

О ПОВЫШЕНИИ СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

*А.Ю. Журавлев, А.В. Пащенко, И.Н. Шаповал,
В.И. Шерemet, Б.М. Широков*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина*

Рассмотрена проблема совместимости материалов ветвей высокотемпературных термоэлектрических генераторов, которая, в частности, возникает при разработке пленочных термобатарей. Для предотвращения нежелательных контактных изменений в высокотемпературной системе предлагается заранее сформировать те промежуточные слои, которые возникают в процессе высокотемпературной эксплуатации на протяжении срока службы устройства. Поскольку контактные изменения происходят диффузионным путем, а значит, сильно замедляются со временем, приготовленная таким образом система должна отличаться повышенной стабильностью. Для создания таких промежуточных слоев наиболее подходящим является метод совместного газозащитного нанесения покрытий (метод CVD).

В настоящее время интенсивно изучаются перспективные материалы для нового поколения высокотемпературных термоэлектрических генераторов (ВТЭГ) с ядерными источниками тепла, которые позволят существенно повысить их рабочую температуру, что необходимо для увеличения КПД [1]. При этом возникает проблема совместимости материалов ветвей ВТЭГ в месте их контакта. В ходе длительной эксплуатации при высокой температуре ветви могут взаимодействовать между собой. Это может привести к нежелательным изменениям рабочих характеристик ВТЭГ. Особенно актуальна эта проблема при создании так называемых пленочных термобатарей, в которых ветви термопреобразователей имеют небольшую толщину [2].

Причина изменений кроется в изначальной термодинамической неустойчивости системы. При повышении температуры она получает возможность постепенно перейти в новое, более устойчивое состояние. При этом в местах контактов может последовательно образовываться ряд промежуточных фаз, по-разному влияющих на выходные характеристики ВТЭГ.

Подход к проблеме совместимости материалов, обсуждаемый в настоящей статье, состоит в том, что для предотвращения нежелательных контактных изменений в высокотемпературной системе и повышения её стабильности необходимо изначально привести её в более равновесное состояние. Для этого необходимо заранее сформировать те промежуточные слои, которые все равно возникли бы в процессе высокотемпературной эксплуатации на протяжении срока службы устройства. Поскольку контактные изменения происходят диффузионным путем, а значит, их скорость сильно замедляется со временем (толщина слоя растёт пропорционально \sqrt{t}), приготовленная таким образом система должна отличаться повышенной стабильностью [3].

В литературе практически отсутствуют работы по нахождению оптимальной послойной конфигурации таких многофазных слоев. Нами разрабатывается методика, позволяющая рассчитывать оптимизированные термодинамически устойчивые многофазные слои, которые необходимо наносить в месте контакта разных материалов для повышения стабильности системы.

Мы проанализировали возможность получения термодинамически устойчивых чередующихся многофазных слоев типа А-В-С-А-В-С-, где А и С – основные слои, а В – промежуточные слои, толщина которых возрастает в процессе высокотемпературной эксплуатации. Анализ выполнен с учетом происходящих при этом объемных изменений. Непрерывное изменение объема при высокотемпературных превращениях может приводить к появлению в промежуточной фазе знакопеременных напряжений, образованию трещин и развитию цепочечной пористости. Промежуточный слой со временем теряет сплошность, разбивается на блоки, что может привести к изменению термоэлектрических характеристик и даже к нарушению контакта между ветвями термопреобразователя. Задача состоит в том, чтобы среди всех возможных начальных конфигураций найти такую, которая бы изменялась в наименьшей степени на протяжении срока эксплуатации системы.

Для исследования была выбрана хорошо изученная при высокотемпературной эксплуатации система *дисилицид вольфрама – вольфрам* [4]. В этом случае мы имеем дело с сильно неравновесной системой с одной промежуточной фазой, на которой наиболее отчетливо видны результаты, полученные с помощью развиваемого нами подхода, причем эти результаты можно сравнивать с экспериментально полученными кривыми эволюции послойной конфигурации системы.

Известно, что в ходе высокотемпературной эксплуатации в этой системе происходят интенсивные структурно-фазовые изменения (так называемое перераспределение фаз). Теряя кремний, дисилицид вольфрама WSi_2 превращается в W_5Si_3 с уменьшением удельного объема в 1,7 раза. Насыщаемый освободившимся кремнием вольфрам, напротив, превращается в низший силицид W_5Si_3 с увеличением объема (в 1,4 раза).

Рассмотрим систему $WSi_2 - W$ с промежуточным слоем из W_5Si_3 толщиной β (рис. 1).

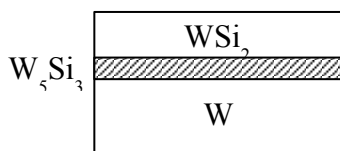


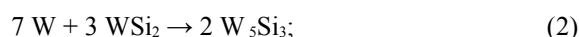
Рис. 1. Система $WSi_2 - W_5Si_3 - W$

Дальнейшая наработка слоя W_5Si_3 в процессе высокотемпературного отжига может происходить в силу осуществления 3-х реакций:

а) реакции распада WSi_2 на Si и W_5Si_3 (рис. 2, слой α_1):



б) реакции слоя WSi_2 с атомами вольфрама, диффузионно-проникающими снизу через растущий промежуточный слой W_5Si_3 (слой α_2):



в) реакции слоя W с атомами кремния, диффузионно-проникающими сверху через растущий промежуточный слой W_5Si_3 на нижней границе (слой γ):



Система уравнений, описывающая наработку слоя W_5Si_3 в соответствии с реакциями а), б), в), имеет вид:

$$dt = \frac{d\alpha_1}{k_1}, \quad (4)$$

$$dt = \frac{d\alpha_2}{k_{0\alpha}} + \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \beta + \gamma) d\alpha_2}{k_{1\alpha_2}}, \quad (5)$$

$$dt = \frac{d\gamma}{k_{0\gamma}} + \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \beta + \gamma) d\gamma}{k_{1\gamma}}, \quad (6)$$

где α_1 – толщина слоя W_5Si_3 , полученного вследствие реакции а); α_2 – толщина слоя W_5Si_3 , полученного вследствие реакции б); $\beta = \text{const}$ – начальная толщина слоя W_5Si_3 ; $\gamma = 1,4 \cdot \gamma_0$ – толщина слоя W_5Si_3 , нарастающего благодаря реакции в); γ_0 – толщина слоя вольфрама, выработанного в ходе реакций б) и в). Коэффициент 1,4 учитывает увеличение объема вольфрама при превращении его в W_5Si_3 . Величины

k_{0i} и k_{1i} – химический и диффузионный коэффициенты соответствующих реакций ($i = \alpha, \gamma$).

Толщина слоя

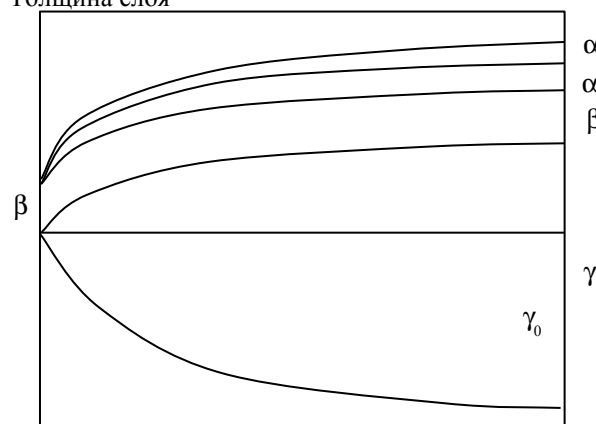


Рис. 2. Эволюция промежуточного слоя W_5Si_3

Решение системы (4) – (6) имеет вид:

$$\alpha_1 = \alpha_{10} + \sum_{i=1}^2 M_i \ln \left(\frac{\psi - C_i}{\psi_0 - C_i} \right), \quad (7)$$

$$\gamma = \gamma_0 + \sum_{i=1}^2 L_i \ln \left(\frac{\psi - C_i}{\psi_0 - C_i} \right), \quad (8)$$

$$\alpha_2 = \alpha_{20} + K_2 t, \quad (9)$$

где $\psi = \alpha_1 + \alpha_2 + \beta + \gamma$ представляет собой суммарную толщину слоя W_5Si_3 . Она может быть найдена из алгебраического уравнения

$$K_2 t = \psi - \psi_0 + \sum_{i=1}^2 N_i \ln \left(\frac{\psi - C_i}{\psi_0 - C_i} \right). \quad (10)$$

Коэффициенты M_i , L_i , N_i , а также величины C_1 и C_2 выражаются через скорости реакций $k_{0\alpha}$, $k_{1\alpha}$, $k_{0\gamma}$, $k_{1\gamma}$, k_2 .

На основе решения (7) – (9) были созданы соответствующие математические модели, разработанные с применением численно-аналитического пакета Mathematica 5, языка программирования Compaq Fortran-6 и библиотеки научных подпрограмм IMSL.

С использованием созданных математических моделей проведена оптимизация начальной послышной конфигурации системы. Критерием оптимизации служило 5% изменение толщины промежуточного слоя за весь заданный срок эксплуатации. Например, показано, что при температуре 1800 К для исследуемой системы оптимальной для срока службы 100 ч является толщина промежуточного слоя 150 мкм. При меньшей толщине промежуточного слоя изменение его толщины за время эксплуатации превысит 5%. Для материалов, которые будут реально использоваться во ВТЭГ, могут быть использованы и другие критерии оптимизации, в зависимости от поставленной задачи, а число промежуточных слоев может быть больше одного.

Таким образом, можно сделать вывод, что использование промежуточных слоев оптимальной толщины позволит существенно продвинуться в ре-

шении проблемы совместимости материалов и повысить стабильность высокотемпературных систем.

При практическом осуществлении этого способа повышения стабильности возникает вопрос о выборе метода нанесения таких слоев. Сравнивая достоинства и недостатки различных методов нанесения слоев, мы остановились на методе кристаллизации из газовой фазы (CVD-метод). Этот метод позволяет легко варьировать фазовый состав покрытия и концентрацию элементов в фазах непосредственно в процессе нанесения. Разнообразие методов кристаллизации из газовой фазы, охватывающих широкий температурный интервал, дает возможность создавать покрытия на самых различных материалах при достаточно высокой прочности сцепления их с основой.

Положительным качеством метода является относительная технологическая простота осуществления процесса осаждения из газовой фазы. Процесс может быть проведен как при низком, так и при атмосферном давлении. Одним из самых значительных преимуществ газофазного метода осаждения перед другими является то, что с его помощью можно легко осуществлять осаждение чередующихся слоев различных соединений. Регулируя подачу газов от контейнеров к поверхности осаждения, а

также температуру подложки и другие параметры процесса, можно добиться последовательного или одновременного осаждения химических элементов с образованием заданных соединений, которые имели бы к тому же изменяющийся по толщине покрытия состав.

Работа выполнена в рамках Гранта по проекту УНТЦ Gr20(y).

ЛИТЕРАТУРА

1. Charles Wood. Refractory semiconductors for high temperature thermoelectric energy conversion // *Materials Research Society. Symp. Proc.* 1987, v. 97, p. 335–346.
2. Б. М. Гольцман и др. *Пленочные термоэлементы: физика и применение*. М.: «Наука», 1985.
3. С. В. Литовченко и др. Высокотемпературная стабильность силицидных покрытий на молибдене и других тугоплавких металлах // *Вісник Харківського університету. Серія фізична «Ядра, частинки, поля»*. 2001, № 529, в. 3(15), с. 157–160.
4. В. И. Змий и др. Стабильность и жаростойкость силицидных покрытий на тугоплавких металлах // *Порошковая металлургия*. 2003, № 1/2, с. 57–62.

ПРО ПІДВИЩЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

*О.Ю. Журавльов, А.В. Пащенко, І.М. Шаповал,
В.І. Шеремет, Б.М. Широков*

Розглянуто проблему сумісності матеріалів гілок високотемпературних термоелектричних генераторів, яка, зокрема, виникає при розробці плівкових термобатареї. Для попередження небажаних контактних змін у високотемпературній системі пропонується заздалегідь сформувати ті проміжні шари, які виникають у процесі високотемпературної експлуатації протягом терміну служби пристрою. Оскільки контактні зміни відбуваються шляхом дифузії, а значить, сильно сповільнюються з часом, приготовлена таким чином система повинна відрізнятися підвищеною стабільністю. Для створення таких проміжних шарів найбільше підходить метод сумісного газофазного нанесення покриттів (метод CVD).

A STABILITY OF THE HIGH-TEMPERATURE THERMOELECTRIC CONVERTERS.

A. Yu. Zhuravlov, A. V. Paschenko, I. N. Shapoval, V. I. Sheremet, B. M. Shirokov

The problem of compatibility of materials for branches of the high-temperature thermoelectric generators is considered. This problem, in particular, arises by development of the film converter batteries. For prevention of undesirable contact changes in high-temperature system it is offered beforehand to prepare those intermediate layers, which arise during high-temperature operation during service life of the device. As the contact changes occur by a diffusive way, so are strongly slowed down in due course, the prepared thus system should differ by the increased stability. The method CVD is most suitable for creation of such intermediate layers.