

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА
Ni(M)Sn (M = Ti, Zr, Hf)

Воронин А.И., Усенко А.А., Коротичкий А.В., Горшенков М.В.,
Ховайло В.В.

Национальный Исследовательский Технологический Университет
«МИСиС», Москва, Россия
E-mail: voronin@misis.ru

В последние годы термоэлектричество привлекает все больше внимания как одно из решений задачи повышения эффективности работы двигателей внутреннего сгорания, создания альтернативных источников энергии. Классический термоэлектрический материал на основе халькогенидов висмута и сурьмы имеют хорошую эффективность, но его применение ограничено применением дефицитных материалов, которые стабильны при температурах ниже 500K [1].

Соединения полу-Гейслера с формулой $MNiSn$ (где $M = Ti, Zr, Hf$) являются перспективными среднетемпературными термоэлектрическими материалами в диапазоне температур до 1000K [2-5]. Соединения этого типа обладают хорошей электропроводностью и достаточно высокими значениями коэффициента Зеебека. Но высокая теплопроводность этих соединений ограничивает их термоэлектрическую эффективность. Одним из способов увеличения теплопроводности является создание большого количества центров рассеяния фононов. Самый распространенный метод формирования такой структуры – создание объемного материала из порошка методом искрового плазменного спекания. В большинстве работ по исследованию этих сплавов объемный материал был получен при температуре процесса более 1300K [3-6]. Целью работы является поиск оптимальных условий компактирования, при которых максимально сохраняется субмикронная структура исходного порошка в объемном материале, для понижения теплопроводности.

В работе был синтезирован термоэлектрический материал состава $Ni(Ti_{0.4}Zr_{0.4}Hf_{0.2})Sn_{0.98}Sb_{0.02}$ в несколько этапов. Исходные компоненты были сплавлены и были подвергнуты отжигу при температуре 1073K в течение 1 недели. Впоследствии был приготовлен порошок, который был скомпактирован двумя различными способами в установке искрового плазменного спекания Labox-650 и физическом симуляторе металлургического процессов Gleeble 3800. Образцы имели форму цилиндра с диаметром 12,7 мм и толщиной 1-2 мм. Наночастицы порошка

были приготовлены в высокоэнергетической планетарной мельнице в атмосфере аргона. Параметры частиц контролировались с помощью анализатора частиц и методом рентгеновской дифракции. В работе была изучена эволюция структуры и свойств термоэлектрических материалов на основе сплавов Гейслера в зависимости от условий получения.

Были приготовлены образцы по одному и тому же режиму на установках SPS и Gleeble 3800. Нагрев до 1173 K со скоростью 100 град/мин, давлением 50Мпа и выдержкой 10 мин. На Рисунке 1 показана микроструктура материала после прессования.

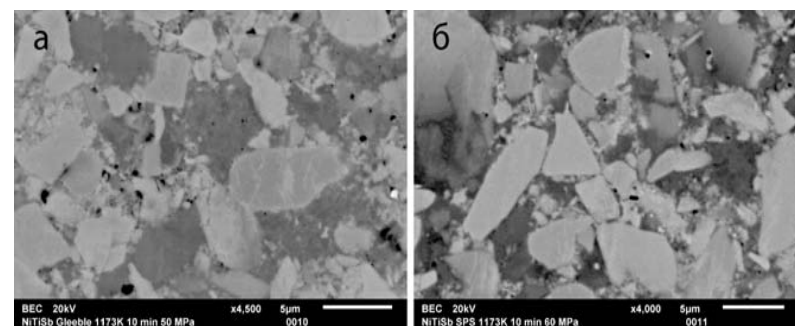


Рис.1. Микроструктура образцов после спекания методом SPS (а) и Gleeble (б).

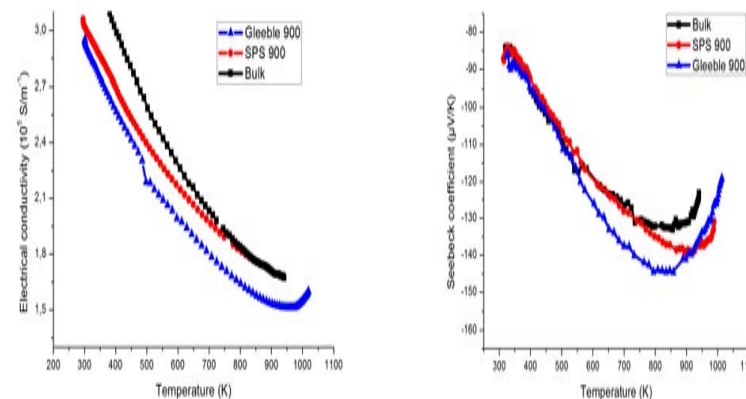


Рис.2. Температурные зависимости электропроводности (а) и термоЭДС (б).

Значения электропроводности и коэффициента Зеебека для синтезированного материала и образцов, приготовленных методом SPS и горячего прессования (Gleeble 3800) представлены на Рис. 2.

В дальнейшем были предприняты шаги по исследованию зависимости структуры и фазового состава объемных материалов при температурах спекания ниже 1300К. В качестве тестовой системы был выбран комплекс Gleeble 3800, который позволяет фиксировать ход траверса при фиксированном давлении на материал с высокой точностью. Таким образом, можно оценить деформационные процессы, которые происходят с порошком при фиксированном давлении. На Рис. 3 представлена температурная зависимость хода траверса при фиксированной скорости нагрева 100 град/мин.

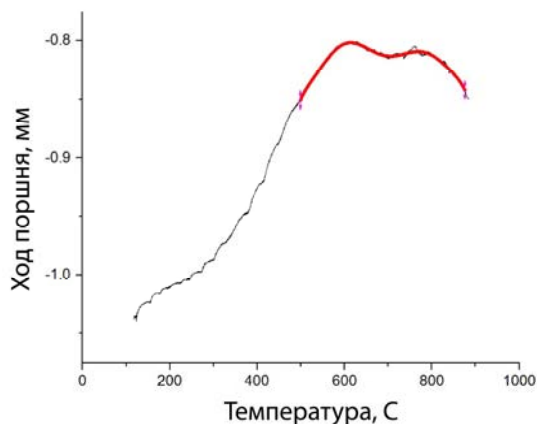


Рис.3. Температурная зависимости хода поршня во время процесса спекания

На графике можно выделить несколько областей. Красным выделена область отклонения от нормального теплового расширения. Первый пик характеризует процессы первичной деформации частиц порошка между собой, происходящих на пятнах контакта частиц порошка между собой. Следующий экстремум характеризует активную пластическую деформацию частиц порошка, начало процесса аккомодации частиц. На рисунке 4 показана изотермическая усадка порошка, которая носит характер кривой ползучести, что говорит об активной пластической

деформации. Через 3 минуты наступают стационарные условия, которые соответствуют 2й стадии на диаграмме ползучести.

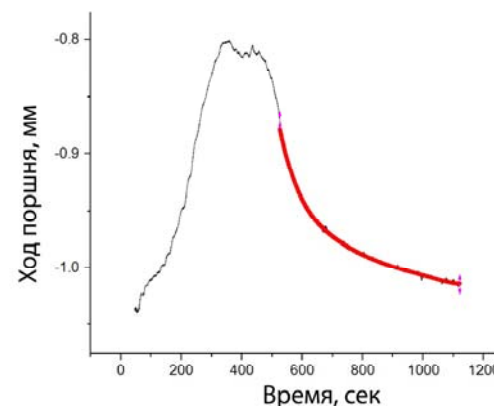


Рис.4. Температурная зависимости хода поршня во время выдержки при температуре 900 C.

Отдельно был приготовлен образец при температуре второго пика на графике, которая составляет 780 C. Образец имеет структуру с размерами частиц исходного порошка, что положительно должно сказаться на термоэлектрических свойствах. Микроструктура образца представлена на рисунке 5.

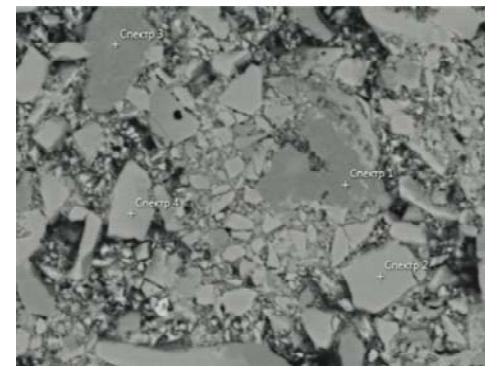


Рис.5. Микроструктура образца, приготовленного при температуре 780 C.

Проведенные исследования показывают, что для термоэлектрических сплавов Гейслера Ni(M)Sn (M = Ti, Zr, Hf) состава Ni(Ti_{0.4}Zr_{0.4}Hf_{0.2})Sn_{0.98}Sb_{0.02} оптимальными условиями прессования являются температура прессования в диапазоне 780-900С и выдержка 3-5 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булат Л.П., Ведерников М.В., Вялов А.П. и др. Термоэлектрическое охлаждение: Текст лекций. Под общ. ред. Л.П. Булата.– СПб.: СПбГУНиПТ, 2002.– 147с.
2. S. Populoh, M.H. Aguirre, O.C. Brunko, K. Galazka, Y. Lu and A. Weidenkaff. *Acta Materialia*, 2012, Volume 66, Issue 12, June 2012, p. 1073–1076
3. Chai YW, Kimura Y. *Acta Materialia*, 2013, V. 61, Issue 18, pp. 6684-6697.
4. Kimura Y, Tanoguchi T, Kita T. *Acta Materialia*, 2010, V. 58, pp.4354-4361.
5. Yu C, Zhu TJ, Shi RZ, Zhang Y, Zhao XB, He J. *Acta Materialia*, 2009, V. 57, pp.2757-2764.
6. Culp SR, Poon SJ, Hickman N, Tritt TM, Blumm J. *Appl Phys Lett*, 2006, V. 88. p. 042106 042108.