

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 1. С. 34–42.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-1-34-42

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАСТИЧЕСКОГО ФОРМОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ

© 2016 г. А. И. Простомолотов¹, М. В. Меженный²,
Н. А. Вerezуб¹, М. Г. Лаврентьев³, В. Б. Освенский³

¹ Институт проблем механики Российской академии наук,
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия

² АО «Оптрон»,

ул. Щербаковская, д. 53, Москва, 105187, Россия

³ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, Москва, 119017, Россия

С помощью математического моделирования проведено сравнение напряжений и деформаций в термоэлектрическом материале на основе твердого раствора $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ при экструзии через фильеры с разным диаметром. Показано, что при экструзии через фильеру диаметром 20 мм возникает более неоднородная деформация, чем при экструзии через фильеру 30 мм. Установлено, что при увеличении диаметра фильеры структура материала получается менее дисперсная, но более однородная по размерам. Степень преимущественной ориентации зерен при экструзии через фильеру большего диаметра более высокая. Обнаружено изменение параметра решетки твердого раствора по длине экструдированного стержня, связанного с дефектообразованием в процессе экструзии. Выявлено, что концентрация вакансий больше при экструзии через фильеру меньшего диаметра. Это является следствием более интенсивного протекания процессов динамической рекристаллизации. При переходе к большему диаметру фильеры и более низкой температуре экструзии термоэлектрические свойства материала сохраняются за счет лучшей текстуры.

Ключевые слова: твердый раствор $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, экструзия, текстура, термоэлектрическая эффективность

Введение

Метод экструзии является одним из основных способов получения термоэлектрического материала [1, 2]. Это обусловлено высокой производительностью метода и наличием текстуры деформации вдоль оси экструзии [3]. Текстура деформации позволяет использовать анизотропию свойств, характерную для твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы и получать материал с термоэлектрической эффективностью, не уступающей эффективности материалов, полученных методами зонной плавки и Чохральского [4–6]. Кроме того,

термоэлектрический материал, полученный методом экструзии, обладает более высокими механическими свойствами. Однако метод экструзии характеризуется рядом особенностей, которые могут отрицательно сказаться на электрофизических свойствах экструдированного материала и привести к нестабильности свойств и ухудшению их характеристик [7, 8].

Условия проведения процесса экструзии (форма фильеры, температура и скорость деформации, величина деформации, структура исходной заготовки) влияют на конечную структуру и свойства экструдированного материала. Одним из эффективных способов

Простомолотов Анатолий Иванович¹ — ведущий научный сотрудник, e-mail: prosto@ipmnet.ru; Меженный Михаил Валерьевич² — начальник лаборатории, e-mail: mvmmez@yandex.ru; Вerezуб Наталия Анатольевна¹ — старший научный сотрудник, e-mail: verezub@ipmnet.ru; Лаврентьев Михаил Геннадьевич³ — старший научный сотрудник, e-mail: lavrentev.mihail@gmail.com; Освенский Владимир Борисович³ — заведующий лабораторией; e-mail: girlab22@mail.ru

изучения влияния параметров пластического формирования на структурные характеристики термоэлектрического материала является математическое моделирование процесса экструзии в сочетании с экспериментальными результатами структурных исследований.

Цель работы — проведение экспериментального исследования структуры и свойств термоэлектрического материала в сочетании с математическим моделированием процесса пластического течения для перехода к более экономичной технологии, связанной с увеличением диаметра фильеры.

Образцы и методы исследования

Синтез твердого раствора $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ проводили прямым сплавлением компонентов в запаянных кварцевых ампулах при температуре 720°C в течение 2 ч с последующей закалкой. Далее образцы подвергали дроблению, размер частиц исходного порошка для экструзии составлял ~ 500 мкм. Диаметр пресс-заготовки — 85 мм. Экструзию проводили через σ -образные формы фильер диаметром 20 и 30 мм. Для сохранения одинаковой скорости деформации 0,4 мм/мин при экструзии через фильеры разного диаметра изменяли температуру экструзии, которая составила 450 и 420°C для процесса экструзии через фильеру 20 и 30 мм соответственно.

Для металлографического исследования микроструктуры стержень разрезали вдоль оси экструзии.

Для изучения текстуры и степени деформации зерен методом рентгеновской дифрактометрии образцы вырезали из экструдированного стержня перпендикулярно к оси экструзии. Для оценки текстуры использовали метод построения обратных полюсных фигур (ОПФ), построенных по дифрактограммам, снятым с сечений, перпендикулярных к оси экструзии. Следовательно, оценивали вероятность совпадения полюсов разных плоскостей с осью экструзии [9]. При расчете статистических весов полюсов проведена нормировка по расчетным значениям интенсивности отражений. Степень деформации зерен оценивали по уширению брегговских пиков.

Размер зерна определяли путем изучения поверхности скола образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Сколы готовили при комнатной температуре. Зерна скалываются в соответствии со структурой халькогенидов преимущественно по плоскостям спайности. Поэтому возникает рельеф скола, отражающий зеренную структуру материала [10]. Количественную оценку размеров структурных элементов скола проводили методом секущих. Термоэлектрические свойства измеряли методом Хармана.

Для аналитического исследования процесса экструзии через фильеры разного диаметра приме-

няли математическую модель, подробно описанную в работе [11], где методический подход основан на твердотельном подходе и совместном использовании приближений упругого и пластического тела согласно основным положениям теории упругости и пластичности [12]. Для процесса горячей экструзии термическими напряжениями можно пренебречь. Подробное обоснование выбора такого приближения приведено в обзоре [13]. Данные об альтернативном подходе на основе механики реологической жидкости содержатся в работе [14] для процесса холодной экструзии высокопластичных материалов. Согласно математической модели, выполнены параметрические расчеты для следующих геометрических параметров процесса экструзии (скорость движения верхней траверсы пресса во всех процессах составляла $V = 0,1$ мм/с).

1. $D = 85$ мм и $L = 26$ мм (D, L — диаметр и длина обрабатываемой заготовки соответственно), $\theta = 60^\circ$ — угол скругления фильеры, $l = 10$ мм и $d = 20$ мм (l, d — длина и диаметр цилиндрической части на выходе из фильеры);

2. $D = 85$ мм, $L = 57$ мм, $\theta = 60^\circ$, $l = 10$ мм, $d = 30$ мм.

Физико-механические параметры для математического моделирования были выбраны согласно работе [15]:

- модуль Юнга $E = 40$ ГПа;
- коэффициент Пуассона $\nu = 0,3$;

– критическое напряжение перехода из упругого в пластическое состояние $\sigma_0 = 102$ МПа.

В работах [16, 17] на основе разработанной ранее математической модели рассмотрены основные особенности процесса горячей экструзии термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 .

Результаты и их обсуждение

Расчет формирования полей напряжений и деформаций в процессе экструзии при различной конструкции фильеры. Процесс экструзии проводили при температуре 420°C . Расчеты проводили без учета коэффициента трения образца и фильеры ($f = 0,04$), так как в рассматриваемом процессе экструзии используется графитовая прокладка, обеспечивающая проскальзывание образца.

На рис. 1 приведено распределение скорости пластического течения V экструдированного материала диаметром 20 мм. Из распределений изолиний скорости пластического течения (см. рис. 1, а) видно, что в начале процесса ($t = 60$ с) скорость у стенки фильеры больше. Это объясняется тем, что более существенный вклад дает боковое выдавливание материала к центру из зоны, где имеется наибольшее сжатие. Однако на стадии выхода образца из фильеры ($t = 150$ с, см. рис. 1, б) радиальный профиль течения меняется так, что скорость течения в центре становится больше, чем вблизи стенки

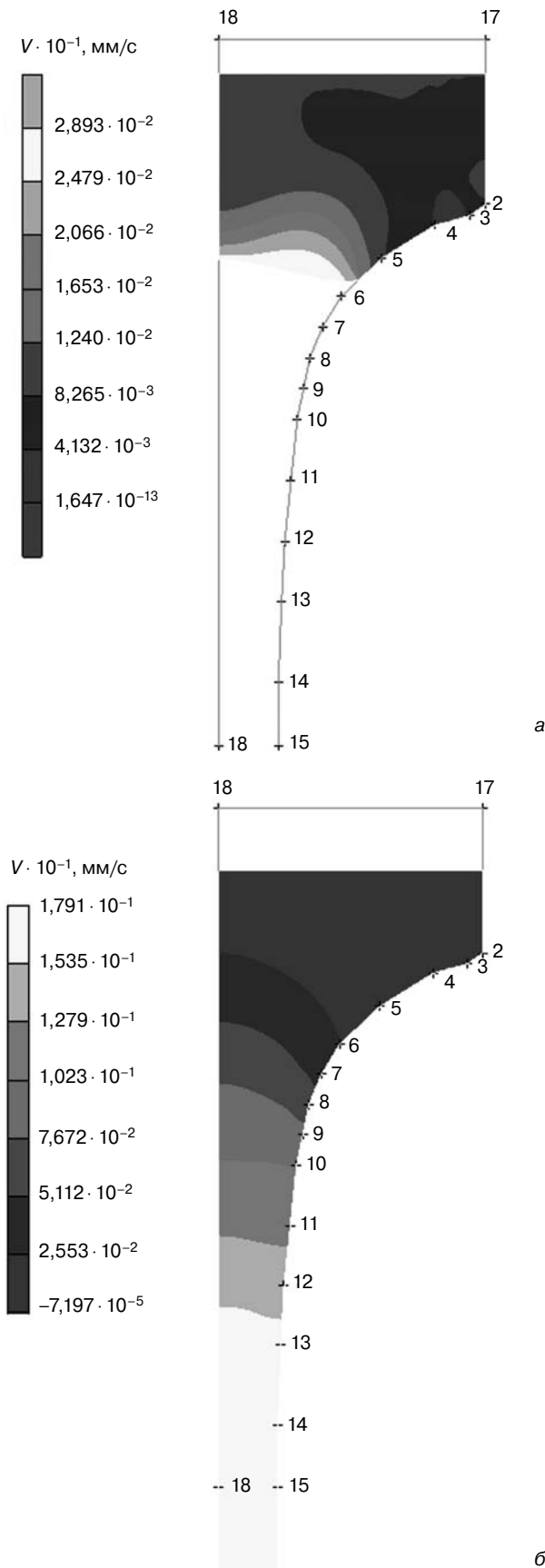


Рис. 1. Распределение скорости пластического течения V в процессе экструзии стержня диаметром 20 мм в моменты времени 60 (а) и 150 (б) с от начала процесса
 Fig. 1. Plastic flow rate V profile for 20 mm diameter rod extrusion at (a) 60 and 150 (б) s after process onset

фильеры. В ходе последующего процесса экструзии характер распределения скорости массопереноса не меняется.

Для анализа напряженно-деформированного состояния образца используют главные максимальные напряжения σ и суммарные максимальные деформации ϵ , возникающие в образце во время экструзии. На рис. 2 представлены характеристики напряженно-деформированного состояния экструдированного стержня диаметром 20 мм.

Из распределения напряжений, приведенных на рис. 2, а, видно, что в горловине фильеры от боковой метки 2 до метки 7 их значения отрицательные и меняются от -620 до -67 МПа. Такое изменение значений соответствует снижению напряжения растяжения при удалении от траверсы пресса. Далее вниз от метки 7 их значения меняют знак, и соответствующее напряжение сжатия достигает ~ 75 МПа. Ниже метки 8—9 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее (в свободном образце) наблюдается радиальная неоднородность напряжения: от 130 МПа в случае сжатия (на стенке фильеры) до -70 МПа в случае растяжения (в центре образца). Эта же тенденция сохраняется и в последующие моменты времени. Из распределения деформации (см. рис. 2, б) видно, что ее наибольшее значение 4,5 достигается в угловой точке фильеры (метка 2). От метки 3 до метки 7 происходит снижение деформации до $\epsilon = 1,8$. Ниже метки 8—9 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее в свободном образце заметно снижение деформации до 0,9. На этом участке наблюдается радиальная неоднородность деформации, соответствующая аналогичным изменениям напряженного состояния на этом участке образца. По мере продолжения процесса выдавливания значения напряжений и деформаций значительно уменьшаются, особенно в свободной части образца, и составляют 60 МПа и 2,5 соответственно.

Для экструдированного стержня диаметром 30 мм характер распределения скорости не меняется по сравнению с моделированием процесса экструзии стержня диаметром 20 мм (рис. 3). Абсолютная скорость массопереноса в конической части фильеры (метки 6 и 7) и на выходе из фильеры составляет 0,78 мм/с, а для процесса экструзии стержня диаметром 20 мм — 1,8 мм/с. Этот вариант имеет существенную особенность по сравнению с ранее рассмотренным вариантом. В экструдированном материале на поверхности фильеры вблизи меток 1 и 2 наблюдается обратное течение материала. Зона этого встречного течения расширяется по мере экструзии материала, вплоть до самого конца процесса.

На рис. 4 приведено распределение главных максимальных напряжений и суммарных максимальных деформаций в процессе экструзии стержня 30 мм. Из распределения напряжений (см. рис. 4, а) видно, что в горловине фильеры от боковой метки 1 до метки 4 их значения отрицательны и меняются

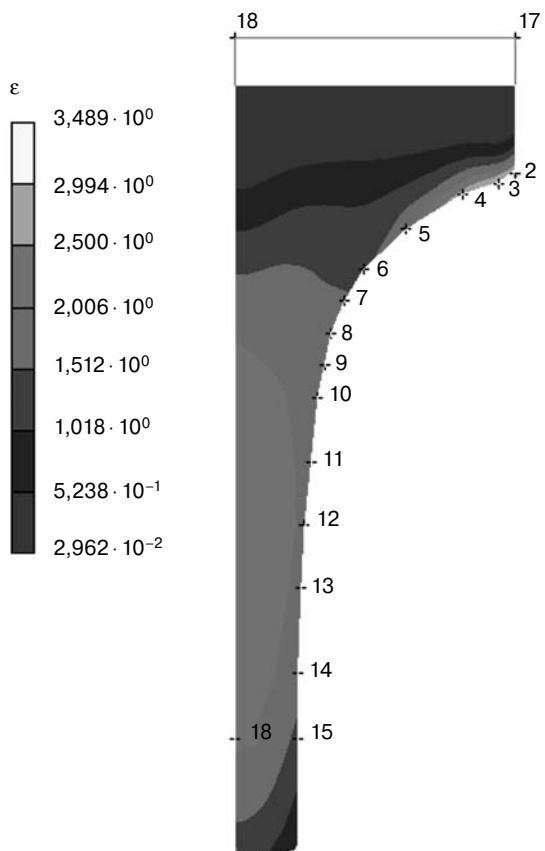
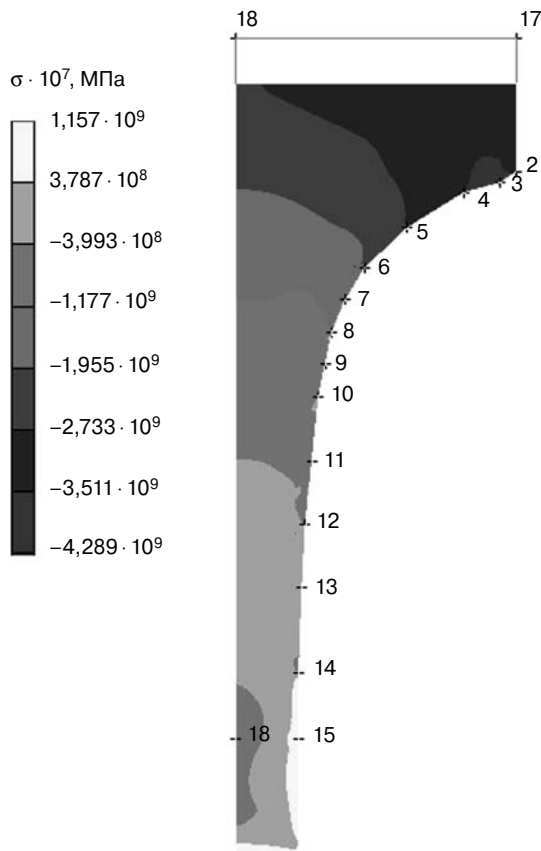


Рис. 2. Распределение главных максимальных напряжений (а) и суммарных максимальных деформаций (б) в процессе экструзии стержня диаметром 20 мм

Fig. 2. (a) Principal maximum stress and (b) total maximum deformation profiles for 20 mm diameter rod extrusion

от -280 до -27 МПа. Это соответствует снижению напряжения растяжения при удалении от траверсы прессы. Далее вниз от метки 4 их значения меняют знак, и соответствующее напряжение сжатия достигает ~ 75 МПа. Ниже метки 6—7 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее (в свободном образце) наблюдается радиальная неоднородность напряжения: от 67 МПа в случае сжатия (на стенке фильеры) до -70 МПа в случае растяжения (в центре образца). Суммарный радиальный перепад напряжений в образце на выходе из фильеры составляет $\sim 70\%$ аналогичной величины для процесса экструзии стержня диаметром 20 мм. Из распределения деформации видно, что ее наибольшее значение 7 и 14 достигаются в угловой точке фильеры (см. рис. 4, б, метка 1—2). От метки 2 до метки 5 происходит снижение значений деформации до 0,7. Ниже метки 6—7 и далее в свободном образце заметно снижение деформации до 1. Здесь наблюдается радиальная неоднородность деформации, соответствующая аналогичным изменениям напряженного состояния на этом участке образца.

Таким образом, применение математического моделирования показало целесообразность изготов-

а

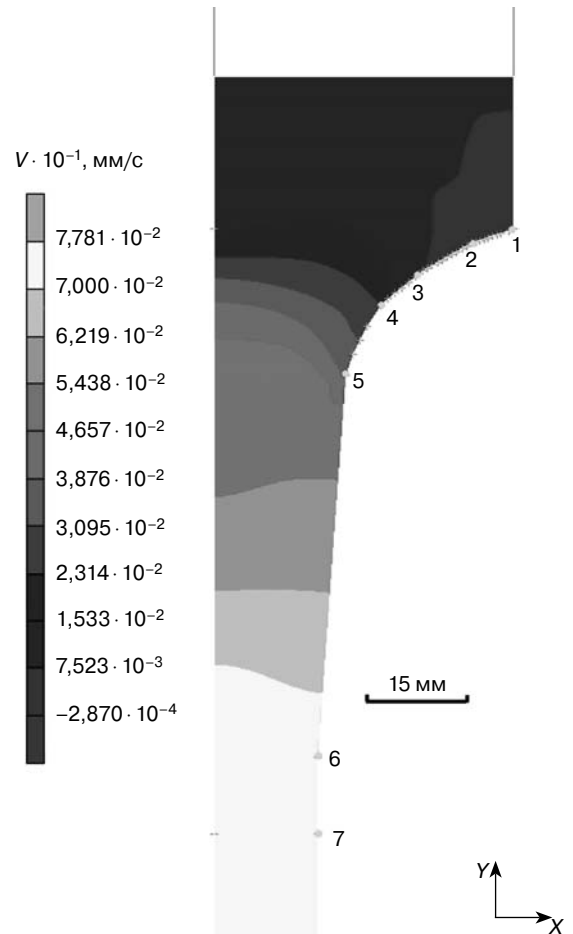


Рис. 3. Распределение скорости пластического течения V в процессе экструзии стержня диаметром 30 мм в момент времени 360 с от начала процесса

Fig. 3. Plastic flow rate V profile for 30 mm diameter rod extrusion at 360 s after process onset

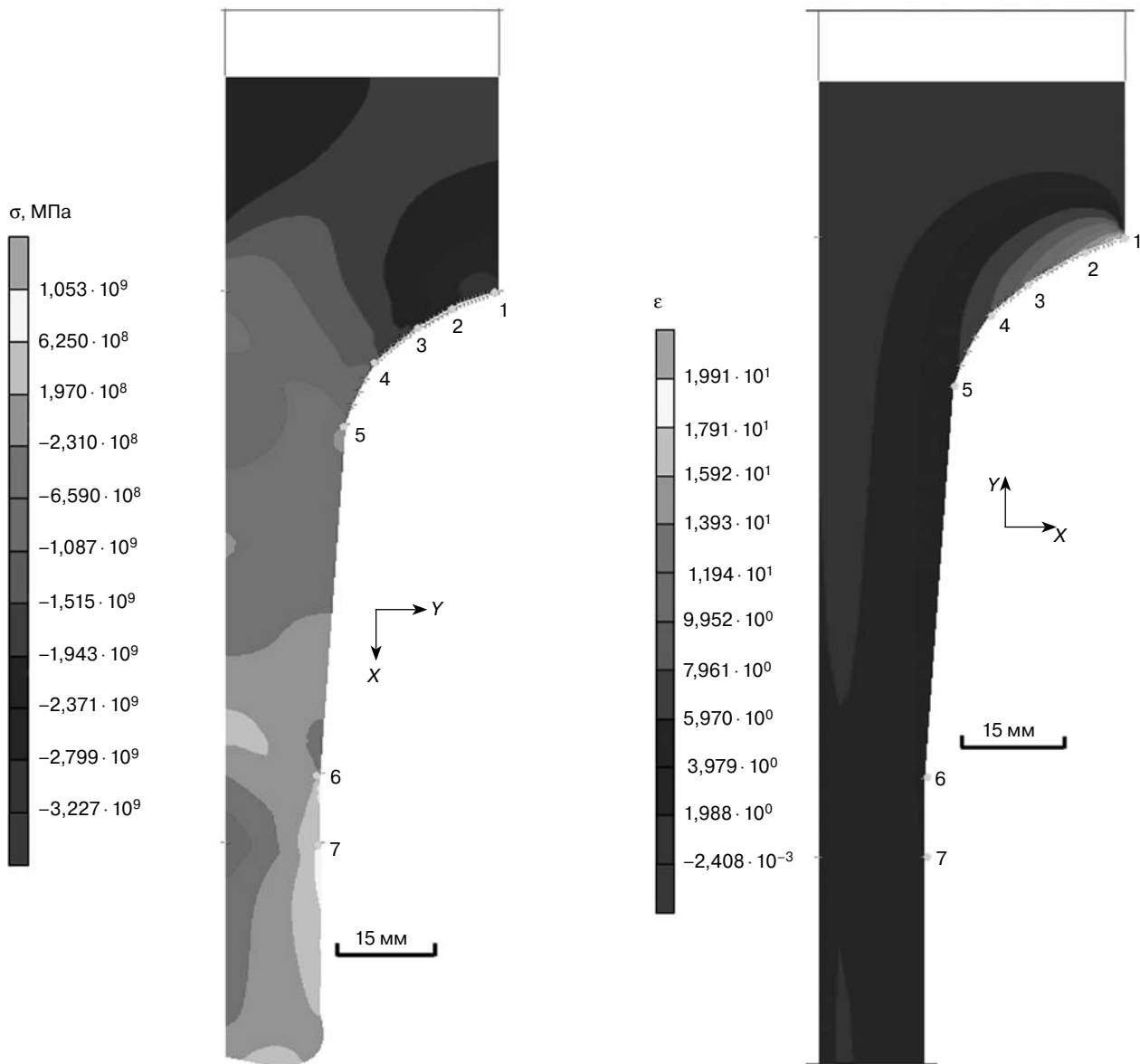


Рис. 4. Распределение главных максимальных напряжений (а) и суммарных максимальных деформаций (б) в процессе экструзии стержня диаметром 30 мм

Fig. 4. (a) Principal maximum stress and (b) total maximum deformation profiles for 30 mm diameter rod extrusion

ления фильеры диаметром 30 мм. Сравнение напряжений и деформаций в твердом растворе $\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_{1,6}\text{Te}_3$ при экструзии через фильеры диаметром 20 и 30 мм показало, что при экструзии через фильеру диаметром 30 мм возникает более однородная деформация, чем при экструзии через фильеру диаметром 20 мм.

Структура и свойства термоэлектрического материала, полученного методом экструзии при разной конструкции фильеры. Исследования изменения структуры по длине экструдированного стержня тройного твердого раствора $\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_{1,6}\text{Te}_3$ проводили с помощью металлографических и рентгенодифрактометрических методов. На рис. 5 приведено изменение характера текстуры и микроструктуры вдоль направления оси экструзии для стержней диаметром 20 и 30 мм. Пластическое течение начинается

быстрее в середине стержня, ближе к оси экструзии. На изображении микроструктуры (см. рис. 5, а и в) хорошо видны вытянутые вдоль оси деформации зерна или группы зерен с близкой ориентировкой. Вытянутость и ориентация сечений зерен отражают характер пластического течения и его неоднородность по сечению. Анализ текстуры показал, что в исходной пресс-заготовке наблюдается текстура, при которой плоскости спайности (0001) параллельны поверхности образца, т. е. перпендикулярны к направлению деформации. В переходной области начальная текстура разрушается, и начинает формироваться текстура деформации преимущественно (11.0) и (10.0), ось зоны которых параллельна оси деформации. Далее текстура деформации усиливается, при этом ориентация зерен преимущественно такова, что параллельно оси экструзии устанавливаются

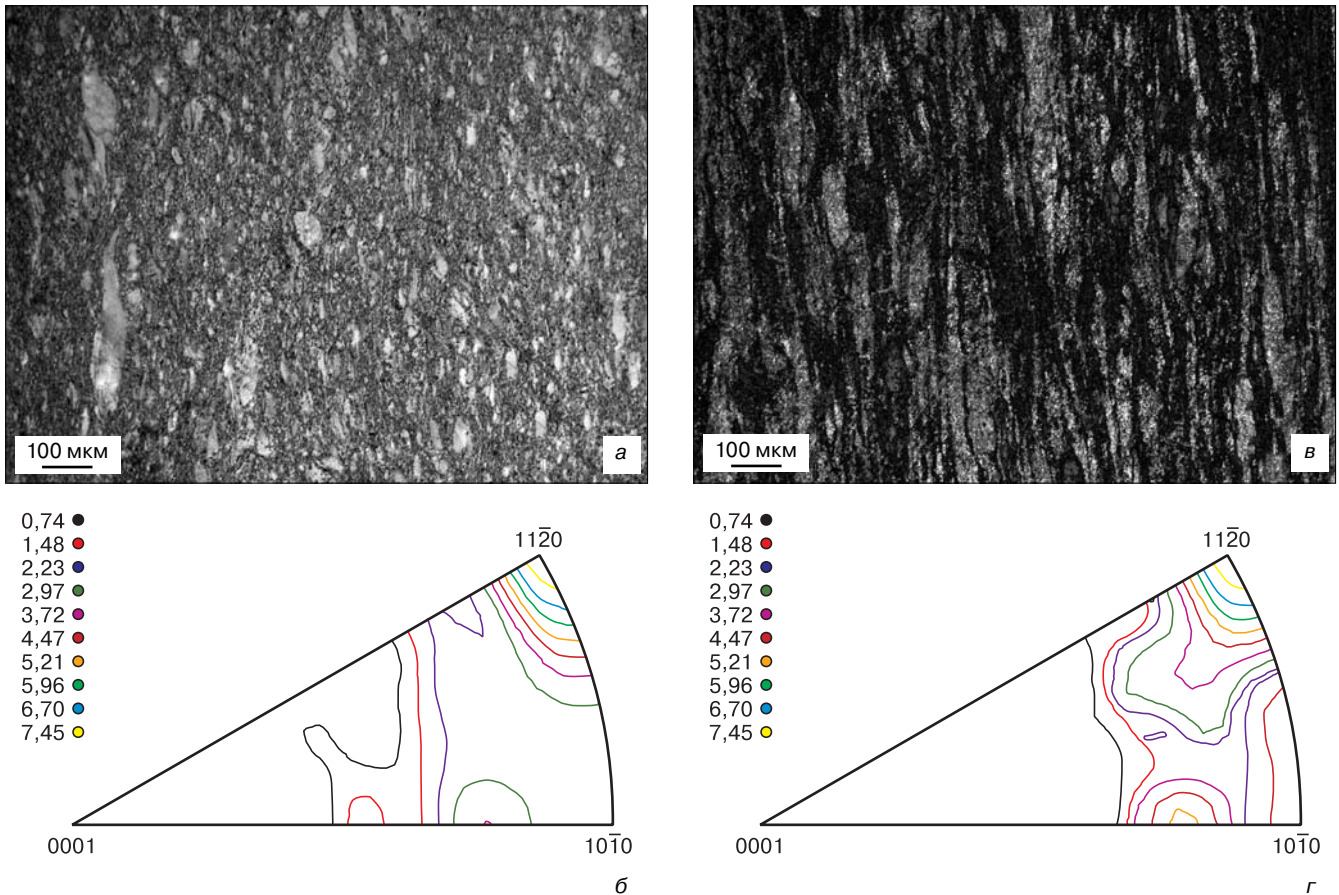


Рис. 5. Микроструктура (а, в) и текстура (б, г) экструдированных стержней диаметром 20 (а, б) и 30 (в, г) мм
 Fig. 5. (a and v) Microstructure and (b and r) texture of (a and б) 20 mm and (v and r) 30 mm diameter extruded rods

с наибольшей вероятностью плоскости спайности. По длине экструдированного стержня текстура принципиально не меняется, но у образца, который первым вышел из экструдера, текстура немного хуже, чем в других участках экструдированного стержня, так как нет противодействия, всестороннее сжатие не очень сильное. Сравнение микроструктуры и текстуры в слитках диаметром 20 и 30 мм показало, что при увеличении диаметра слитка текстура улучшается, увеличивается количество зерен с благоприятной для реализации электрофизических свойств ориентировкой. Исследование микроструктуры стержня диаметром 30 мм показало, что в некоторых участках экструдированного стержня видны каналы, в которых течение материала значительно сильнее, чем в других частях экструдированного стержня. Такой характер деформации, возможно, связан с обратным выдавливанием материала внешними слоями. Это хорошо согласуется с данными, полученными математическим моделированием.

На рис. 6 показано изменение параметра решетки тройного твердого раствора $Bi_{0,4}Se_{1,6}Te_3$ по длине экструдированных стержней диаметром 20 и 30 мм. Значение параметра решетки, отвечающее составу тройного твердого раствора $Bi_{0,4}Se_{1,6}Te_3$, наблюдается только в начале экструдированного стержня, в области пресс-заготовки. По данным микрорентге-

носпектрального анализа, состав в пределах погрешности измерений по длине стержней не изменяется. Следовательно, уменьшение параметра решетки связано с дефектообразованием в процессе экструзии. Возможно, происходит генерация точечных дефектов, преимущественно вакансионного типа,

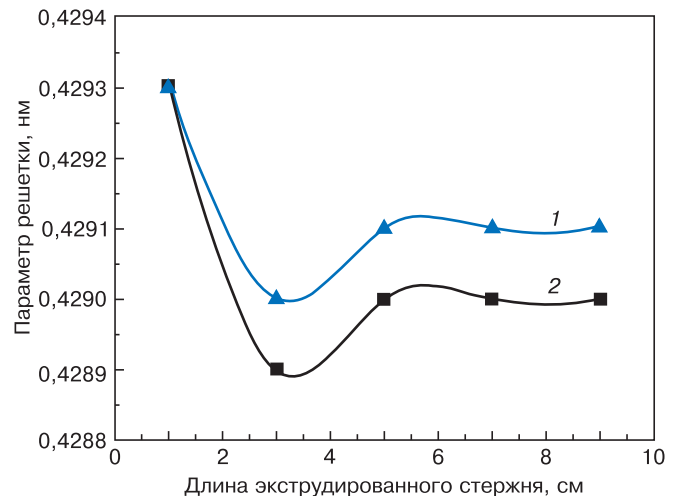


Рис. 6. Изменение параметра решетки по длине экструдированного стержня:
 1 — диаметр стержня 20 мм; 2 — 30 мм
 Fig. 6. Lattice parameter evolution along the extruded rod for (1) 30 mm and (2) 20 mm rod diameter

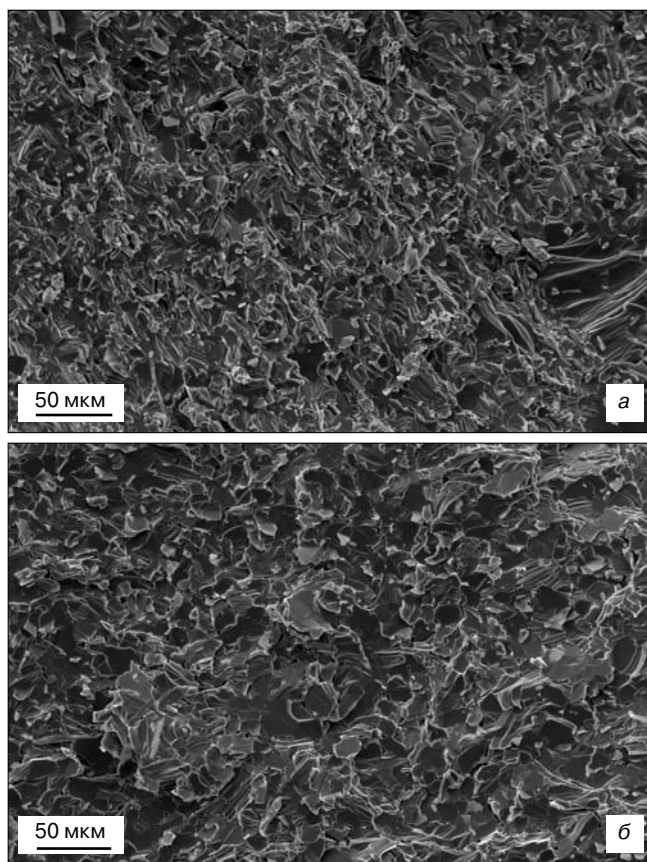


Рис. 7. РЭМ–изображения поверхности сколов экструдированных стержней диаметром 20 (а) и 30 (б) мм

Fig. 7. Cleavage SEM images of (a) 20 mm and (б) 30 mm diameter extruded rods

Параметры экструзии, плотность и термоэлектрические свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_{1,6}\text{Te}_3$ [Extrusion parameters, density and thermoelectric properties of $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ solid solution]

Параметр	Образец № 1	Образец № 2
Диаметр стержня, мм	20 ± 1	30 ± 1
Коэффициент вытяжки	18 ± 1	8 ± 1
Плотность, г/см ³	$6,653 \pm 0,001$	$6,657 \pm 0,001$
Коэффициент термоЭДС, мкВ/К	205 ± 2	203 ± 2
Электропроводность, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	980 ± 5	1130 ± 5
Теплопроводность, Вт/см · К	$1,24 \pm 0,02$	$1,42 \pm 0,02$
Термоэлектрическая эффективность, 10^3 K^{-1}	$3,30 \pm 0,01$	$3,30 \pm 0,01$

в процессе множественного скользящего дислокаций. Закономерность изменения параметра решетки при увеличении диаметра фильеры не меняется, но в экструдированном стержне диаметром 30 мм изменения параметра решетки выражены слабее. Вероятно, это связано с меньшим коэффициентом вытяжки и соответственно с меньшими деформациями в процессе экструзии.

На рис. 7 приведены изображения поверхности сколов образцов из рабочих частей экструдированных стержней диаметром 20 и 30 мм. Средний размер структурных элементов в экструдированном стержне диаметром 20 мм составляет порядка 10 мкм, но есть включения размером 40—50 мкм. В экструдированном стержне диаметром 30 мм структура более однородная по размерам, но крупнее. Средний размер элементов структуры составляет порядка 20 мкм. Таким образом, увеличение диаметра стержня и уменьшение коэффициента вытяжки приводят к формированию более крупной и однородной структуры.

В таблице приведены термоэлектрические свойства и плотность экструдированного материала. Увеличение диаметра стержня не приводит к ухудшению термоэлектрических свойств. Плотность материала при уменьшении коэффициента вытяжки также практически не изменяется. Меньшая степень деформации отражается на незначительном, в рассмотренном случае, уменьшении концентрации носителей заряда. Это проявляется в уменьшении коэффициента термоЭДС. Но увеличение доли текстурованного материала в экструдированном стержне диаметром 30 мм по сравнению со стержнем диаметром 20 мм сказывается на увеличении подвижности и, следовательно, проводимости материала.

Заключение

С помощью математического моделирования проведено сравнение напряжений и деформаций в твердом растворе при экструзии через фильеры диаметром 20 и 30 мм. Показано, что при экструзии через фильеру диаметром 20 мм возникает более неоднородная деформация, чем при экструзии через фильеру 30 мм.

Установлено, что при увеличении диаметра фильеры структура получается менее дисперсная, средний размер зерна увеличивается от 10 до 20 мкм. Однако распределение зерен по размерам становится более однородным. Степень преимущественной ориентации зерен при экструзии через фильеру большего диаметра более высокая. Показано, что концентрация вакансий больше при экструзии через фильеру меньшего диаметра, что является следствием более интенсивного протекания процессов динамической рекристаллизации. При переходе к большему диаметру фильеры и более низкой температуре экструзии термоэлектрические свойства материала сохраняются за счет лучшей текстуры.

Библиографический список

1. Sabo, Ye. P. Technology of chalcogen thermoelements. Physical foundations / Ye. P. Sabo // J. Thermoelectricity. – 2005. – V. 3. – P. 52–68.
2. Suhir, E. Assembly bonded at the ends: Could thinner and longer legs result in a lower thermal stress in a thermoelectric module design? / E. Suhir, A. Shakouri // J. Appl. Mech. – 2012. – V. 79, iss. 6. – P. 061010–061018. DOI: 10.1115/1.4006597

3. Keshavarz, M. K. P-type bismuth telluride-based composite thermoelectric materials produced by mechanical alloying and hot extrusion / M. K. Keshavarz, D. Vasilevskiy, R. A. Masut, S. Turenne // *J. Electronic Mater.* – 2013. – V. 42, iss. 7. – P. 1429–1435. DOI: 10.1007/s11664-012-2284-2

4. Zheng, Y. High-temperature mechanical and thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ commercial zone melting ingots / Yun Zheng, Hongyao Xie, Shengcheng Shu, Yonggao Yan, Han Li, Xinfeng Tang // *J. Electronic Mater.* – 2014. – V. 43, iss. 6. – P. 2017–2022. DOI: 10.1007/s11664-013-2938-8

5. Xiao, Y. Enhanced thermoelectric and mechanical performance of polycrystalline p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ by a traditional physical metallurgical strategy / Ye Xiao, Junyou Yang, Gen Li, Ming Liu, Liangwei Fu, Yubo Luo, Weixin Li, Jiangying Peng // *Intermetallics.* – 2014. – V. 50. – P. 20–27. DOI: 10.1016/j.intermet.2014.02.010

6. Xu, Z. J. Enhanced thermoelectric and mechanical properties of zone melted p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ thermoelectric materials by hot deformation / Z. J. Xu, L. P. Hu, P. J. Ying, X. B. Zhao, T. J. Zhu // *Acta Materialia.* – 2015. – V. 84. – P. 385–392. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.10.062

7. Zheng, Y. Mechanically robust BiSbTe alloys with superior thermoelectric performance: A case study of stable hierarchical nanostructured thermoelectric materials / Y. Zheng, Q. Zhang, X. Su, H. Xie, S. Shu, T. Chen, G. Tan, Y. Yan, X. Tang, C. Uher, G. J. Snyder // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – V. 5, iss. 5. – P. 1401391–1401399. DOI: 10.1002/aenm.201401391

8. Ravi, V. Thermal expansion studies of selected high-temperature thermoelectric materials / V. Ravi, S. Firdosy, T. Caillat, E. Brandon, K. Van Der Walde, L. Maricic, A. Sayir // *J. Electronic Mater.* – 2009. – V. 38, iss. 7. – P. 1433–1442. DOI: 10.1007/s11664-009-0734-2

9. Lognoné, Q. Quantitative texture analysis of spark plasma textured n- Bi_2Te_3 / Q. Lognoné, F. Gascoin, O. I. Lebedev, L. Lutterotti, S. Gascoin, D. Chateigner // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 97, iss. 7. – P. 2038–2045. DOI: 10.1111/jace.12970

10. Nagami, Y. Preparation and Characterization of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ Bulk Thermoelectric Materials / Yuki Nagami, Kenji Matsuoka,

Takahiro Aka, Tetsuhiko Onda, Takahiro Hayashi, Zhong-Chun Chen // *J. Electronic Mater.* – 2014. – V. 43, iss. 6. – P. 2262–2268. DOI: 10.1007/s11664-014-3038-0

11. Лаврентьев, М. Г. Математическое моделирование процесса экструзии термоэлектрического материала / М. Г. Лаврентьев, М. В. Меженный, В. Б. Освенский, А. И. Простомолотов // *Изв. вузов. Материалы электронной техники.* – 2012. – № 3. – С. 35–40. DOI: 10.17073/1609-3577-2012-3-35-40

12. Егер, Дж. К. Упругость, прочность и текучесть / Дж. К. Егер. – М.: Машгиз, 1961. – 170 с.

13. Horrobin, D. J. Die entry pressure drops in paste extrusion / D. J. Horrobin, R. M. Nedderman // *Chemical Engineering Science.* – 1998. – V. 53, iss. 18. – P. 3215–3225. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00105-5

14. Tiernan, P. Modelling of cold extrusion with experimental verification / P. Tiernan, M. T. Hillery, B. Graganescu, M. Gheorghie // *J. Materials Processing Technology.* – 2005. – V. 168, iss. 2. – P. 360–366. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.249

15. Yang, J. Microstructure control and thermoelectric properties improvement to n-type bismuth telluride based materials by hot extrusion / J. Yang, R. Chen, X. Fan, W. Zhu, S. Bao, X. Duan // *J. Alloys and Compounds.* – 2007. – V. 429, iss. 1–2. – P. 156–162. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.04.030

16. Лаврентьев, М. Г. Расчетно-экспериментальное исследование формирования структуры термоэлектрического материала на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом горячей экструзии / М. Г. Лаврентьев, В. Б. Освенский, М. В. Меженный, А. И. Простомолотов, В. Т. Бублик, Н. Ю. Табачкова // *Термоэлектричество.* – 2012. – № 4. – С. 36–42.

17. Меженный, М. В. Моделирование пластического состояния термоэлектрического материала на основе теллурида висмута в процессе горячей экструзии / М. В. Меженный, М. Г. Лаврентьев, В. Б. Освенский, М. В. Воронов, А. И. Простомолотов // *Вестник ТГУ.* – 2013. – Т. 18, вып. 4. – С. 1976–1981.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (субсидия № RFMEF157914X0039–14.579.21.0039) и гранта РФФИ (№ 15–02–01794а).

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics.* 2016, vol. 19, no. 1, pp. 34–42.

Influence of plastic formation parameters on structural characteristics of thermoelectric material during hot extrusion

A. I. Prostomolotov¹, M. V. Mezhenii², N. A. Verezub¹, M. G. Lavrentev³, V. B. Osvenskii³

¹ *Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119526, Russia,*

² *JSC Optron, 53 Shcherbakovskaya Str., Moscow 105187, Russia*

³ *JSC State Research and Design Institute of Rare Metal Industry «Giredmet», 5–1 B. Tolmachevsky Lane, Moscow 119017, Russia*

Abstract. We used mathematical modeling to compare the stress and deformation in a $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ solid solution base thermoelectric material for extrusion through different diameter dies. The results show that extrusion through a 20 mm diameter die produces a more inhomogeneous deformation compared with extrusion through a 30 mm diameter die. Extrusion through a die of a larger diameter produces a structure that is coarser but has a more homogeneous grain size distribution. The degree of preferential grain orientation is higher for extrusion through a larger diameter die. We found a change in the lattice parameter of the solid solution along the extruded rod, correlating with defect formation during extrusion. The concentration of vacancies is higher for extrusion through a smaller diameter die. This difference

between the structures results from a more intense dynamic recrystallization for a smaller diameter die. Increasing the die diameter and lowering the extrusion temperature allow retaining the thermoelectric properties of the material due to a better texture.

Keywords: $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ solid solution, extrusion, texture, thermoelectric efficiency

References

1. Sabo Ye. P. Technology of chalcogen thermoelements. Physical foundations. *J. Thermoelectricity*, 2005, vol. 3, pp. 52–68.

2. Suhir E., Shakouri A. Assembly bonded at the ends: Could thinner and longer legs result in a lower thermal stress in a thermoelectric module design? *J. Appl. Mech.*, 2012, vol. 79, no. 6, pp. 061010–061018. DOI: 10.1115/1.4006597

3. Keshavarz M. K., Vasilevskiy D., Masut R. A., Turenne S. P-type bismuth telluride-based composite thermoelectric materials produced by mechanical alloying and hot extrusion. *J. Electronic Mater.*, 2013, vol. 42, no. 7, pp. 1429–1435. DOI: 10.1007/s11664-012-2284-2

Information about authors:

Anatoly I. Prostomolotov — Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher (prostolo@ipmnet.ru); **Mikhail V. Mezhenii** — Head of Laboratory (mvmez@ipmnet.ru); **Nataliya A. Verezub** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (verezub@ipmnet.ru); **Mikhail G. Lavrentev** — Senior Researcher (lavrentev.mihail@gmail.com); **Vladimir B. Osvenskii** — Head of Laboratory (girlab22@mail.ru)

4. Yun Zheng, Hongyao Xie, Shengcheng Shu, Yonggao Yan, Han Li, Xinfeng Tang. High-temperature mechanical and thermoelectric properties of p -type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ commercial zone melting ingots. *J. Electronic Mater.*, 2014, vol. 43, no. 6, pp. 2017–2022. DOI: 10.1007/s11664-013-2938-8
5. Ye Xiao, Junyou Yang, Gen Li, Ming Liu, Liangwei Fu, Yubo Luo, Weixin Li, Jiangying Peng. Enhanced thermoelectric and mechanical performance of polycrystalline p -type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ by a traditional physical metallurgical strategy. *Intermetallics*, 2014, vol. 50, pp. 20–27. DOI: 10.1016/j.intermet.2014.02.010
6. Xu Z. J., Hu L. P., Ying P. J., Zhao X. B., Zhu T. J. Enhanced thermoelectric and mechanical properties of zone melted p -type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ thermoelectric materials by hot deformation. *Acta Materialia*, 2015, vol. 84, pp. 385–392. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.10.062
7. Zheng Y., Zhang Q., Su X., Xie H., Shu S., Chen T., Tan G., Yan Y., Tang X., Uher C., Snyder G. J. Mechanically robust BiSbTe alloys with superior thermoelectric performance: A case study of stable hierarchical nanostructured thermoelectric materials. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, no. 5, pp. 1401391–1401399. DOI: 10.1002/aenm.201401391
8. Ravi V., Firdosy S., Caillat T., Brandon E., Van Der Walde K., Maricic L., A. Sayir. Thermal expansion studies of selected high-temperature thermoelectric materials. *J. Electronic Mater.*, 2009, vol. 38, no. 7, pp. 1433–1442. DOI: 10.1007/s11664-009-0734-2
9. Lognoné Q., Gascoin F., Lebedev O. I., Lutterotti L., Gascoin S., Chateigner D. Quantitative texture analysis of spark plasma textured n - Bi_2Te_3 . *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97, no. 7, pp. 2038–2045. DOI: 10.1111/jace.12970
10. Yuki Nagami, Kenji Matsuoka, Takahiro Akao, Tetsuhiko Onda, Takahiro Hayashi, Zhong-Chun Chen. Preparation and characterization of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bulk thermoelectric materials. *J. Electronic Mater.*, 2014, vol. 43, no. 6, pp. 2262–2268. DOI: 10.1007/s11664-014-3038-0
11. Lavrent'ev M. G., Mezheny M. V., Osvensky V. B., Prostomolotov A. I. Mathematical modeling of extrusion process of thermoelectric material. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2012, vol. 3, pp. 35–40. (In Russ.) DOI: 10.17073/1609-3577-2012-3-35-40
12. Eger J. K. *Uprugost', prochnost' i tekuchest'* [Elasticity Strength and Fluidity]. Moscow: Mashgiz, 1961. 170 p.
13. Horrobin D. J., Nedderman R. M. Die entry pressure drops in paste extrusion. *Chemical Engineering Science*, 1998, vol. 53, no. 18, pp. 3215–3225. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00105-5
14. Tiernan P., Hillery M. T., Graganescu B., Gheorghe M. Modelling of cold extrusion with experimental verification. *J. Materials Processing Technology*, 2005, vol. 168, no. 2, pp. 360–366. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.249
15. Yang J., Chen R., Fan X., Zhu W., Bao S., Duan X. Microstructure control and thermoelectric properties improvement to n -type bismuth telluride based materials by hot extrusion. *J. Alloys and Compounds*, 2007, vol. 429, no. 1–2, pp. 156–162. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.04.030
16. Lavrentyev M. G., Osvensky V. B., Mezheny M. V., Prostomolotov A. I., Bublik V. T., Tabachkova N. Yu. Experiment-calculated study on structure formation of thermoelectric material based on solid solutions of bismuth and antimony chalcogenides prepared by hot extrusion method. *Journal of Thermoelectricity*, 2012, vol. 14, no. 4, pp. 33–38. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jtherel_2012_4_6
17. Mezheny M. V., Lavrentyev M. G., Osvenskiy V. B., Voronov M. V., Prostomolotov A. I. Simulation of plastic state of thermoelectric bismuth telluride-based material during hot extrusion. *Tambov University Reports. Series Natural and Technical Sciences*, 2013, vol. 18, no. 4, pp. 1976–1981. (In Russ.)

Acknowledgement. The work was performed with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Subsidy No. RFMEFI57914X0039–14.579.21.0039) and Russian Basic Research Fund Grant (No. 15–02–01794a).