



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 116040

(13) C2

(51) МПК

H01L 35/34 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2016 04512	(72) Винахідник(и):	Буссе Єнс (DE), Хох Саша (DE), Керн Магдалена (DE), Гісселер Марайке (DE), Шульц Торстен (DE), Штеннер Патрік (DE), Мортенсен Пав В. (DK), Енкесхарі Алі Асгхар (DK)
(22) Дата подання заявки:	14.08.2014	(73) Власник(и):	ЕВОНІК ДЕГУССА ГМБХ, Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.01.2018	(74) Представник:	Михайлюк Ганна Валентинівна, реєстр. №184
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	10 2013 219 541.9	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 6297441 B1, 02.10.2001 US 6127619 A, 03.10.2000 US 3201504 A, 17.08.1965 US 3269871 A, 30.08.1966 US 6025554 A, 15.02.2000
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	27.09.2013		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DE		
(41) Публікація відомостей про заявку:	24.06.2016, Бюл.№ 12		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.01.2018, Бюл.№ 2		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2014/067387, 14.08.2014		

(54) ПОКРАЩЕНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу одержання термоелектричного елемента або щонайменше одного його напівфабрикату, при якому безліч гілок термоелемента, виготовлених з активного матеріалу з термоелектричною активністю, вводять в по суті плоску підкладку, виготовлену з електро- й термоізоляційного матеріалу підкладки, таким чином, що гілки термоелемента проходять через підкладку по суті перпендикулярно до площини підкладки, і при якому активний матеріал заздалегідь підготовляють у порошкоподібній формі, пресують з одержанням неспечених заготовок і потім спікають усередині підкладки з одержанням гілок термоелемента. Його задача полягає в удосконаленні способу загального типу, згаданого у вступі, для підвищення рівня свободи вибору термо- й електроізоляційного матеріалу підкладки. Задачу вирішують за рахунок того, що порошкоподібний активний матеріал пресують у формі, розташованій поза підкладкою, з одержанням неспечених заготовок, при цьому неспечені заготовки видавлюють із форми й поміщають в отвори, передбачені в підкладці, де їх спікають з одержанням гілок термоелементів.

UA 116040 C2

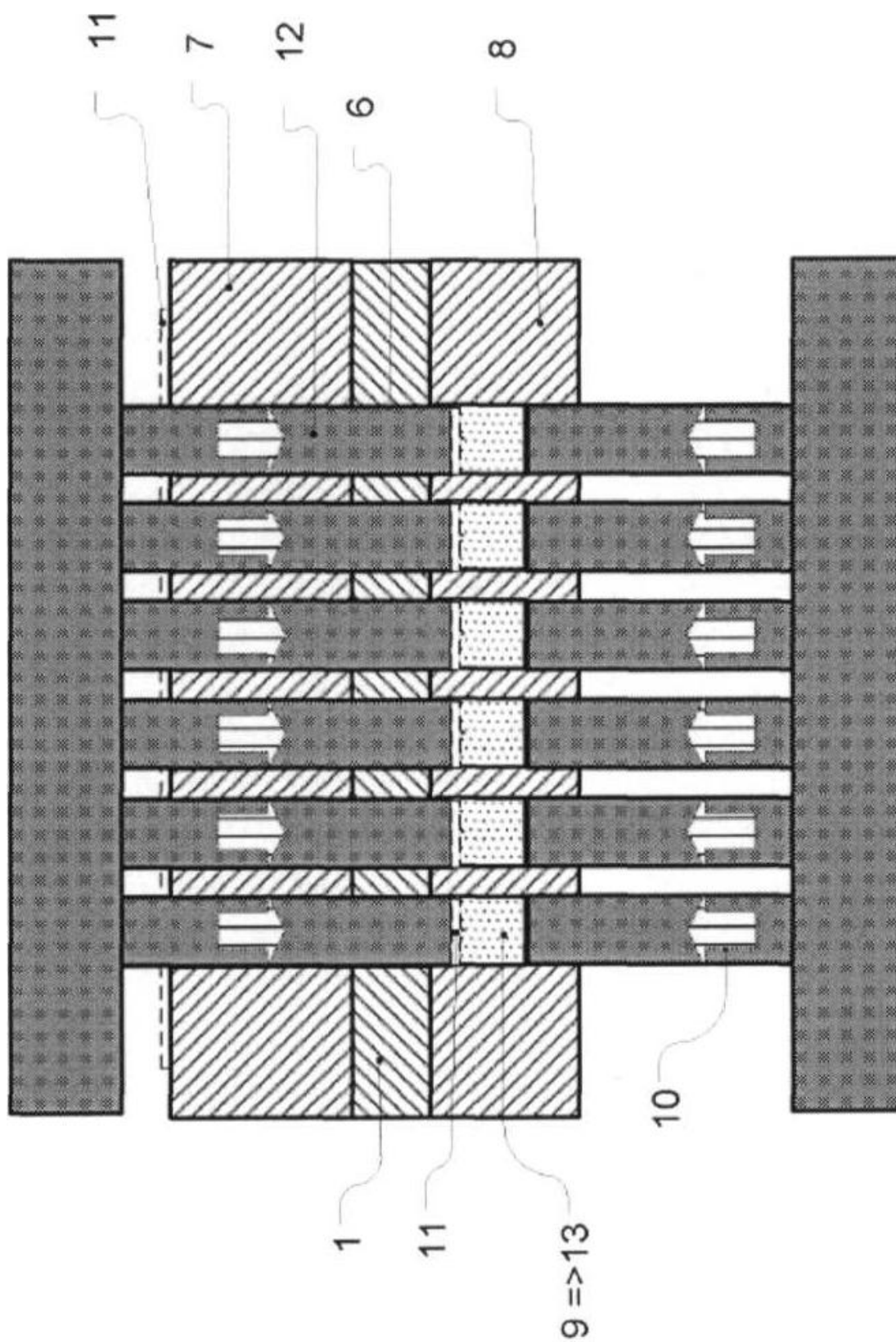


Fig. 3

Винахід відноситься до способу одержання термоелектричного елемента або щонайменше одного його напівфабрикату, при якому безліч гілок термоелемента, виготовлених з активного матеріалу з термоелектричною активністю, уводять в по суті плоску підкладку, виготовлену з електро- й термоізоляційного матеріалу підкладки, таким чином, що гілки термоелемента

5 проходять через підкладку по суті перпендикулярно до площини підкладки, і при якому активний матеріал заздалегідь підготовляють у порошкоподібній формі, пресують з одержанням неспечених заготовок і потім спікають усередині підкладки з одержанням гілок термоелемента.

Термоелектричний елемент являє собою перетворювач енергії, який перетворює теплову енергію в електроенергію, використовуючи термоелектричний ефект, який описали Пельтьє й Зеебек. Оскільки термоелектричний ефект є оборотним, будь-який термоелектричний елемент

10 також можна застосовувати для перетворення електроенергії в теплову енергію: елементи, відомі як елементи Пельтьє, застосовують для охолодження або нагрівання об'єктів при споживанні електроживлення. Елементи Пельтьє, отже, у контексті цього винаходу також розглядають в якості термоелектричних елементів. Термоелектричні елементи, які виконують

15 функцію перетворення теплової енергії в електроенергію, часто називають термоелектрогенераторами (TEGs).

Приклади термоелектричних елементів і ознайомлення з термоелектричними елементами можна знайти в наступних джерелах:

- Thermoelectrics Handbook - Macro to nano, D. M. Rowe (ed.), CRC - Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2006, ISBN 978-0-8493-2264-8;

- Thermoelectrics Goes Automotive, D. Jänsch (ed.), expert verlag GmbH, 2011, ISBN 978-3-8169-3064-8;
- JP 2006032850A;
- EP 0773592A2;
- 25 • US 6872879B1;
- US 20050112872A1;
- JP 2004265988A.

Промислові виконання термоелектричних елементів включають щонайменше одну термопару з матеріалу з термоелектричною активністю, утворену з двох гілок термоелемента, і

30 юбку, яка є опорою, а також оточує й електрично ізолює термопару зовні.

У документах із рівня техніки описана велика кількість матеріалів з термоелектричною активністю. Приклади прийнятних сплавів для комерційного застосування включають такі з класу напівпровідних телуридів вісмуту (особливо з додатковими компонентами із селену та/або сурми), з яких - при відповідному додаванні домішки з дірковою провідністю й додаванні

35 домішки з електронною провідністю - можна утворювати термопару.

Додатковими класами речовин з термоелектричною активністю є: половинні матеріали Гейслера, різні силіциди (особливо магнію, заліза), різні телуриди (свинцю, олова, лантану, сурми, срібла), різні антимоніди (цинку, церію, заліза, ітербію, марганцю, кобальту, вісмуту; деякі також називають фазами Цинтля), TAGS, германіди кремнію, клатрати (особливо на основі германію). Так само, як і напівпровідникові матеріали, термоелектричні елементи можна

40 також одержувати з комбінацій найбільш звичайних металів, як у випадку, наприклад, для традиційних термопар, застосовуваних для виміру температури, наприклад, з Ni-CrNi. Проте коефіцієнт добротності (термоелектричний «КПД»), що досягається таким чином, є значно нижчим, ніж у згаданих напівпровідникових матеріалів.

45 Традиційні термоелектричні елементи, як правило, складаються з твердотільних блоків напівпровідників з термоелектричною активністю й міцних, зазвичай керамічних, електроізоляційних кожухів. Якщо застосовують твердотільні блоки, то їх нарізають пилкою з цільних злитків. Крім того, відомо, що матеріал з термоелектричною активністю можна обробляти за допомогою порошкової металургії, знову ж з метою одержання в одну стадію

50 спікання по суті непроникних блоків з низьким рівнем порожнеч, з яких, за необхідності, у свою чергу, нарізають пилкою ТЕ-гілки, що мають форму куба.

У документах з рівня техніки розкривають продавлювання активного матеріалу в порошкоподібній формі через перфоровану матрицю таким чином, що одержують неспечені заготовки у формі таблеток. Дана матриця являє собою масивну форму з пристроєм для

55 таблетування. Термоелектричні неспечені заготовки, продавлені через матрицю, потім спікають, можливо, за необхідності, нарізають пилкою до необхідного розміру, шліфують і/або покривають, розміщують прийнятним чином за допомогою перфорованої сітки й електрично з'єднують один з одним за допомогою перемичок припою, сітку знову видаляють, наносять контактні перемички, що залишилися, і напівфабрикат термоелектричного елемента, отриманий

60 таким чином, нарешті, доповнюють двома верхніми шарами, зокрема, керамічних матеріалів і

необов'язково бічним ущільненням (наприклад, за допомогою силіконових герметизувальних сумішей) з утворенням готового до застосування модуля.

У WO 2008061823 A1 розкривають одержання напівфабрикату термоелектричного елемента за допомогою введення термоелектричного матеріалу у вигляді порошку в плоску пористу підкладку. Гілки отриманого термоелемента проходять перпендикулярно до площини підкладки.

Спосіб загального типу, згаданий у вступі, є відомим авторам винаходу з DE 102012205087 A1, неопублікованої на момент подачі заявки. Пресування активного матеріалу, передбаченого в порошкоподібній формі, відбувається в отворах перфорованої матриці, яка стає частиною одержуваного термоелектричного елемента, а саме підкладкою.

Недоліком даного способу є те, що дана матриця повинна обов'язково складатися з термо- й електроізоляційного матеріалу, оскільки вона залишається в TEG у якості підкладки. У той же час матриця повинна витримувати високі механічні навантаження під час пресування неспечених заготовок, що обмежує вибір термо- й електроізоляційного матеріалу підкладки.

Виходячи з даного рівня техніки, винахід заснований на меті, що полягає в удосконаленні способу загального типу, згаданого у вступі, для підвищення рівня свободи вибору термо- й електроізоляційного матеріалу підкладки.

Меті досягають за рахунок того, що порошкоподібний активний матеріал пресують у формі, розташованій поза підкладкою, з одержанням неспечених заготовок, при цьому неспечені заготовки видавлюють із форми й поміщають в отвори, передбачені в підкладці, де їх спікають з одержанням гілок термоелементів.

Таким чином, винахід відноситься до способу одержання термоелектричного елемента або щонайменше одного його напівфабрикату, при якому безліч гілок термоелемента, виготовлених з активного матеріалу з термоелектричною активністю, вводять в по суті плоску підкладку, виготовлену з електро- й термоізоляційного матеріалу підкладки, таким чином, що гілки термоелемента проходять через підкладку по суті перпендикулярно до площини підкладки, і при якому активний матеріал заздалегідь підготовляють у порошкоподібній формі, пресують з одержанням неспечених заготовок і потім спікають усередині підкладки з одержанням гілок термоелемента, при цьому порошкоподібний активний матеріал пресують у формі, розташованій поза підкладкою, з одержанням неспечених заготовок, при цьому неспечені заготовки видавлюють із форми й поміщають в отвори, передбачені в підкладці, де їх спікають з одержанням гілок термоелементів.

Винахід заснований на ідеї пресування порошку *ex situ*, а саме в спеціальній формі поза підкладкою, з одержанням неспечених заготовок і потім вштовхування неспечених заготовок в отвори, передбачені в підкладці для даної мети.

Відносно пресування *in situ*, здійснюваного відповідно до DE 102012205087 A1, дана процедура має очевидну перевагу, що полягає в тому, що форма більше не виконує ніяких функцій в наступному TEG, а отже, немає необхідності в тому, щоб вона складалася з ізоляційного матеріалу. Таким чином, у найпростішому випадку можливим є виготовлення форми зі сталі, яка має чудову здатність витримувати зусилля, що виникають під час пресування неспечених заготовок. У той же час підкладка може складатися з термо- й електроізоляційного матеріалу, який має винятково відносно низьку механічну міцність, оскільки зусилля, які виникають при вштовхуванні неспечених заготовок у підкладку, значно нижчі, ніж такі, які виникають при пресуванні порошку. Це значно розширює свободу вибору оптимального матеріалу підкладки для функціонування термоелектричного елемента.

Спосіб відповідно до цього винаходу не тільки розкриває переваги відносно одержуваного продукту, але також забезпечує технологічні переваги.

Таким чином, в одному переважному варіанті здійснення цього винаходу передбачають застосування одних і тих самих інструментів для пресування порошкоподібного активного матеріалу з одержанням неспечених заготовок і для вштовхування даних неспечених заготовок в отвори в підкладці. Інструменти для пресування не тільки призначені лише для прикладання тиску на матеріал, але також для переміщення матеріалу. Багатоцільове використання інструментів раціоналізує виробничий процес. Зусилля пресування, необхідне для пресування активного матеріалу, перевищує приблизно в 10-100 раз зусилля, необхідне для вштовхування неспеченої заготовки в підкладку.

Переважно, інструменти являють собою щонайменше одну пару пуансонів, які вставляють з обох боків у форму, і один з яких проходить через отвір, передбачений в підкладці для відповідної неспеченої заготовки. Таке розташування є особливо простим для впровадження з погляду технологічного процесу.

У додатковому переважному варіанті здійснення способу відповідно до цього винаходу передбачають, що ряд форм поєднують з одержанням плоскої матриці, і що щонайменше

протягом пресування активного матеріалу й уведення неспечених заготовок матрицю розташовують по всій площі на підкладці таким чином, що отвори й форми знаходяться на одній лінії один відносно другого. Об'єднання безлічі форм з одержанням матриці уможливорює зниження часу обробки, оскільки можливим стає одночасне заповнення порошком безлічі форм, пресування неспечених заготовок у них і потім вштовхування останніх у підкладку. Це робить спосіб значно більш швидким і більш ефективним. У даному контексті форми переважно поєднують з одержанням плоскої матриці, яка розташовується по всій площі на підкладці таким чином, що матриця може фіксувати підкладку протягом уведення. Подробиці будуть описані далі. З метою забезпечення можливості одного з пуансонів входити у форми через підкладку, отвори й форми повинні перебувати на одній лінії один відносно другого. Переважно, кількість форм, об'єднаних з одержанням матриці, відповідає кількості отворів у підкладці. Таким чином, можливим є заповнення всієї підкладки з матриці за одну операцію. У якості альтернативи, можливим є об'єднання меншої кількості форм, наприклад, з одержанням стрічки матриць, і заповнення підкладки неспеченими заготовками за безліч проходів.

Отвори в підкладці переважно перебувають у формі циліндрів круглого перерізу й створені у вигляді наскрізних отворів. Кругові циліндричні наскрізні отвори, зокрема, легко впроваджувати в підкладку. Відповідно, форма також повинна бути сформована в якості циліндра кругового перерізу, зокрема, по суті з таким же діаметром, що й отвори, оскільки спресована неспечена заготовка має розміри, які подібні до розмірів наступної гілки термоелемента. А саме, форма потім одночасно виконує функцію калібрування неспеченої заготовки.

Перед пресуванням неспечених заготовок у підкладку останню необхідно забезпечити прийнятними отворами, в які вштовхують неспечені заготовки. Отвори переважно створюють за допомогою виробничого процесу з видаленням крихти, такого як, наприклад, свердління або фрезерування. Свердління виявилось особливо переважним, оскільки отвір можна висвердлити безпосередньо до його кінцевого розміру. У випадку, якщо точність свердління або якість поверхні висвердленої стінки отвору не є достатніми, стінку можна також розсвердлити. У будь-якому разі рекомендується свердлити в сухому стані, тобто без допомоги мастильно-охолодних засобів. Це нелогічно, оскільки матеріал підкладки, що підлягає свердлінню, є термоізоляційним, а отже, допускає лише обмежене розсіювання тепла, яке передбачає додавання мастильно-охолодних засобів. Проте несподівано було виявлено, що стінка матеріалу підкладки піддається ушкодженню меншою мірою без застосування мастильно-охолодних засобів, і, відповідно, неспечена заготовка й отримана з неї згодом гілка термоелемента проявляє кращий ступінь фіксації в отворі, передбаченому для неї.

Адгезію й притирання неспеченої заготовки або гілки термоелемента в отворі можна значно поліпшити за допомогою очищення отворів продуванням під час і безпосередньо після обробки з видаленням крихти з метою ефективного видалення матеріалу, що видаляється. Проте для очищення продуванням застосовують не тільки традиційне стиснене повітря, але частіше інертний газ, який по суті не містить кисень, діоксид вуглецю й водяну пару. Найбільш прийнятним для очищення отворів продуванням є сухий азот. Причиною застосування інертного газу є чутливість відносно окиснення багатьох термоелектричних активних матеріалів.

Важливим є те, що підкладку закріплюють з обох боків затискними засобами по всій площі протягом виконання отворів, і, зокрема, щонайменше на ділянці отворів, що підлягають уведенню, але в найкращому разі, по всій площі. Причиною цього є те, що багато матеріалів підкладки, зокрема ті, які створені у вигляді шаруватих матеріалів, можуть розколюватися, розриватися або розшаровуватися протягом свердління. Цього потрібно повністю уникати, оскільки в протилежному випадку притирання гілок у підкладці послаблюється, і будь-які тріщини в підкладці можуть поширитися й можуть призвести до розламування термоелектричного елемента. Проте, якщо підкладку затискають з обох боків затискними засобами й піддають впливу незначного тиску, це значно знижує ризик утворення такого ушкодження. Крім того, досягають значно кращої якості поверхні сторін висвердлених отворів у порівнянні зі здійсненням без закріплення.

Прийнятне значення тиску, до якого затискні засоби повинні піддавати впливу підкладку, перебуває в діапазоні від 20 кПа до 100 кПа.

Зокрема, коли затискні засоби розташовуються по всій площі на підкладці, доцільно щонайменше для одного з двох засобів закріплення мати отвори, через які проходить свердлильний пристрій при свердленні отворів. Немає сенсу здійснювати свердління в затискних засобах з використанням свердлильного пристрою. Крім того, затискні засоби, забезпечені отворами, у той же час можна використовувати в якості матриці після виконання отворів. Це робить спосіб значно більш ефективним, оскільки обходяться без повторного закріплення.

З принципової точки зору спосіб відповідно до цього винаходу забезпечує можливість вибору з широкого спектра можливих матеріалів підкладки. З метою збільшення ефективності термоелектричного генератора обраний матеріал підкладки повинен настільки, наскільки це можливо, мати високі термо- й електроізоляційні властивості. Проте матеріал підкладки також повинен бути доступним за низькою ціною з метою забезпечення економічної ефективності. Крім того, матеріал підкладки повинен мати термостійкість, яка є прийнятною для подальшого виробничого шляху й наступного застосування в термоелектричному елементі. Приклади особливо вигідних з економічної точки зору матеріалів підкладки являють собою композиційні матеріали, виготовлені з неорганічної сировини й зв'язуючих. Неорганічна сировина переважно являє собою слюду, перліт, флогопіт або мусковіт. В якості зв'язуючого переважно застосовують силікон або силіконову смолу. За допомогою даних матеріалів, зокрема, можливим є одержання шаруватих підкладок, виконаних у вигляді шаруватих матеріалів. Найбільш прийнятними в якості субстрату є ізоляційні плити, доступні під торговельними назвами Miglasil® і Pamitherm® від von Roll AG. Вони являють собою шаруваті матеріали, отримані із силікон-зв'язаних мусковітів. Даний термостабільний ізоляційний матеріал характеризується винятковою механічною оброблюваністю відповідно до способу за даним винаходом, незважаючи на відносну механічну крихкість. Шарувата форма, зокрема, є схильною до утворення тріщин, які виникають у випадку виконання отворів не відповідно до цього винаходу.

При застосуванні шаруватих матеріалів підкладки, виготовлених з неорганічної сировини й зв'язуючих, важливо дотримувати прийнятних параметрів устаткування протягом механічної обробки, щоб уникнути ушкодження матеріалу. Таким чином, протягом перфорування з видаленням крихти плит Pamitherm із застосуванням цільних твердосплавних свердлів слід дотримуватися швидкості буравлення в діапазоні від 0,3 м/с до 1,5 м/с. У випадку діаметра свердла 4 мм маються на увазі значення швидкості обертання від приблизно 1500 до 7500 об/хв. Подача повинна перебувати в діапазоні від 50 до 250 мм/хв. Також можна використовувати свердла й фрезерні свердла, розроблені спеціально для шаруватих матеріалів.

Підкладку застосовують у вигляді плоского матеріалу з товщиною від 1 до 10 мм. Товщина переважно становить від 1,5 до 4 мм, найбільш переважно від 2 до 3 мм. Плити Pamitherm® доступні з такою товщиною.

Для кожної термопари, у кожному випадку необхідними є два різні провідні термоелектричні активні матеріали, і вони електрично з'єднані один з одним, при цьому перший активний матеріал, наприклад, характеризується дірковою провідністю, а другий активний матеріал – електронною провідністю або *vice versa*. «Різні» у даному документі означає, що два активні матеріали мають різний коефіцієнт Зеєбека. Напівпровідники з дірковою провідністю й напівпровідники з електронною провідністю є особливо переважними в якості активних матеріалів, оскільки їх коефіцієнти Зеєбека мають різні знаки (від'ємний – для провідників з електронною провідністю, додатний – для провідників з дірковою провідністю), і, відповідно, чисельна різниця коефіцієнтів Зеєбека є дуже великою. Це підвищує ефективність термоелектричного елемента.

Переважно, у способі відповідно до цього винаходу два активні матеріали пресують одночасно з одержанням відповідних неспечених заготовок.

Узагалі, можна застосовувати будь-який термоелектричний активний матеріал відповідно до цього винаходу за умови, що його можна обробляти за допомогою порошкової металургії. Такими, зокрема, є сплави з класу телуридів вісмуту, антимонідів цинку, силіцидів і половинних матеріалів Гейслера.

Розподіл за розміром часток активного матеріалу має особливе значення для пресування й для процедури спікання. Він визначається за допомогою лазерної дифракції. Отже, середній розмір часток d_{50} активного матеріалу становить від 1 до 50 мкм. Хоча порошок з таким розміром часток проявляє струминну властивість протягом ущільнення й переважно перетворює зусилля, прикладені пуансонами протягом пресування, у поперечні зусилля, які впливають на форму, це не є істотним у контексті цього винаходу, оскільки форма може складатися зі стійкого матеріалу, такого як сталь, який витримує поперечні зусилля.

Отже, середній розмір часток у діапазоні від 1 до 50 мкм є переважним, оскільки активний матеріал може бути здрібнений до такого розміру часток при відносно низькому споживанні енергії – чим менше розмір часток матеріалу, тим більше енергоємним є його здрібнювання. У даному контексті було показано, що середній розмір часток від 1 до 50 мкм забезпечує винятковий баланс між потребою в енергії для одержання порошку і якістю спечених гілок. Потреба в енергії процесу здрібнювання може бути знижена за допомогою здрібнювання при

максимальній температурі від 30 °С до 50 °С. Завдяки цьому матеріал, що подрібнюється, також зазнає меншого теплового навантаження, що є вигідним для термоелектричного коефіцієнта добротності.

Після того як форму заповнюють порошкоподібним активним матеріалом, даний матеріал переважно піддають вібрації. У найпростішому випадку це здійснюють за допомогою порушення коливання форми зі значеннями частоти від 5 до 50 Гц і значеннями амплітуди відхилення до 0,1 мм протягом періоду часу 1-5 секунд. В якості альтернативи, порошок можна піддавати вібрації за допомогою зануреної голки (діаметром <1 мм), при цьому голка повинна бути занурена по центру на одній лінії з отвором до досягнення глибини занурення в порошок щонайменше 90%, частоти повинні становити до 1000 Гц при максимальному зсуві кінчика голки (без урахування навколишнього порошку) 0,5 мм і тривалості вібрації від 1 до 5 секунд. Голка повинна потім бути витягнута з порошку при триваючій вібрації. Вібрація є причиною осідання порошкової суміші таким чином, що протягом пресування не відбуваються раптові зміни об'єму, які можна зв'язати з ушкодженням неспеченої заготовки.

Тиск пресування для пресування порошкоподібного активного матеріалу з одержанням неспечених заготовок залежить від обраного матеріалу й від розподілу часток за розміром. Телуриди вісмуту, що мають середній розмір часток від 1 до 50 мкм, переважно пресують у неспечені заготовки при тиску 500-5000 МПа з одержанням середньої щільності неспечених заготовок, що становить щонайменше 90% від щільності цільного вихідного матеріалу (злитка).

Після введення неспечених заготовок у підкладку їх спікають у ній. Наприклад, це здійснюють за допомогою способів спікання під дією електричного струму, тобто за допомогою пропускання електричного струму й наступного нагрівання структури активного матеріалу. У даному контексті іскрове плазмове спікання (SPS) є найбільш переважним способом спікання під дією електричного струму, і воно широко описане у відповідній літературі. Протягом спікання під дією електричного струму пару пуансонів, яку використовують для вштовхування неспечених заготовок у підкладку, можна використовувати в якості пари електродів. Процес спікання (тобто проходження електричного струму) у такий спосіб можна починати навіть протягом ущільнення у формі, при цьому дана форма не є електропровідною. З цієї причини спікання краще здійснюють в електроізоляційній підкладці. Через те, що пуансони використовують одночасно в якості електродів, також можливим є використання пуансонів для прикладання додаткового тиску неспеченої заготовки протягом процесу спікання, але тиск пуансонів є нижче, ніж під час попереднього холодного пресування неспеченої заготовки.

Проте застосування способу спікання під дією електричного струму не є переважним у порівнянні з термічним способом при традиційному пічному способі.

Виходячи з цього, підкладку з уведеними неспеченими заготовками поміщають для спікання в автоклав, в якому відбувається процес спікання при підвищеному тиску й підвищеній температурі в інертній атмосфері. У даному контексті під інертною атмосферою розуміють суміш газів, яка заповнює автоклав і, наскільки це можливо, не містить кисню, діоксиду вуглецю, водяної пари й інших речовин, що окиснюють, оскільки дані речовини, зокрема при високих температурі й тиску, можуть окиснювати активний матеріал. Цьому можна запобігти шляхом застосування азоту або аргону (з чистотою відповідно щонайменше 4.0, але переважно 5.0) у якості інертної атмосфери в печі. Гідростатичний тиск, прикладений атмосферою в печі на оброблювану заготовку, переважно повинен бути обраним таким чином, щоб він був нижче за тиск, прикладений на порошкоподібний активний матеріал протягом холодного пресування неспечених заготовок. Ця вимога обумовлена тим, що у протилежному випадку існує ризик ушкодження оброблюваної заготовки, зокрема матеріалу підкладки, в автоклаві.

Наприклад, якщо спіканню в підкладці Ramitherm® підлягає телурид вісмуту, вибирають наступні умови в автоклаві.

Азот (чистота 5.0), температура печі 250-330 °С, максимальний тиск 5-30 МПа, тривалість перебування при максимальному тиску від 10 с до 10 хв.

Конкретна перевага способу термічного запікання полягає в тому, що термоелектричний елемент піддають більш низьким механічним навантаженням, ніж у випадку інших способів спікання. Це є переважним особливо при застосуванні чутливих матеріалів підкладки. Крім того, даний спосіб термічного запікання також економічно вигідний щодо способів спікання під дією електричного струму. Це пов'язане з тим, що безліч підкладок, обладнаних неспеченими заготовками, можна одночасно піддавати процесу автоклавування. Процес пресування в такий спосіб розділяють у контексті технологічного процесу. У більшості способів спікання під дією електричного струму протягом процесу спікання необхідним є одночасне прикладення механічного тиску до заготовки, що спікають. Це означає, що процес спікання відбувається всередині фактичного інструмента для пресування або усередині подібного пристрою. Такі

способи спікання характеризуються відносно довгою тривалістю перебування, тобто більшим часом обробки, і, таким чином, низькою продуктивністю для кожного інструмента для спікання, при цьому попередні заповнення порошком і процедура пресування звичайно характеризуються коротким проміжком часу обробки (приблизно в секундах). У той же час, пристрої для

прикладання високих стискальних зусиль, як правило, є дорогими й призводять до високих постійних витрат енергії. Спікання в такому інструменті для пресування, отже, є економічно не вигідним, оскільки це призводить до високих інвестиційних і експлуатаційних витрат при низькій продуктивності.

Відносно технологічного процесу процес спікання можна здійснювати найбільш просто у вигляді періодичного процесу, при цьому свердління й пресування можна здійснювати як циклічний безперервний процес. Для того щоб зв'язати дві стадії процесу, як уже було згадано, переважно зібрати безліч плит підкладок з уведеними неспеченими заготовками на піддон і помістити їх в автоклав. Потім у ньому відбувається переважне спільне спікання.

Наприкінці процесу спікання одержують напівфабрикат термоелектричного елемента, який складається з ізоляційної підкладки з гілками термоелементів, вставленими в неї. З метою створення з неї функціонального термоелектричного генератора необхідно, щоб електричні контакти були сформовані прийнятним чином, щонайменше на одній стороні підкладки, між активним матеріалом, спеченим в отворах, наприклад, за допомогою паяння. Шляхом паяння окремих гілок термоелементів один з одним утворюють термопари з термоелектричною активністю. Крім того, безліч термопар усередині термоелектричного елемента можуть бути з'єднано один з одним паралельно й/або послідовно з метою підвищення потужності або величини напруги TEG. З'єднання гілок термоелемента або термопар переважно здійснюють за допомогою відомої методики паяння.

Проте при паянні слід зазначити, що компоненти припою, такі як, наприклад, олово, срібло або свинець, можуть бути піддані дифузії в значній мірі в активні матеріали, що може мати тривалий несприятливий ефект на характеристики термоелектричного елемента. З метою запобігання цьому слід забезпечити дифузійний бар'єр між активним матеріалом і припоєм. Прийнятний дифузійний бар'єр являє собою, зокрема, шар нікелю, вольфраму, молібдену або поліморфні модифікації вуглецю, окремо або їх суміші. Такий дифузійний бар'єр можна наносити, наприклад, шляхом напилення, шляхом хімічного осадження з парової фази або шляхом плазмового напилення порошку. У ході здійснення способу відповідно до цього винаходу також можливе застосування дифузійного бар'єра деформаційним способом.

Відповідно до даної ідеї матрицю використовують у якості формувальної головки, а фольгу з бар'єрного матеріалу, наприклад нікелю, поміщають поверх матриці. Пуансон потім переміщується до фольги й, на ріжучій грані формувальної головки, штампує диск із фольги й пресує його в якості дифузійного бар'єра на активний матеріал. Цей комбінований спосіб пресування/штампування, за допомогою якого наносять дифузійний бар'єр на неспечені заготовки, потрібно обов'язково здійснювати перед пресуванням.

Застосування дифузійного бар'єра за допомогою способу нанесення покриттів, проте, можна здійснювати після того, як неспечені заготовки вштовхують у підкладку або навіть винятково після процедури спікання.

Паяння гілок термоелемента один з одним з одержанням термопар і можливе з'єднання термопар можна здійснювати після спікання, а також протягом спікання, оскільки температури спікання, як правило, вище за температури плавлення традиційно застосовуваних припоїв.

Замість традиційної технології паяння також можливе застосування способу полуменого напилення зі створенням контактів між термопарами. Прийнятний спосіб полуменого напилення відомий з WO 02068245 A1. Крім того, можна застосовувати термічне напилення відповідно до DIN32530.

Опис фігур

Цей винахід далі буде пояснений більш докладно на основі ілюстративних варіантів здійснення. На фігурах у схематичній формі показане наступне.

Фіг. 1: свердління через підкладку.

Фіг. 2: одержання порошкоподібного активного матеріалу у формі.

Фіг. 3: пресування порошку з одержанням неспечених заготовок.

Фіг. 4: вштовхування неспечених заготовок в отвори в підкладці.

Фіг. 5: підкладки з неспеченими заготовками в автоклаві.

По суті, плоску підкладку 1 у формі плити, виготовленої з електро- й термоізоляційного матеріалу підкладки, поміщають між двома затискними засобами 2, 3 і затискають по всій площі між ними. Затискні засоби 2, 3 виготовляють зі сталі й забезпечують безліччю отворів 4, при цьому отвори у верхньому затискному засобі 2 вирівнюють із такими в нижньому затискному

засобі 3. Свердло 5 проходить через отвори 4 у верхньому затискному засобі 2 і висвердлює наскрізні отвори 6 у підкладці 1. Протягом свердління притискне зусилля застосовується затискними засобами 2, 3 з обох боків підкладки 1 з метою запобігання руйнуванню отворів 6.

Перфоровану підкладку 1 потім затискають між двома матрицями 7, 8, див. фіг. 2. Дві матриці 7, 8 також забезпечують отворами 4, які вирівнюють з отворами 6 у підкладці 1. Матриці 7, 8 необов'язково можуть бути ідентичними з затискними засобами 2, 3. Плоскі матриці 7, 8 виготовляють зі сталі, розташовують по всій площі на підкладці 1 і прикладають притискне зусилля на підкладку 1. Отвори 4 у нижній матриці 8 виконують функцію форми для вміщення порошкоподібного термоелектричного активного матеріалу 9. Виходячи з цього, отвори повинні бути закриті з їхньої нижньої сторони. Виходячи з цього, у кожному випадку нижній пуансон 10 переміщують в отвори 4 нижньої матриці 8 таким чином, що там утворюється порожнина, яка відкрита виключно в напрямку підкладки 1, при цьому порожнина заповнена зверху порошкоподібним активним матеріалом 9. Два типи активного матеріалу вводять поперемінно відповідно в наступні гілки з електронною провідністю й гілками з дірковою провідністю. На графічних матеріалах у даному документі немає відмінностей між двома типами активного матеріалу.

Крім того, фольгу 11 бар'єрного матеріалу, такого як нікель, можна розміщати над верхньою матрицею 7. Безліч верхніх пуансонів 12 поєднують з одержанням інструмента для пресування.

Як показано на фіг. 3, інструмент для пресування з верхніми пуансонами 12 переміщують униз таким чином, що верхні пуансони 12 проходять крізь верхню матрицю 7 і отвори 6 у підкладці 1. При вертикальному переміщенні у верхню матрицю 7 верхні пуансони 12 штампують на ріжучій грані верхньої матриці 7, що виконує функцію формувальної головки, диск бар'єрного матеріалу з фольги 11 і пресують його до активного матеріалу 9. Подібним чином, можливим є пресування диска бар'єрного матеріалу до порошкоподібного матеріалу знизу з метою покриття також нижньої поверхні бар'єрним матеріалом. Проте це не показане на графічних матеріалах.

За необхідності, порошкоподібний активний матеріал 9 можна піддавати вібрації усередині нижньої матриці 8. Це здійснюють за допомогою вібрації нижньої матриці 8 або нижнього пуансона 10 або за допомогою вібруючої голки (не показане), зануреної в заповнюваний зверху порошок. Здійснювана вібрація призводить до осідання активного матеріалу.

Порошкоподібний активний матеріал 9 тепер пресують у нижній матриці 8 з одержанням неспечених заготовок 13. Поперечні зусилля, що виникають на підставі цього, поглинаються нижньою матрицею 8. Пресування здійснюють шляхом прикладення навантаження парами пуансонів 10, 12 за допомогою відповідних інструментів для пресування.

Інструменти для пресування 10, 12 потім переміщують вгору таким чином, що нижні пуансони 10 вштовхують неспечені заготовки 13 в отвори 6 у підкладці 1 (фіг. 4). У даному контексті верхній пуансон 12 витягають із тією ж швидкістю, з якою рухається нижній пуансон 10, з метою переміщення неспечених заготовок 13 у підкладку 1 без руйнування. У даному способі матриці 7, 8 натискають на підкладку 1.

Як тільки неспечені заготовки 13 досягають свого заданого розташування, пуансони 12 і 10 витягають із матриць 7 і 8, матриці 7, 8 розстиковують і напівфабрикат 14, що містить підкладку 1 з уведеними неспеченими заготовками 13 і, у відповідних випадках, з нанесеними дифузійними бар'єрами 15, витягають із форми.

Виробничий процес до даного моменту здійснювали наскільки це можливо у вигляді циклічного безперервного процесу. З метою спікання неспечених заготовок 13 їх збирають на піддоні 16 і поміщають в автоклав 17; див. фіг. 5. Там напівфабрикати 14 піддають процесу термічного запікання при підвищеному тиску атмосфери й підвищеній температурі. У даному процесі неспечені заготовки 13 спікають з утворенням кінцевих гілок термоелементів 18.

Після закінчення процесу спікання окремі гілки термоелементів 18, проте, повинні бути з'єднані з утворенням термопар. Це здійснюють, наприклад, з застосуванням процесу паяння, який відомий per se і який не буде далі обговорюватися в даному документі. За допомогою з'єднання гілок термоелемента 18 з утворенням термопар і, можливо, з'єднання термопар одна з одною одержують функціональний термоелектричний елемент.

Приклад

Насамперед необхідно одержати прийнятні порошки напівпровідників (з додаванням домішки з електронною провідністю й додаванням домішки з дірковою провідністю). У таблиці 1 показана композиція злитків, застосовуваних у якості вихідного матеріалу.

Таблиця 1

Композиція вихідних матеріалів

Елементи	з дірковою провідністю ваг. %	з електронною провідністю ваг. %
Загальна кількість Be..Fe	0,16	-
34+Se	-	2,64
51+Sb	26,88	-
52+Te	56,68	43,12
Загальна кількість La..Lu	0,12	0,27
83+Bi	16,38	54,23

Композиції визначали за допомогою напівкількісного аналізу за допомогою XRF (максимальне відносне відхилення +/-5%).

5 У даному контексті процедура здрібнювання для всіх вищезгаданих напівпровідникових матеріалів полягає в наступному.

- Створення інертної атмосфери: усі роботи здійснювали під азотом (5.0) у рукавичній камері.

- Подрібнювач: Fritsch Pulverisette 6, класична лінія.

10 • Контейнер для здрібнювання: оксид цирконію, газонепроникна кришка.

- Середовище для здрібнювання: 20 кульок (діаметром 2 см), виготовлених з оксиду цирконію.

- Швидкість: 650 об/хв.

- Заповнення порошком: 225 см³ (грубо здрібнений, d₅₀ < 5 мм).

15 • Послідовність: 10 періодів здрібнювання по 10 хв кожний з 60 хв паузою між ними для охолодження (з метою обмеження теплового навантаження на матеріал, що подрібнюється).

- Аналіз: розподіл часток за розміром із застосуванням HORIBA 920-L, порошок диспергували із застосуванням ультразвуку в демінералізованій воді, максимальна швидкість циркуляції за допомогою насоса.

20 • Цільове значення: d₅₀ < 8 мкм (у протилежному випадку - додаткові періоди здрібнювання).

Профілі квадратного перетину 51 мм розрізали пилкою з Ramitherm® з товщиною 2 мм.

Дану підкладку розміщали між двома затискними засобами (сталевий блок 51 × 51 × 15 мм) і фіксували між ними з зусиллям затискання 20 кПа. Затискні засоби мали безліч отворів діаметром 4,1 мм із мінімальним інтервалом 1,9 мм між якими-небудь двома отворами. Отвори в обох затискних засобах у кожному випадку ідентично розташовані й, таким чином, вирівняні відносно один одного.

У цьому випадку свердло пропускали через кожне з отворів перших затискних засобів зі створенням наскрізного отвору в підкладці по одній лінії з отворами у двох затискних засобах. Діаметр свердла становив 4 мм, швидкість просування 200 мм/хв, швидкість 1600 об/хв, тип свердла - цільне твердосплавне свердло марки «Miller Mega-Drill-Inox, форма хвостовика HA, покриті MxF, тип M1703-0400AE».

Підкладку, отриману таким чином, фіксували між двома затискними засобами, подібними до тих, що згадані на початку. Єдина відмінність у порівнянні з першими затискними засобами полягала в тому, що в цьому випадку наскрізні отвори мали номінальний діаметр 4 мм, ідентичний відносно отворів у підкладці.

Дану тришарову конструкцію фіксували в гідравлічному пресі, впливаючи з обох сторін. Даний прес мав два гідравлічні пуансони з номінальним діаметром 4 мм і довжиною 30 мм, які розташовувалися на одній і тій же вертикальній центральній осі. Обидва пуансони можна було переміщати незалежно один від одного по даній центральній осі, при цьому лицеві поверхні пуансонів розташовували напроти один одного. У даному контексті один пуансон діє знизу, при цьому інший діє зверху. Два пуансони й отвори у двох затискних засобах одержують відповідно до DIN 7157, з допуском H7/g6 відносно один одного (або, можливо, у якості альтернативи: H8/h9).

Нижній пуансон переміщали вгору через отвір у нижньому затискному засобі доти, доки його верхня сторона не досягала відстані 6 мм від підкладки.

Цей отвір у верхньому затискному засобі потім заповнювали зверху порошком здрібненого телуриду вісмуту в кількості 0,186 г (з додаванням домішки з електронною провідністю). Вібруючу голку (діаметром 0,5 мм, довжиною 100 мм) вставляли зверху в шар, заповнений

порошком, і піддавали вібрації 1 секунду (частота 100 Гц, амплітуда вільного кінчика голки 0,5 мм). За допомогою цього осаджували й гомогенізували шар, заповнений порошком.

Верхній пуансон потім переміщали зверху в даний отвір (швидкість просування 1 мм/с) до досягнення висоти 2 мм (допуск $\pm 0,1$ мм) між двома пуансонами неспеченої заготовки й досягнення тиску приблизно 830 МПа. Пуансони залишалися в даному положенні протягом 5 секунд.

Потім обидва пуансони переміщали синхронно зі швидкістю просування 1 мм/с у протилежному напрямку таким чином, що неспечену заготовку вштовхували вгору в підкладку, при цьому зусилля пресування, що діє на неспечену заготовку, по суті зберігається, але в жодному разі не підвищується. Неспечена заготовка тепер заповнювала підкладку, і її верхня й нижня сторони перебували, по суті на одному рівні з двома поверхнями підкладки.

Два пуансони тепер витягали повністю з підкладки й затискних засобів.

Аналогічну процедуру тепер застосовували для одержання всіх інших гілок з електронною провідністю в підкладці (половина всіх отворів у підкладці). Потім таку ж процедуру повторювали для гілок з дірковою провідністю таким чином, що в кінці всі отвори в підкладці були заповнені неспеченими заготовками, виготовленими з телуриду вісмуту з додаванням домішки з електронною провідністю або з додаванням домішки з дірковою провідністю. Єдиними відмінностями у випадку гілок з дірковою провідністю були маса порошку, застосовуваного для кожної неспеченої заготовки (0,162 г), і максимальне зусилля пресування (приблизно 800 МПа).

Заповнену підкладку тепер поміщали в рукавичну камеру, продуту азотом 5.0, і з залишковим вмістом кисню <100 ppm. У цій рукавичній камері був присутній автоклав, який попередньо нагрівали до температури поверхні внутрішньої стінки 290 °C. Заповнену підкладку тепер поміщали в даний автоклав. Внутрішній простір автоклава також продували азотом 5.0 (щонайменше 20 повних замін газу за годину). Тиск в автоклаві тепер підвищували до 90 бар = 9 МПа протягом 2 хвилин, після чого температуру газу усередині автоклава підвищували до 285-290 °C протягом наступних 3 хвилин. Дані значення тиску й дану температуру підтримували протягом 5 хвилин. Потім тиск знижували до нормального тиску протягом 1 хвилини, тепер спечений напівфабрикат видаляли й залишали в рукавичній камері для охолодження до кімнатної температури.

Потім можна здійснювати технологічні стадії необхідні для доробки ТЕ-елемента відносно спеченого напівфабрикату.

- Очищення торцевих поверхонь ТЕ-гілок (полірування, плазмова обробка і таке інше).

- Нанесення дифузійних бар'єрів (наприклад, нікелю за допомогою плазмового напilenня при атмосферному тиску).

- Нанесення шарів, що сприяють контакту (наприклад, олова за допомогою плазмового напilenня при атмосферному тиску).

- Паяння за допомогою контактних перемичок.

- Нанесення зовнішніх шарів.

Список номерів позицій:

1 підкладка;

2 верхній затискний засіб;

3 нижній затискний засіб;

4 отвори;

45 5 свердло;

6 отвір;

7 верхня матриця;

8 нижня матриця;

9 порошкоподібний активний матеріал;

50 10 нижній пуансон;

11 фольга;

12 верхній пуансон;

13 неспечена заготовка;

14 напівфабрикат;

55 15 дифузійний бар'єр;

16 піддон;

17 автоклав;

18 гілка термоелемента.

60

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання термоелектричного елемента або щонайменше одного його напівфабрикату, при якому безліч гілок термоелемента, виготовлених з активного матеріалу з термоелектричною активністю, уводять в по суті плоску підкладку, виготовлену з електро- й термоізоляційного матеріалу підкладки, таким чином, що гілки термоелемента проходять через підкладку по суті перпендикулярно до площини підкладки, і при якому активний матеріал заздалегідь підготовляють у порошкоподібній формі, пресують з одержанням неспечених заготовок і потім спікають усередині підкладки з одержанням гілок термоелемента, який **відрізняється** тим, що порошкоподібний активний матеріал пресують у формі, розташованій поза підкладкою, з одержанням неспечених заготовок, при цьому неспечені заготовки видавлюють із форми й поміщають в отвори, передбачені в підкладці, де їх спікають з одержанням гілок термоелементів, при цьому пресування порошкоподібного активного матеріалу з одержанням неспечених заготовок і вштовхування неспечених заготовок в отвори в підкладці здійснюють за допомогою одних і тих самих інструментів, та при цьому інструменти являють собою щонайменше одну пару пуансонів, які вставляють з обох боків у форму й один з яких проходить через отвір, передбачений в підкладці для відповідної неспеченої заготовки.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що ряд форм об'єднують з одержанням плоскої матриці і щонайменше протягом пресування активного матеріалу й введення неспечених заготовок матрицю розташовують по всій площі на підкладці таким чином, що отвори й форми перебувають на одній лінії відносно один одного.
3. Спосіб за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим, що отвори й форма мають кругову циліндричну форму й мають по суті однаковий діаметр.
4. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що отвори виконують у підкладці з видаленням крихти, зокрема за допомогою свердління й без допомоги мастильно-охолодних засобів.
5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що отвори очищують продуванням після обробки з видаленням крихти, зокрема з використанням інертного газу.
6. Спосіб за п. 4 або п. 5, який **відрізняється** тим, що підкладку закріплюють з обох боків, зокрема по всій площі, за допомогою плоских затискних засобів протягом виконання отворів.
7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що один з двох затискних засобів використовують як матрицю після виконання отворів.
8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що матеріал підкладки являє собою композиційний матеріал, виготовлений з неорганічної сировини й зв'язуючих.
9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що композиційний матеріал виконують у вигляді шаруватого матеріалу, при цьому неорганічна сировина вибрана з групи, що містить слюду, перліт, флогопіт, мусковіт, і зв'язуючі являють собою силікон або силіконову смолу.
10. Спосіб за п. 8 або п. 9, який **відрізняється** тим, що товщина підкладки становить від 1 до 10 мм, переважно становить від 1,5 до 4 мм, і найбільш переважно товщина становить від 2 до 3 мм.
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що: активний матеріал являє собою сплав, який вибирають із класу телуридів вісмуту, антимонідів цинку, силіцидів, половинних матеріалів Гейслера; розподіл часток за розміром активного матеріалу, який визначено за допомогою способів лазерної дифракції, характеризується середнім розміром часток d_{50} від 1 до 50 мкм; і для встановлення даного розподілу часток за розміром активний матеріал подрібнюють при максимальній температурі від 30 °C до 50 °C.
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що порошкоподібний активний матеріал піддають вібрації усередині форми перед пресуванням.
13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що підкладку, з уведеними неспеченими заготовками, розміщують для спікання в автоклаві, в якому відбувається процес спікання при підвищеному тиску й підвищеній температурі в інертній атмосфері, при цьому, зокрема, тиск газу усередині автоклава нижчий за тиск, що діє на порошкоподібний активний матеріал протягом пресування неспечених заготовок.

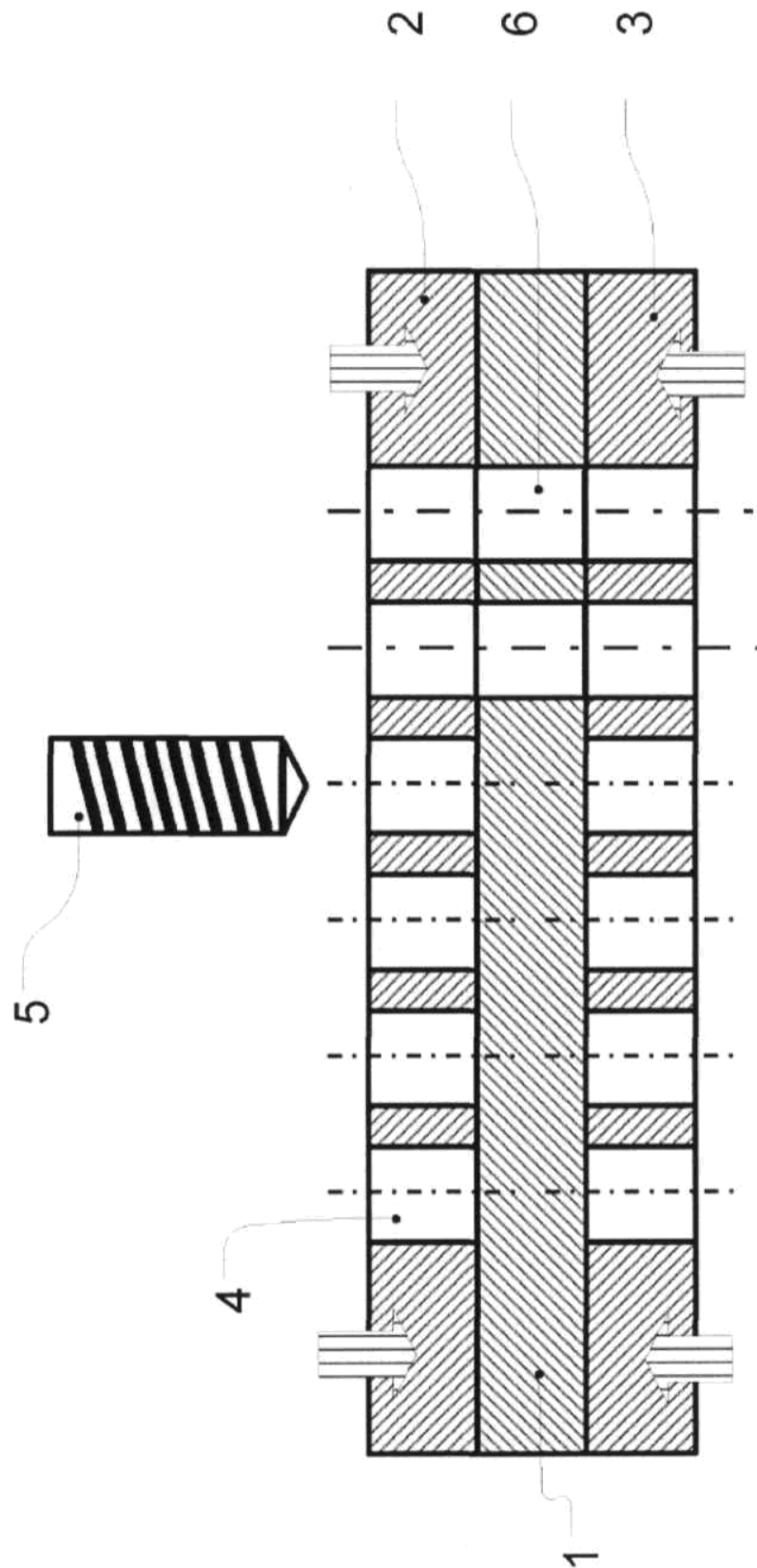


Fig. 1

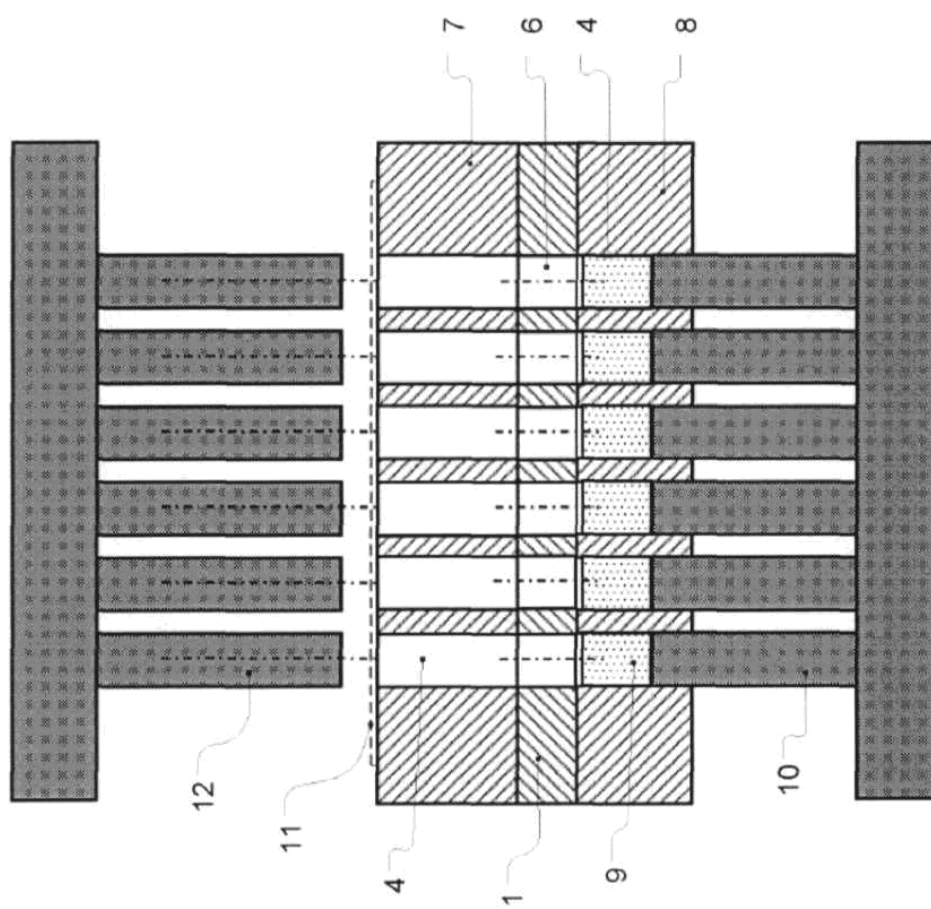


Fig. 2

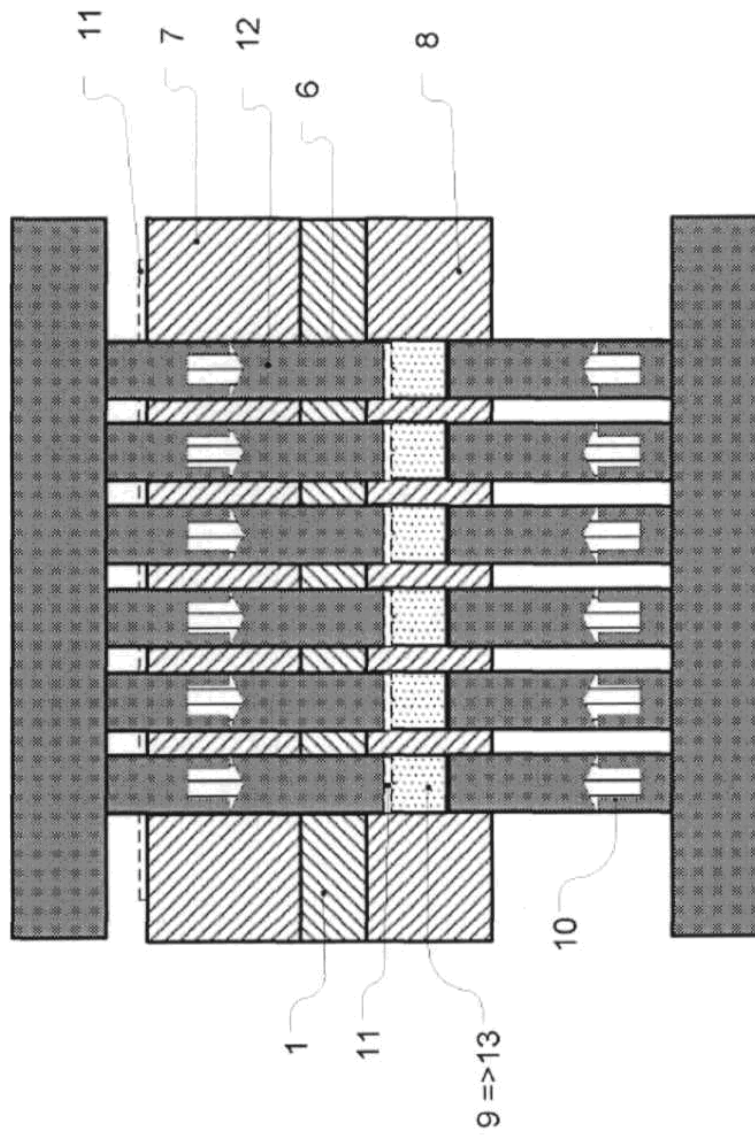


Fig. 3

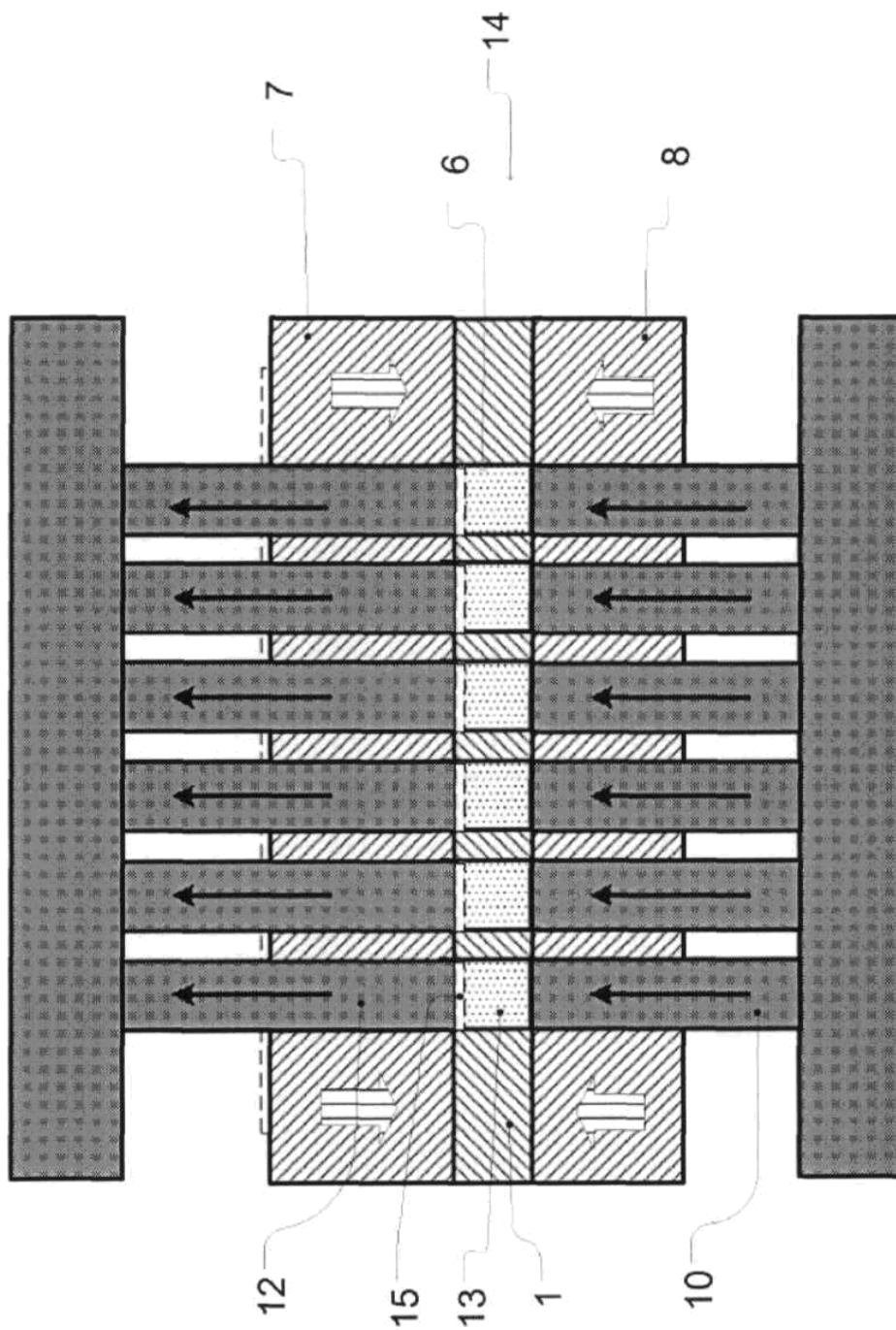
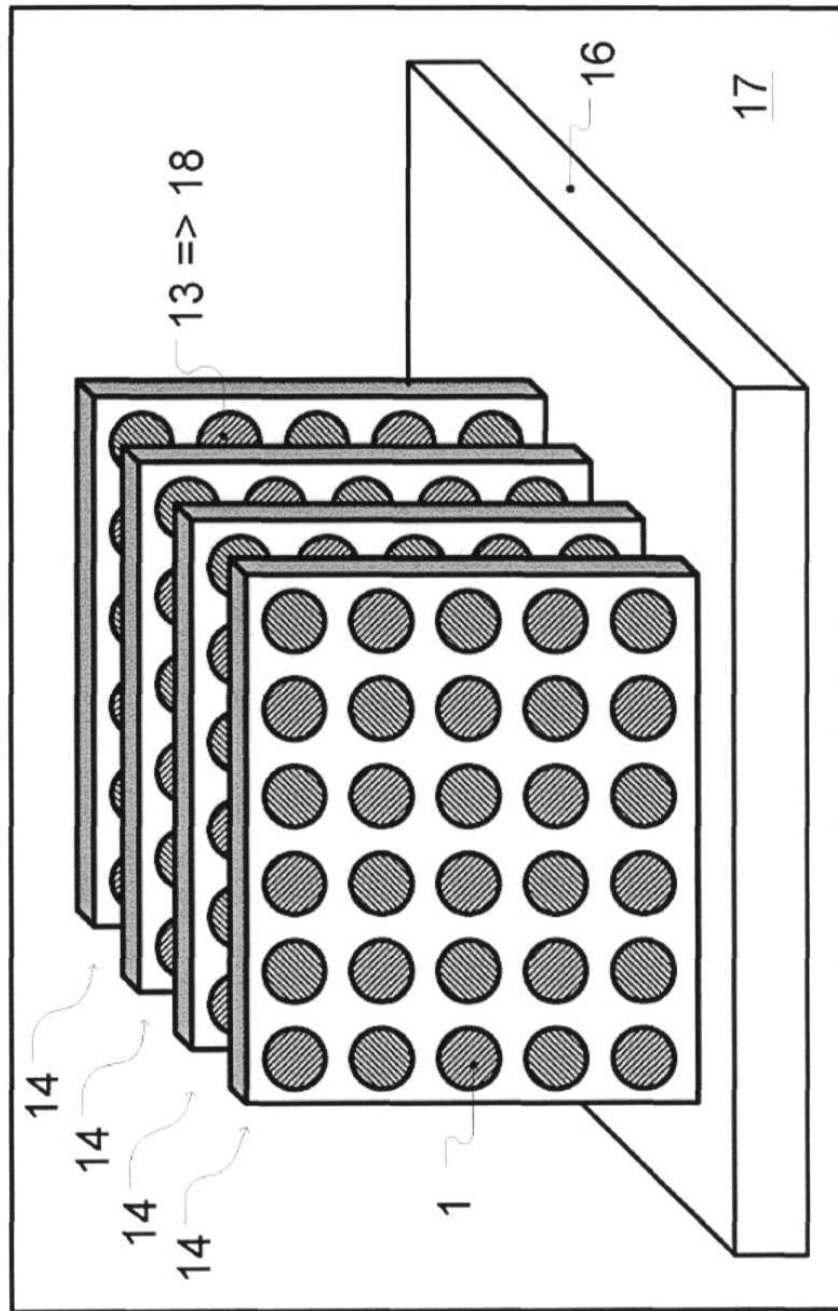


Fig. 4



Фиг. 5

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601