

ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

План лекции

1. Кристаллизация из расплава
 - » 1.1. Анизотропия свойств
 - » 1.2. Методика процесса
2. Порошковая металлургия
 - » 2.1. Методы синтеза
 - » 2.2. Методы измельчения
 - » 2.3 Методы компактирования



1.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСПЛАВА



Анизотропия свойств

Анизотропия – различие свойств среды в различных направлениях внутри этой среды.

Большинство термоэлектрических соединений характеризуется **кубической** кристаллической решеткой или имеют параметры близкие к ней.

Наиболее ярким примером, демонстрирующий анизотропию термоэлектрических свойств, является соединение на основе халькогенида висмута и сурьмы.

Анизотропия свойств



$$a = 4,3835 \pm 0,0005 \text{ \AA}$$

$$c = 30,487 \pm 0,001 \text{ \AA}$$



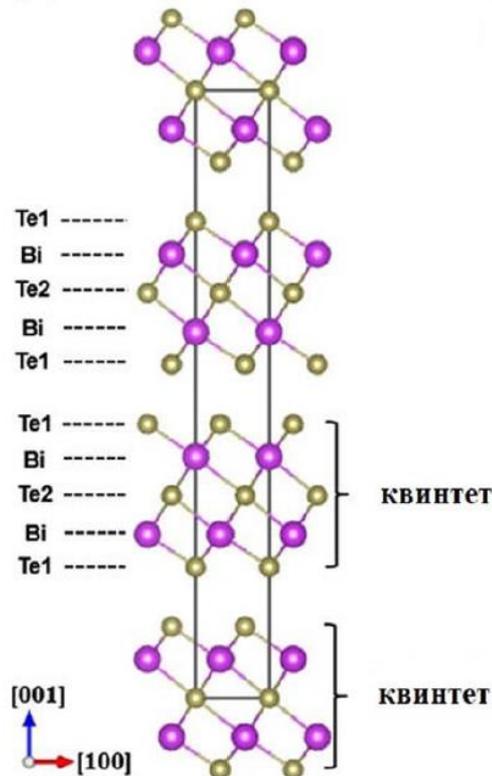
$$a = 4,264 \pm 0,0005 \text{ \AA}$$

$$c = 30,458 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

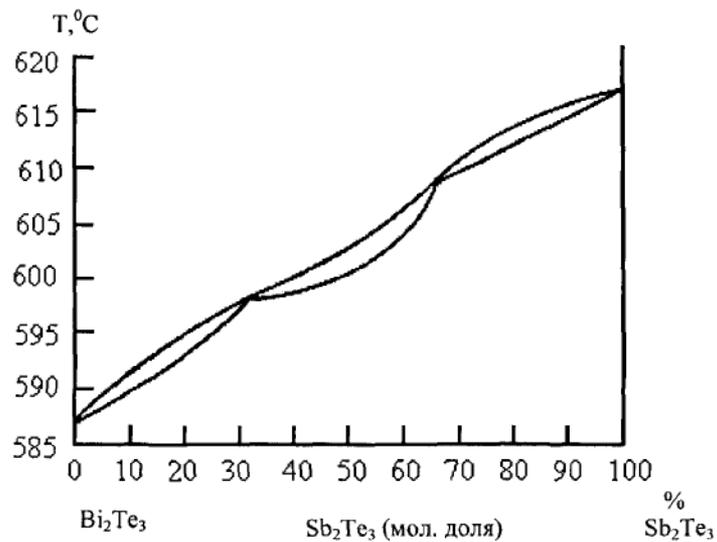
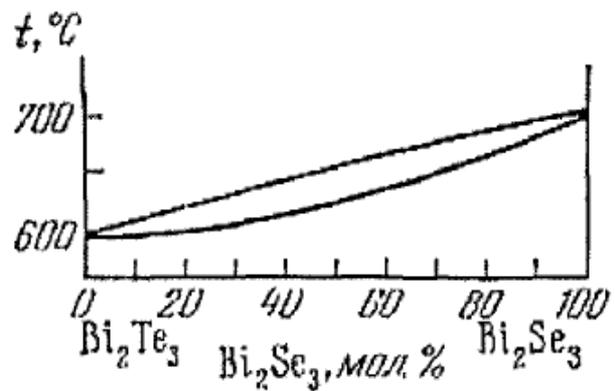


$$a = 4,134 \pm 0,0005 \text{ \AA}$$

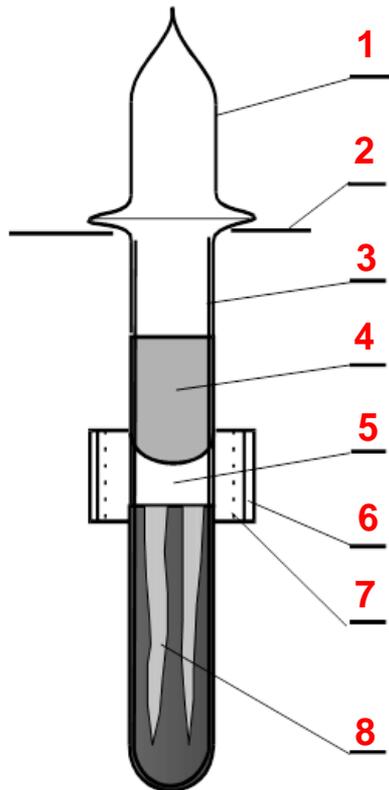
$$c = 28,546 \text{ \AA}$$



Методика процесса



Методика процесса



- 1 – кварцевая ампула
- 2 – подвижная металлическая плита;
- 3 – слой пироуглерода;
- 4 – подпитывающий термоэлектрический материал;
- 5 – расплавленная зона ТЭМ;
- 6 – неподвижный нагреватель сопротивления;
- 7 – спираль из нихромовой проволоки;
- 8 – слиток ТЭМ со столбчато-ориентированной микроструктурой.



2.

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ



Порошковая металлургия

Порошковая металлургия – область науки и техники, охватывающая производство металлических порошков, а также изделий из них или их смесей с неметаллическими порошками.

ТЭМ (термоэлектрический материал) – это металлическое или химическое соединение, обладающее термоэлектрическими свойствами.

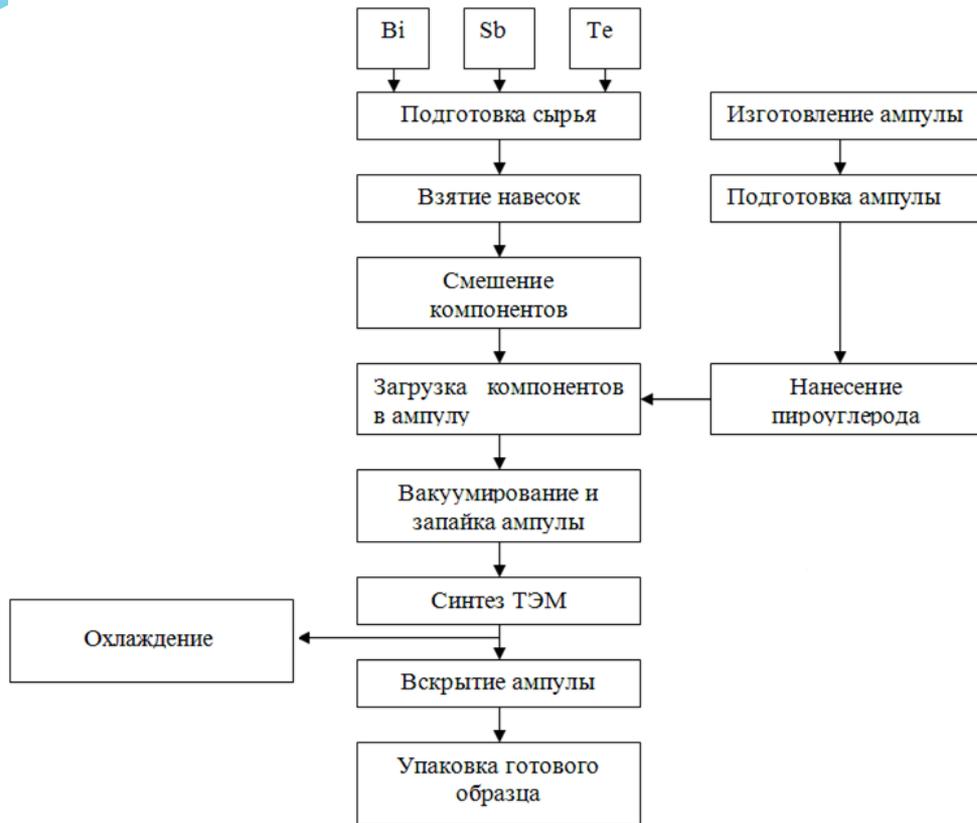
Основные методы порошковой металлургии (ПМ):

- 1) измельчение исходных компонентов;
- 2) предварительная подготовка смеси (шихты);
- 3) компактирование (формовка);
- 4) спекание/экструзия/горячее прессование;
- 5) дополнительные технологические операции

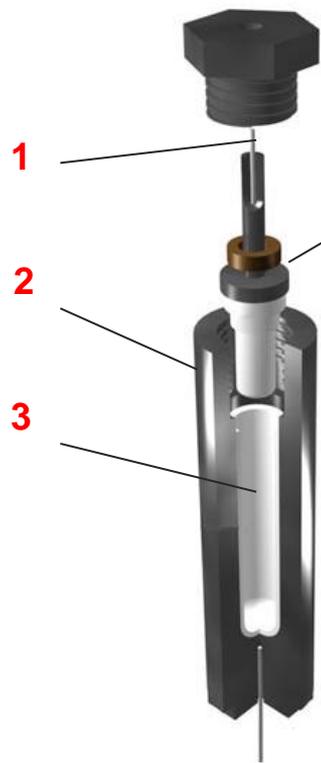
Методы синтеза ТЭМ

- » Ампульный синтез
- » Гидротермальный синтез
- » Механохимический синтез
- » Направленная кристаллизация

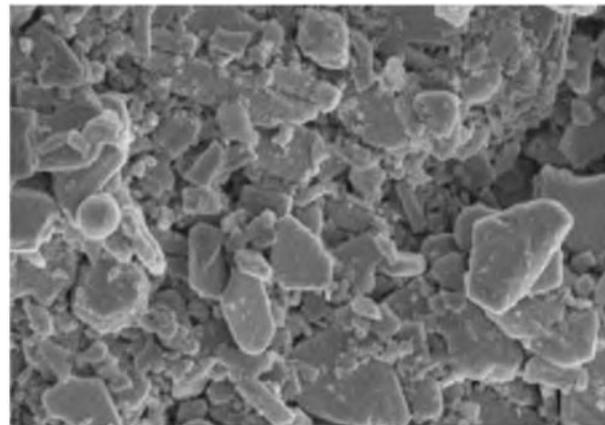
Ампульный синтез



Гидротермальный синтез



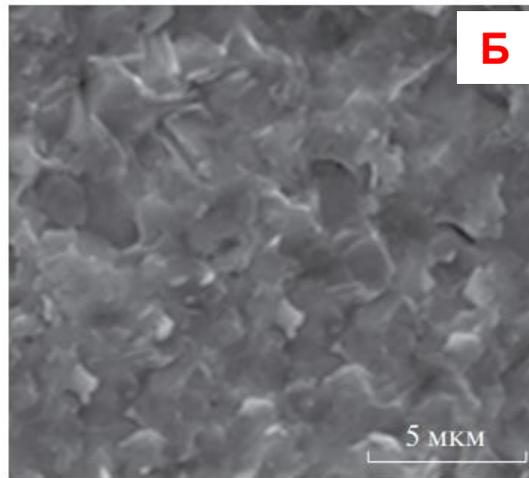
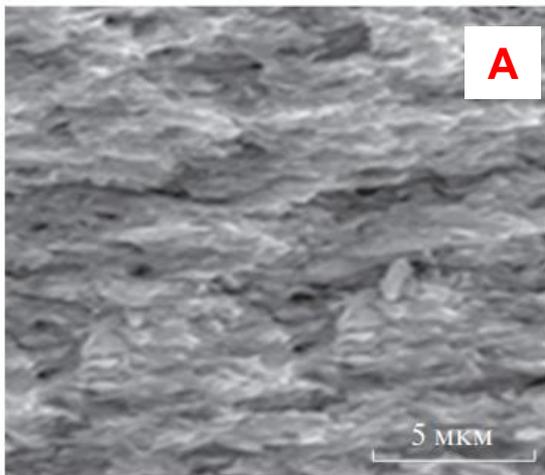
- 1 – термопара
- 2 – автоклав
- 3 – тефлоновая ячейка
- 4 – крышка с уплотнительным КОЛЬЦОМ



200 nm

Гидротермальный синтез

- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- TeO_2
- $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- NaOH
- поли(1-этиленпирролидин-2-он)
- этан 1,2-диол (этиленгликоль)



Механохимический синтез

Сущность метода: Инициирование химических реакций на поверхности твердого тела, подвергающегося измельчению, вследствие которого повышается дефектность поверхностных слоев.

Размер наноструктур: Возможен синтез карбидов, нитридов, боридов и других соединений с различной степенью дефектности и размером от 10 нм. Агрегаты из частиц достигают размеров нескольких микрометров.

Достоинства: Относительно высокая производительность, возможность получения нанокompозитов, наибольшая экологическая чистота.

Недостатки: Загрязнение порошка материалом футеровки и мелющих тел, ограниченность минимального частиц. Широкое распределение по размерам.

Методы измельчения

Механическое измельчение применяется для получения порошков хрупких металлов и сплавов.

По теории Ребиндера П.А., работа, затрачиваемая на измельчение:

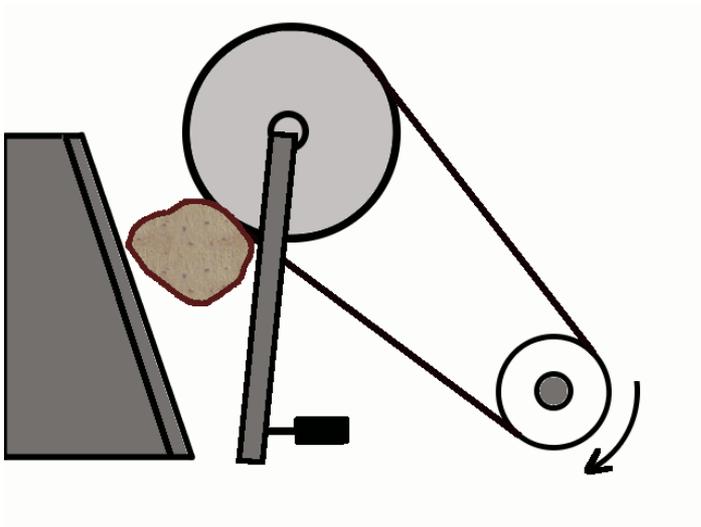
$$\Delta A = \gamma \Delta S + \kappa \Delta V, \text{ где}$$

$\gamma \Delta S$ – энергия, расходуемая на образование новых поверхностей раздела

$\kappa \Delta V$ – объемная энергия деформации

Соотношение энергий указывает на грубое или тонкое измельчение

Щековая дробилка

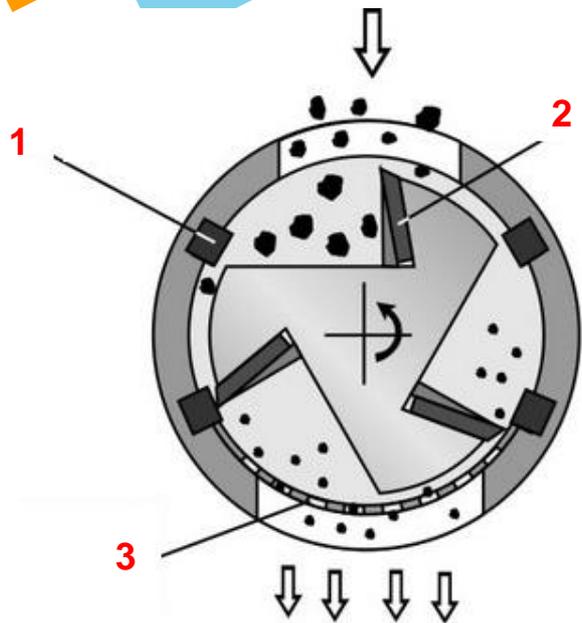


Принципиальная схема работы дробилки



Щековая дробилка ЩД-10

Ножевая мельница



1 – нож неподвижный

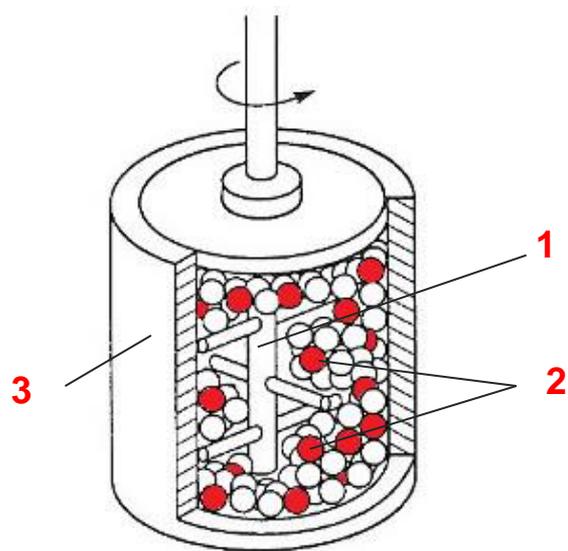
2 – нож подвижный на роторе

3 – сито



Ножевая роторная мельница

Аттритор



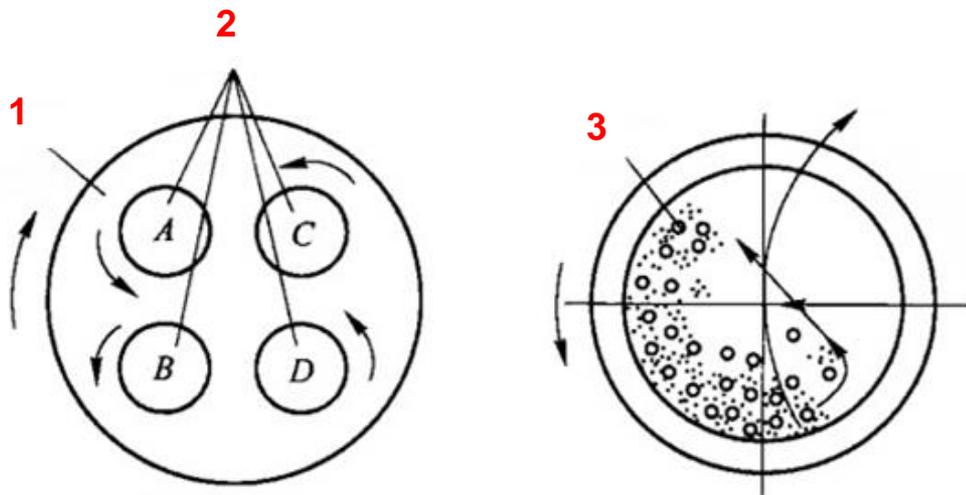
1 – агитатор/лопастная мешалка

2 – измельчаемый материал

3 – контейнер



Планетарно-шаровая мельница



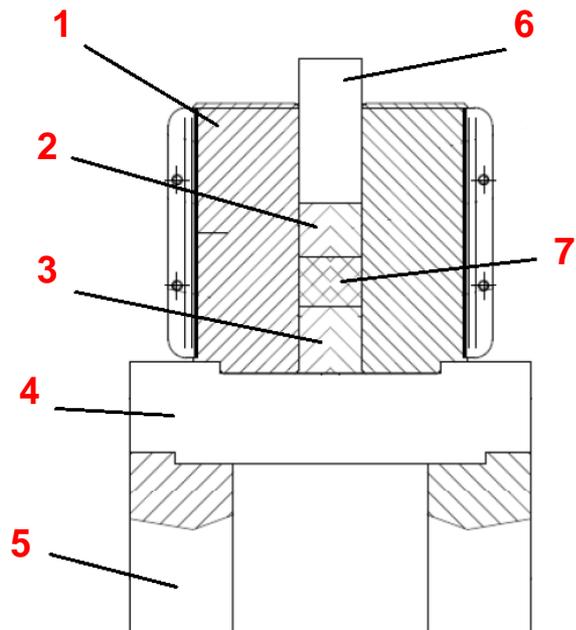
- 1 – планетарный диск
- 2 – размольные стаканы
- 3 – мелющие тела



Методы компактирования

Спекание – сложный физико-химический процесс, который сопровождается последовательным или одновременным протеканием комплекса разнообразных явлений. При спекании изменяется структура и свойства порошковых тел, их размер, протекают процессы поверхностной, граничной и объемной диффузии, имеют место различные дислокационные явления, релаксация напряжений, рекристаллизация и др.

Горячее прессование



1 – контейнер с нагревателем

2 – верхняя пресс-шайба

3 – нижняя пресс-шайба

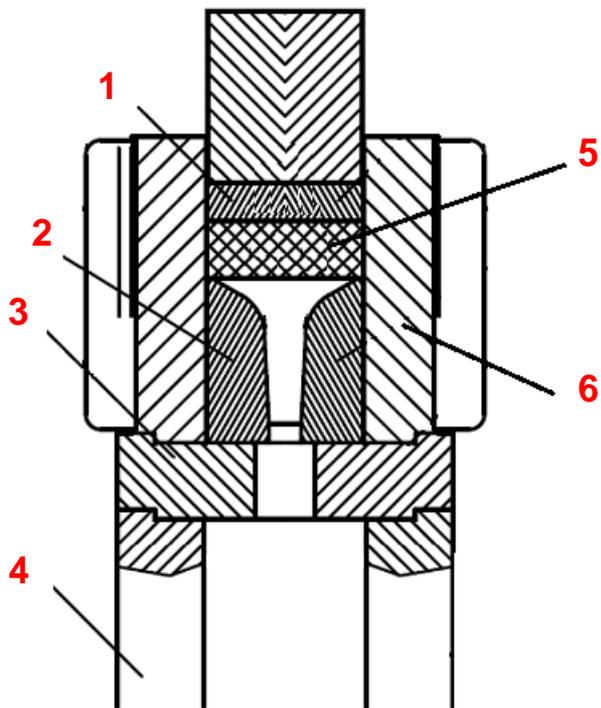
4 – подставка-кольцо

5 – подставка

6 – пуансон

7 – брикет ТЭМ

Горячая экструзия



1 – пресс-шайба с толкателем

2 – фильера

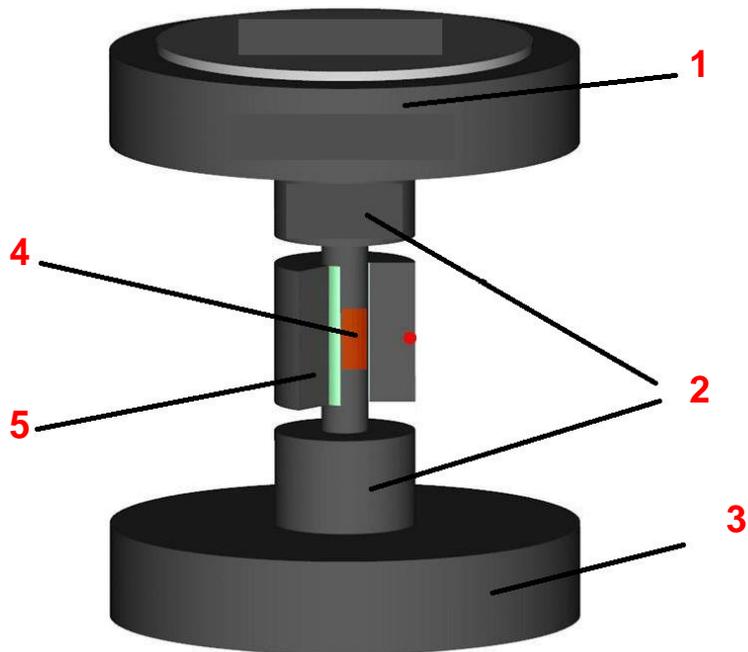
3 – подставка-кольцо

4 – подставка

5 – брикет ТЭМ

6 – контейнер с нагревателем

Искровое плазменное спекание



1 – верхний электрод

2 – графитовые пуансоны

3 – нижний электрод

4 – порошок ТЭМ

5 – графитовая пресс-форма

Искровое плазменное спекание

Плазменный нагрев

Джоулево тепло

