УДК 621.362; 621.315.562

Формирование градиентного температурного поля в процессе искрового плазменного спекания термоэлектриков

Д-р миз.-мат. наук, профессор **Булат Л.П.** bulat@irbt-itmo.ru
Канд. техн. наук, доц. **Новотельнова А.В.** novotelnova@yandex.ru
Тукмакова А.С. tukmashh@rambler.ru, **Ережеп Д.Е.** darhan1305@gmail.com
Опря К.А. kristinaoprja@mail.ru
Университет ИТМО
191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Проведено компьютерное моделирование процесса искрового плазменного спекания термоэлектриков. В процессе моделирования учитывалось одновременное воздействие на образец теплового и электрического поля. Исследована возможность создания в образце в процессе спекания градиентного температурного поля. Проанализированы факторы, влияющие на величину перепада температур. Получено распределение температуры и тепловых потоков в установке. К появлению градиентного температурного поля приводит наличие контакта матрицы пресс-формы с нижней графитовой вставкой. Причиной его возникновения служит неоднородное распределение теплового потока, большая часть которого уходит в сторону контакта матрицы пресс-формы и нижней графитовой вставки. Изменение формы матрицы, а именно, увеличение ее основания, может влиять на перераспределение теплового поля, и, следовательно, на величину перепада температур в образце. Увеличения значения перепада температур между верхней («горячей») и нижней («холодной») сторонами образца удается достичь при использовании прямоугольного профиля расширения основания матрицы пресс-формы. Выявлена зависимость перепада температур от высоты основания матрицы пресс-формы.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, термоэлектрические материалы, наноструктуры, компьютерное моделирование, термоэлектрическая добротность, теплопроводность, тепловые и электрические поля, матрица пресс-формы, градиентное поле температур, термоэлектрические преобразователи, термоэлектрические охладители.

On the formation of the gradient temperature fields in the spark plasma sintering process

D.Sc., professor **Bulat L.P.** bulat@irbt-itmo.ru
Ph.D. **Novotelnova A.V.** novotelnova@yandex.ru
Tukmakova A.S. tukmashh@rambler.ru, **Yerezhep D.E.** darhan1305@gmail.com
Oprya K.A. kristinaoprja@mail.ru

The computer simulation of the spark plasma sintering process (SPS process) has been carried out. The simultaneous impact of thermal and electrical fields was considered. The capability of creating of the gradient temperature field during the SPS process has been studied. Factors having impact on temperature field distribution have been analyzed. Contact between die and lower graphite insert leads to gradient temperature field formation. The reason is inhomogeneous thermal field distribution, a large part of which goes in the direction of the contact. The change of die configuration, namely, the increasing of foundation size, leads to changes in thermal fields distribution and temperature difference as a result. Greater values of the distribution between lower (cool) and upper (hot) interfaces of the sample can be obtained when using rectangular shape of die foundation. The height dependence of temperature difference has been showed.

Keywords: Spark plasma sintering, thermoelectrics, nanostructures, computer simulation, figure of merit, thermal conductivity, thermal and electrical fields, die, gradient temperature field, thermoelectric converters, thermoelectric coolers.

Термоэлектрические преобразователи (термоэлектрические охладители, термоэлектрические генераторы) работают в условиях значительного перепада температур на длине их ветвей. Для поддержания высокого уровня термоэлектрической добротности изделий, функциональные объемные свойства материалов, из которых их выполняют, такие как электропроводность, теплопроводность, коэффициент Зеебека также должны изменяться на всем протяжении ветви.

Изготовление термоэлектрических материалов, функциональные свойства которых систематически изменяются по объему образца, представляет собой сложную технологическую задачу [1].

Одним из путей решения этой задачи является искровое плазменное спекание нанопорошков (Spark Plasma Sintering – SPS). В настоящей работе рассматривается возможный способ формирования градиентного поля температур в образце на основе твердого раствора теллурида висмута. [2]. Для определенности, процесс спекания рассмотрен на примере рабочей камеры SPS-установки типа SPS-511S (Япония). Структурная схема этой установки приведена на рис.1.

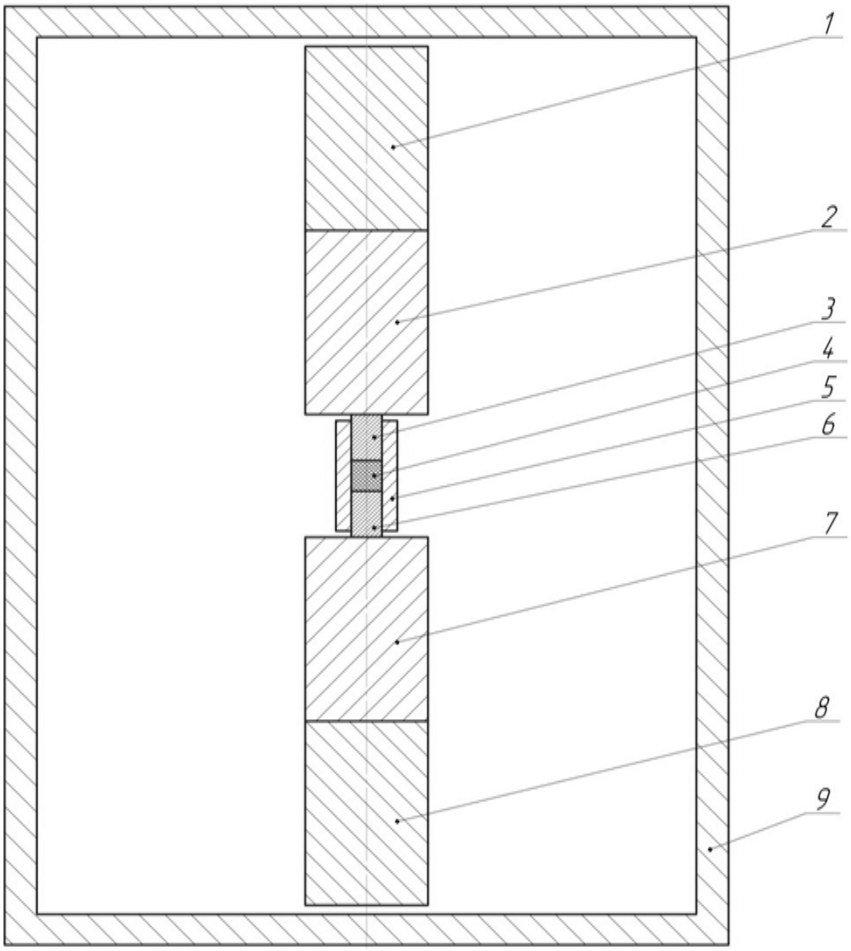

Рис. 1. Схема установки искрового плазменного спекания

1 – верхний охлаждаемый электрод (d_e=80 мм, h_e=60 мм);
2, 7 – графитовые вставки (d_g=80мм, h_g=60мм); 3, 6 – верхний и нижний графитовые пуансоны (d_p=20мм, h_p=20мм); 4 – образец (d=20мм, h=21 мм);
5 – матрица пресс-форма (d_{int}=40 мм, d_{ext}=20мм, h_d=40мм);
8 – нижний охлаждаемый электрод (d_e=80 мм, h_e=60 мм), 9 – корпус вакуумной камеры

Данная установка состоит из вакуумной камеры с охлаждаемыми водой стальными стенками, внутри которой находится пресс-форма, закрепленная графитовыми вставкам между стальными охлаждаемыми электродами.

В процессе искрового плазменного спекания 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 [3, 4]. Амплитуда импульсов изменяется в процессе спекания, благодаря чему изменяется действующая плотность тока. Увеличение температуры спекаемого образца происходит вследствие джоулева разогрева.

Верхний и нижний охлаждаемые электроды выполнены из стали NIST; пуансон, матрица пресс-формы и вставка – из графита МПГ-8. При расчетах учитывались температурные зависимости теплоемкости, электро- и теплопроводности для графита и стали [5-7]. Методика описания свойств материалов в модели изложена в [8-11]. Для описания свойств теллурида висмута были использованы экспериментальные данные работ [12, 13].

Для исследования влияния геометрии графитовой матрицы пресс-формы выполнялось компьютерное моделирование методом конечных элементов в программном комплексе COMSOL Multiphysics.

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

$$\mathrm{div}\,\mathrm{j} = 0,$$
$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \mathrm{div}\,\mathrm{q} + \mathrm{j}\nabla\varphi = 0,$$

где плотности тока **j** и теплоты **q** определяются градиентами электрического потенциала и температуры соответственно

$$j = -\sigma\nabla\varphi,\ \mathrm{q} = -\kappa\nabla T\ .$$

Здесь σ и κ - коэффициенты электропроводности и теплопроводности, c_p – удельная теплоемкость, ρ – плотность материала, $Q_j = -\mathbf{j}\nabla\varphi$ - джоулево тепло

Тепловые граничные условия задавались из следующих соображений: верхняя поверхность верхнего охлаждаемого электрода и нижняя поверхность нижнего электрода подвергаются водяному охлаждению, для описания которого использовалось уравнение:

$$\boldsymbol{n}(\kappa\nabla T) = K_b(T_{ext} - T),$$

где K_b – коэффициент теплоотдачи; его значение принималось равным 370 Вт/ (м^2 ·К).

Для боковых поверхностей задавалось условие радиационного теплообмена с поверхностями установки.

В установившемся режиме задачу распределения температурных и электрических полей можно найти, решая стационарную задачу и замещая импульсное токовое воздействие на воздействие постоянным током. Такая замена возможна, так как для исследуемых материалов возникновение скин-эффекта исключено.

Для описания электрических полей в граничных условиях на верхнем электроде задавалось значение плотности постоянного тока, соответствующей эффективному значению импульсного тока. В случае симметрично расположенной относительно образца цилиндрической матрицы, не контак-

тирующей с нижней графитовой вставкой, это значение составляло $J=1{,}4\cdot10^5$ А/м^2. Так как изменение геометрических размеров и формы матрицы при неизменном значении плотности тока на верхнем электроде приводит к изменению температуры спекания, в процессе моделирования значение плотности постоянного тока выбиралось из условия достижения на нижней стороне образца температуры спекания 733 К.

Нижнему стальному электроду приписывался потенциал равный потенциалу земли. Боковые поверхности принимались электроизолированными.

В некоторых случаях в процессе спекания необходимо формировать градиентное поле температур в спекаемом материале. Обычно, в процессе спекания используют цилиндрические матрицы пресс-формы (дет. 5 на рис. 1). При этом в образце образуется симметричное электрическое и тепловое поле (рис. 2 а, б.).

а

б

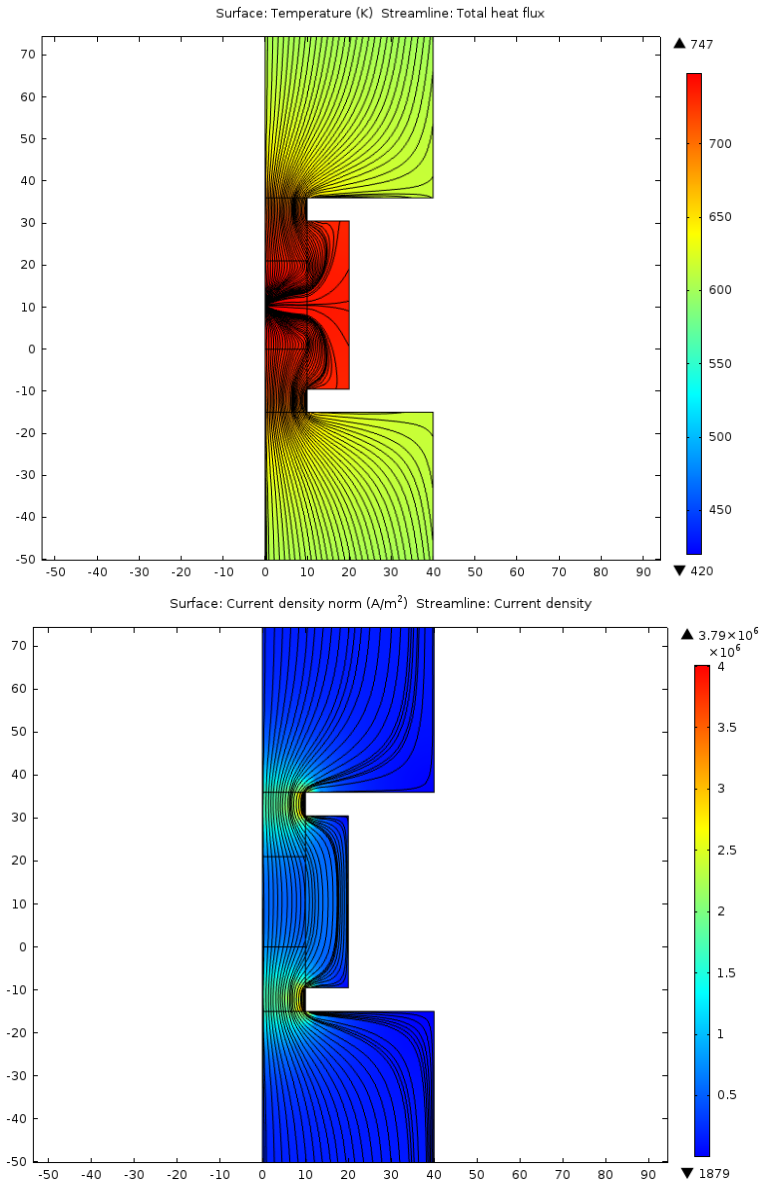

Рис. 2. Распределение температуры и теплового потока (а) и плотности электрического тока (б) в продольном сечении фрагмента установки (образца, матрице пресс-формы и пуансонах) при спекании с использованием симметричной цилиндрической матрицы пресс-формы

При симметричном расположении цилиндрической матрицы относительно образца и отсутствии контакта с нижней графитовой вставкой распределение теплового потока также

симметрично. Область, в которой тепловой поток меняет свое направление, расположена в центре образца. Температура верхней и нижней сторон образца в этом случае при спекании будет одинакова.

Появлению осевого градиента температуры в процессе спекания способствует электрический контакт матрицы пресс-формы с нижней графитовой вставкой.

Смещение матрицы к графитовой вставке приводит к изменению температурного поля образца. Распределения температуры, теплового потока и плотности тока для этого случая приведено на рис. 3 а, б.

а

б

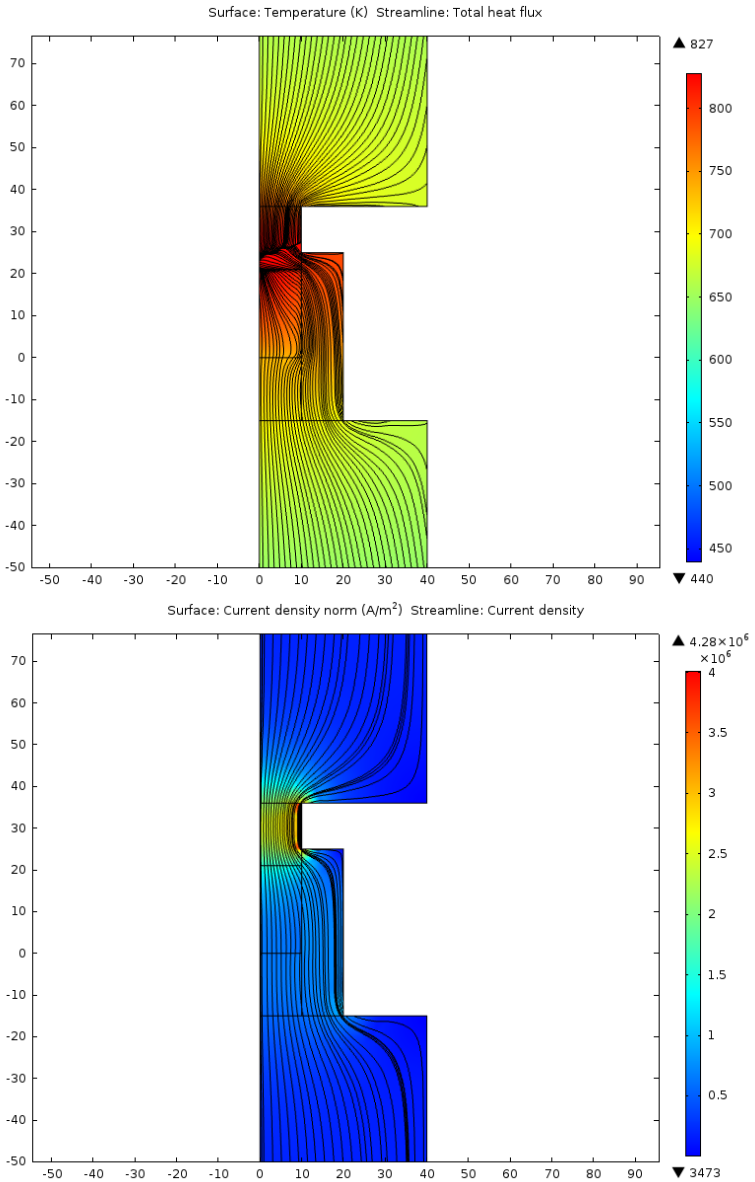

Рис. 3. Распределение температуры и теплового потока (а) и плотности электрического тока (б) в продольном сечении фрагмента установки (образца, матрице пресс-формы и пуансонах) при спекании с использованием цилиндрической матрицы пресс-формы, смещенной к нижней графитовой вставке

Между нижней («холодной») и верхней («горячей») сторонами образца появляется разность температур (рис. 4). Нулевому значению координаты *z* на графике соответствует нижняя граница образца.

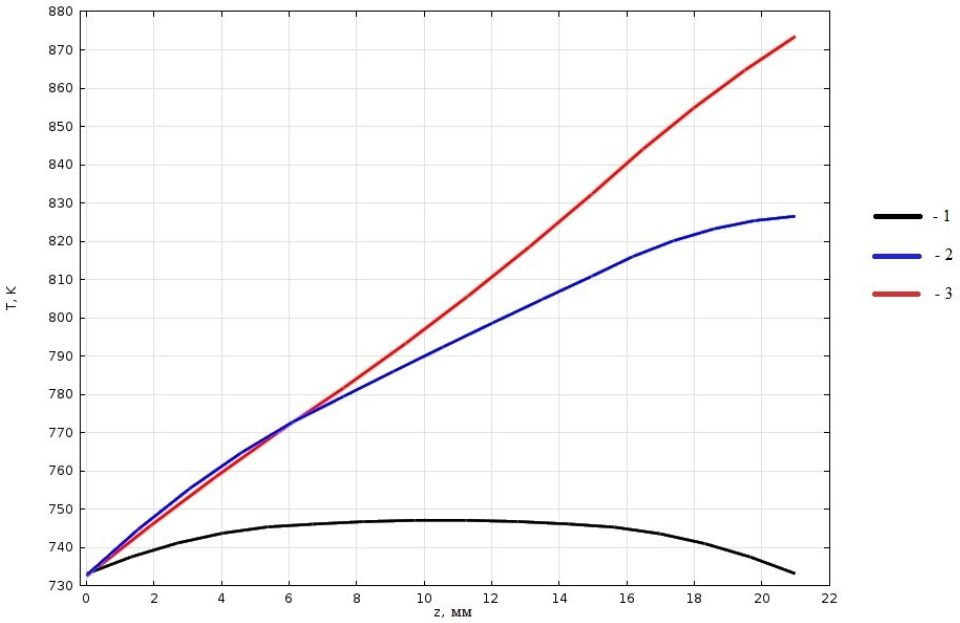

Рис. 4. Распределение температуры вдоль оси *z* образца:
1 –цилиндрическая матрица, расположенная симметрично относительно образца,
2 –цилиндрическая матрица, контактирующая с нижней графитовой вставкой,
3 – цилиндрическая матрица с расширенным основанием

Изменения в распределении тепловых полей вызваны как происходящими при этом изменениями в распределении электрических полей в образце и матрице пресс-формы, так и появлением контакта, через который тепловой поток из матрицы пресс-формы отводит избыточное тепло в графитовую вставку.

Увеличение площади теплового контакта должно приводить к росту перепада температур между сторонами образца. С этой целью может быть усовершенствована конструкция графитовой матрицы пресс-формы (рис.5.).

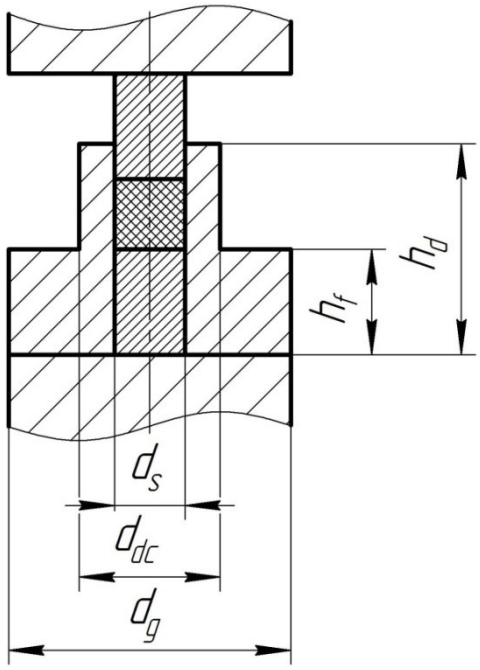

Рис. 5. Схематичное представление фрагмента установки искрового плазменного спекания с матрицей пресс-формы с прямоугольным основанием

Верхняя часть матрицы пресс-формы имеет цилиндрическую форму с внешним диаметром d_{dc}. Наружный диаметр нижней части матрицы пресс-формы был выбран равным диаметру нижней графитовой вставки d_g для обеспечения лучших условий теплообмена между этими деталями. Соотношение диаметров $d_{dc}<d_g$ соблюдалось для всех рассмотренных конфигураций матрицы пресс-формы.

На рис. 6 а, б приведено распределение температуры, тепловых потоков и плотности тока для случая спекания в матрице пресс-формы с расширенным основанием.

а

б

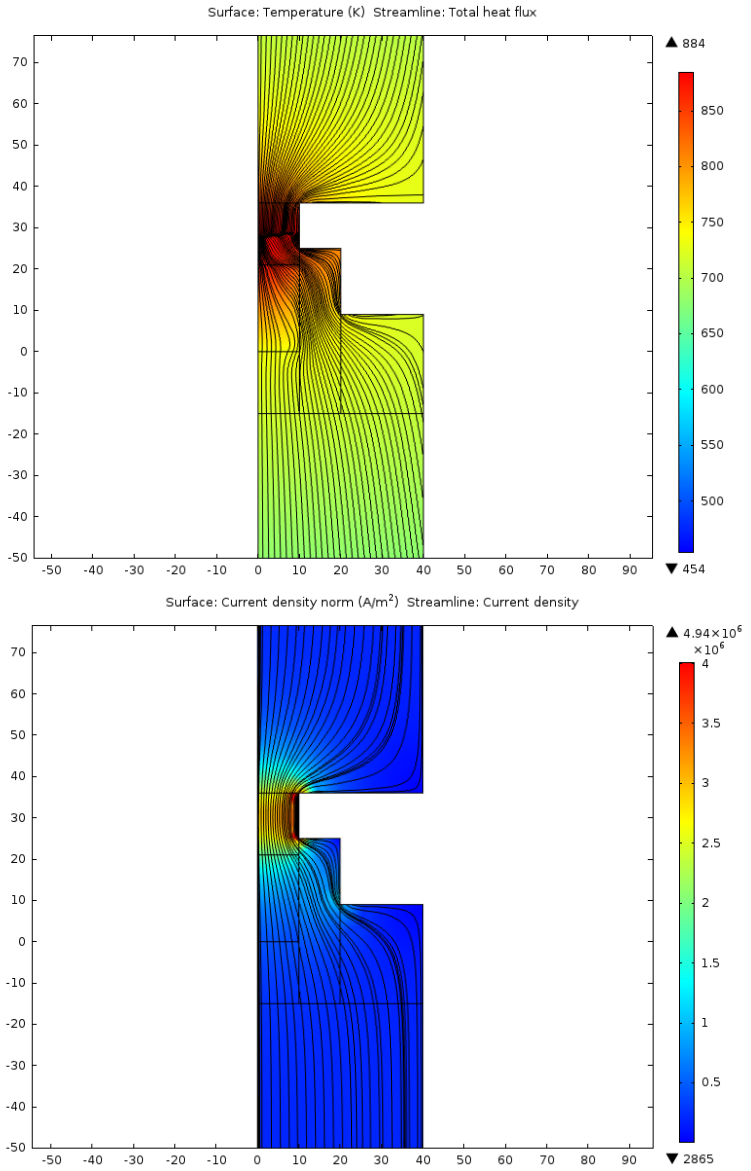

Рис. 6. Распределение температуры и теплового потока (а) и плотности электрического тока (б) в продольном сечении фрагмента установки (образца, матрице пресс-формы и пуансонах) при спекании с использованием матрицы пресс-формы с расширенным основанием, смещенной к нижней графитовой вставке

Распределение температуры по толщине образца, рассчитанное вдоль осевой линии, для случая спекания в матрице пресс-формы с высотой основания h_f, равной 24 мм приведено на рис. 4 (кривая 3).

Анализировалось влияние на температурное поле внутри спекаемого образца геометрических параметров расширенного основания. На рис. 7 приведена зависимость величины перепада температур от высоты прямоугольного профиля h_f. Диаметр верхней цилиндрической части составлял 40 мм.

Основание данной матрицы принималось равным 80 мм. Высота h_f варьировала от 0 (цилиндрическая матрица с внешним диаметром равным h_{dc}) до 36 мм.

Расширение основания матрицы способствует более эффективному отводу тепла и увеличению перепада температуры между нижней стороной образца и его верхней стороной. При этом имеет значение не только площадь контакта, но и высота основания.

Наибольшие значения перепада температуры имеют место в том случае, когда верхняя граница расширенного основания матрицы пресс-формы перекрывает нижнюю часть образца на 30-50% от его высоты (рис.7).

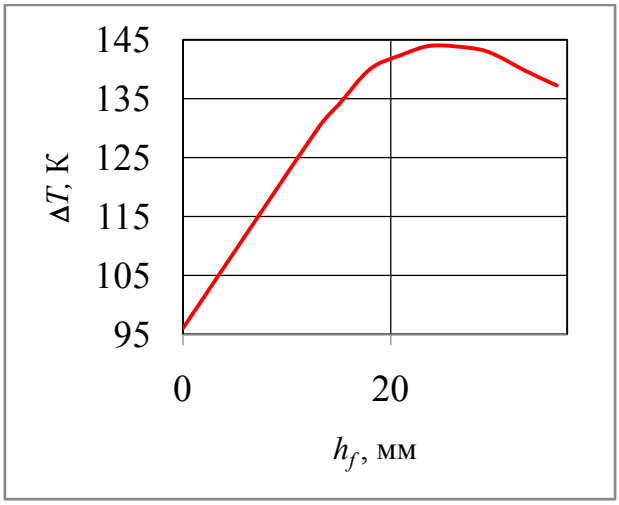

Рис. 7. Зависимость перепада температуры по высоте образца от геометрических параметров основания матрицы пресс-формы

Таким образом, установлено, что модификация конструкции матрицы пресс-формы установки обеспечивает возникновение осевого градиента температуры в образце.

При создании функционально градиентных материалов, в объеме спекаемого образца целенаправленно непрерывно изменяют состав материала, или делают образец со слоистой структурой, спекая несколько слоев, состоящих из нанопорошков различного состава. При этом, непрерывно или дискретно изменяются электро- и теплофизические свойства материала в объеме образца. Воздействие такого рода модификации состава материала не оказывает существенного влияния на характер распределения тепловых полей в процессе спекания. Благоприятная для термического воздействия на материал температура также изменяется непрерывно по объему. Предложенная в настоящей работе модификация условий получения материалов позволяет целенаправленно модифицировать температурное поле для получения функционально градиентных материалов для термоэлектрических применений.

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ (субсидия № RFMEFI57914X0039-14.579.21.0039 и задание №3/912/2014/K).

Список литературы

1. *Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор.* Функционально градиентные термоэлектрические материалы. Институт термоэлектричества, 2012, Украина. 180 с.

2. 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. // *Journal of Electronic Materials.* – 2013. – V. 42. – № 7. – P.2110-2113.

3. *Бублик В., Драбкин И., Каратаев В., Лаврентьев М., Освенский В., Булат Л.П., Пивоваров Г., Сорокин А., Табачкова Н.* / Термоэлектрики и их применения. – СПб: Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 2013. - С. 23-28.

4. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B, Parkhomenko Yu.N., Pshenai-Severin D.A., Sorokin A.I. // *Journal of Electronic Materials*. – 2014. – V. 43. – № 6. – P.2121-2126

5. Hust J.G. Standard Reference Materials: A Fine-Grained, Isotropic Graphite for Use as NBS Thermophysical Property RM′s from 5 to 2500 K// NBS Special Publication 260-89, 1984.

6. Графитовая фольга графлекс / Сайт ЗАО ТраверсТрансТрейд. М., 2010. Заглавие с экрана [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://traverss.ru/grafitovaya_folga_graf /, свободный. Яз. рус. (дата обращения 11.05.2014).

7. Hust J.G., Giarratano P.J. Standard Reference Materials: Thermal Conductivity and Electrical Resistivity Standard Reference Materials: Austenitic Stainless Steel, SRM′s 735 and 798, from 4 to 1200 K // NBS Special Publication 260-46, 1975 [Электронный ресурс]. Системные требования: Adobe Reader. Режим доступа: http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-46.PDF/, свободный. Яз. англ. (дата обращения 11.05.2014).

8. *Булат Л.П., Новотельнова А.В., Нефедова И.А., Пшенай-Северин Д.А., Гуревич Ю.Г.* Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – СПб, 2014. - Вып. 93. - № 5. - С. 38-45.

9. *Булат Л.П., Драбкин И.А., Новотельнова А.В., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Пшенай-Северин Д.А., Сорокин А.И., Нефедова И.А.* Письма в Журнал технической физики. - Санкт-Петербург, 2014. - Т. 40. - № 21. - С. 79-87.

10. *Булат Л.П., Драбкин И.А., Новотельнова А.В., Освенский В.Б., Пшенай-Северин Д.А., Сорокин А.И., Тукмакова А.С.* Управление тепловыми полями при искровом плазменном спекании термоэлектриков // Термоэлектрики и их применения. – СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2015. С.40-45.

11. *Булат Л.П., Драбкин И.А., Новотельнова А.В., Освенский В.Б., Пшенай-Северин Д.А., Сорокин А.И., Опря К.А.* Динамика процесса создания термоэлектриков в импульсных электрических полях// Термоэлектрики и их применения. – СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2015. С.35-39.

12. *Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г., Омаров З.М.* Температурная зависимость теплопроводности и электропроводности Bi_2Te_3 и его расплава // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2013. Вып. 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. *R*27. N 5. S. 5.

Статья поступила в редакцию 06.11.2015 г.