

01.1;01.3;05.1;08.1

Исследование механизмов уплотнения нанопорошков скуттерудитов CoSb_3 в процессе активированного полем спекания

© А.С. Тукмакова¹, Д.Б. Щеглова¹, А.П. Новицкий², А.И. Воронин², В.В. Ховайло^{2,3}, А.В. Новотельнова¹¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия³ Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия
E-mail: astukmakova@itmo.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2020 г.

В окончательной редакции 23 июня 2020 г.

Принято к публикации 23 июня 2020 г.

Проведен расчет параметров уплотнения порошков термоэлектрика CoSb_3 при активированном полем спекании. Получены значения энергии активации вязкого течения, чувствительности к скорости деформации и комплексного параметра материала, характеризующего состояние вязкого течения. Выявлено, что уплотнение порошков обусловлено механизмами проскальзывания зерен в образце. Проведено компьютерное моделирование процесса спекания методом конечных элементов. Рассчитано изменение размеров образца с использованием модели вязкотекучей деформации. Показано соответствие результатов моделирования экспериментальным данным.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, активированное полем спекание, моделирование уплотнения порошковых материалов, кинетика спекания, скуттерудиты, термоэлектрики.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.50003.18296

Обработка порошковых термоэлектрических материалов методом активированного полем спекания (искрового плазменного спекания) [1] позволяет улучшать показатели эффективности термоэлектриков. Механизмы, обуславливающие спекание и уплотнение нанопорошков, до сих пор остаются неясными. Для анализа процессов спекания и уплотнения целесообразно применять феноменологический подход, основанный на анализе кинетики спекания и уменьшения относительного объема пор образца [2]. Анализ скорости изменения пористости материала может дать оценку механизма уплотнения: дислокационного, диффузионного или уплотнения за счет проскальзывания и поворота зерен. Подобные данные могут быть полезны для анализа факторов формирования структуры материала, определяющей его конечные физические свойства. Этот подход был успешно опробован в порошковой металлургии и потенциально может применяться для анализа спекания термоэлектриков. Однако в литературе недостаточно исследований, посвященных изучению механизмов уплотнения термоэлектрических порошков.

В настоящей работе представлено исследование процесса уплотнения скуттерудита CoSb_3 , являющегося перспективным среднетемпературным термоэлектриком [3]. Проведен анализ экспериментальной скорости изменения пористости образца. В результате анализа были получены значения следующих параметров: комплексного параметра материала, энергии активации, чувствительности к скорости деформации.

Далее с использованием полученных параметров было проведено моделирование методом конечных элементов.

Целью моделирования был расчет изменения высоты образца в ходе уплотнения порошка, основанный на модели вязкотекучей деформации. Соответствие расчетной усадки образца экспериментальным данным может свидетельствовать о возможности применения рассматриваемого подхода для моделирования спекания термоэлектрических порошков.

Образец химического состава CoSb_3 был приготовлен методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Плавка взвешенных в стехиометрическом соотношении Co (99.9%) и Sb (99.9995%) проводилась в корундовом тигле с закалкой в медную изложницу цилиндрической формы. Для компенсации испарения сурьмы во время индукционной плавки, обусловленного высоким давлением насыщенных паров сурьмы при высоких температурах, к исходной стехиометрической смеси добавлялось 2 mass% Sb. Полученный образец отжигался в течение 42 h при температуре 650°C в вакууме. Отожженный брусок был подвергнут механическому размолу в планетарной мельнице (Pulverisette 5, Fritsch, Германия) в течение 15 min со скоростью 200 rpm с использованием стальных размольных стаканов объемом 20 ml, заполненных аргоном, и 40 размольных шаров диаметром 5 mm. Порошки спекались методом искрового плазменного спекания (Labox 650, Sinter Land, Япония) при температуре 923 K и одноосном давлении 56 MPa. Образец имел цилиндрическую форму, диаметр 15 mm и начальную высоту 4.15 mm. Изменение плотности тока и температуры спекания представлено на рис. 1.

Изменение пористости было рассчитано исходя из экспериментального изменения высоты образца, соот-

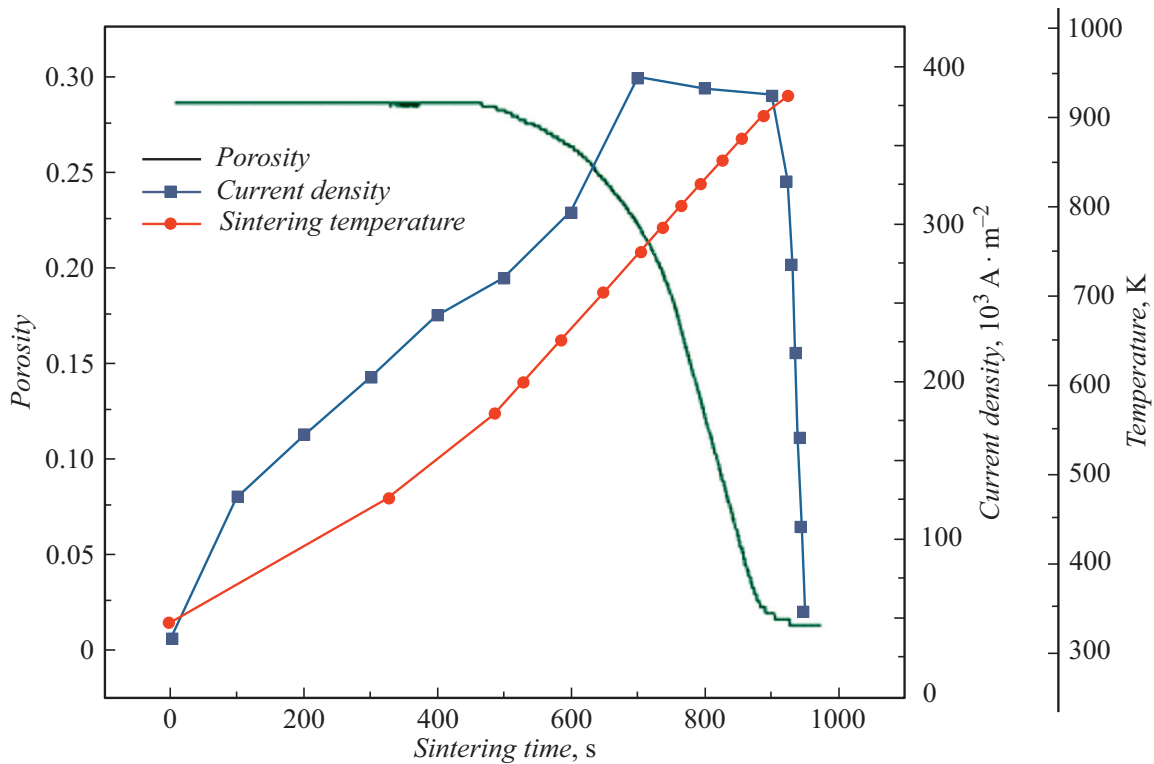


Рис. 1. Зависимости пористости образца, плотности тока и температуры спекания от времени спекания.

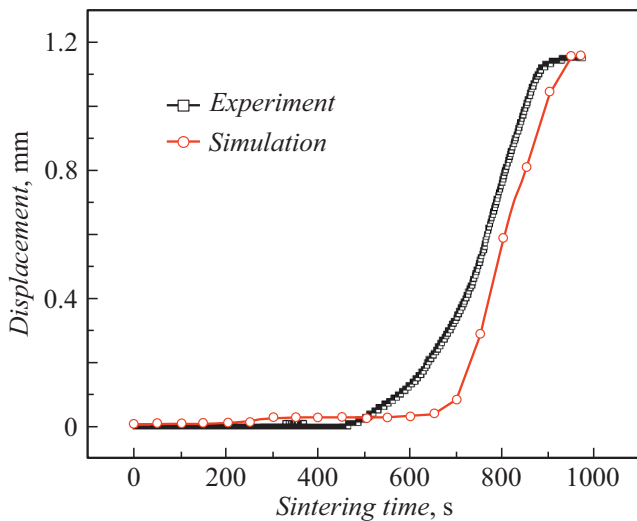


Рис. 2. Экспериментальное и расчетное уменьшение высоты образца CoSb_3 в течение процесса спекания. Начальная высота образца 4.15 mm, диаметр 15 mm.

ветствующего смещению пуансона (рис. 2). Конечная относительная плотность образца составляла 0.988; теоретическая плотность была принята равной $7644 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. График изменения пористости представлен на рис. 1.

На базе уравнения для напряжений и вязкотекучих деформаций в пористом теле [4] в работе [2] было

выведено уравнение для скорости изменения пористости

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \left(\frac{\sigma_z}{A_m T^m \exp(mQ/RT)} \right)^{1/m} (3\theta/2)^{(m+1)/2m} \times (1 - \theta)^{(m-3)/2m}, \quad (1)$$

где t — время, σ_z — одноосное внешнее давление, θ — пористость, A_m — комплексный параметр материала, Q — энергия активации (вязкого течения), m — чувствительность к скорости деформации, R — газовая постоянная, T — температура.

На рис. 3 показана рассчитанная функция $\partial \theta / \partial t$ для образца CoSb_3 . При помощи MS Excel был проведен анализ этой зависимости и рассчитаны параметры спекания m , Q и A_m . При анализе использовался метод обобщенного понижающего градиента, подходящий для гладких нелинейных задач. Расчет проводился для отдельных моментов времени, характеризующихся определенными значениями температуры и пористости. Начальная температура составила 333.15 K, давление было постоянным и равнялось 56 МПа, начальная пористость была 0.33. Результаты расчета представлены в таблице.

Далее было проведено моделирование процесса спекания в программе Comsol Multiphysics. Материал образца считался нелинейным и деформировался в соответствии с моделью вязкого течения (модель Гарофало), для применения которой необходимо использование полученных параметров m , Q и A_m . Деформация остальных элементов установки описывалась при помощи закона Гука.

Расчетные параметры уплотнения

Время, s	m	$A_m, Pa \cdot s^m / K^m$	$Q, kJ/mol$
0	0.403	236.384	120
1	0.499	462.7903	120
324	0.499	462.7903	120
324.5	0.360	462.7569	120
483.5	0.424	462.7903	120
527	0.450	462.7903	120
585	0.481	462.7903	120
647.5	0.512	462.7903	120
705	0.536	462.7903	120
735	0.546	462.7903	120
765.5	0.551	462.7903	120
793.5	0.551	462.7903	120
825.5	0.547	462.7903	120
855.5	0.533	462.7903	120
888.5	0.507	462.7903	120
924.5	0.499	462.7903	120

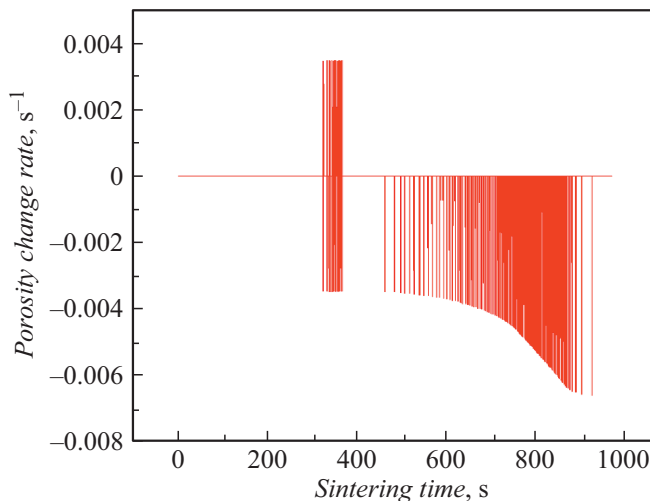


Рис. 3. Скорость изменения пористости образца (данные получены в результате расчета).

В качестве граничного условия для механических расчетов применялось экспериментальное давление 56 МПа, приложенное к одному из электродов. Все смещения на торце противоположного электрода равнялись нулю. В модели учитывались процессы теплопереноса, электропереноса, теплового расширения. Плотность тока и нагрев образца соответствовали экспериментальным (рис. 1). Подробное описание геометрии установки, математической модели и граничных условий приведено в [5].

Коэффициент теплового расширения $CoSb_3$ был принят равным $9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [6]. Коэффициенты теплопроводности κ и электропроводности σ_{el} зависели от относительной плотности в соответствии с моделями [7,8]:

$$\kappa = \kappa_{solid}(T)(1 - \theta/\theta_m)^{3/2},$$

$$\rho_{el} = \rho_{el.solid}(T)(1 - \theta/\theta_m)^{-3/2},$$

где κ_{solid} и $\rho_{el.solid}$ — коэффициенты теплопроводности и электросопротивления кристаллического материала, температурные зависимости которых были взяты из работы [9]. Зависимость модуля Юнга E от пористости была взята из работы [10] и описывалась функцией $E = E_s \rho_r^{3.2}$, где $\rho_r = 1 - \theta$ — относительная плотность, E_s — модуль Юнга кристаллического материала, который был принят равным 148 GPa [11].

Результаты расчета уменьшения высоты пористого образца за счет уплотнения представлены на рис. 2. Характер зависимости, полученной расчетным путем, соответствует экспериментальному. Таким образом, математическая модель вязкого течения может применяться для анализа спекания порошков термоэлектриков.

Анализ величины параметра m может дать оценку механизма уплотнения порошка. Значения m , близкие к единице [12,13], указывают на диффузионные механизмы. При значениях m , близких к 0.5 [14], преобладают механизмы проскальзывания зерен. Значения $m = 0.2-0.33$ [15] характерны для дислокационных механизмов. Значения параметра m для $CoSb_3$ указывают на уплотнение материала за счет механизмов проскальзывания зерен, так как в среднем величина m изменяется от 0.4 до 0.55.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-38-00371 (компьютерное моделирование). Экспериментальная часть исследования выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10282). Один из авторов (В.В.Х.) благодарит за поддержку по контракту № 02.A03.21.0011 в рамках постановления Правительства РФ № 211.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Rathel J., Herrmann M. // Adv. Eng. Mater. 2014. V. 16. N 7. P. 830–849.
- [2] Wei X., Back C., Izhevskov O., Khasanov O.L., Haines C.D., Olevsky E.A. // Materials. 2015. V. 8. P. 6043–6061.
- [3] Rogl G., Rogl P. // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2017. V. 4. P. 50–57.
- [4] Olevsky E.A. // Mater. Sci. Eng. R. 1998. V. 23. N 2. P. 41–100.
- [5] Tukmakova A., Novotelnova A., Samusevich K., Usenko A., Moskovskikh D., Smirnov A., Mirofyanchenko E., Takagi T., Miki H., Khovaylo V. // Materials. 2019. V. 12. N 4. P. 570–583.
- [6] Rogl G., Zhang L., Rogl P., Grytsiv A., Falmbigl M., Rajs D., Kriegisch M., Müller H., Bauer E., Koppensteiner J.

- Schranz W., Zehetbauer M., Henkie Z., Maple M.B.* // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 043507.
- [7] *Montes J.M., Cuevas F.G., Cintas J., Ternero F., Caballero E.S.* // *Electrical and electronic properties of materials*. London: Intech Open, 2018. P. 408–441.
- [8] *Montes J.M., Cuevas F.G., Cintas J., Gallardo J.M.* // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. N 2. P. 822–835.
- [9] *Kawaharada Y., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S.* // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 315. N 1-2. P. 193–197.
- [10] *Жданович Г.М.* Теория прессования металлических порошков. М.: Металлургия, 1969. 264 с.
- [11] *Zhang L., Rogl G., Grytsiv A., Puchegger S., Koppensteiner J., Spieckermann F., Kabelka H., Reinecker M., Rogl P., Schranz W., Zehetbauer M., Carpentere M.A.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2010. V. 170. N 1-3. P. 26-31.
- [12] *Herring C.* // *J. Appl. Phys.* 1950. V. 21. N 5. P. 437–445.
- [13] *Nabarro F.R.N.* // *Phil. Mag.* 1967. V. 16. N 140. P. 231–237.
- [14] *Gifkins R.C.* // *Met. Mater. Trans. A.* 1976. V. 7. N 8. P. 1225–1232.
- [15] *Weertman J.* // *J. Appl. Phys.* 1957. V. 28. N 10. P. 1185–1189.