

*Физическая Химия*

## НЕОРГАНИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ СУБЛИМАЦИИ ВЕТВЕЙ ТЕРМОБАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА SiGe

Ф.П. БАСАРИЯ, Г.В. БОКУЧАВА, К.Г. БАРБАКАДЗЕ, Г.Ш. ДАРСАВЕЛИДЗЕ

Сухумский физико-технический институт им. И. Векуа

Поступило 20.04.2018

**Аннотация.** *Поликристаллические сплавы SiGe являются высокотемпературными термоэлектрическими материалами и широко используются для изготовления р- и n-ветвей термоэлектрических батарей, рабочая температура которых выше 1000 °С. При таких температурах имеет место испарение германия и легирующих материалов (бора и фосфора) из сплавов SiGe. Этот процесс может вызвать заметное ухудшение термоэлектрических характеристик термоэлектрического преобразователя и снижение продолжительности его рабочего ресурса. Это обстоятельство свидетельствует о необходимости формирования антисублимационного покрытия на поверхности ветвей термоэлементов, совместимого по своим физико-химическим свойствам с их характеристиками. На практике для решения указанной проблемы широко используют нитрид кремния и высокотемпературные органические и неорганические материалы. Это обусловлено наличием относительно простых технологических процессов их получения и практического применения. Указанные материалы характеризуются высокой хрупкостью или становятся хрупкими в процессе работы термобатарей при высоких температурах. Для органических материалов дополнительно выделяются жидкие углеводороды, которые при высоких температурах образуют углерод. Вследствие этого ухудшаются электроизоляционные характеристики термобатарей, что часто приводит к короткому замыканию. В процессе работы термобатарей нередко имеют место как запланированное, так и незапланированное изменение температуры, которое может стать причиной нарушения сплошности (однородности) тонкого слоя защитного покрытия.*

*Нами создано высокотемпературное электроизоляционно-антисублимационное покрытие на основе стеклоэмали для защиты от сублимации р- и n-ветвей термоэлементов на основе SiGe. Варьированием химического состава стеклофритты получена стеклоэмаль, которая при температурах 1000-1100°С удовлетворяет требованиям к физико-химическим свойствам антисублимационных покрытий. На базе натриевого жидкого стекла  $Na_2O \cdot nSiO_2$  разработан следующий химический состав стеклофритты:  $Na_2O \cdot K_2O \cdot ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . На основании этих материалов на поверхности р- и n-ветвей термоэлементов SiGe сформировано высокотемпературное антисублимационное покрытие высшего качества. Предложенный материал может сохранить на исходном уровне прочность соединения ветвей термоэлементов, их электрическую изоляцию и антисублимационные свойства в случае изменения температуры термоэлектрогенератора со скоростью  $\approx 100$  град/мин в интервале температур 1000-25°С.*

**Ключевые слова:** *термоэлектрическая батарея, термоэлемент, кремний, германий, стеклоэмаль, стеклофритта.*

Сплавы кремний-германий, легированные фосфором или бором, являются высокоэффективными термоэлектрическими материалами и широко применяются в термоэлектрическом приборостроении различного назначения. В частности, они

используются для изготовления n- и p-ветвей высокотемпературной термоэлектрической батареи (ТБ). Однако, при рабочей температуре последней 1000°C и выше указанный сплав характеризуется заметной летучестью Ge и особенно легирующих добавок Р и В [1]. В связи с этим необходимо предварительно создать антисублимационное покрытие на поверхности ветвей термоэлементов (ТЭ). На практике для этого широко используют нитрид кремния,  $Al_2O_3$  органически связующим материалом [2], органосиликатные и кремнийорганические материалы [3,4]. Выбор этих материалов обусловлен их высокой термостойкостью, устойчивостью к действию радиоактивных излучений, влагостойкостью, хорошей адгезией к подложке и технологичностью [5]. Недостатками этих материалов является то, что они характеризуются высокой хрупкостью или становятся хрупкими в процессе работы при высоких температурах ТБ. Этот процесс приводит к возникновению термомеханических напряжений в объёме ветвей ТЭ, которые, в свою очередь, приводят к нарушению целостности хрупкого слоя защитного покрытия, что ведёт к существенному снижению антисублимационных характеристик последнего.

Дополнительным недостатком покрытий из органических и кремнийорганических материалов является то, что при рабочих температурах ТБ (1000-1100°C) из них выделяются углеводороды в виде метана ( $CH_4$ ), бензола ( $C_6H_6$ ) и других органических соединений [4]. При попадании этих соединений в зону высоких температур теплоэлектрогенератора (ТЭГ) происходит их пиролиз с выделением углерода, который проникает в узлы изоляции и приводит к ухудшению его изоляционных характеристик, вплоть до короткого замыкания [6]. Этот процесс, в свою очередь, вызывает значительное снижение ресурса эксплуатации дорогостоящих энергоустановок раньше запланированного срока.

Исходя из отмеченных недостатков известных защитных покрытий ветвей ТЭ и с учётом физико-химических и тепло-физических характеристик стеклофритт, исследовались возможности создания антисублимационно-электроизоляционного покрытия из неорганических стеклоэмалей для изготовления n- и p-типа ветвей ТЭ на основе SiGe. Это обусловлено тем, что различные системы стеклофритт позволяют получать стеклоэмалевые покрытия для интервала температур 1000-1100°C с заданными физико-химическими характеристиками. Однако создаваемый материал, наряду с вышеуказанными характеристиками, должен быть соединительным материалом (СМ) ветвей ТЭ и позволять осуществление сборки ТБ при комнатной температуре. Для решения этой задачи наиболее подходящим материалом является натриевое жидкое стекло (ЖС) –  $Na_2O \cdot nSiO_2$ , которое состоит из  $Na_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $H_2O$  и характеризуется плотностью 1,30-1,45 г/см<sup>3</sup> [7]. Использование этого материала обусловлено его связующими способностями при комнатной температуре, причём при нагреве до 100-120 °C в атмосфере воздуха в местах соединений образцов образуется стеклоэмалевый слой [8]. Несмотря на это, ЖС без высокотемпературных

наполнителей (ВН) не может быть применено для решения рассматриваемой задачи. Поэтому с учётом физико-химических свойств окислов металлов и необходимостью наличия низкого значения КТР, теплопроводности высокого электроизоляционного свойства создаваемого материала, в качестве наполнителей к ЖС были выбраны:  $Al_2O_3, B_2O_3, Cr_2O_3, K_2Cr_2O_7$  (безводный),  $ZnO, BaO, PbO$ . Во всех случаях исследовалось химическое взаимодействие с поверхностью SiGe образцов смеси этих окислов металлов с  $Na_2O$  и  $SiO_2$ . Количественное содержание последних окислов во всех случаях было одинаковым и определялось их содержанием в ЖС. Результаты приведены в табл. 1.

Результаты химического взаимодействия с поверхностью SiGe ветвей ТЭ и качество образующихся покрытий ( $t=900^\circ C, T=1$  час, среда - воздух)

Таблица 1

Состав	Материал		Состояние образующихся покрытий
	Окись металла	Окись металла+ЖС	
1	$Al_2O_3$	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Слабая шероховатость, слабое сцепление, покрытие керамико-подобное
2	$Cr_2O_3$	$Na_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot SiO_2$	Покрытие стеклообразное, хорошее сцепление с подложкой
3	$B_2O_3$	$Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$	Образуется тонкий слой легкоплавкого стеклоэмалевого покрытия
4	$K_2Cr_2O_7$	Однородный шликер не образуется	Химически не взаимодействует, покрытие не образуется
5	$BaO$	$Na_2O \cdot BaO \cdot SiO_2$	Образуется шероховато-пористое покрытие со слабым сцеплением с подложкой
6	$ZnO$	$Na_2O \cdot ZnO \cdot SiO_2$	С СЖ образует стеклоэмалево покрытие с гладкой поверхностью, хорошее сцепление с подложкой
7	$PbO$	$Na_2O \cdot PbO \cdot SiO_2$	Образуется очень тонкий слой покрытия с порами

Исходя из данных табл.1, были составлены многокомпонентные системы стеклофритт и теоретическим расчётом по методу [9-10] определены их основные свойства. Результаты расчёта приведены в табл. 2.

Выбранные системы стеклофритт и их свойства

Таблица 2

№ системы	Компоненты состава	Свойства				
		Температура плавления, $^\circ C$	Теплопроводность, кал/см. сек.град	КТР, $10^6$ град $^{-1}$	Прочность на растяжение, кг/см $^2$	Электросопротивление, Ом.см
1	$Na_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$	1055	0,0015	3,9	117,0	$10^4-10^{12}$
2	$Na_2O-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$	1220	0,0013	3,3	138,8	
3	$Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$	845	0,0010	>14,0	106,9	
4	$Na_2O-ZnO-Cr_2O_3-BaO-SiO_2$	843	0,0020	8,1	98,8	
5	$Na_2O-K_2O-Cr_2O_3-Al_2O_3-ZnO-SiO_2$	1150-1200	0,0016	6,2	126,9	

Из табл. 2 видно, что по КТР теплопроводности и прочности на растяжение почти все покрытия из указанных систем стеклофритт могут быть использованы в качестве защитного покрытия ветвей ТЭ на основе сплавов SiGe. Однако, исходя из рабочей температуры ТБ, которая составляет 1000-1100°C и необходимости «мягкого» состояния при этой температуре антисублимационного покрытия, в качестве высокотемпературного антисублимационно-элеткроизоляционного покрытия ветвей ТЭ выбрана стеклофритта системы №5 с температурой плавления 1150-1200°C. Этот выбор был обусловлен тем, что при указанной рабочей температуре ТБ стекломалеовое покрытие на основе системы №5 (табл. 2) будет находиться не в хрупком, как керамика и другие высокотемпературные электро-изоляционные материалы, а в «мягком» состоянии. Это в свою очередь существенно снизит сублимацию термоэлектрического материала при указанных рабочих температурах ТБ как в длительное время работы, так и при многократном плановом и принудительном термоциклировании. Это подтверждается тем, что из компонентов, содержащихся в системе стеклофритт №5 (табл.2) изготовленный стекломалеовый шликер, нанесённый на поверхность р- ип-типовветвей ТЭ, после предварительной термической обработки по найденному в [7] режиму (рис. 1), образует антисублимационное стекломалеовое покрытие, которое полностью выдерживает все последующие технологические операции подготовки ветвей ТЭ и изготовления ТБ диффузионной сваркой.

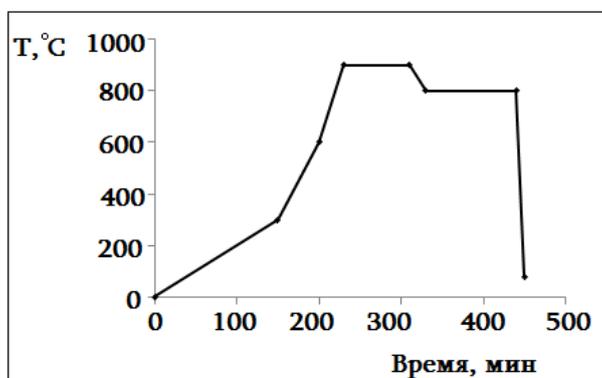


Рис. 1. Температурный режим формирования стекломалеового покрытия

Сформированное покрытие имеет толщину 0,05-0,1 мм, является элеткроизолятором и обладает стойкостью на растяжение  $(H) > 80$  кг/см<sup>2</sup>, которая сохраняется при многократном термоциклировании со скоростью нагрева-охлаждения  $\approx 100$  град/мин в интервале температур 1000-25°C (Рис. 2) без образования видимых дефектов и других видов брака на поверхностном слое покрытия.

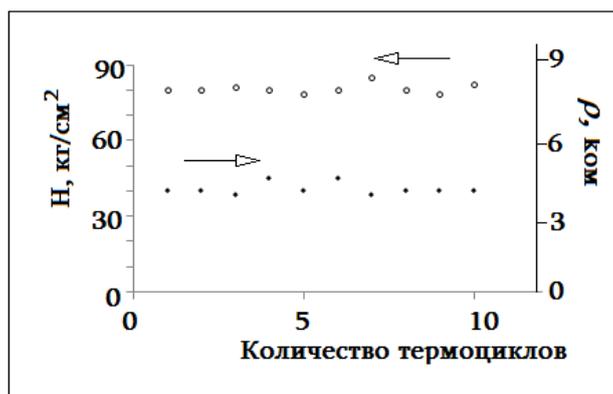


Рис. 2. Изменение свойств стеклоэмалевого покрытия в зависимости от количества термоциклов.

Поэтому для дальнейшего исследования и создания оптимального химического состава стеклофритт и созданного на его основе стеклоэмалевого антисублимационного покрытия для SiGe ветвей ТЭ выбрана система стеклофритты со следующими компонентами  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ .

### **Выводы**

Показано, что стеклоэмаль на основе выбранной системы стеклофритт обеспечивает прочное сцепление поверхности ветвей ТЭ с бездефектным антисублимационным покрытием, которое сохраняет эти характеристики при многократном термоциклировании со скоростью  $\approx 100$  град/мин в интервале температур  $1000-25$  °С.

Достижение высокого качества стеклоэмалевого покрытия обусловлено физико-химическими свойствами ЖС и правильным подбором состава системы стеклофритт.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Марколия Р.А., Швангердзе Р.Р. и др. Проблемы создания модулей термоэлектрического преобразователя для космических ядерных энергетических установок. Термоэлектрики и их применения/Доклады VI Межгосударственного Семинара. (Октябрь, 1998 г.). С-Петербург. 1999. с. 223-225.
2. Степанова В. Т. и др. Цемент Ц-7-165-32. Клей и технология склеивания. 1960. 164 с.
3. Веселов П. А. и др./ В сб. «Кремнийорганические материалы». 1971. с. 242-245.
4. Степанов К.Н., Харитонов Н.П. и др./ В сб. «Жаростойкие органосиликатные покрытия». 1979. с. 213-218.
5. Харитонов Н.П. и др./В сб. «Вакуумноплотные композиционные материалы на основе полиорганосиликатов». 1975. с. 185-190.
6. Басария Ф.П., Барбакадзе К.Г. и др. Антисублимационная защита ветвей термоэлементов на основе GeTe// Химический Журнал Грузии. 2009. Т.9. №6. с. 508-510.

7. Басария Ф.П., Барбакадзе К.Г., Кучухидзе В.А. и др. Высокотемпературный электроизоляционный материал для соединения ветвей термобатарей на основе сплава SiGe//Химический журнал Грузии. 2011. Т.03. с. 202.
8. Ермина Н.В. и др. Химия в интересах устойчивого развития. Т. 12. 2004.№3. с. 331.
9. Павлушкин Н.М. и др. Практикум по производству стекла. 1957. с. 3-36.
10. Справочник по производству стекла. Т.1. 1963.с. 137-223.

**ФРИДОН БАСАРИЯ**  
Сухумский физико-технический институт им. И. Векуа  
E-mail: [sipt@sipt.org.ge](mailto:sipt@sipt.org.ge)