

ЛЕКЦИЯ 17. ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

1. Кристаллизация из расплава

1.1. 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.

Bi₂Te₃

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

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

Sb₂Te₃

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

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

Bi₂Se₃

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

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

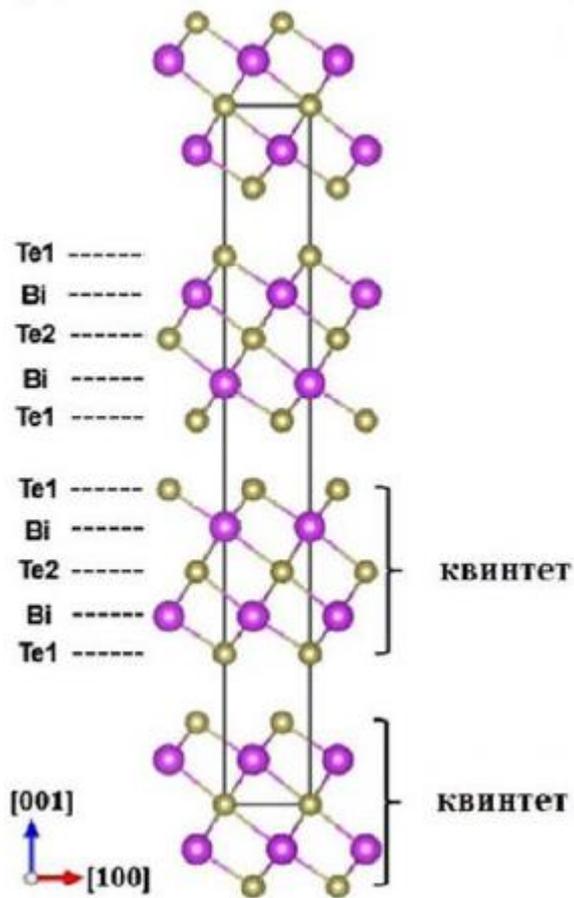


Рисунок 1. Соединение на основе халькогида висмута и сурьмы, с выделенными квинтетами

1.2. Методика процесса

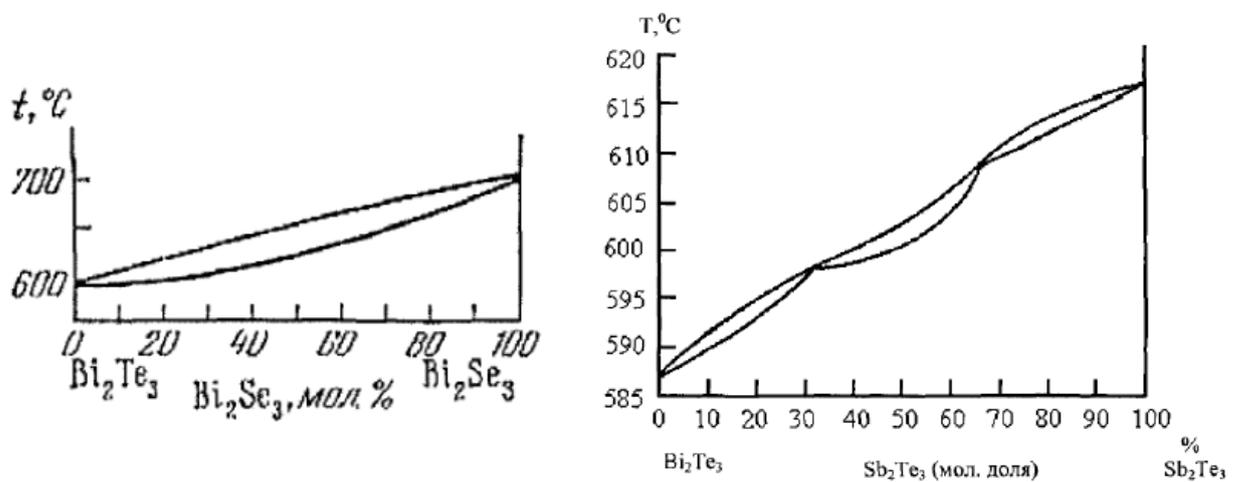


Рисунок 2. Методика процесса



Рисунок 3. Устройство синтеза

2. 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.

2.1. Методы синтеза

Методы синтеза ТЭМ:

- Ампульный синтез;
- Гидротермальный синтез;
- Механохимический синтез;
- Направленная кристаллизация.

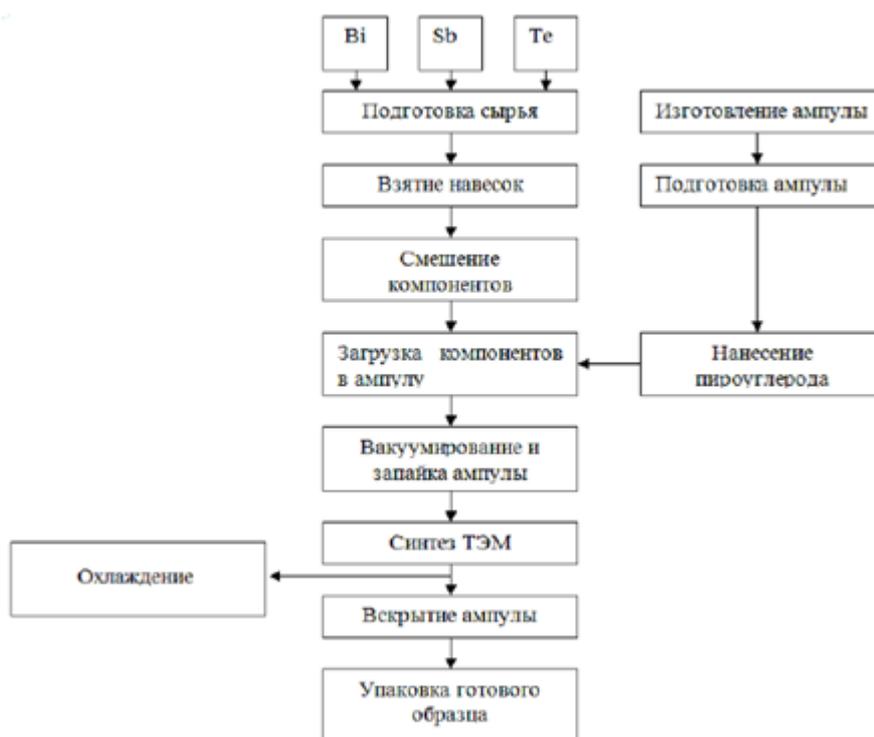


Рисунок 4. Ампульный синтез



Рисунок 5. 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)

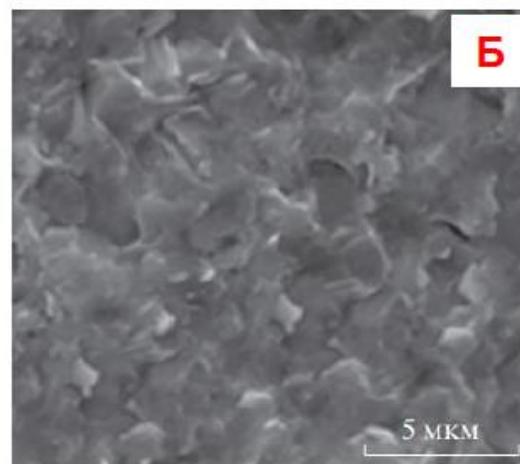
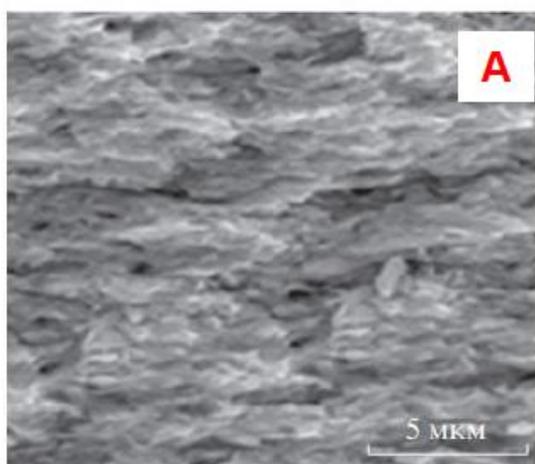


Рисунок 6. Поверхности образцов

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.

2.2. Методы измельчения

Механическое измельчение применяется для получения порошков хрупких металлов и сплавов.

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

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

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

$k \Delta V$ – объемная энергия деформации

Соотношение энергий указывает на грубое или тонкое измельчение.

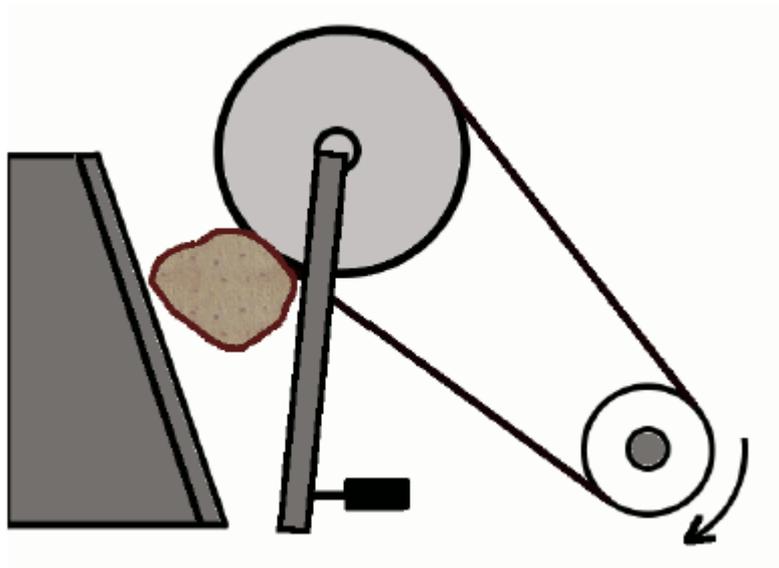


Рисунок 7. Принципиальная схема работы дробилки



Рисунок 8. Щековая дробилка ЩД-10

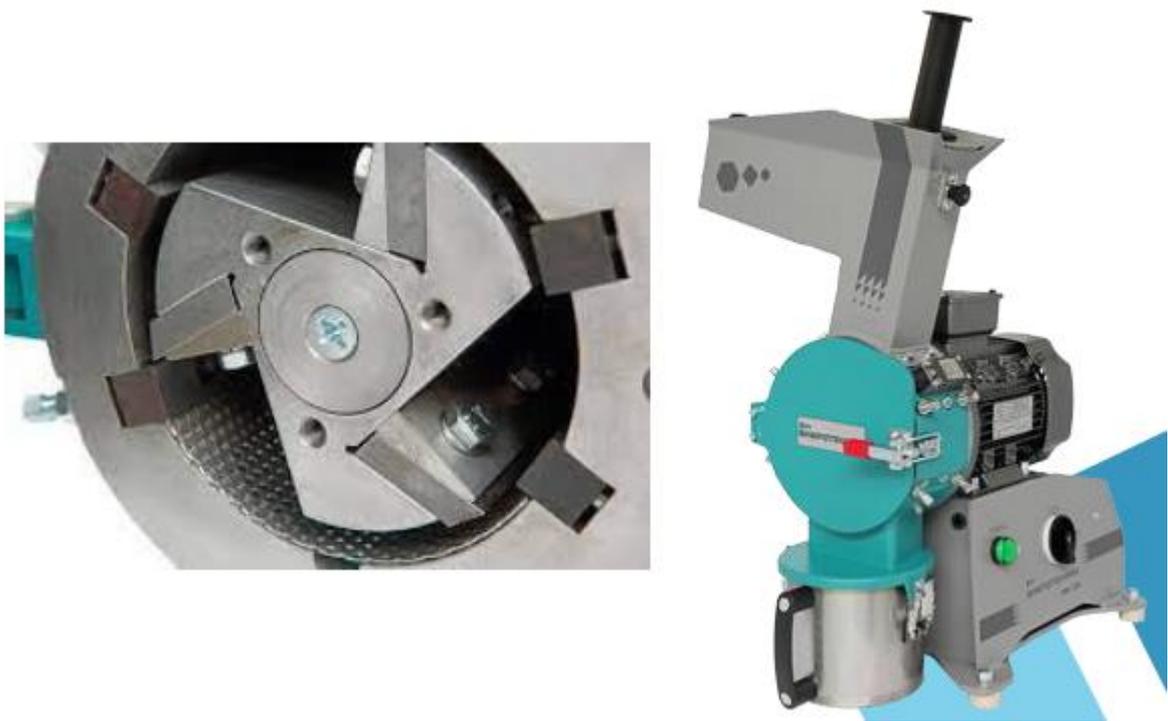
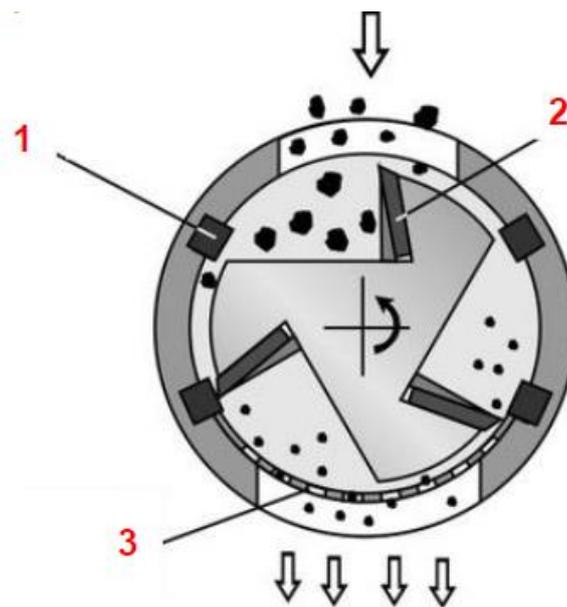
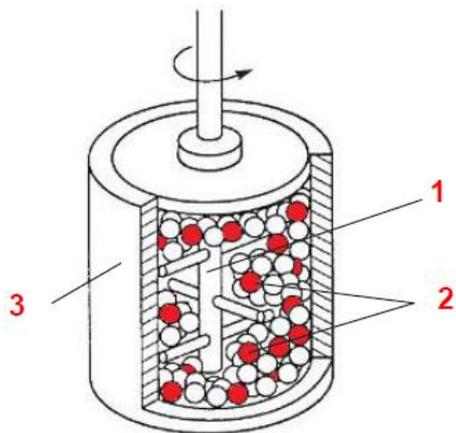


Рисунок 9. Ножевая роторная мельница



- 1 – нож неподвижный
- 2 – нож подвижный на роторе
- 3 – сито

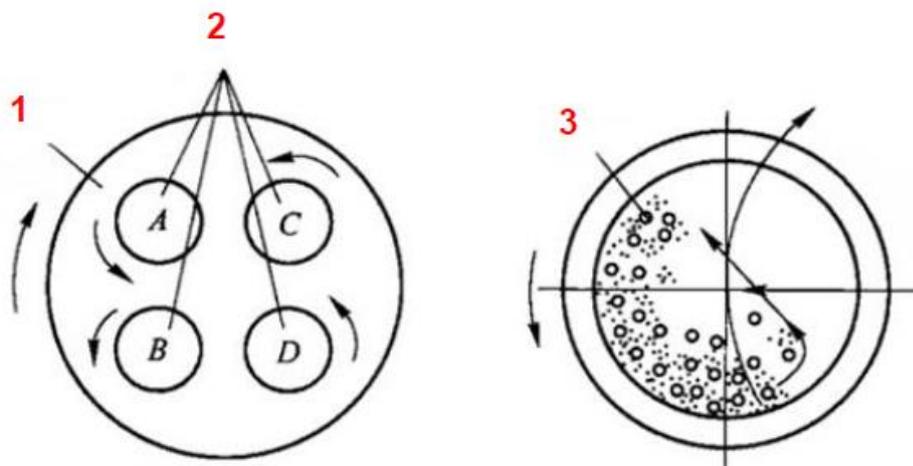
Рисунок 10. Схема работы ножевой роторной мельницы



- 1 – агитатор/лопастная мешалка
- 2 – измельчаемый материал
- 3 – контейнер



Рисунок 11. Attritor



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

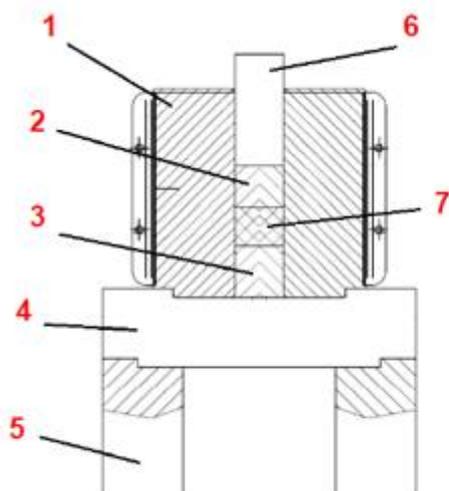
Рисунок 12. Схема работы планетарной шаровой мельницы



Рисунок 13. Планетарная шаровая мельница

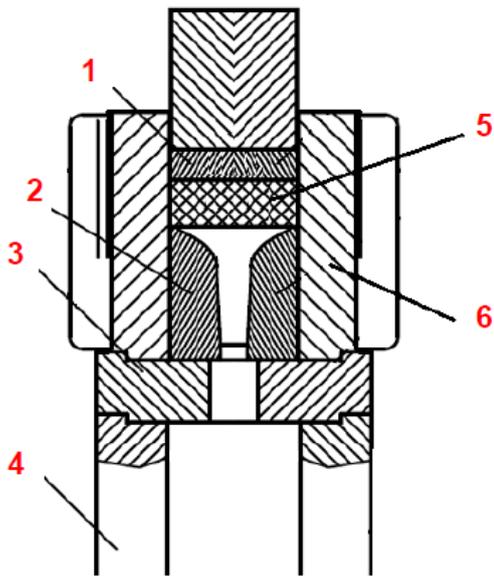
2.3. Методы компактирования

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.



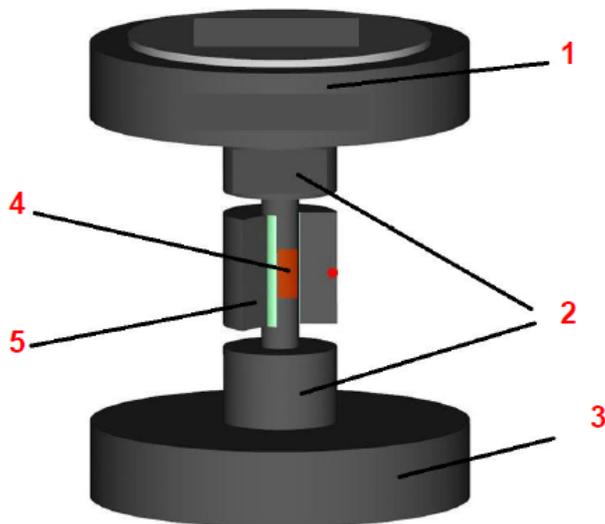
- 1 – контейнер с нагревателем
- 2 – верхняя пресс-шайба
- 3 – нижняя пресс-шайба
- 4 – подставка-кольцо
- 5 – подставка
- 6 – пуансон
- 7 – брикет ТЭМ

Рисунок 14. Горячее прессование



- 1 – пресс-шайба с толкателем
- 2 – фильера
- 3 – подставка-кольцо
- 4 – подставка
- 5 – брикет ТЭМ
- 6 – контейнер с нагревателем

Рисунок 15. Горячая экструзия



- 1 – верхний электрод
- 2 – графитовые пуансоны
- 3 – нижний электрод
- 4 – порошок ТЭМ
- 5 – графитовая пресс-форма

Рисунок 16. Искровое плазменное спекание

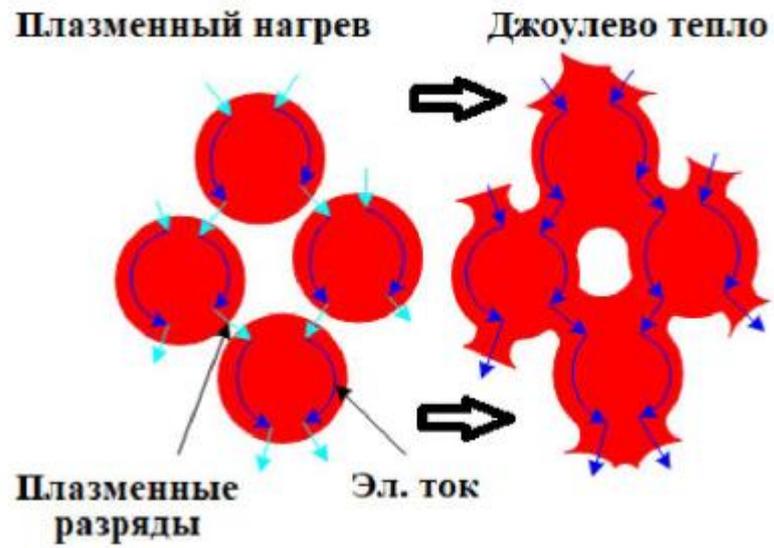


Рисунок 17. Структура

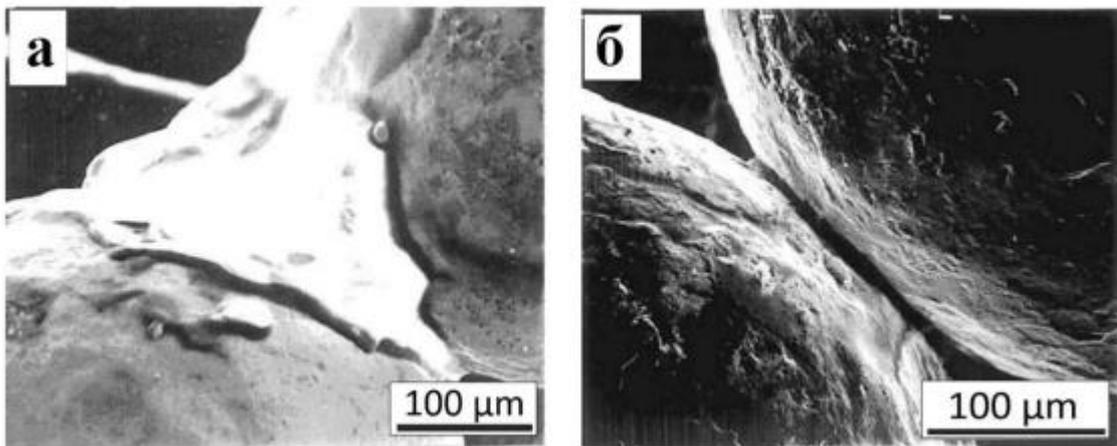


Рисунок 18. Структура