

15

## О создании функционально-градиентных термоэлектриков методом искрового плазменного спекания

© Л.П. Булат<sup>1</sup>, И.А. Драбкин<sup>2</sup>, А.В. Новотельнова<sup>1</sup>,  
В.Б. Освенский<sup>2</sup>, Ю.Н. Пархоменко<sup>2</sup>, Д.А. Пшенай-Северин<sup>3,4</sup>,  
А.И. Сорокин<sup>2</sup>, И.А. Нефедова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> ОАО ГИРЕДМЕТ, Москва

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет

E-mail: novotelnova@yandex.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2014 г.

Выполнено моделирование процесса создания термоэлектриков методом искрового плазменного спекания (SPS) для получения материалов с улучшенными свойствами. Проанализировано влияние размеров и геометрии матрицы пресс-формы на распределение температурного поля внутри спекаемого образца. Продемонстрирована возможность изготовления функционально-градиентных материалов в SPS-процессе путем применения матриц пресс-формы специальной конфигурации.

В последние годы термоэлектрические генераторы и охладители привлекают все большее внимание исследователей и разработчиков в связи с возможностью их использования для энергосбережения и для термостабилизации систем электронной техники. Эффективность термоэлектрических преобразователей определяется свойствами используемых в них материалов — термоэлектриков. Термоэлектрическая добротность задается формулой

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

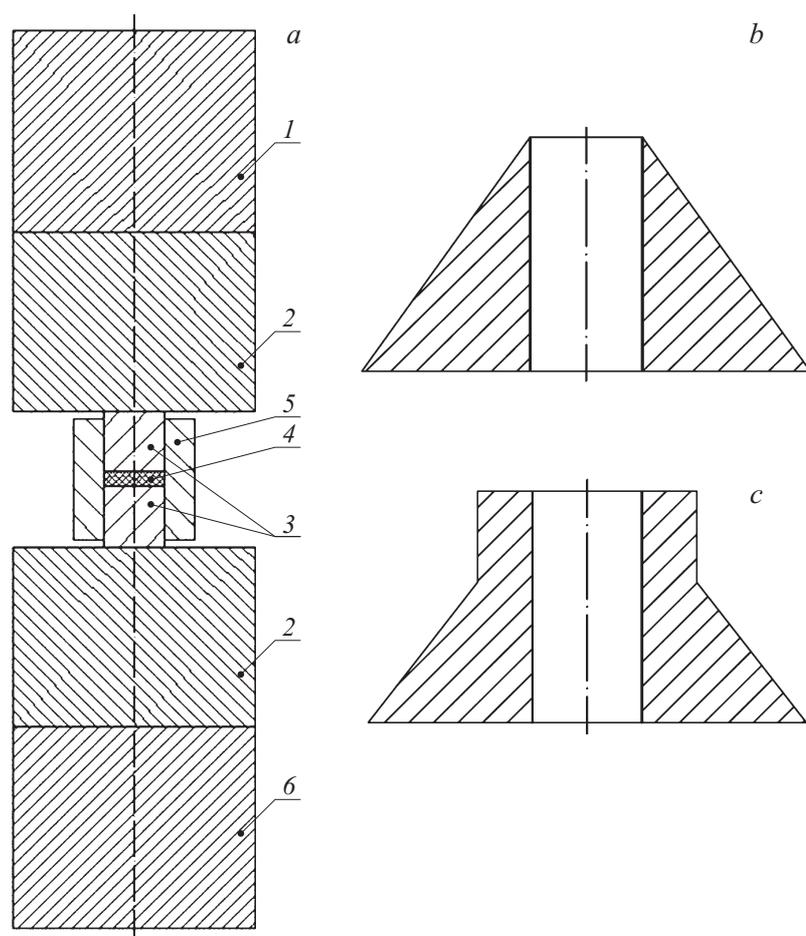
где  $\sigma$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$  — коэффициенты электропроводности, термоэдс и теплопроводности термоэлектрика.

Конечно, указанные кинетические коэффициенты, как и сама добротность, являются функциями температуры. Но термоэлектрические преобразователи по определению должны функционировать в условиях тепловых полей, т.е. каждая точка ветви термоэлемента работает при своей заданной температуре. Это означает, что для оптимизации энергетических параметров термоэлектрических преобразователей удобно использовать ветви термоэлементов с изменяющимися по длине свойствами, т.е. функционально-градиентные термоэлектрики [1–3], свойства которых должны либо непрерывно изменяться от точки к точке, например вследствие специального легирования [1], либо состоять из отдельных секций [2].

Но технологически секционирование ветвей сильно затруднено. Удобным методом получения функционально-градиентных и секционированных материалов является метод искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering — SPS) исходных материалов в виде микро- или нанопорошков. Важно, что максимальной термоэлектрической добротности для заданного состава термоэлектрика соответствует своя температура спекания, которую удастся определить эмпирическим путем [4–6].

Если использовать для SPS-процесса не однородный нанопорошок, а создать градиент его свойств изменением уровня легирования для данного состава, или вообще пространственным изменением химического состава порошка (предварительное секционирование будущей ветви), то удастся получить спеченный функционально-градиентный наноструктурированный термоэлектрик с улучшенными свойствами. Для этого в SPS-процессе необходимо модифицировать температурное поле внутри образца, создавая в нем осевой градиент температуры. В данной работе методом компьютерного моделирования исследуется возможность создания такого функционально-градиентного нанотермоэлектрика.

Нами исследовано распределение температуры и электрического потенциала в рабочей камере SPS-установки, для определенности типа SPS-511S (Япония). Установка состоит из вакуумной камеры с охлаждаемыми водой стальными стенками, внутри которой находится матрица пресс-формы, закрепленная графитовыми вставкам между охлаждаемыми электродами (рис. 1, *a*). Моделирование выполнялось методом конечных элементов в программном комплексе COMSOL Multiphysics.



**Рис. 1.** Схематическая модель установки SPS с цилиндрической матрицей пресс-формы (a), матрицы конической формы (b) и матрицы пресс-формы с коническим основанием (c). 1 — верхний охлаждаемый электрод ( $d = 80$  mm,  $h = 60$  mm); 2 — графитовые вставки ( $d = 80$  mm,  $h = 60$  mm); 3 — верхний и нижний графитовые пуансоны ( $d = 20$  mm,  $h = 20$  mm); 4 — образец ( $d = 20$  mm,  $h = 5$  mm); 5 — матрица пресс-формы ( $d_{int} = 40$  mm,  $d_{ext} = 20$  mm,  $h = 40$  mm); 6 — нижний охлаждаемый электрод ( $d = 80$  mm,  $h = 30$  mm).

Основные уравнения задачи включают в себя уравнение сохранения электрического заряда и уравнение баланса энергии

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{q} = Q_j, \quad (2)$$

где плотности тока  $\mathbf{j}$  и теплоты  $\mathbf{q}$  определяются градиентами электрического потенциала и температуры соответственно

$$\mathbf{j} = \sigma(-\nabla V), \quad \mathbf{q} = \kappa(-\nabla T), \quad (3)$$

здесь  $\sigma$  и  $\kappa$  — коэффициенты электропроводности и теплопроводности,  $c_p$  — удельная теплоемкость,  $\rho$  — плотность материала,  $Q_j = \mathbf{j}(-\nabla V)$  — джоулево тепло.

Тепловые граничные условия задавались из следующих соображений: от боковых поверхностей происходит радиационный отвод тепла

$$-\mathbf{n}(-\kappa \nabla T) = \varepsilon \sigma_{\text{SB}} (T_{\text{amb}}^4 - T_0^4),$$

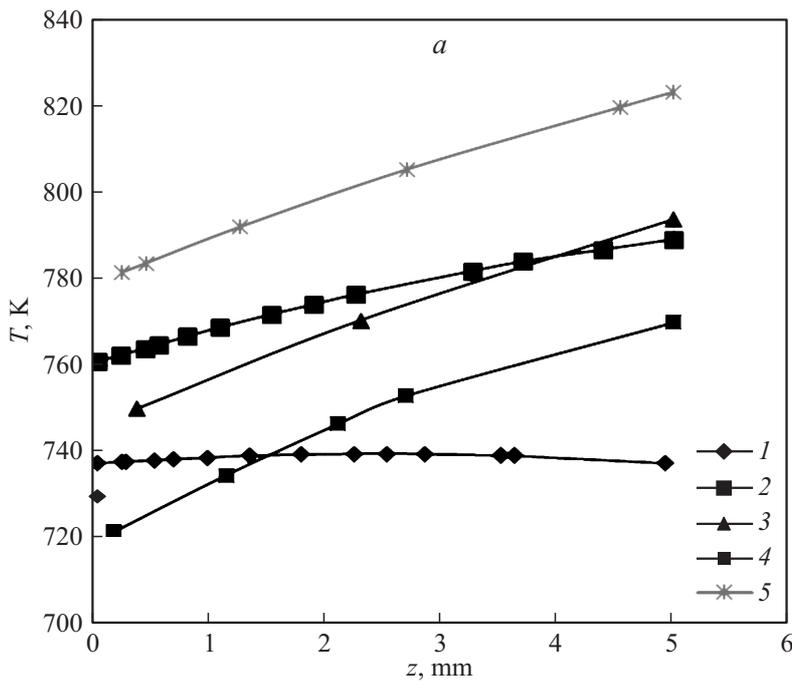
$\varepsilon$  — коэффициенты излучения поверхности для графита и стали, равные 0.75 и 0.657 [7],  $\sigma_{\text{SB}} = 5.670 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$  — постоянная Стефана–Больцмана,  $T_{\text{amb}}$  — температура окружающей среды, которая принималась равной 300 К.

Верхняя поверхность верхнего охлаждаемого электрода и нижняя поверхность нижнего электрода подвергаются водяному охлаждению, для описания которого использовалось уравнение

$$\mathbf{n}(\kappa \nabla T) = h(T_{\text{ext}} - T),$$

где  $h$  — коэффициент теплоотдачи, его значение принималось равным  $370 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ .

Модель учитывает протекание через пресс-форму и образец электрического тока. В соответствии с экспериментом [4–6] для SPS-процесса используется импульсный постоянный ток до 1000 А, длительность импульса составляет 3.3 ms, скважность 2.2. За пакетом из 12 импульсов следует 2 периода отключения тока. В [8] было показано, что при рассматриваемых частотах скин-эффектом можно пренебречь и учитывать для спекания проводящих сред только разогрев Джоуля. В установившемся режиме максимальную температуру образца можно найти, решая стационарную задачу (2). При этом импульсный ток в



**Рис. 2.** Распределение температуры (a) и осевого градиента температуры (b) по толщине спекаемого образца  $z$  для различных конфигураций матриц пресс-форм: цилиндрическая матрица высотой 40 mm, не имеющая (кривая 1) и имеющая (кривая 2) электрический контакт с нижней графитовой вставкой; матрица пресс-формы в виде усеченного конуса высотой 42.5 mm (кривая 3) и 32.5 mm (кривая 4); матрица пресс-формы с цилиндрическим верхом и коническим основанием (кривая 5). Нулю соответствует нижняя граница образца.

модели был заменен на постоянный — 832 А. На границе нижнего электрода электрический потенциал считался нулевым, а на верхнем электроде — равным 1.09 В, что соответствует протеканию заданного тока через верхний охлаждаемый электрод. Боковые поверхности принимались электроизолированными. Для определенности считалось, что верхний и нижний охлаждаемые электроды выполнены из стали NIST; пуансон, матрица пресс-формы и вставка — из графита МПГ-8. При

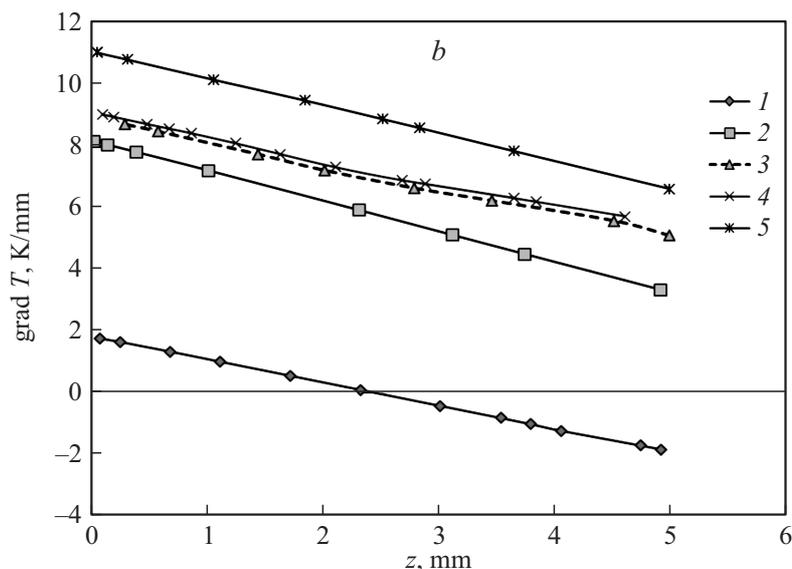
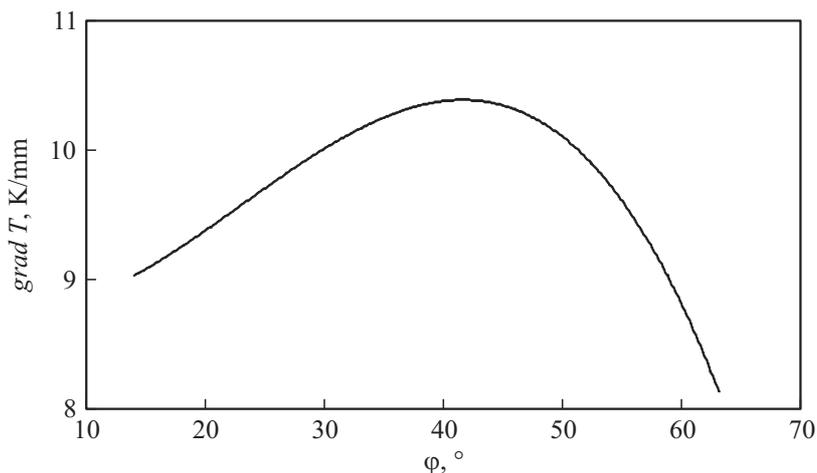


Рис. 2 (продолжение).

расчетах учитывались температурные зависимости электро- и теплопроводности; для графита и стали они пересчитывались из [9–11], а для теллурида висмута — из данных [12,13].

Используемая для SPS матрица пресс-формы, как правило, имеет цилиндрическую форму (дет. 5, рис. 1, *a*). В спекаемых образцах осевой и радиальный градиенты температуры при этом невелики из-за того, что нагрев образца производится как за счет нагревания матрицы, так и за счет нагревания самого образца. Это позволяет производить спекание материалов при практически равномерном распределении температурного поля по всему объему образца; это снижает риск появления в спеченных образцах неоднородностей химического состава или микроструктуры. Аналогичная картина наблюдается нами и при моделировании процесса спекания термоэлектрических материалов в цилиндрической матрице пресс-формы. Перепад температур между центральной (наиболее нагретой) областью и поверхностью образца не превышает 3 К. Увеличение внешнего диаметра цилиндрической матрицы пресс-формы в пределах от 40 до 80 мм приводит к снижению



**Рис. 3.** Зависимость максимальных значений осевого градиента температуры в спекаемом образце теллурида висмута от величины угла  $\varphi$  между образующей конуса и его основанием.

температуры спекаемого материала, а также к уменьшению осевого и радиального градиентов температуры.

При появлении электрического контакта между нижней границей графитовой матрицы и нижней графитовой вкладкой температура в образце увеличивалась, и возникал осевой градиент. При вышеуказанных условиях моделирования разность температур между нижней („холодной“) стороной образца и верхней („горячей“) достигала 25 К.

Ясно, что замена цилиндрической матрицы пресс-формы на более сложную повлияет на распределение температуры в образце. В работе моделировалось распределение температуры при использовании матриц в виде усеченного конуса (рис. 1, *b*) и — с цилиндрическим верхом с коническим основанием (рис. 1, *c*). В обоих случаях предполагалось наличие контакта конического основания матрицы пресс-формы с нижней графитовой вставкой, диаметр конического основания принимался равным 80 мм. Наличие конического расширения основания матрицы приводит к увеличению температуры (рис. 2, *a*) и осевого градиента температуры (рис. 2, *b*). Наибольшего осевого градиента температуры удается достичь при использовании матрицы с коническим основанием

(рис. 2, *b*). Зависимость градиента температуры от угла между образующей конуса и основанием матрицы приведена на рис. 3. Максимальным значениям осевого градиента температуры соответствуют такие геометрические размеры, при которых верхняя граница конического основания находится на уровне спекаемого образца.

В процессе моделирования было установлено, что появлению осевого градиента температуры по толщине образца способствуют создание электрического контакта между нижней границей матрицы пресс-формы и нижней графитовой вставкой и увеличение площади сечения ее основания. Понятно также, что градиент температуры вдоль оси прессования в образце будет зависеть от высоты нижнего пуансона.

Создание осевого градиента температуры при SPS-процессе позволяет в принципе использовать для создания функционально-градиентных термоэлектриков порошки химически разных составов, имеющие различную температуру плавления; в этом случае в высокотемпературной части образца может находиться состав с более высокой температурой плавления.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки: субсидия № 14.579.21.0039 и задание № 3.912.2014/К.

## Список литературы

- [1] *Kuznetsov V.L.* // Thermoelectric Handbook, Macro to Nano / Ed. by D.M. Rowe. Taylor and Francis, 2006. P. 38(1–12).
- [2] *El-Genk M.S., Saber H.H.* // Thermoelectric Handbook, Macro to Nano / Ed. by D.M. Rowe. Taylor and Francis, 2006. P. 43(1–13).
- [3] *Анатычук Л.И., Вихор Л.Н.* Функционально градиентные термоэлектрические материалы. Институт термоэлектричества, 2012, Украина. 180 с.
- [4] *Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Lavrentev M.G., Sorokin A.I., Pshenai-Severin D.A., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu.* // J. Electronic Materials. 2013. V. 42. N 7. P. 2110–2113.
- [5] *Бублик В.Т., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Лаврентьев М.Г., Освенский В.Б., Булат Л.П., Пивоваров Г.И., Сорокин А.И., Табачкова Н.Ю.* // Термоэлектрики и их применения. СПб.: Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 2013. С. 23–28.
- [6] *Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Pshenai-Severin D.A., Sorokin A.I.* // J. Electronic Materials. 2014. V. 43. N 6. P. 2121–2126.

- [7] [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://traverss.ru/grafitovaya\\_folga\\_graf/](http://traverss.ru/grafitovaya_folga_graf/), свободный. Яз. англ.
- [8] *Anselmi-Tamburinia U., Gennarib S., Garaya J.E., Munir Z.A.* // *Materials Science and Engineering*. А. 2005. V. 394. P. 139–148.
- [9] *Hust J.G.* NBS Special Publication. 1984. V. 260-89. [Электронный ресурс]. Режим доступа: (<http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-89.PDF>) /, свободный. Яз. англ.
- [10] [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://traverss.ru/grafitovaya\\_folga\\_graf/](http://traverss.ru/grafitovaya_folga_graf/), свободный. Яз. англ.
- [11] *Hust J.G., Giarratano P.J.* // NBS Special Publication. 1975. V. 260-46. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-46.PDF> /, свободный. Яз. англ.
- [12] *Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г., Омаров З.М.* // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2013. В. 9. С. 1–5.
- [13] *Stecker K., Süßmann H., Eichler W., Heiliger W., Stordeur M., Wiss Z.* Martin-Luther-Univ., Halle/Wittenberg, math-naturwiss. 1978. V. R27. N 5. S. 5.