



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114210978 A

(43) 申请公布日 2022.03.22

(21) 申请号 202111582352.9

B22F 9/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.22

H01L 35/34 (2006.01)

H01L 35/16 (2006.01)

(71) 申请人 中国电子科技集团公司第十八研究所

地址 300384 天津市滨海新区滨海高新技术产业  
技术开发区华科七路6号

(72) 发明人 孔繁宇 吴跃 齐雅青 侯旭峰  
任保国

(74) 专利代理机构 天津诺德知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 12213

代理人 栾志超

(51) Int. Cl.

B22F 3/20 (2006.01)

G22C 1/04 (2006.01)

B22F 3/24 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种碲化铋热电材料热挤压成型方法

(57) 摘要

一种碲化铋热电材料热挤压成型方法,所述方法包括步骤:获取Bi、Te、Sb和Se的单质原料;将所述单质原料破碎成预设直径的块状体;按照预设化学计量比称量所述块状体;混合所述块状体后并在第一保护气体环境下置于真空高频感应熔炼炉中熔炼成铸锭;将所述铸锭进行球磨并得到粉末体;将所述粉末体用超声波检验筛进行筛选;将筛选后的所述粉末体装入挤压模具中并在第二保护气体环境下进行热挤压并得到碲化铋棒材;将所述碲化铋棒材置于管式气氛炉中并在第三保护气体环境下进行热处理并得到碲化铋热电材料。本申请将粉末冶金与热挤压工艺相结合,实现了高脆性碲化铋热电材料的精密成型和性能提升,解决了温差电致冷器可靠性低及性能衰减的问题。



1. 一种碲化铋热电材料热挤压成型方法,其特征在于,所述方法包括步骤:  
获取Bi、Te、Sb和Se的单质原料;  
将所述单质原料破碎成预设直径的块状体;  
按照预设化学计量比称量所述块状体;  
混合所述块状体后并在第一保护气体环境下置于真空高频感应熔炼炉中熔炼成铸锭;  
将所述铸锭进行球磨并得到粉末体;  
将所述粉末体用超声波检验筛进行筛选;  
将筛选后的所述粉末体装入挤压模具中并在第二保护气体环境下进行热挤压并得到碲化铋棒材;  
将所述碲化铋棒材置于管式气氛炉中并在第三保护气体环境下进行热处理并得到碲化铋热电材料。
2. 根据权利要求1所述的碲化铋热电材料热挤压成型方法,其特征在于,所述化学计量比为: $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  ( $1.4 \leq x \leq 1.8$ ) 或  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0.1 \leq y \leq 0.3$ )。
3. 根据权利要求1所述的碲化铋热电材料热挤压成型方法,其特征在于,当在所述真空高频感应熔炼炉中熔炼时,所述真空高频感应熔炼炉的升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ - $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ,熔炼温度为 $700^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ ,熔炼时间为1h-5h。
4. 根据权利要求1所述的碲化铋热电材料热挤压成型方法,其特征在于,当将所述铸锭进行球磨时,球料比为3-10,球磨转速为300rpm-600rpm,球磨时间为2h-24h。
5. 根据权利要求1所述的碲化铋热电材料热挤压成型方法,其特征在于,当将所述粉末体用超声波检验筛进行筛选时,所述超声波检验筛的振动频率为10000次/分钟-40000次/分钟,目筛规格为80目-300目。
6. 根据权利要求1所述的碲化铋热电材料热挤压成型方法,其特征在于,当将筛选后的所述粉末体装入挤压模具中进行热挤压时,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ - $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ,热挤压温度为 $350^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ ,保温时间为0.5h-2h,挤压比为5-25,挤压速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$ - $5\text{mm}/\text{min}$ 。
7. 根据权利要求1所述的碲化铋热电材料热挤压成型方法,其特征在于,当将所述碲化铋棒材置于管式气氛炉中进行热处理时,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ - $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ,热处理温度为 $350^\circ\text{C}$ - $450^\circ\text{C}$ ,保温时间为2h-24h。
8. 根据权利要求1所述的碲化铋热电材料热挤压成型方法,其特征在于,所述第一保护气体为氩气、氮气和氢氩混合气中一种或多种。
9. 根据权利要求1所述的碲化铋热电材料热挤压成型方法,其特征在于,所述第二保护气体为氩气、氮气和氢氩混合气中一种或多种。
10. 根据权利要求1所述的碲化铋热电材料热挤压成型方法,其特征在于,所述第三保护气体为氩气、氮气和氢氩混合气中一种或多种。

## 一种碲化铋热电材料热挤压成型方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于热电材料技术领域,具体涉及一种碲化铋热电材料热挤压成型方法。

### 背景技术

[0002] 作为一种能够将热能和电能直接相互转换的功能材料,热电材料的本质是利用材料载流子的输运特性,通过Seebeck效应或Peltier效应来实现温差发电和温差电致冷。近半个世纪以来,人们对热电材料展开了深入的研究,发现碲化铋合金及其固溶体是室温段最好的热电材料。碲化铋具有较大的Seebeck系数和较低的热导率,室温下的ZT值接近1,因此被广泛应用在温差电致冷器件上。

[0003] 碲化铋是由V和VI两主族元素构成的金属间化合物,属于斜方晶系,空间群为R-3m。沿c轴方向,其结构可视为六面体准层状,每层以-Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)-的方式循环排列。其中,层内的-Bi-Te-之间以共价键相结合,而层间的-Te-Te-则以范德华力相结合。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>可与Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>形成P型合金,记为Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>;与Se<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>形成n型合金,记为Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub>。

[0004] 碲化铋块体材料制备主要有如下几种方法:区域熔炼法、单晶提拉法、粉末冶金法和原位合成法。工业上常采用的区域熔炼法可制备出晶粒取向性良好的准单晶材料,但是由于区域熔碲化铋材料的层状结构容易在加工过程中解离,或者即使能制备成热电器件,也会在使用过程中因不同材料之间热膨胀系数不同导致的拉伸和压缩作用产生热应力,致使器件失效损坏、可靠性下降。因此,材料良好的机械性能是制备热电器件非常重要的考量因素。为改善碲化铋材料的机械性能弱、可加工性差等缺点,开发新型制备工艺以获得兼具良好热电性能及优异机械强度的块体碲化铋基热电材料显得非常重要。

### 发明内容

[0005] 为解决上述问题,本发明提供了一种碲化铋热电材料热挤压成型方法,所述方法包括步骤:

[0006] 获取Bi、Te、Sb和Se的单质原料;

[0007] 将所述单质原料破碎成预设直径的块状体;

[0008] 按照预设化学计量比称量所述块状体;

[0009] 混合所述块状体后并在第一保护气体环境下置于真空高频感应熔炼炉中熔炼成铸锭;

[0010] 将所述铸锭进行球磨并得到粉末体;

[0011] 将所述粉末体用超声波检验筛进行筛选;

[0012] 将筛选后的所述粉末体装入挤压模具中并在第二保护气体环境下进行热挤压并得到碲化铋棒材;

[0013] 将所述碲化铋棒材置于管式气氛炉中并在第三保护气体环境下进行热处理并得到碲化铋热电材料。

[0014] 优选地,所述化学计量比为: $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  ( $1.4 \leq x \leq 1.8$ ) 或  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0.1 \leq y \leq 0.3$ )。

[0015] 优选地,当在所述真空高频感应熔炼炉中熔炼时,所述真空高频感应熔炼炉的升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ - $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ,熔炼温度为 $700^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ ,熔炼时间为1h-5h。

[0016] 优选地,当将所述铸锭进行球磨时,球料比为3-10,球磨转速为300rpm-600rpm,球磨时间为2h-24h。

[0017] 优选地,当将所述粉末体用超声波检验筛进行筛选时,所述超声波检验筛的振动频率为10000次/分钟-40000次/分钟,目筛规格为80目-300目。

[0018] 优选地,当将筛选后的所述粉末体装入挤压模具中进行热挤压时,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ - $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ,热挤压温度为 $350^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ ,保温时间为0.5h-2h,挤压比为5-25,挤压速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$ - $5\text{mm}/\text{min}$ 。

[0019] 优选地,当将所述碲化铋棒材置于管式气氛炉中进行热处理时,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ - $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ,热处理温度为 $350^\circ\text{C}$ - $450^\circ\text{C}$ ,保温时间为2h-24h。

[0020] 优选地,所述第一保护气体为氩气、氮气和氢氩混合气中一种或多种。

[0021] 优选地,所述第二保护气体为氩气、氮气和氢氩混合气中一种或多种。

[0022] 优选地,所述第三保护气体为氩气、氮气和氢氩混合气中一种或多种。

[0023] 本申请提供的一种碲化铋热电材料热挤压成型方法将粉末冶金与热挤压工艺相结合,实现了高脆性碲化铋热电材料的精密成型和性能提升,制备得到了高强度、高热电优值的大尺寸碲化铋棒材,解决了温差电致冷器可靠性低及性能衰减的问题。

## 附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0025] 图1是本发明提供的一种碲化铋热电材料热挤压成型方法得到的碲化铋棒材成品示意图;

[0026] 图2是本发明提供的一种碲化铋热电材料热挤压成型方法的得到的碲化铋棒材成品的背散射形貌示意图。

## 具体实施方式

[0027] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚了,下面结合具体实施方式并参照附图,对本发明进一步详细说明。应该理解,这些描述只是示例性的,而并非要限制本发明的范围。此外,在以下说明中,省略了对公知结构和技术的描述,以避免不必要地混淆本发明的概念。

[0028] 如图1和2,在本申请实施例中,本发明提供了一种碲化铋热电材料热挤压成型方法,所述方法包括步骤:

[0029] 获取Bi、Te、Sb和Se的单质原料;

[0030] 将所述单质原料破碎成预设直径的块状体;

- [0031] 按照预设化学计量比称量所述块状体；
- [0032] 混合所述块状体后并在第一保护气体环境下置于真空高频感应熔炼炉中熔炼成铸锭；
- [0033] 将所述铸锭进行球磨并得到粉末体；
- [0034] 将所述粉末体用超声波检验筛进行筛选；
- [0035] 将筛选后的所述粉末体装入挤压模具中并在第二保护气体环境下进行热挤压并得到碲化铋棒材；
- [0036] 将所述碲化铋棒材置于管式气氛炉中并在第三保护气体环境下进行热处理并得到碲化铋热电材料。
- [0037] 在本申请实施例中，所述化学计量比为： $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  ( $1.4 \leq x \leq 1.8$ ) 或  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0.1 \leq y \leq 0.3$ )。
- [0038] 在本申请实施例中，当在所述真空高频感应熔炼炉中熔炼时，所述真空高频感应熔炼炉的升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ - $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ，熔炼温度为 $700^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ ，熔炼时间为1h-5h。
- [0039] 在本申请实施例中，当将所述铸锭进行球磨时，球料比为3-10，球磨转速为300rpm-600rpm，球磨时间为2h-24h。
- [0040] 在本申请实施例中，当将所述粉末体用超声波检验筛进行筛选时，所述超声波检验筛的振动频率为10000次/分钟-40000次/分钟，目筛规格为80目-300目。
- [0041] 在本申请实施例中，当将筛选后的所述粉末体装入挤压模具中进行热挤压时，升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ - $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ，热挤压温度为 $350^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ ，保温时间为0.5h-2h，挤压比为5-25，挤压速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$ - $5\text{mm}/\text{min}$ 。
- [0042] 在本申请实施例中，当将所述碲化铋棒材置于管式气氛炉中进行热处理时，升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ - $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ，热处理温度为 $350^\circ\text{C}$ - $450^\circ\text{C}$ ，保温时间为2h-24h。
- [0043] 在本申请实施例中，所述第一保护气体为氩气、氮气和氢氩混合气中一种或多种。
- [0044] 在本申请实施例中，所述第二保护气体为氩气、氮气和氢氩混合气中一种或多种。
- [0045] 在本申请实施例中，所述第三保护气体为氩气、氮气和氢氩混合气中一种或多种。
- [0046] 下面以具体实施例对本申请进行详细描述。
- [0047] 实施例1
- [0048] S1、原料粉碎：将原料碲锭、铋锭、硒锭分别从真空柜取出，放进粉料罐后将材料砸成小块。打开粉料罐盖子，用镊子夹取直径不超过30mm的小块放在干净的滤纸上。将原料粉碎成小块可以使得原料在步骤S2中更好的熔炼。
- [0049] S2、高频熔炼：按照 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ 的化学计量比称量步骤S1所得原料，将原料混合后放入石墨坩埚中在真空高频感应熔炼炉中进行熔炼，升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，熔炼温度为 $800^\circ\text{C}$ ，熔炼时间为4h。采用高频熔炼可最大限度的克服材料组分偏析或游离的缺陷，制备出成分均匀的材料。
- [0050] S3、球磨过筛：将步骤S2所得铸锭放入球磨罐中，球料比为5，通入氮气后在450rpm转速下球磨12h，将球磨后得到的合金粉末用超声波检验筛进行筛选，振动频率为15000次/分钟，目筛规格为100目。
- [0051] S4、热挤压成型：将步骤S3筛选后的碲化铋合金粉末装入到专用挤压模具中，在氮气气氛保护下以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 $450^\circ\text{C}$ ，在此温度下保温1h后进行热挤压成型，

挤压比为6.25,挤压速率为1mm/min。采用热挤压成型可细化显微组织和使偏聚最小化,从而可改善材料的性能与特性。

[0052] S5、热处理:将步骤S4得到的碲化铋棒材放入管式气氛炉中进行热处理,通入氢氩混合气后以10°C/min的升温速率加热到400°C,在此温度下保温20h。采用热处理可提高材料的机械性能并消除残余应力,所以能制备出高强度、高热电优值的大尺寸碲化铋棒材。

[0053] 实施例2

[0054] S1、原料粉碎:将原料碲锭、铋锭、锑锭分别从真空柜取出,放进粉料罐后将材料砸成小块。打开粉料罐盖子,用镊子夹取直径不超过30mm的小块放在干净的滤纸上。将原料粉碎成小块可以使得原料在步骤S2中更好的熔炼。

[0055] S2、高频熔炼:按照Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>的化学计量比称量步骤S1所得原料,将原料混合后放入石墨坩埚中在真空高频感应熔炼炉中进行熔炼,升温速率为25°C/min,熔炼温度为850°C,熔炼时间为3h。采用高频熔炼可最大限度的克服材料组分偏析或游离的缺陷,制备出成分均匀的材料。

[0056] S3、球磨过筛:将步骤S2所得铸锭放入球磨罐中,球料比为5,通入氮气后在500rpm转速下球磨12h,将球磨后得到的合金粉末用超声波检验筛进行筛选,振动频率为20000次/分钟,目筛规格为120目。

[0057] S4、热挤压成型:将步骤S3筛选后的碲化铋合金粉末装入到专用挤压模具中,在氮气气氛保护下以10°C/min的升温速率加热到400°C,在此温度下保温0.5h后进行热挤压成型,挤压比为6.25,挤压速率为0.5mm/min。采用热挤压成型可细化显微组织和使偏聚最小化,从而可改善材料的性能与特性。

[0058] S5、热处理:将步骤S4得到的碲化铋棒材放入管式气氛炉中进行热处理,通入氢氩混合气后以10°C/min的升温速率加热到380°C,在此温度下保温22h。采用热处理可提高材料的机械性能并消除残余应力,所以能制备出高强度、高热电优值的大尺寸碲化铋棒材。

[0059] 实施例3

[0060] S1、原料粉碎:将原料碲锭、铋锭、硒锭分别从真空柜取出,放进粉料罐后将材料砸成小块。打开粉料罐盖子,用镊子夹取直径不超过30mm的小块放在干净的滤纸上。将原料粉碎成小块可以使得原料在步骤S2中更好的熔炼。

[0061] S2、高频熔炼:按照Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>的化学计量比称量步骤S1所得原料,将原料混合后放入石墨坩埚中在真空高频感应熔炼炉中进行熔炼,升温速率为20°C/min,熔炼温度为800°C,熔炼时间为4h。采用高频熔炼可最大限度的克服材料组分偏析或游离的缺陷,制备出成分均匀的材料。

[0062] S3、球磨过筛:将步骤S2所得铸锭放入球磨罐中,球料比为4,通入氮气后在500rpm转速下球磨10h,将球磨后得到的合金粉末用超声波检验筛进行筛选,振动频率为10000次/分钟,目筛规格为80目。

[0063] S4、热挤压成型:将步骤S3筛选后的碲化铋合金粉末装入到专用挤压模具中,在氮气气氛保护下以15°C/min的升温速率加热到450°C,在此温度下保温1h后进行热挤压成型,挤压比为9,挤压速率为0.6mm/min。采用热挤压成型可细化显微组织和使偏聚最小化,从而可改善材料的性能与特性。

[0064] S5、热处理:将步骤S4得到的碲化铋棒材放入管式气氛炉中进行热处理,通入氢氩

混合气后以10oC/min的升温速率加热到420oC,在此温度下保温20h。采用热处理可提高材料的机械性能并消除残余应力,所以能制备出高强度、高热电优值的大尺寸碲化铋棒材。

[0065] 本申请提供了一种碲化铋热电材料热挤压成型方法将粉末冶金与热挤压工艺相结合,实现了高脆性碲化铋热电材料的精密成型和性能提升,制备得到了高强度、高热电优值的大尺寸碲化铋棒材,解决了温差电致冷器可靠性低及性能衰减的问题。

[0066] 应当理解的是,本发明的上述具体实施方式仅仅用于示例性说明或解释本发明的原理,而不构成对本发明的限制。因此,在不偏离本发明的精神和范围的情况下所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。此外,本发明所附权利要求旨在涵盖落入所附权利要求范围和边界、或者这种范围和边界的等同形式内的全部变化和修改例。

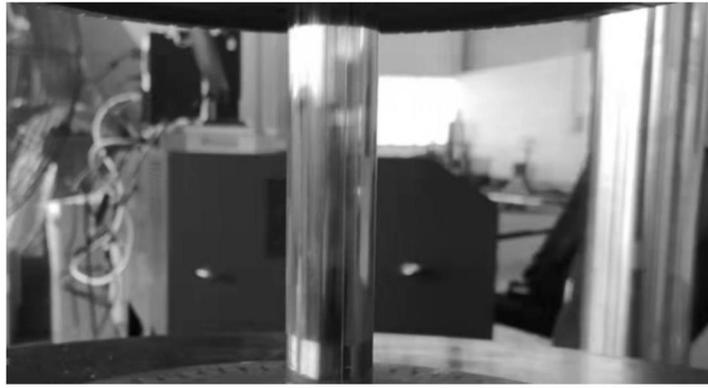


图1

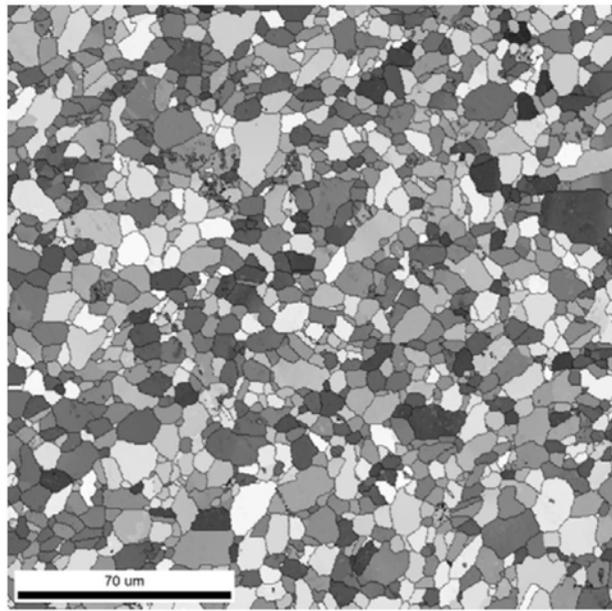


图2