

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 22–31.
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-22-31

УДК 621.315.592:539.52

Исследование процесса пластического формования при получении термоэлектрического материала на основе теллурида висмута

© 2017 г. Д. И. Богомолов¹, В. Т. Бублик¹, Н. А. Вerezуб²,
А. И. Простомолотов^{2,§}, Н. Ю. Табачкова¹

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

²Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлунского РАН,
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия

Аннотация. Проведено экспериментально–теоретическое исследование процесса равноканального углового прессования (РКУП) для получения термоэлектрического (ТЭ) материала на основе теллурида висмута. Дан краткий обзор по математическому моделированию РКУП–процесса. Рассмотрено влияние конструктивных особенностей и температурных режимов РКУП на процесс пластического формования. Приведены результаты расчетов термонапряженного состояния образцов на разных стадиях РКУП–процесса. Расчеты для РКУП–процесса проведены с использованием лагранжевой сетки конечных элементов, которая в ходе процесса адаптивно подстраивалась под геометрию фильеры и измельчалась или укрупнялась в зависимости от значения пластической деформации для удовлетворения заданной точности расчета и сходимости итерационного процесса. Обсуждены результаты экспериментального изучения структуры и свойств полученных по РКУП образцов с помощью комплекса измерительных методов (рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии). Термоэлектрические характеристики полученных материалов измерены методом Хармана. Проведены сравнительные методические расчеты процесса РКУП для ТЭ–материала на основе теллурида висмута при вариациях величин, определяющих образование зерен (критической пластической деформации в зависимости от температуры и степенной зависимости скорости этой деформации), позволившие настроить расчетную модель процесса РКУП по данным измерений размеров зерен для ТЭ–материала. Представлены результаты расчета процесса образования зерен при различных температурах пластического формования, которые сравниваются с экспериментальными данными. Практический результат, полученный в ходе работы, — улучшенная геометрия составной пресс–формы и отработанные технологические режимы пластической деформации, позволившие получить образцы с хорошими значениями ТЭ–эффективности.

Ключевые слова: математическое моделирование, РКУП, пластичность, теллурид висмута, термоэлектричество, рекристаллизация, зерно, микроскопия

Введение

Актуальной технологической проблемой является изучение закономерностей, определяющих влияние пластических деформаций на формирование микроструктуры и свойств термоэлектрических (ТЭ) материалов в процессах их получения методами горячей экструзии.

В настоящее время существует несколько технологических методов получения объемных наноструктурных ТЭ–материалов. Большинство из них включает компактирование порошков при отжиге

разными способами: получение ультрадисперсных порошков газовой конденсацией, плазмохимическим методом, химическим синтезом и последующим

Богомолов Денис Игоревич¹ — канд. техн. наук, ассистент, e-mail: bogden@isis.ru; **Бублик Владимир Тимофеевич**¹ — доктор физ.–мат. наук, профессор, e-mail: bublik_vt@rambler.ru; **Вerezуб Наталия Анатольевна**² — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: verezub@ipmnet.ru; **Простомолотов Анатолий Иванович**^{2,§} — доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: prosto@ipmnet.ru; **Табачкова Наталия Юрьевна**¹ — канд. физ.–мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com

§ Автор для переписки

искровым плазменным спеканием, а также измельчением порошков в шаровой мельнице. Основные проблемы в развитии этих методов связаны с остаточной пористостью при компактировании и загрязнением образцов при подготовке порошков. Эти проблемы могут быть преодолены при использовании интенсивной пластической деформации (ИПД) [1].

Задачей методов ИПД является формирование наноструктур в массивных образцах и заготовках путем измельчения их микроструктуры до наноразмеров. Известно, что при низкой температуре (в результате холодной прокатки или вытяжки [2]) и значительных деформациях можно сильно измельчить структуру материала. Однако полученные структуры являются обычно ячеистыми (или субструктурами), имеющими границы с малоугловыми разориентировками.

Для ТЭ-приложений наноструктуры должны быть ультрамелкозернистыми структурами зернового типа, содержащими преимущественно большеугловые границы зерен. Считается, что создание таких наноструктур возможно методами ИПД при больших деформациях, относительно низких температурах и высоком давлении [3, 4].

Перспективным способом механического деформирования считают ИПД от кручения, которая реализуется в РКУП-процессе. В полупроводниковых ТЭ-материалах, как и в металлах, интенсивные деформации обеспечивают формирование ультрамелкозернистых структур с размером зерен 100—200 нм. Сформировавшиеся зерна имеют специфическую субструктуру, связанную с присутствием решеточных и зернограничных дислокаций и дисклинаций, наличием больших упругих искажений кристаллической решетки. Вследствие этого области когерентного рассеяния (ОКР), измеренные рентгеновскими методами, обычно составляют значительно менее 100 нм [5], что и определяет формирование наноструктурных состояний. Однако данных, которые позволили бы детально проанализировать применимость ИПД от кручения в РКУП-процессе (т. е. закономерности структурных изменений, механизмы формирования наноструктур и др.) для ТЭ-материалов на основе теллурида висмута (Bi_2Te_3), крайне мало.

Значительную роль в анализе РКУП-процесса играет математическое моделирование [6—13]. Оно позволяет описать термонапряженное состояние образца при пластическом формовании для конкретной геометрии пресс-формы (например, при разных углах между каналами, наличии плавных скруглений между ними и т. п.), заданных условий теплового нагрева и скорости движения пуансона. Основой методического подхода является метод конечных элементов, реализованный в коммерческих кодах: ADINA, DEFORM, ABAQUS и MARC. Большая часть этих работ посвящена моделированию

РКУП-процесса при получении высококачественных алюминиевых сплавов с использованием упругопластической модели. Однако в части работ рассматривается применение упруговязкопластической модели для получения полимеров. Аналогичные по уровню работы по моделированию РКУП-процесса для теллурида висмута отсутствуют.

Ниже впервые представлено собой комплексное экспериментально-теоретическое исследование РКУП-процесса при получении ТЭ-материала на основе теллурида висмута.

В основе теоретического подхода находится математическая модель РКУП-процесса, разработанная в рамках конечно-элементного кода MARC в приближении упругопластического тела и дополненная расчетом размеров зерен, образующихся в результате пластической деформации. Экспериментальные исследования были направлены на получение специфических данных для теллурида висмута, необходимых для верификации математической модели.

Кроме того, экспериментальные исследования требовались для более глубокого понимания вопросов контроля и управления структурообразованием, степенью анизотропии и ТЭ-свойствами экструдированного образца: термоЭДС α , удельное электросопротивление σ , теплопроводность λ , термоэлектрическая добротность Z и термическая устойчивость. Важно было определить и обосновать пути получения указанных структур с повышенными ТЭ-характеристиками по добротности ($Z \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для n -типа и $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для p -типа проводимости) и требуемыми механическими свойствами (при испытании на сжатие механическая прочность ~ 110 МПа для материала n -типа проводимости и 140 МПа для p -типа).

Технологические особенности РКУП-процесса

Применяемая авторами схема РКУП-процесса для получения ТЭ-материалов на основе твердых растворов халькогенидов (рис. 1) разработана в НИТУ «МИСиС» [14].

В плоскости чертежа (x, y) на рис. 1 показано расположение трех каналов с углами скругления между ними $\varphi_{12} = \varphi_{23}$ и $\psi_{12} = \psi_{23}$. Размеры первого канала составляют 2 см по оси x и 8,5 см по y . Второго канала — 1,6 см по x и 1 см по y , третьего канала — 1 см по x и 3 см по y . В перпендикулярном к плоскости чертежа направлении z толщина каналов и исходной заготовки составляет 2 см.

Суть процесса состоит в продавливании предварительно спрессованной из исходных порошков заготовки через пресс-форму в виде трех взаимно перпендикулярных каналов, которая находится в камере, нагреваемой до заданной температуры.

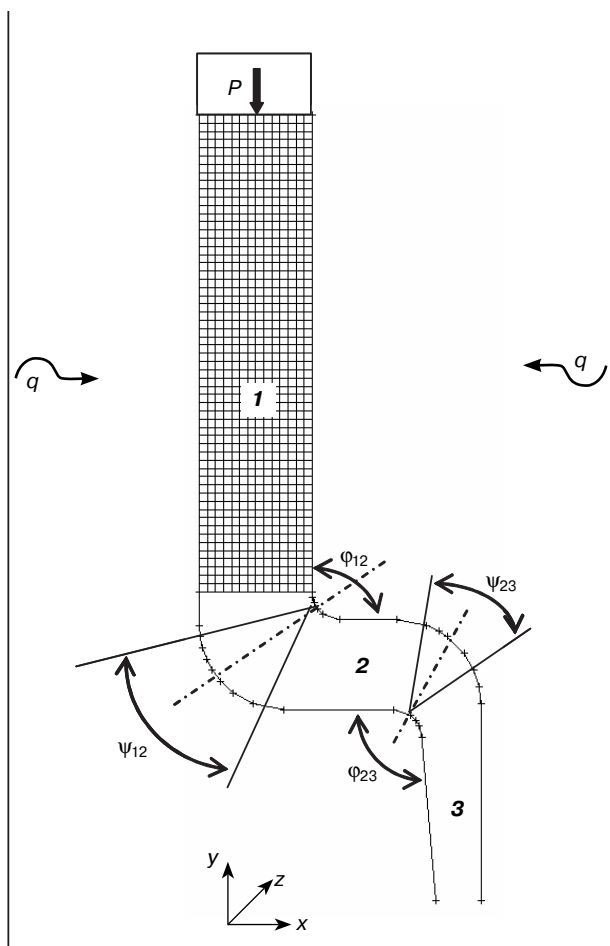


Рис. 1. Схема пресс-формы РКУП-процесса:

P — пуансон; 1 — форма и начальная расчетная сетка для прессуемого образца в канале; 2, 3 — каналы с углами скругления $\varphi_{12} = \varphi_{23}$ и $\psi_{12} = \psi_{23}$; q — тепловые потоки от нагревателя, разогревающие образец до установочной температуры, внутри камеры процесса

Fig. 1. ECAP die punch (P is die, 1 are shape and starting mesh for pressed sample in channel, 2 and 3 are rounded corner channels with angles $\varphi_{12} = \varphi_{23}$ and $\psi_{12} = \psi_{23}$)

Для выявления путей управления структурой, составом и дефектами получаемого ТЭ-материала проводили процессы с различным процентным составом компонентов и размером частиц исходного порошка. Также оптимизировали пресс-форму РКУП-процесса и провели эксперименты в различных температурных режимах.

Исходный материал представлял порошки с размером частиц до 500 мкм. Процесс проводили при температурах, близких к температуре плавления $T_{пл}$ ТЭ-материала, что примерно соответствует следующему диапазону $(0,6 \div 0,75)T_{пл}$. Для материалов p - и n -типа проводимости эти диапазоны были следующие: 360—450 и 420—515 °С соответственно. Использование различных температур позволило изучить возможные механизмы деформации при изменении температуры и особенности рекристаллизационных процессов при РКУП.

В результате проведенных РКУП-процессов были получены экструдированные образцы

ТЭ-материала, которые детально экспериментально исследовали. Это позволило обеспечить работы по математическому моделированию исходными данными как о самом РКУП-процессе, так и о его влиянии на выходные параметры ТЭ-материала. Таким образом, стала возможной разработка адекватной процессу математической модели, на основе которой были выявлены особенности развития пластической деформации и проведена её количественная оценка на разных стадиях процесса. Кроме того, по этим оценкам были рассчитаны размеры и распределения зерен в экструдированных образцах.

Расчет термонапряженного состояния экструдированного образца

Методический подход основан на использовании приближения упругопластического тела [15]. Для РКУП-процесса термическими напряжениями можно пренебречь. Основы упругопластического приближения, используемого авторами, представлены в работе [16]. Расчеты проводили методом конечных элементов по программе MSC Marc [17], где в качестве количественной характеристики пластической деформации используется эквивалентная пластическая деформация ε , которая определяется по следующей формуле:

$$\varepsilon = \int \left(\frac{2}{3} \dot{\varepsilon}_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} \right)^{\frac{1}{2}} dt,$$

где $\dot{\varepsilon}_{ij}$ — девиатор тензора скорости пластической деформации. Максимальное значение ε было верифицировано по известной аналитической формуле:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\varphi_{12}}{2} + \frac{\psi_{12}}{2} \right) + \psi_{12} \operatorname{cosec} \left(\frac{\varphi_{12}}{2} + \frac{\psi_{12}}{2} \right) \right],$$

подробное обсуждение которой представлено в работах [18, 19], где численный анализ провели с использованием аналогичной численной методики.

Переход из упругого в пластическое состояние был определен экспериментально. Критическое напряжение перехода из упругого состояния в пластическое составило $\sigma_0 = 102$ МПа. Физико-механические параметры выбраны, согласно работе [16]: модуль Юнга $E = 40$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0,3$, коэффициент трения образца и фильеры $f = 0,04$. В рассматриваемом процессе используется графитовая прокладка, обеспечивающая проскальзывание образца вдоль стенок пресс-формы. Поэтому трение не учитывали.

Скорость пресса задавали равной $V_p = 0,1$ мм/с. Процесс моделировали с учетом нагрева пресс-формы и образца до 420—515 °С.

Расчеты для РКУП-процесса проводили с использованием лагранжевой (движущейся) сетки конечных элементов, которая в ходе процесса адап-

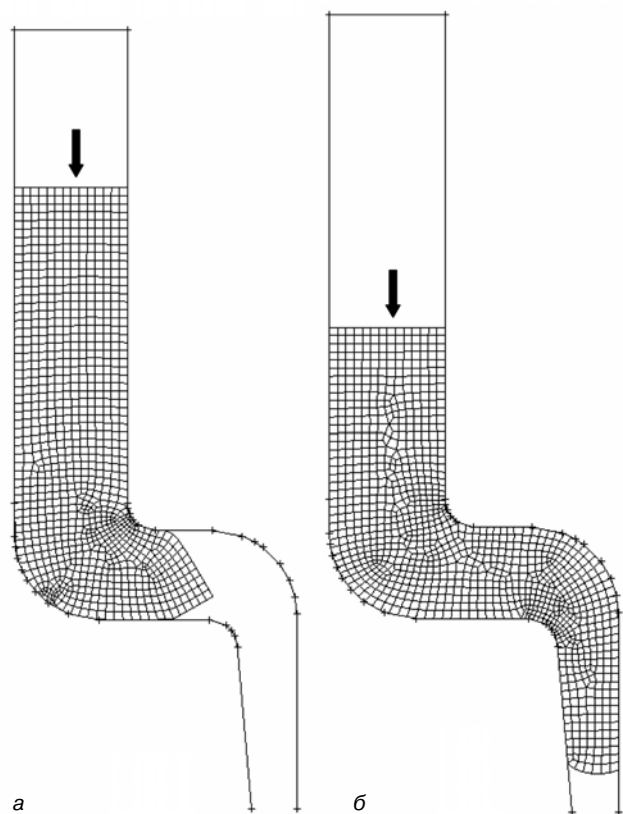


Рис. 2. Изменение формы образца и покрывающей его расчетной сетки в процессе РКУП

Fig. 2. Change of sample shape and calculation mesh during ECAP

тивно подстраивалась под геометрию фильеры. Она измельчалась или укрупнялась в зависимости от значения пластической деформации для удовлетворения заданной точности расчета и сходимости итерационного процесса. Показанная на рис. 2 адаптивная сетка перемещается в каналах в соответствии с изменяющейся формой прессуемого материала.

Векторные линии пластического течения показывают его слоистый характер. Такой же характер

слоистости экструдированного материала наблюдается на фотографии продольного среза образца, сделанной после РКУП-процесса (рис. 3).

Критерием перехода к пластичности является задаваемое значение напряжения Мизеса. В первом канале заготовка движется прямолинейно сверху вниз и в начальном соприкосновении с первым скруглением превышение критического напряжения незначительное, поэтому возникают малые пластические деформации (рис. 4, а). Однако по мере поворота область пластических деформаций расширяется во втором канале (рис. 4, б) и значительно усиливается в следующем скруглении при входе в третий канал (рис. 4, в).

Экспериментальное изучение структуры и свойств экструдированных образцов

Исследовали образцы твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Se}_{0,3}\text{Te}_{2,7}$ после РКУП с разным гранулометрическим составом исходного порошка. Разные фракции порошка получали с помощью сит с размером ячеек 500 и 150 мкм. Было получено три фракционных состава, с разным размером частиц исходного порошка X : $X > 500$ мкм, 150 мкм $< X < 500$ мкм и $X < 150$ мкм. После брикетирования заготовки подвергали РКУП-прессованию. Заготовки ТЭ-материала n -типа экструдировали при температурах $T = 420\text{—}515$ °С и усилии прессования 200 кН, обеспечивающем скорость пресса $V_p = 0,1$ мм/с.

Полученные образцы исследовали методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Термоэлектрические характеристики полученных материалов измеряли методом Хармана. Подробно методический подход изложен в работе [20].

Изучали влияние размеров частиц исходной заготовки на структуру, текстуру и ТЭ-свойства образцов, полученных методом РКУП. Характер пластического течения, текстура деформации и концентрация структурных дефектов зависят от размеров частиц порошка в исходной заготовке. Практическая цель состояла в получении материала с однородной мелкодисперсной структурой и четкой текстурой.

Исследования методом рентгеновской дифрактометрии показали, что все

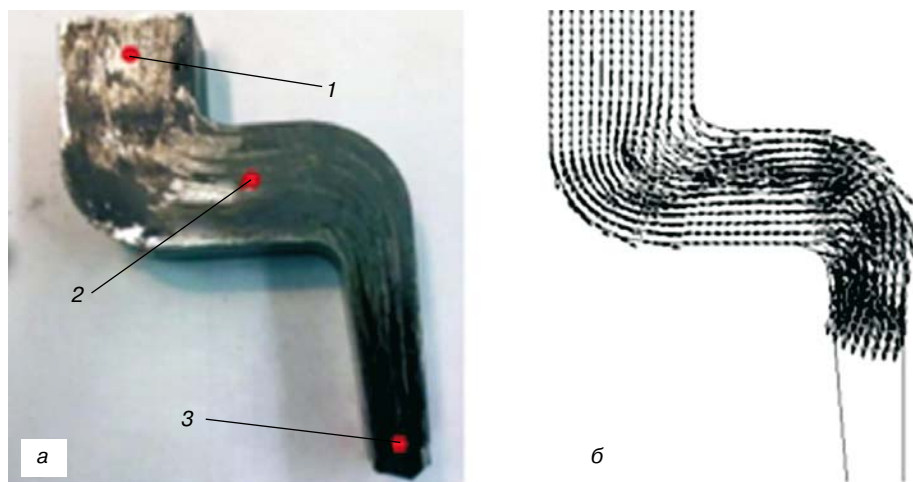


Рис. 3. Фотография макроструктуры образца при его продольном срезе в каналах 1—3 (а) и векторная картина пластического течения ($V_{\max} = 0,028$ см/с при $V_p = 0,018$ см/с) в момент времени $t = 250$ с (б)

Fig. 3. (a) Sample cross section macrostructure image for channels 1—3 and (б) vector plastic flow image ($V_{\max} = 0.028$ cm/s at $V_p = 0.018$ cm/s) for $t = 250$ s

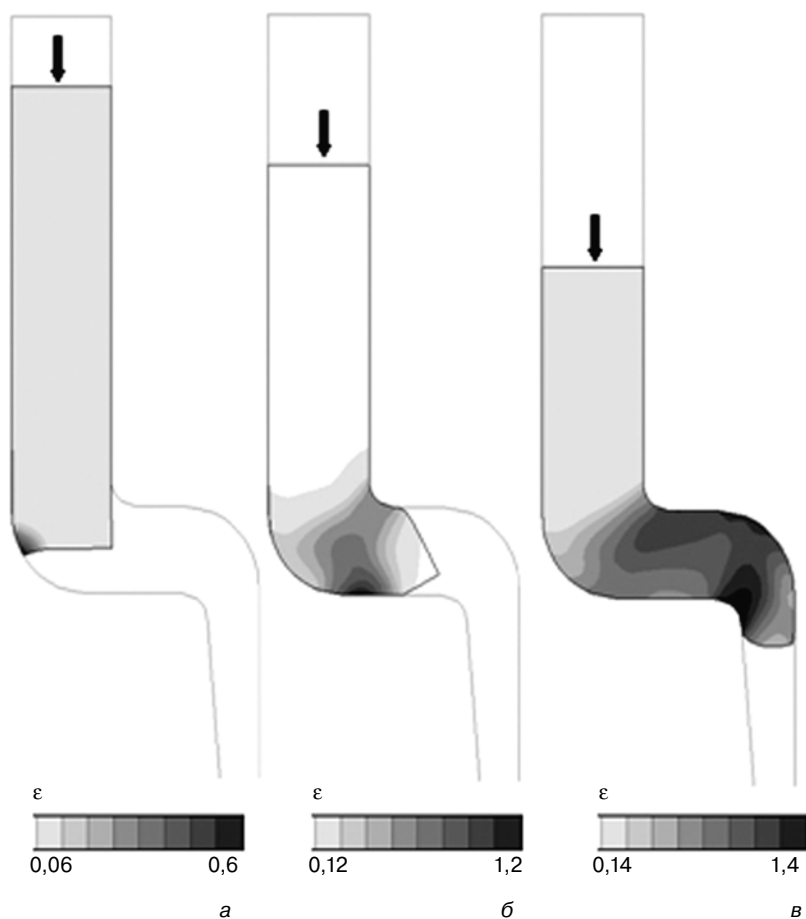


Рис. 4. Изолинии эквивалентной пластической деформации ϵ в разные моменты времени t РКУП-процесса при температуре 470 °C: а — $t = 70$ с; б — 150; в — 250 с

Fig. 4. Equivalent plastic deformation isocontours at different ECAP process time for 470 °C: (a) 70 s, (б) 150 s and (в) 250 s

образцы были однофазными. На дифрактограммах присутствовали только максимумы, принадлежащие твердому раствору $\text{Bi}_2\text{Se}_{0,3}\text{Te}_{2,7}$. По уширению дифракционных линий был проведен расчет размеров ОКР и значений микродеформации в образцах, полученных РКУП с разным размером частиц исходного порошка.

В образцах, полученных из исходного порошка с фракцией $X > 500$ мкм, средний размер ОКР составлял 28 нм, значение микродеформации — 0,2 %. Размер ОКР меньше 10 нм имели 5 % всех зерен. Количество зерен, у которых размеры ОКР изменялись от 10 до 50 нм, составляло 70 % от всех зерен в образце. Для 25 % зерен размеры ОКР были больше 50 нм. Максимальный размер ОКР составлял 80 нм.

При размере частиц исходного порошка от 150 до 500 мкм средний размер ОКР в образцах после РКУП составлял 30 нм. Размеры ОКР до 20 нм имели только 15 % зерен. Для 60 % зерен размер ОКР изменялся от 20 до 50 нм. Для 25 % зерен размер ОКР превышал 50 нм. Максимальный размер ОКР составлял 90 нм, значение микродеформации — 0,6 %.

В образцах, экструдированных из заготовок с размером частиц исходного порошка меньше

150 мкм, средний размер ОКР составлял 32 нм, значение микродеформации — 0,9 %. Доля зерен с размерами ОКР меньше 20 нм составляла 5 %. Основной объем зерен имел размеры ОКР от 20 до 50 нм. При этом 80 % зерен имели размеры ОКР от 20 до 50 нм и 10 % — от 50 до 80 нм. Максимальный размер ОКР составлял 80 нм.

С уменьшением размера частиц исходного порошка распределение ОКР по размерам в образцах после РКУП стало более однородным. Это способствовало большей термической устойчивости полученного материала. Однако значение микродеформаций (т. е. дефектность зерен) увеличилось с уменьшением размера частиц исходного порошка.

Микроструктуру образцов после РКУП с разным размером частиц порошка в исходной заготовке изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа. Изображения микроструктуры приведены на рис. 5.

Полученный ТЭ-материал независимо от разного гранулометрического состава исходных порошков имел однородную и мелкодисперсную микроструктуру. Фрагменты излома в основном имели форму

пластин, что характерно для слоистой структуры исследуемых твердых растворов. Несмотря на разный исходный гранулометрический состав, размеры ограниченных частиц на изображениях сколов для всех образцов после РКУП не превышали 5 мкм, что много меньше размеров частиц исходного порошка. С увеличением размеров частиц исходного порошка текстура улучшалась.

Наибольшее количество зерен с благоприятной (с точки зрения анизотропии электрофизических параметров) текстурой наблюдали для образцов с размером частиц исходного порошка больше 500 мкм. Практически полностью отсутствовали зерна с плоскостями спайности, параллельными поверхности образца. С увеличением размеров частиц исходного порошка благоприятная текстура была более четко выражена. Таким образом, при резке ТЭ-материала перпендикулярно к направлению экструзии можно использовать анизотропию электрофизических характеристик.

Как показали ПЭМ-исследования микроструктуры образцов, внутри зерен имеется достаточно высокая плотность хаотически расположенных дислокаций (рис. 6). Зерна были фрагментированы,

а их фрагменты были разделены дислокационными сетками. Средний размер фрагментов, разделенных дислокационными сетками, был того же порядка, что

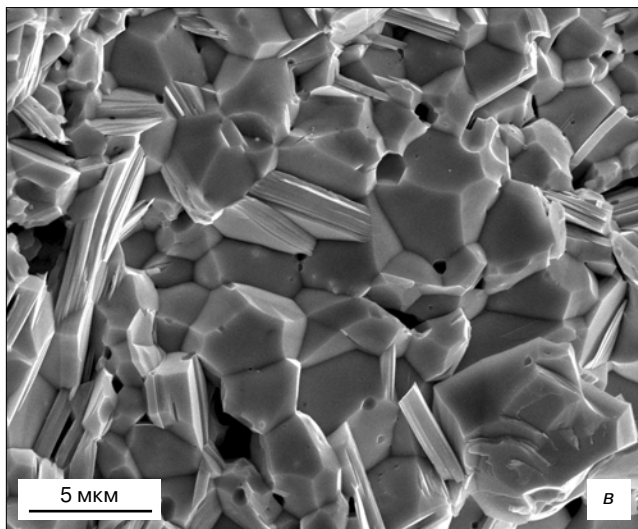
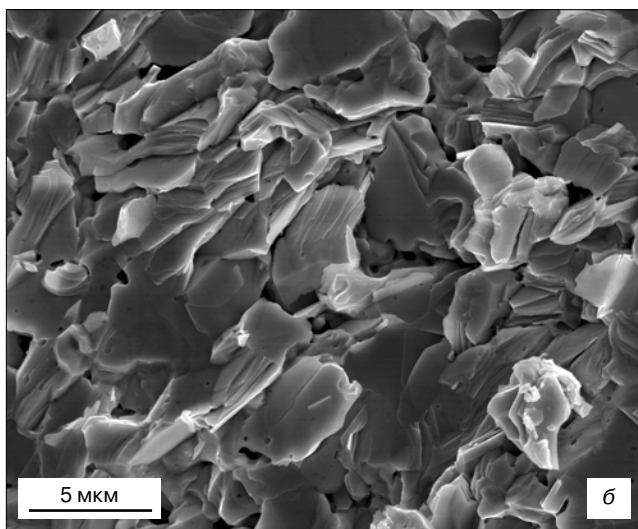
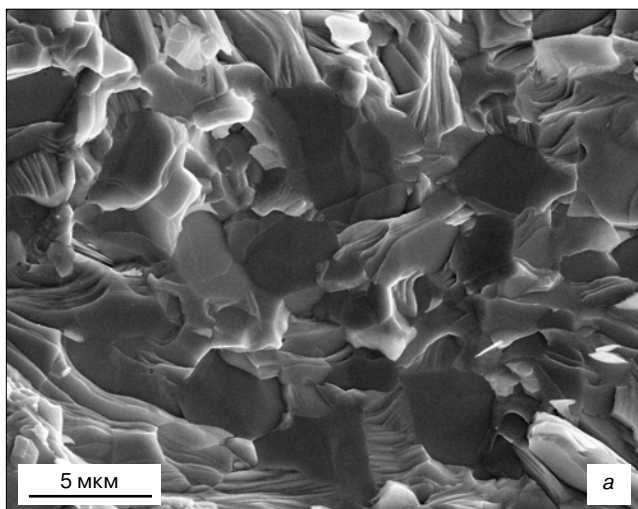


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности сколов для образцов, полученных методом РКУП с разным размером частиц исходного порошка:

а — $X < 150$ мкм; б — $150 < X < 500$ мкм; в — $X > 500$ мкм

Fig. 5. SEM cleave images for ECAP samples with different source powder size:

(a) $X < 150$ μm, (б) $150 < X < 500$ μm and (в) $X > 500$ μm

и размеры ОКР, определенные рентгеновским методом. При увеличении размеров частиц исходного порошка уменьшилась плотность дислокаций в объеме материала. Распределение зерен по размерам при температуре РКУП 470 °С показано на рис. 7.

Процессы РКУП были проведены при температурах, меньших или больших 470 °С (420, 435, 450, 490, 515 °С). Анализ экспериментальных данных показал, что при температуре РКУП, 470 °С структура образца — разнотекстурированная. Наблюдаются крупные элементы структуры ~30 мкм, но в основном она однородная и мелкодисперсная с размером зерен ~5—15 мкм. В целом материал получается с требуемой текстурой (т. е. плоскости спайности зерен ориентированы вдоль оси экструзии).

При меньших температурах (420—450 °С) образцы обладают требуемыми электрофизическими свойствами и текстурой. Однако при температуре

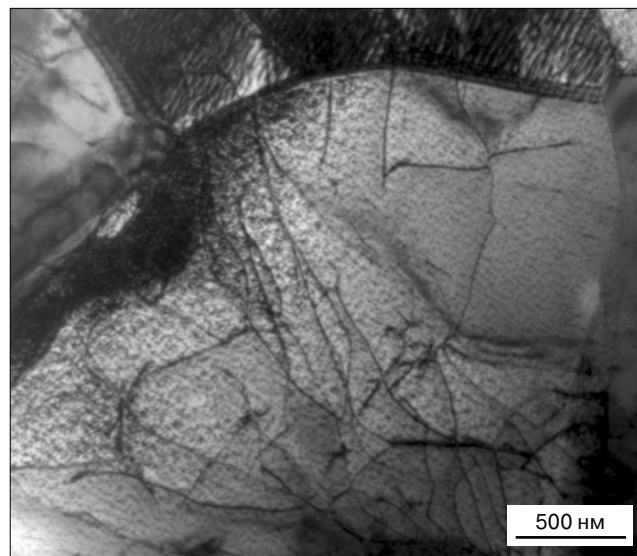


Рис. 6. ПЭМ-изображение внутренней структуры зерен

Fig. 6. TEM inner grain structure image

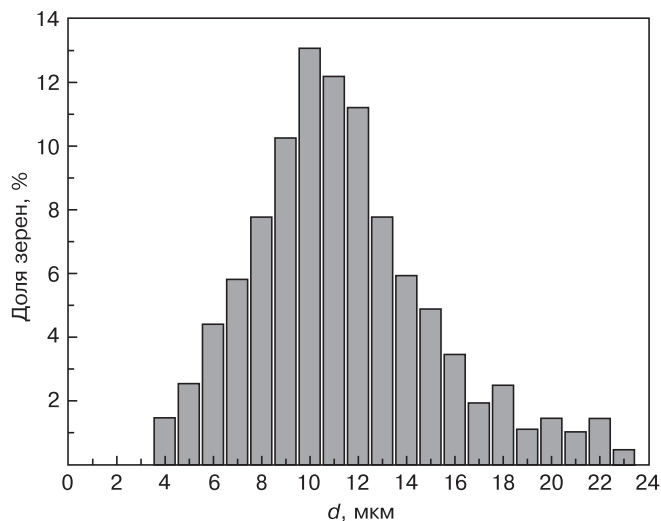


Рис. 7. Диаграмма измеренной доли зерен (в %) от их размера d при температуре РКУП 470 °С

Fig. 7. Change in grain percentage as a function of grain size d at ECAP temperature 470 °C

**Термоэлектрические и структурные параметры исследованных образцов,
полученных при $T = 470^\circ\text{C}$ РКУП–процесса [Thermoelectric and structural parameters
of samples synthesized by ECAP at $T = 470^\circ\text{C}$]**

Размер частиц исходного порошка	σ , (Ом · см) ⁻¹	α , мкВ · К ⁻¹	$Z \cdot 10^{-3}$, К ⁻¹	ОКР, нм	Микродефор- мация, %
$X < 150$ мкм	1035	211	2,64	28 ± 4	0,9
$150 < X < 500$ мкм	955	224	2,86	30 ± 4	0,6
$X > 500$ мкм	850	239	3,01	32 ± 4	0,2

470°C уменьшается количество зерен, у которых плоскости спайности параллельны оси деформации. При больших температурах ($490\text{—}515^\circ\text{C}$) увеличивается доля нетекстурированного материала.

Сопоставление данных о тонкой структуре материала и электрофизических свойствах, приведенных в таблице, показало, что с уменьшением размеров частиц исходного порошка увеличивается дефектность зерен и одновременно повышается электропроводность, что, вероятно, связано с увеличением концентрации носителей заряда.

Можно также заметить, что с увеличением размера исходных частиц электропроводность уменьшается, хотя текстура, наоборот, увеличивается. Вероятно, такое положение обусловлено увеличением электрически активных структурных дефектов, которые преобладают в образцах с размером исходных частиц меньше 150 мкм, что подтверждается приведенными значениями микродеформации. Максимальная ТЭ эффективность $Z = 3,01 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ выявлена на образце с размером исходных частиц больше 500 мкм.

**Расчет и верификация размеров зерен
в экструдированном образце**

Подробно методический подход к расчету размеров зерен представлен в работе [21]. Предполагается, что в исходной заготовке задается начальный размер зерен d_0 , а образование зерен лимитируется значением критической деформации ε_c , которая оценивается следующим образом:

$$\varepsilon_c = \alpha \exp\left(\frac{T_c}{T}\right),$$

где $\alpha = 4,76 \cdot 10^{-4}$; $T_c = 773 \text{ К}$.

Предполагается, что при $\varepsilon < \varepsilon_c$ начальный размер зерна сохраняется. В противном случае размер зерна d после перекристаллизации рассчитывают в зависимости от скорости деформации и температуры по следующей формуле:

$$d = \gamma_1 \dot{\varepsilon}^{-\gamma_2} \exp\left(\frac{-\gamma_3 Q}{RT}\right),$$

где $\chi_1 = 11,3$; $\chi_2 = 0,14 \div 0,24$; $\chi_3 = 0,014$; Q — энергия активации образования зерен, $Q = 267 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$

Значение пластической деформации ε и ее скорости $\dot{\varepsilon}$ играют определяющую роль в формировании структуры материала. В частности, они отвечают за образование зерен.

Пластичность материала позволяет исходной заготовке из первого канала деформироваться в соответствии с геометрией скругления ψ_{12} , ϕ_{12} и продолжить перемещение во втором канале уже в горизонтальном направлении до следующего поворота ψ_{23} , ϕ_{23} из второго в третий канал. Носовая часть заготовки, еще не подверженная пластической деформации, перемещается во втором канале как твердое тело. В зоне ее контакта со скруглением ψ_{23} , ϕ_{23} достигается критическое напряжение, и развивается пластическая деформация, которая охватывает всю носовую часть заготовки. Заготовка делает поворот к вертикальному направлению вниз в третьем канале вплоть до выхода из пресс-формы.

Отмеченные особенности пластического движения материала определяют размер зерен. Исходная заготовка в первом канале имеет начальный размер зерен $d_0 = 500 \text{ мкм}$. Рекристаллизация начинается

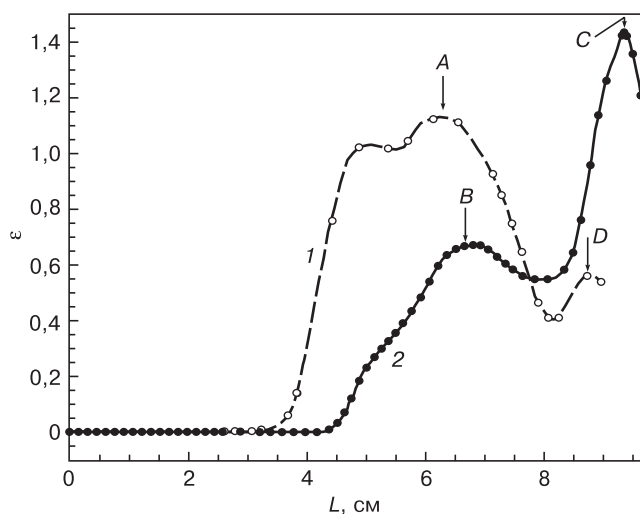


Рис. 8. Изменение эквивалентной пластической деформации ε вдоль верхней (1) и нижней (2) образующих пресс-формы в момент времени $t = 250 \text{ с}$ при температуре 470°C : A, B — максимальные значения ε , возникающие на скруглениях первого и второго каналов соответственно; C, D — максимальные значения ε , возникающие на скруглениях второго и третьего каналов

Fig. 8. Change in equivalent plastic deformation (dashed line) along upper and (solid line) lower die surfaces at $t = 250 \text{ s}$ for 470°C . Arrows A, B, C and D show maximum values of ε , produced at rounding corners 1–2 and 2–3 of the channels, respectively

при входе во второй канал, далее расширение области образования зерен происходит между скруглениями первого и второго каналов. Затем зерна образуются при движении во втором канале, за исключением носовой части материала, до контакта со скруглением ψ_{23} , ϕ_{23} . И, наконец, область образования зерен распространяется на весь материал

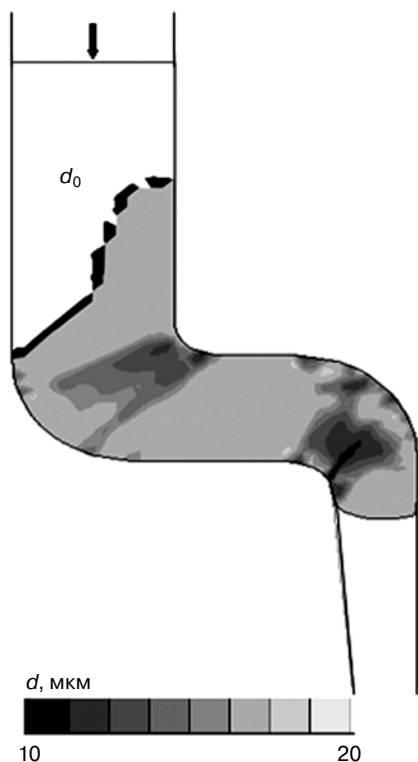


Рис. 9. Изолинии размеров зерен d (мкм) в момент времени $t = 250$ с для РКУП-процесса при температуре 470°C . Начальный размер зерен d_0 составляет 500 мкм

Fig. 9. Isocontours of grain size d in μm for $t = 250$ s of ECAP process at 470°C . Initial grain size $d_0 = 500 \mu\text{m}$

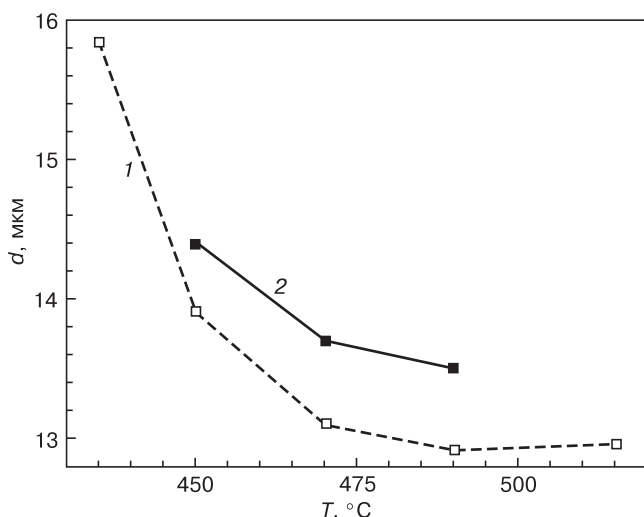


Рис. 10. Зависимости максимального размера зерна от температуры РКУП-процесса: 1 — эксперимент; 2 — расчет

Fig. 10. Maximum grain size as a function of ECAP process temperature (dashed line: measurement; solid line: calculation)

в третьем канале. Диапазон измерения размеров зерен составляет от 2 до 40 мкм. Графики изменений значений ϵ на верхней и нижней образующих пресс-формы показаны на рис. 8.

Макрокартины для размеров зерен на рис. 9 показывают, что при небольших значениях пластической деформации ($\epsilon < 1$) размеры зерен больше, чем вблизи скруглений каналов, где пластическая деформация становится значительной ($\epsilon > 1$), что вызывает уменьшение размеров зерен до 10 мкм. На этой макрокартине (см. рис. 9) преобладает размер зерна ~ 20 мкм, который формируется в первом канале и определяется параметрами процесса.

Максимумы ϵ , показанные на рис. 8, соответствуют расположению скруглений. Наибольшее значение ϵ возникает во втором скруглении, его воздействие наибольшее. В ψ_{12} , ϕ_{12} -скруглении верхней образующей возникает несколько большая пластическая деформация, чем при скруглении на нижней образующей. Однако на ψ_{23} , ϕ_{23} -скруглении их роли меняются.

Для сравнения результаты измерений и расчета приведены на рис. 10, где показано измеренное распределение зерен по размерам при температуре РКУП 470°C и даны зависимости максимального размера зерен от температуры.

Закключение

Разработана макро модель трех канального РКУП-процесса, позволившая определить основные особенности пространственного развития пластической деформации в каждом из трех каналов, показать роль стыковочных скруглений каналов как причину появления и увеличения пластической деформации.

Показано, что при температуре 470°C начинается процесс первичной рекристаллизации с возникновением зародышей иной ориентации, а увеличение температуры до 515°C создает условия отжига дефектов вместо их генерации за счет движения высокоугловых границ. При температурах выше 470°C в материале возникают поры, объемная доля которых увеличивается с повышением температуры РКУП-процесса. Форма пор изотропная, они наблюдаются как по границам, так и внутри зерен. Такое образование пор можно объяснить коагуляцией точечных дефектов (вакансий) при рекристаллизации, а также изменением стехиометрии из-за испарения теллура. Установлено, что оптимальными для РКУП-процесса являются температуры не выше 470°C .

Количественные данные об изменении пластической деформации в течение процесса послужили основой для расчета распределения и размеров формирующихся зерен в экструдированном образце. Полученные расчетные данные о размерах зерен были

подтверждены проведенными ПЭМ–измерениями. Уменьшение размеров зерен при увеличении температуры РКУП–процесса с удовлетворительной точностью согласуется с результатами измерений.

Библиографический список

1. Im J.-T. Grain refinement and texture development of cast BiSb alloy via severe plastic deformation. – Yeung University (S. Korea), 2007. – 113 p.
2. Zhu W., Yang J. Y., Gao X. H., Hou J., Bao S. Q., Fan X. A. The underpotential deposition of bismuth and tellurium on cold rolled silver substrate by ECALE // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50, iss. 27. – P. 5465–5472. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.028
3. Ashida M., Hamachiyo T., Hasezaki K., Matsunoshita H., Horita Z. Effect of high pressure torsion on crystal orientation to improve the thermoelectric property of a Bi_2Te_3 -based thermoelectric semiconductor // *Adv. Mater. Res.* – 2010. – V. 89–91. – P. 41–46. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.41
4. Ceresara S., Codecasa M., Passaretti F., Tomeš F., Weidenkaff F., Fanciulli C. Thermoelectric properties of *in situ* formed $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ /Bi-rich particles composite // *J. Electronic Materials*. – 2011. – V. 40, iss. 5. – P. 557–560. DOI: 10.1007/s11664-010-1450-7
5. Im J.-T., Hartwig K. T., Sharp J. Microstructural refinement of cast p-type Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 by equal channel angular extrusion // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52, iss. 1. – P. 49–55. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.08.025
6. Kim Hyoung Seop, Quang Pham, Seo Min Hong, Hong Sun Ig, Baik Kyeong Ho, Lee Hong Rho, Nghiep Do Minh. Process modelling of equal channel angular pressing for ultrafine grained materials // *Materials Transactions*. – 2004. – V. 45, N 7. – P. 2172–2176. DOI: 10.2320/mattrans.45.2172
7. Maciejewski J., Kopeć H., Petryk H. Finite element analysis of strain non-uniformity in two processes of severe plastic deformation // *Engineering Transactions*. – 2007. – V. 55, N 3. – P. 197–216.
8. Aour B., Mitsak A. Analysis of plastic deformation of semi-crystalline polymers during ECAE process using 135° die // *J. Theoretical and Applied Mechanics*. – 2016. – V. 54, N 1. – P. 263–275. DOI: 10.15632/jtam-pl.54.1.263
9. Beyerlein I. J., Lebensohn R. A., Tomé C. N. Modeling texture and microstructural evolution in the equal channel angular extrusion process // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – V. 345, iss. 1–2. – P. 122–138. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00457-4
10. Parshikov R. A., Rudskoy A. I., Zolotov A. M., Tolochko O. V. Technological problems of equal channel angular pressing // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2013. – V. 34. – P. 26–36. URL: http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13413/04_13413_tolochko.pdf
11. Luis C. J., Salcedo D., Luri R., León J., Puertas I. FEM modelling of the continuous combined drawing and rolling process for severe plastic deformation of metallic materials // In book: *Numerical modeling of materials under extreme conditions. Advanced structured materials*. V. 35. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2014. – P. 17–45. DOI: 10.1007/978-3-642-54258-9_2
12. Basavaraj P. 3D finite element simulation of equal channel angular pressing with different material models // *International Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*. – 2016. – V. 3, iss. 3. – P. 16–28. URL: <http://www.jetir.org/view?paper=JETIR1603005>
13. Králícs G., Széles Z., Malgyn D. Finite element simulation of multi-pass equal channel angular pressing // *Materials Science Forum*. – 2003. – V. 414–415. – P. 439–444. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.414-415.439
14. Богомолов Д. И. Структура и свойства низкотемпературных термоэлектрических материалов, полученных интенсивной пластической деформацией // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИСиС, 2013. – 23 с.
15. Егер Дж. К. Упругость, прочность и текучесть. – М.: Машиз, 1961. – 170 с.
16. Лаврентьев М. Г., Меженный М. В., Освенский В. Б., Простомолотов А. И. Математическое моделирование процесса экструзии термоэлектрического материала // *Изв. вузов. Материалы электронной техники*. – 2012. – № 3. – С. 35–40. DOI: 10.17073/1609-3577-2012-3-35-40
17. MSC.Marc® Volume A: Theory and User Information. MSC. Software Corporation. 2008. 805 p. URL: <https://simcompanion.msc-software.com/infocenter/index?page=content&id=DOC9245>
18. Mitsak A., Aour B., Khelil F. Numerical investigation of plastic deformation in two-turn equal channel angular extrusion // *Engineering, Technology & Applied Science Research*. – 2014. – V. 4, N 6. – P. 728–733. URL: <http://etasr.com/index.php/ETASR/article/view/517>
19. Li S., Bourke M. A. M., Beyerlein I. J., Alexander D. J., Clausen B. Finite element analysis of the plastic deformation zone and working load in equal channel angular extrusion // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – V. 382, iss. 1–2. – P. 217–236. DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.067
20. Bogomolov D. I., Bublik V. T., Tabachkova N. Yu., Tarasova I. V. Properties and formation of the structure of $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ solid solutions produced by equal-channel angular pressing // *J. Electronic Materials*. – 2016. – V. 45, N 1. – P. 403–410. DOI: 10.1007/s11664-015-4110-0
21. Простомолотов А. И., Вerezub Н. А. Динамическое моделирование пластического формования термоэлектрического материала методом горячей экструзии // *Вестник Тамбовского ГУ им. Г. Р. Державина. Сер. Естественные и технические науки*. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 818–821. DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-818-821

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (15–02–01794–а, 16–29–11785–офи_м, 17–08–00078–а).

Статья поступила в редакцию 22 июня 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronic Technics*. 2017, vol. 20, no. 1, pp. 22–31.
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-22-31

Study of plastic forming in production of thermoelectric bismuth telluride based material

D. I. Bogomolov¹, V. T. Bublik¹, N. A. Verezub², A. I. Prostopolotov^{2,§}, N. Yu. Tabachkova¹

¹National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

²Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences,
101–1 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119526, Russia

Abstract. An experimental and theoretical study of the process of the equal-channel angular pressing (ECAP) was performed to obtain a thermoelectric (TE) material based on bismuth telluride. A brief review of the mathematical modeling of the ECAP process is given. The influence of the ECAP design features and temperature modes on the process of plastic forming is considered. The results of calculations of the thermally stressed state of samples at different stages of the ECAP process

are presented. The calculations of the ECAP process were carried out by means of Lagrangian finite element mesh, which adjusted adaptively during the process to the die geometry and became finer or coarser depending on the magnitude of the plastic deformation. It was required for the specified calculation accuracy and the convergence of iterative process. The results of an experimental study of the structure and properties of samples obtained by the ECAP using a set of measuring methods (X-ray diffractometry and electron microscopy) are discussed. The thermoelectric characteristics of the obtained materials were measured by Harman method. Comparative methodical calculations of the ECAP process for TE materials based on bismuth telluride have been made by adjusting parameters determining the grain formation (i.e. the critical plastic deformation as a function of temperature and power-law dependence of its rates). It made possible to adjust the ECAP model on the basis of the measured grain sizes for TE materials. The calculation results of grain creation during the plastic forming, which are compared with the measurement data, are presented. The practical result of this research was the improved geometry of the die and the validated technological regimes of plastic deformation, which allowed obtaining samples with the good TE efficiency.

Keywords: mathematical modeling, ECAP, plasticity, bismuth telluride, thermoelectricity, recrystallization, grain, microscopy

References

1. Im J.-T. Grain refinement and texture development of cast BiSb alloy via severe plastic deformation. Yeung University (S. Korea), 2007. 113 p.
2. Zhu W., Yang J. Y., Gao X. H., Hou J., Bao S. Q., Fan X. A. The underpotential deposition of bismuth and tellurium on cold rolled silver substrate by ECAL. *Electrochimica Acta.*, 2005, vol. 50, no. 27, pp. 5465—5472. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.028
3. Ashida M., Hamachiyo T., Hasezaki K., Matsunoshita H., Horita Z. Effect of high pressure torsion on crystal orientation to improve the thermoelectric property of a Bi₂Te₃-based thermoelectric semiconductor. *Adv. Mater. Res.*, 2010, vol. 89—91, pp. 41—46. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.41
4. Ceresara S., Codocasa M., Passaretti F., Tomeš F., Weidenkaff F., Fanciulli C. Thermoelectric properties of *in situ* formed Bi_{0.85}Sb_{0.15}/Bi-rich particles composite. *J. Electronic Materials.* 2011, vol. 40, no. 5, pp. 557—560. DOI: 10.1007/s11664-010-1450-7
5. Im J.-T., Hartwig K. T., Sharp J. Microstructural refinement of cast p-type Bi₂Te₃—Sb₂Te₃ by equal channel angular extrusion. *Acta Materialia.* 2004, vol. 52, no. 1, pp. 49—55. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.08.025
6. Kim Hyoungh Seop, Quang Pham, Seo Min Hong, Hong Sun Ig, Baik Kyeong Ho, Lee Hong Rho, Nghiep Do Minh. Process modelling of equal channel angular pressing for ultrafine grained materials. *Materials Transactions*, 2004, vol. 45, no. 7, pp. 2172—2176. DOI: 10.2320/matertrans.45.2172
7. Maciejewski J., Kopeć H., Petryk H. Finite element analysis of strain non-uniformity in two processes of severe plastic deformation. *Engineering Transactions*, 2007, vol. 55, no. 3, pp. 197—216.
8. Aour B., Mitsak A. Analysis of plastic deformation of semi-crystalline polymers during ECAE process using 135° die. *J. Theoretical and Applied Mechanics*, 2016, vol. 54, no. 1, pp. 263—275. DOI: 10.15632/jtam-pl.54.1.263
9. Beyerlein I. J., Lebensohn R. A., Tomé C. N. Modeling texture and microstructural evolution in the equal channel angular extrusion process. *Materials Science and Engineering A*, 2003, vol. 345, no. 1—2, pp. 122—138. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00457-4
10. Parshikov R. A., Rudskoy A. I., Zolotov A. M., Tolochko O. V. Technological problems of equal channel angular pressing. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2013, vol. 34, pp. 26—36. URL: http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13413/04_13413_tolochko.pdf
11. Luis C. J., Salcedo D., Luri R., León J., Puertas I. FEM modelling of the continuous combined drawing and rolling process for severe plastic deformation of metallic materials. In book: *Numerical modeling of materials under extreme conditions. Advanced structured materials*. V. 35. Berlin; Heidelberg: Springer, 2014, pp. 17—45. DOI: 10.1007/978-3-642-54258-9_2
12. Basavaraj P. 3D finite element simulation of equal channel angular pressing with different material models. *International Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, 2016, vol. 3, no. 3, pp. 16—28. URL: <http://www.jetir.org/view?paper=JETIR1603005>
13. Krállics G., Széles Z., Malgyn D. Finite element simulation of multi-pass equal channel angular pressing. *Materials Science Forum*, 2003, vol. 414—415, pp. 439—444. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.414-415.439
14. Bogomolov D. I. Struktura i svoystva nizkotermpaturnykh termoelektricheskikh materialov, poluchennykh intensivnoi plasticheskoi deformatsiei [The structure and properties of low-temperature thermoelectric materials obtained by intense plastic deformation]. Avtoreferat dis. ... kand. tekhn. nauk. Moscow: MISiS, 2013. 23 p. (In Russ.)
15. Eger J. K. *Uprugost', prochnost' i tekuchest'* [Elasticity Strength and Fluidity]. Moscow: Mashgiz, 1961. 170 p. (In Russ.)
16. 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
17. MSC.Marc® Volume A: Theory and User Information. MSC. Software Corporation. 2008. 805 p. URL: <https://simcompanion.msc-software.com/infocenter/index?page=content&id=DOC9245>
18. Mitsak A., Aour B., Khelil F. Numerical investigation of plastic deformation in two-turn equal channel angular extrusion. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 2014, vol. 4, no. 6, pp. 728—733. URL: <http://etasr.com/index.php/ETASR/article/view/517>
19. Li S., Bourke M. A. M., Beyerlein I. J., Alexander D. J., Clausen B. Finite element analysis of the plastic deformation zone and working load in equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A*, 2004, vol. 382, no. 1—2, pp. 217—236. DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.067
20. Bogomolov D. I., Bublik V. T., Tabachkova N. Yu., Tarasova I. V. Properties and formation of the structure of Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7} solid solutions produced by equal-channel angular pressing. *J. Electronic Materials*, 2016, vol. 45, no. 1, pp. 403—410. DOI: 10.1007/s11664-015-4110-0
21. Prostomolotov A. I., Verezub N. A. Dynamic modeling of plastic formation of thermo-electrical material by hot extrusion. *Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, 2016, vol. 21, no. 3, pp. 818—821. (In Russ.). DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-818-821

Denis I. Bogomolov¹: Cand. Sci. (Eng.), Assistant, bogden@misis.ru; **Vladimir T. Bublik**¹: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, bublik_vt@rambler.ru; **Nataliya A. Verezub**²: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, verezub@ipmnet.ru; **Anatoly I. Prostomolotov**^{2,§}: Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher, prosto@ipmnet.ru; **Natalia Yu. Tabachkova**¹: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, ntabachkova@gmail.com

§ Corresponding author

Acknowledgements. The work was carried out with the support of Russian Fund for Basic Research Grants Nos. 15-02-01794-a, 16-29-11785-ofn_m and 17-08-00078-a.

Received June 22, 2017