Состав слоев подбирается таким образом, чтобы каждый имел максимальное значение ZT при приходившейся на него рабочей температуре. Получение таких ветвей возможно из нанопорошков с применением активированного полем спекания (АПС) в градиентном температурном поле [6,7]. Метод АПС позволяет сохранить при компактировании наноразмерные зерна термоэлектриков и достичь значений безразмерной добротности спеченного материала $ZT > 1$ [8,9].

Асимметричное расположение матрицы пресс-формы, обеспечивающее контакт матрицы пресс-формы с нижней графитовой вставкой, позволяет формировать в процессе спекания температурный перепад по высоте образца ΔT_z [6,10]. Перепад температур по высоте образца при этом составляет десятки градусов, что недостаточно для спекания слоев из материалов с большим расхождением температур спекания. В данной работе рассмотрен способ увеличения ΔT_z путем внесения электроизоляционного слоя в асимметричную оснастку.

Моделирование процесса АПС проводилось методом конечных элементов на примере спекания термоэлектриков в установке SPS-511S (Япония) [10]. Геометрическая модель установки с модифицированной оснасткой приведена на рис. 1.

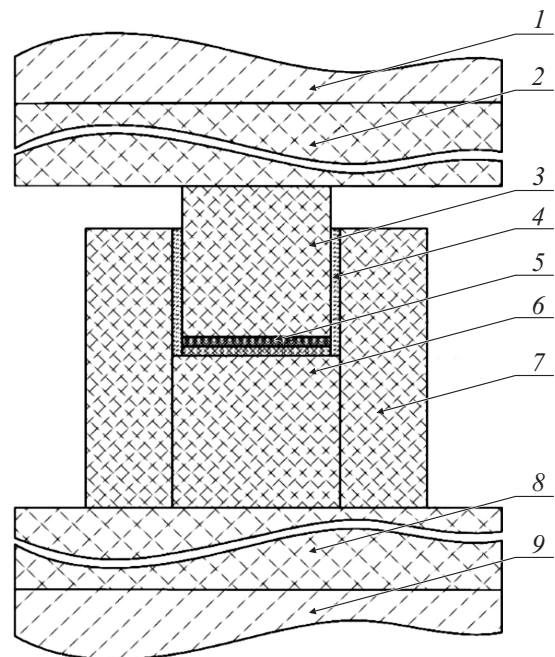


Рис. 1. Схема установки АПС с оснасткой, содержащей слой электрического изолятора и матрицу пресс-формы, контактирующую с нижней графитовой вставкой. 1, 9 — верхний и нижний стальные электроды (диаметр 80 мм, высота 60 мм); 2, 8 — верхняя и нижняя графитовые вставки (диаметр 80 мм, высота 60 мм); 3, 6 — верхний и нижний графитовые пуансоны (диаметр 20 мм, высота 20 мм); 4 — изоляционный слой; 5 — образец; 7 — графитовая матрица пресс-формы (внутренний диаметр 20 мм, внешний диаметр 40 мм, высота 40 мм).

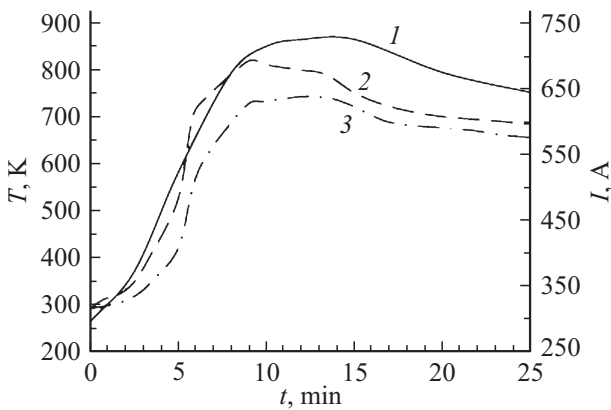


Рис. 2. Временная экспериментальная зависимость тока в ходе АПС процесса (1); расчетные временные зависимости температуры на верхней (2) и на нижней (3) поверхностях образца однородного состава при толщине изоляционного слоя $a = 1$ мм.

Распределение электрического потенциала описывается дифференциальным уравнением

$$\nabla \mathbf{J} = \nabla(\sigma \mathbf{E}) = \nabla(-\sigma \nabla V) = 0, \quad (2)$$

где $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ — плотность электрического тока, $\mathbf{E} = -\nabla V$ — напряженность электрического поля, V — электрический потенциал.

Уравнение теплопроводности может быть записано в виде

$$\rho c_p \frac{\partial \tau}{\partial t} = \nabla(\kappa \nabla T) + q_j, \quad (3)$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, ρ — плотность, $q_j = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$ — теплота Джоуля.

В процессе АПС через верхний и нижний охлаждаемые водой электроды пропускается импульсный ток. Длительность импульса составляет 3.3 мс, скважность 2.2; за каждым пакетом из 12 импульсов следует 2 периода отключения тока. Амплитуда импульсов изменяется в процессе спекания, благодаря чему изменяется действующая плотность тока. Экспериментальная зависимость действующего тока I от времени t представлена на рис. 2 (кривая 1). По достижении необходимого значения температуры проводилось термостатирование образца при практически неизменной величине плотности тока. Протекание тока при АПС вызывает выделение теплоты Джоуля и повышение температуры в токопроводящих частях установки и в образце (рис. 2, кривые 2, 3).

В качестве граничного условия для торцевой поверхности верхнего стального электрода задавалась временная зависимость действующего значения плотности тока, обеспечивающего разогрев нижней поверхности образца до температуры 730 К. На торце нижнего электрода задавался нулевой потенциал. Водяное охлаждение на торцах электродов описывалось при помощи уравнения Ньютона для конвективного теплового потока. С боковой поверхности установки осуществлялся радиационный теплоотвод в окружающую среду, описываемый уравнением Стефана–Больцмана.

Процесс спекания был рассмотрен для образцов однородного состава и составных, содержащих слои материалов с отличающимися диапазонами рабочих температур и температур спекания. Геометрические размеры образцов были приняты одинаковыми. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 20 мм и высотой 2 мм. Однородный образец состоял из теллурида висмута (Bi_2Te_3). Составные образцы содержали слои одинаковой толщины, различающиеся химическим составом. Двухслойный образец состоял из теллурида висмута и теллурида свинца (PbTe). Трехслойный образец состоял из слоев Bi_2Te_3 , PbTe и антимонида кобальта CoSb_3 .

Слой диоксида кремния, введенный в оснастку между матрицей пресс-формы и верхним пуансоном и образцом, позволяет направить большую часть тока через верхний пуансон, тем самым разогревая его до большей температуры. Это приводит к росту разницы температур в объеме образца (рис. 3). Результаты моделирования показывают, что увеличенное значение ΔT_z при спекании

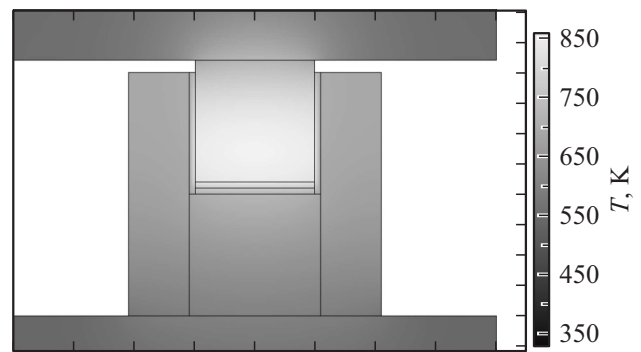


Рис. 3. Распределение температуры в деталях установки АПС и составном образце $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}$ при спекании в оснастке с изоляционным слоем толщиной 1 мм.

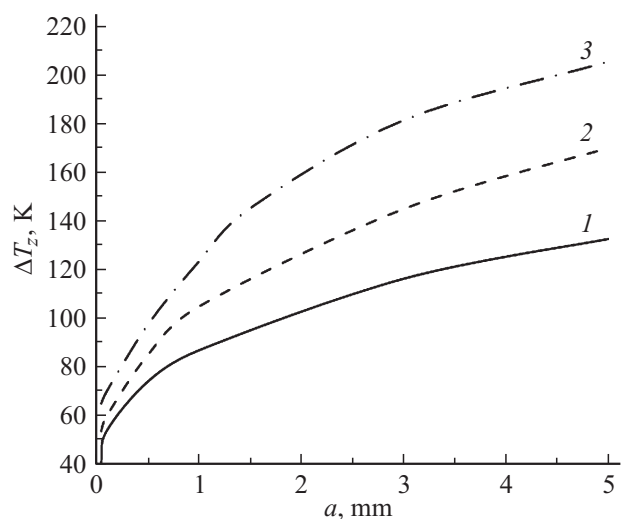


Рис. 4. Зависимости перепада температуры по высоте образца от толщины изоляционного слоя a для образцов различного состава: 1 — однородный Bi_2Te_3 ; 2 — двухслойный составной $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}$; 3 — трехслойный составной $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$.

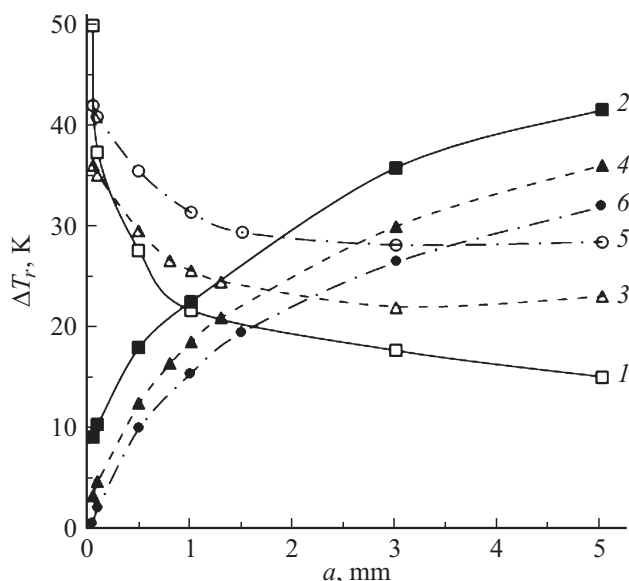


Рис. 5. Зависимости перепада температур в радиальном направлении на верхней (1, 3, 5) и нижней (2, 4, 6) границах образца. Образцы: 1, 2 — однородный Bi_2Te_3 ; 3, 4 — двухслойный составной $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}$; 5, 6 — трехслойный составной $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$.

сохраняется в течение 5–8 мин (рис. 2, кривые 2, 3), что соответствует стандартной продолжительности процесса АПС при максимальном токе.

Величина температурного перепада между верхней и нижней границами образца ΔT_z зависит от толщины изоляционного слоя a и материала образца (рис. 4). Увеличение толщины изоляционного слоя сопровождается изменением радиального перепада температуры в образце ΔT_r . Максимальных значений перепад температур в радиальном направлении ΔT_r достигает на верхней и нижней границах образца. На рис. 5 приведены зависимости ΔT_r от толщины изоляционного слоя a для образцов различного состава. Величина ΔT_r на нижней поверхности образца растет с увеличением a и уменьшается на верхней поверхности. Оптимальное значение толщины изоляции a_{opt} соответствует, по-видимому, точке пересечения кривых, где значения максимальных ΔT_r в процессе спекания примерно одинаковы. Для однородного образца с рассмотренными геометрическими размерами это значение составило 1 мм. Для составных образцов оптимальная толщина изоляции оставила 1.8 и 3.4 мм для $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}/\text{CoSb}_3$ соответственно.

Таким образом, в работе показана возможность проведения АПС образцов термоэлектриков в градиентном температурном поле с ΔT_z , достигающем нескольких сотен градусов, с использованием модифицированной оснастки, содержащей слой электрической изоляции.

Величина ΔT_r может достигать 35–50 К при малых (0.05 мм) и 32–42 К при больших (5 мм) величинах a . При использовании изоляции толщиной, равной a_{opt} (1–3.5 мм), величина ΔT_r может быть понижена до 22–27 К для образцов различного состава. Увеличе-

ние диапазона температур спекания материалов составных образцов подразумевает рост a_{opt} .

Предложенный метод может быть применен для спекания образцов с геометрическими размерами и составом, отличными от рассмотренных в работе. Однако значения ΔT_r , ΔT_z и a_{opt} могут отличаться от представленных в работе и требуют дополнительных расчетов.

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

Список литературы

- [1] D.M. Rowe. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, N.Y.–London–Tokyo, 2006) p. 1–1.
- [2] A. Saramat, G. Svensson, A.E.C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G.K. Williams, D.M. Rowe, J.D. Bryan, G.D. Stucky. *J. Appl. Phys.*, **99**, 023708 (2006).
- [3] V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards. *ChemSusChem*, **3**(1), 44 (2010).
- [4] Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор. *Сб. тр. конф. „Термоэлектрики и их применения“* (Санкт-Петербург, 2013) с. 434.
- [5] S. Yoon, J. Cho, H. Koo, S. Bae, S. Ahn, G.R. Kim, J.S. Kim, C. Park. *J. Electron. Mater.*, **43**(2), 414 (2014).
- [6] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schiering, J. Räthel, M. Herrmann. *Adv. Eng. Mater.*, **16**(7), 830 (2014).
- [7] M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H.U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel. *Sintering applications* (Intech, 2013) p. 319.
- [8] L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karatayev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, M.G. Lavrentev, A.I. Sorokin, D.A. Pshenai-Severin, V.D. Blank, G.I. Pivovarov, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova. *J. Electron. Mater.*, **42**(7), 2110 (2013).
- [9] I.A. Drabkin, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, A.I. Sorokin, G.I. Pivovarov, L.P. Bulat. *J. Thermoelectricity*, **3**, 35 (2013).
- [10] Л.П. Булат, И.А. Драбкин, А.В. Новотельнова, В.Б. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, А.И. Сорокин, Д.А. Пшени-Северин, И.А. Нефедова. *Письма ЖТФ*, **40**(21), 79 (2014).

Редактор Л.В. Шаронова

The simulation of field activated thermoelectric materials sintering

L.P. Bulat¹, A.V. Novotelnova¹, V.B. Osvenskii², A.S. Tukmakova¹, D. Yerezhep¹

¹ ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

² „Giredmet“ Ltd.,
119017 Moscow, Russia

Abstract We have created a time-dependent computer model of segmented nanothermoelectrics field activated sintering. The tooling modification containing electric isolating layer has been proposed. This tooling leads to a temperature difference formation up to hundreds of degrees in a sample. A possibility to reduce a radial temperature gradient has been shown.