

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 4. С. 241–248.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-4-241-248

Для оптимизации геометрии составной пресс-формы при обработке технологии равноканального углового прессования с тремя каналами для термоэлектрических материалов использовано математическое моделирование. Для получения максимальной степени деформации применена схема оснастки с тремя каналами. Учитывая особенности материала, а именно: малую стойкость к растягивающим напряжениям, предложен сужающийся по длине профиль третьего канала. Для анализа пластического течения в предложенной форме равноканального углового прессования с тремя каналами выполнено математическое моделирование скорости пластического течения, напряжений и деформаций вдоль течения прутка, однородности деформации по сечению и отсутствию застойных зон в экструдере. Методический подход основан на совместном использовании приближений упругого и пластического твердого тела согласно основным положениям теории упругости и пластичности. Установлены критические точки, где происходит максимальное накопление запасенной энергии без нарушения сплошности материала. Расчет скорости течения в плоскостях, перпендикулярной и параллельной оси деформации, показал наличие небольшой разницы в скорости течения материала в плоскости сечения, параллельной оси деформации. Это приводит к возникновению изгиба с большим радиусом кривизны, но не вызывает растрескивания материала. Расчет деформаций вдоль оси течения позволил выявить неоднородность деформаций, которая обуславливает появление небольших растягивающих напряжений в продольном сечении третьего канала. Показано, что выявленные путем моделирования неоднородности пластической деформации могут быть устранены конструктивно с помощью увеличения длины выходного канала оснастки. Математическое моделирование показало пригодность нетрадиционной конструкции оснастки равноканального углового прессования применительно к твердым растворам на основе халькогенидов висмута.

Ключевые слова: равноканальное угловое прессование, термоэлектрические материалы, эффект Пельтье, пластическая деформация, халькогениды висмута, математическая модель.

УДК 621.315.592

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА

© 2016 г. Д. И. Богомолов^{1,2}, В. Т. Бублик¹,
М. В. Меженный³, А. И. Простомолотов⁴,
Н. Ю. Табачкова¹

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

² *ЗАО «Ферротек Норд»,
ул. Песчаный карьер, д. 3, Москва, 109383, Россия*

³ *АО «Оптрон»,
ул. Щербаковская, д. 53, Москва, 105187, Россия*

⁴ *Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН,
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия*

Введение

Получение и преобразование энергии — одно из важнейших направлений деятельности современной цивилизации. Большое внимание обращено в связи с этим на твердотельные термоэлектрические преобразователи. Они имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими охлаждающими и генераторными устройствами. К ним относятся:

простота конструкции, экологичность, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Однако для по-настоящему широкого промышленного применения термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенное повышение их эффективности.

Термоэлектрические материалы работают в условиях переменных температурных градиентов.

Богомолов Денис Игоревич^{1,2} — канд. техн. наук, ассистент кафедры (1), ведущий специалист R&D (2), e-mail: bogden@isis.ru; **Бублик Владимир Тимофеевич**¹ — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: bublik_vt@rambler.ru; **Меженный Михаил Валерьевич**³ — начальник лаборатории, e-mail: mvmez@yandex.ru; **Простомолотов Анатолий Иванович**⁴ — ведущий научный сотрудник, e-mail: prosto@ipmnet.ru; **Табачкова Наталия Юрьевна**¹ — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com

Поэтому твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные методом кристаллизации из расплава, недостаточно механически устойчивы. Они легко разрушаются по плоскостям спайности, что сказывается на сроках службы охлаждающих модулей. В настоящее время интерес вызывают термоэлектрические мелкозернистые материалы, которые более механически прочные, чем материалы, полученные кристаллизацией из расплава. Увеличения термоэлектрической эффективности в них можно достичь за счет уменьшения решеточной теплопроводности в результате возрастания рассеяния фононов на границах зерен и структурных дефектов внутри зерен. Современные тенденции исследований по термоэлектрическим материалам и их основные направления достаточно полно отражены в обзорах [1–4]. Одним из способов получения мелкозернистых материалов является интенсивная пластическая деформация. Полученные после деформации заготовки обладают большими геометрическими размерами, мелкодисперсной структурой и отсутствием пор, пониженной теплопроводностью, сравнительно высокой механической прочностью, а также устойчивостью к термическим воздействиям.

В настоящее время большое число работ посвящено исследованию применимости метода равноканального углового прессования (РКУП) к термоэлектрическим материалам на основе Bi_2Te_3 [5–11]. Авторы работ [5–11] придерживаются классической схемы технологии равноканального углового прессования, варьируя такие параметры, как число проходов образца через пресс-форму и угол, под которым соединяются каналы. В работах [5–10] проведены исследования по получению материала p -типа проводимости. Достигнуты высокие значения термоэлектрической эффективности $ZT > 1$ [8, 9]. В то же время число работ, посвященных исследованию термоэлектрических материалов n -типа проводимости, практически нет [11, 12]. Так, авторы работы [11] проводят ряд экспериментов над материалом n -типа проводимости ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$). Варьируя температуру процесса РКУП, авторы получили максимум $ZT = 0,66$ при 70°C , что гораздо ниже значений эффективности для стандартного материала n -типа проводимости, полученного методом экструзии, $ZT \approx 0,97$ [12]. В условиях реального производства низкотемпературных термоэлектрических материалов «многопроходность» заготовок через оснастку для РКУП [6–11] означает недопустимо долгое операционное время РКУП. А для материалов n -типа проводимости такая «многопроходность» приведет к потере свойств ($ZT = 0,66$ [12]). Чтобы этого избежать, необходимо конструктивно продумать оснастку, которая обеспечила бы на выходе материал, обладающий высокой степенью однородности механических свойств по сечению и длине слитка. Это позволило бы избежать растягивающих напряжений в материале. Для того, чтобы не проводить длительных

и дорогостоящих экспериментов по подбору оснастки целесообразно применить математическое моделирование условий пластического течения материала в экструдере: скорости течения, напряжений и деформаций вдоль течения прутка. Ниже предложена схема оснастки с тремя каналами, позволяющая избежать многопроходности и получить максимальную степень деформации. Учитывая особенности материала, малую стойкость к растягивающим напряжениям, был предложен сужающийся по длине профиль третьего канала. Для анализа пластического течения в предложенной форме РКУП с тремя каналами проведено математическое моделирование скорости пластического течения, однородности деформации по сечению и отсутствия застойных зон в экструдере.

Образцы и методы исследования

Процесс РКУП проводили при установленной экспериментально температуре 420°C , что соответствует $0,6T$ от температуры плавления. Исходным материалом для прессования служили порошки с размером частиц ~ 500 мкм. При реализации РКУП заготовку продавливали в специальной оснастке через три взаимно перпендикулярных канала. В процессе исследований были обнаружены застойные зоны течения материала. Поэтому конструкция составной пресс-формы была изменена: угол ψ был увеличен от 5° до 20° для уменьшения застойных зон, в которых скапливался материал. Также были уменьшены ширина второго и третьего каналов для увеличения противодавления, что позволило избежать трещин в прутках после РКУП. В итоге в конечном варианте пресс-оснастка значительно отличалась от привычной оснастки для металлов из-за специфики термоэлектрического материала. Схема оснастки показана на рис. 1.

Суть модели процесса РКУП состоит в том, что спрессованная из порошка заготовка при температуре $T = 420^\circ\text{C}$ выдавливается через фильеру, согласно схеме процесса, показанной на рис. 1. На рис. 1 также показана принятая система координат: координата X совпадает с направлением движения траверсы пресса. Ось X направлена вдоль оси экструзии в первом и третьем каналах, ось Y — вдоль оси экструзии во втором канале (см. рис. 1). Согласно этой схеме, были заданы геометрические параметры, соответствующие чертежу фильеры. Скорость пресса составила $V = 5$ мм/мин.

Физико-механические параметры выбирали, согласно работе [13]: $E = 40$ ГПа — модуль Юнга, $\nu = 0,3$ — коэффициент Пуассона, $\sigma_0 = 102$ МПа — критическое напряжение перехода из упругого в пластическое состояние. В работах [14, 15] на основе разработанной ранее математической модели рассмотрены основные особенности процесса горячей экструзии термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 .

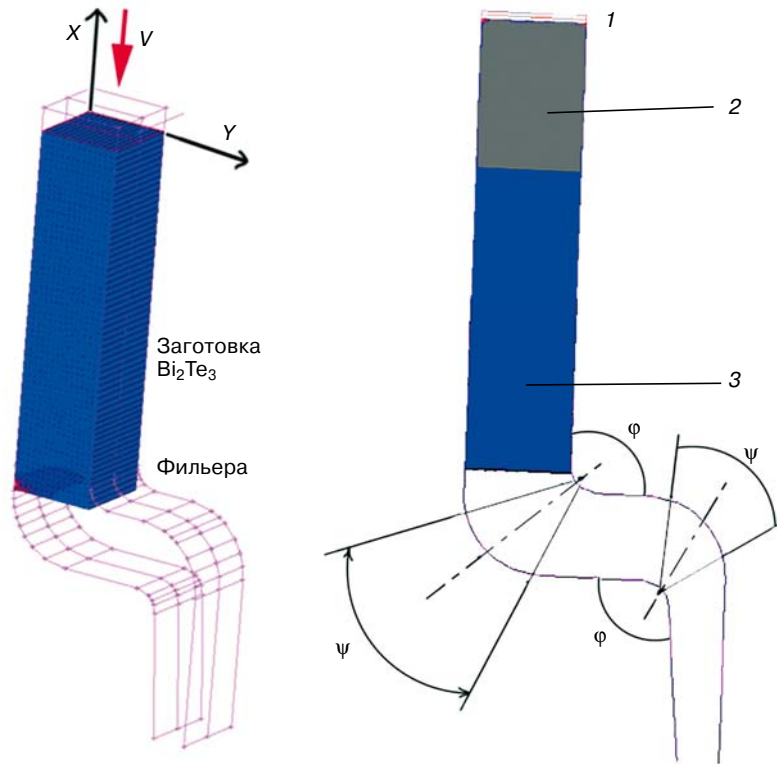


Рис. 1. Схема оснастки РКУП: 1 — пуансон; 2 — пресс-шайба; 3 — деформированный образец в процессе РКУП; ϕ , ψ — внутренний и внешний углы соответственно

Fig. 1. Equal-channel angular pressing equipment schematic: (1) die, (2) pressure plate, (3) deformed piece during equal-channel angular pressing and (ϕ and ψ) inner and outer angles, respectively

Ниже предложен методический подход, основанный на совместном использовании приближений упругого и пластического твердого тела, согласно основным положениям теории упругости и пластичности [16]. Для процесса РКУП в первом приближении термическими напряжениями можно пренебречь.

Подробное обоснование для выбора этого приближения содержится в обзоре [17]. Альтернативный подход на основе механики реологической жидкости предложен в работе [18] для процесса холодной экструзии высокопластичных материалов. Ниже рассмотрены основы упругопластического приближения, используемого в работе.

Результаты и их обсуждение

Разработанная математическая модель позволила провести виртуальный процесс экструзии, в результате которого был получен образец прямоугольного сечения $20 \times 8 \text{ мм}^2$. В ходе процесса происходит изменение расчетной (лагранжевой) сетки и формы образца от времени на различных этапах во время экструзии.

С использованием исходных данных о геометрии фильеры и пресс-заготовки, скорости перемещения пуансона, а также литературных данных о физико-механических параметрах теллурида висмута проведены расчеты, позволившие проанализировать особенности конкретного виртуального процесса РКУП.

На рис. 2 представлены изменения адаптивной лагранжевой сетки для различного времени процесса РКУП (через 200 с), иллюстрирующие основные зоны напряженно-деформированного состояния образца, которые отвечают за его прочность (зона 1) и качество (зона 2).

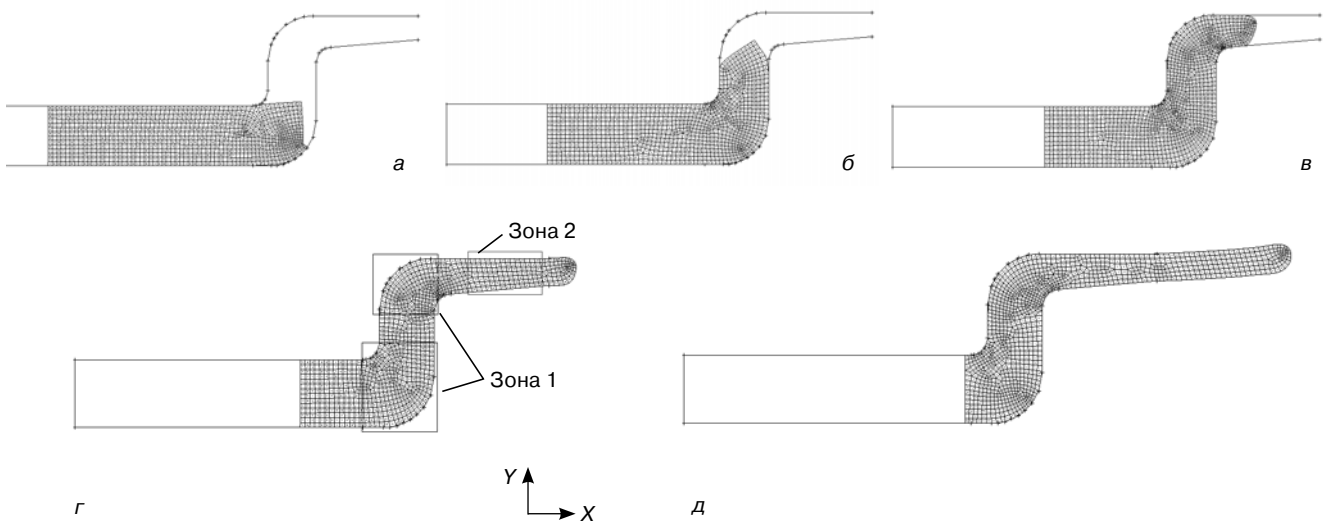


Рис. 2. Изменение адаптивной сетки Лагранжа в процессе РКУП для различных моментов времени: а — 200 с; б — 400; в — 600; г — 800; д — 1000 (зона 1 — зона высокого сжатия; зона 2 — зона формирования структуры)

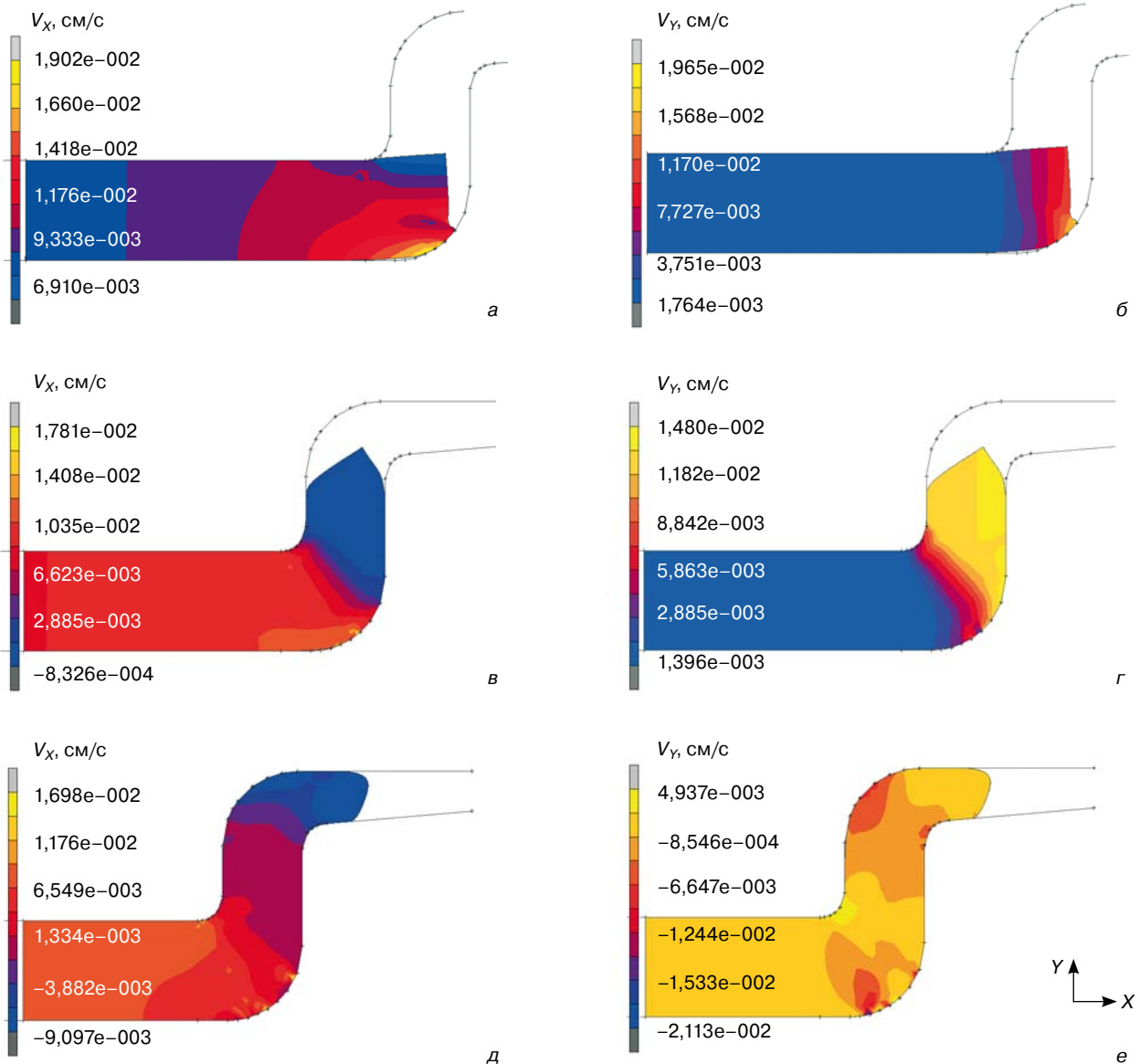
Fig. 2. Adaptable Lagrange grid for equal-channel angular pressing at different process stages: (a) 200 s; (b) 400 s; (c) 600 s; (d) 800 s; (e) 1000 s (zone 1: high pressure; zone 2: structure formation)

Показано, что эффективным способом для учета изменения формы образца в процессе РКУП является применение конечно–элементной аппроксимации на лагранжевой сетке. Для корректного расчета механических характеристик по комплексу программ Crystmo/Матс определены параметры для адаптивной генерации сеточных узлов в зонах больших напряжений и деформаций образца.

Для того, чтобы выяснить, как влияет заданный скоростной режим пресса (5 мм/мин) на движение материала в процессе РКУП и будет ли этот режим оптимальным для достижения целостности материала на выходе, построены следующие графики. На рис. 3 приведено изменение скорости течения материала в фильере по двум осям (X и Y) в зависимости от времени. Из распределений изолиний составляющих скорости пластического течения V по осям X и Y (на рис. 3, видно, что в начале процесса ($t = 200$ с) скорость у нижней стенки фильеры больше (0,019 см/с), чем у верхней стенки (0,006 см/с в районе изгиба). После продавливания материала за

первый поворот фильеры ($t = 400$ с) составляющая скорости перемещения по оси Y на правой стенке фильеры ($v = 0,0146$ см/с) больше, чем на левой стенке фильеры ($v = 0,0133$ см/с), а по оси X скорость перемещения остается одинаково небольшой ($v = 0,001$ см/с). В дальнейшем ($t = 600$ с) начинает доминировать составляющая скорости по оси Y, которая на порядок величины превышает составляющую скорости по оси X. После продавливания материала за второй изгиб фильеры ($t = 800$ с) скорость течения материала становится больше у верхней поверхности фильеры (по оси X — 0,026 см/с; по оси Y — 0,032 см/с). После выхода материала из фильеры ($t = 1000$ с) скорость движения материала по оси X становится одинаковой $v = 0,037$ см/с. При этом наблюдается увеличение скорости по оси Y от 0,00265 до 0,017 см/с по мере удаления материала от узкого конца фильеры.

Для анализа напряженно–деформированного состояния образца использовали главные максимальные напряжения σ и суммарные максимальные деформации ϵ , возникающие в образце в процессе



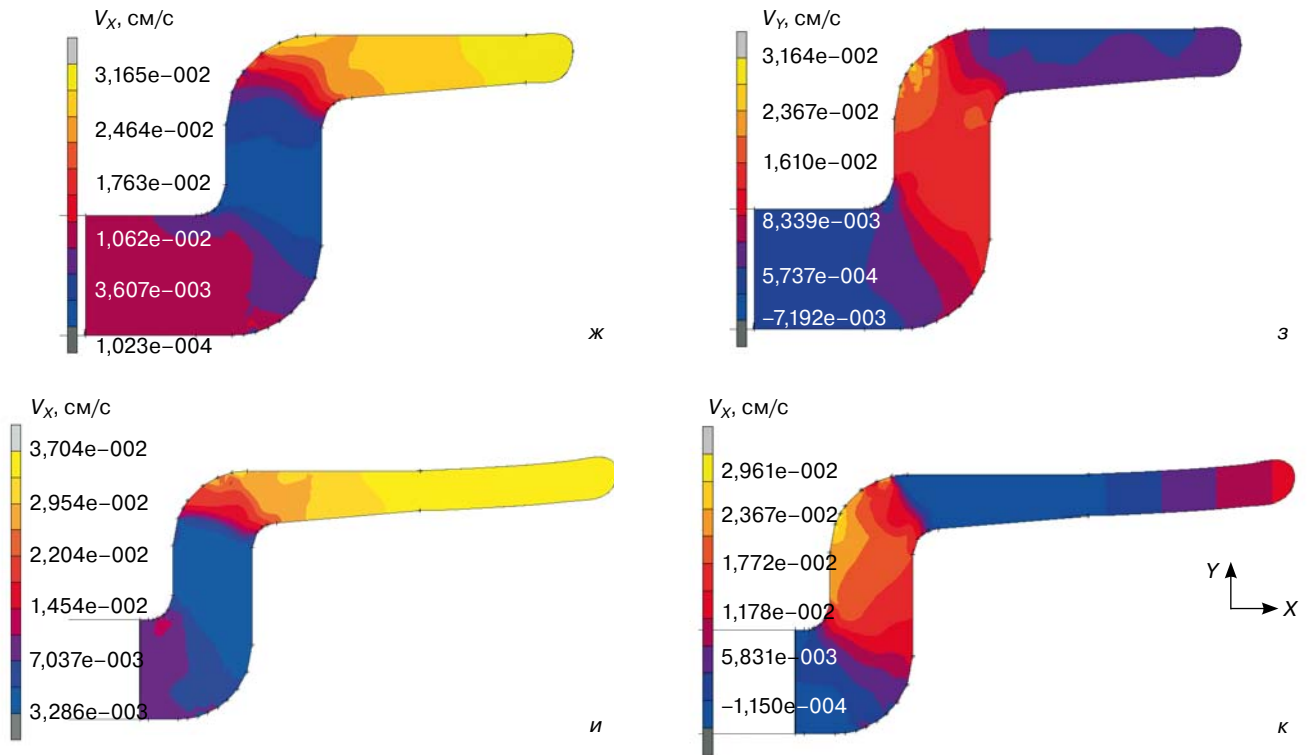
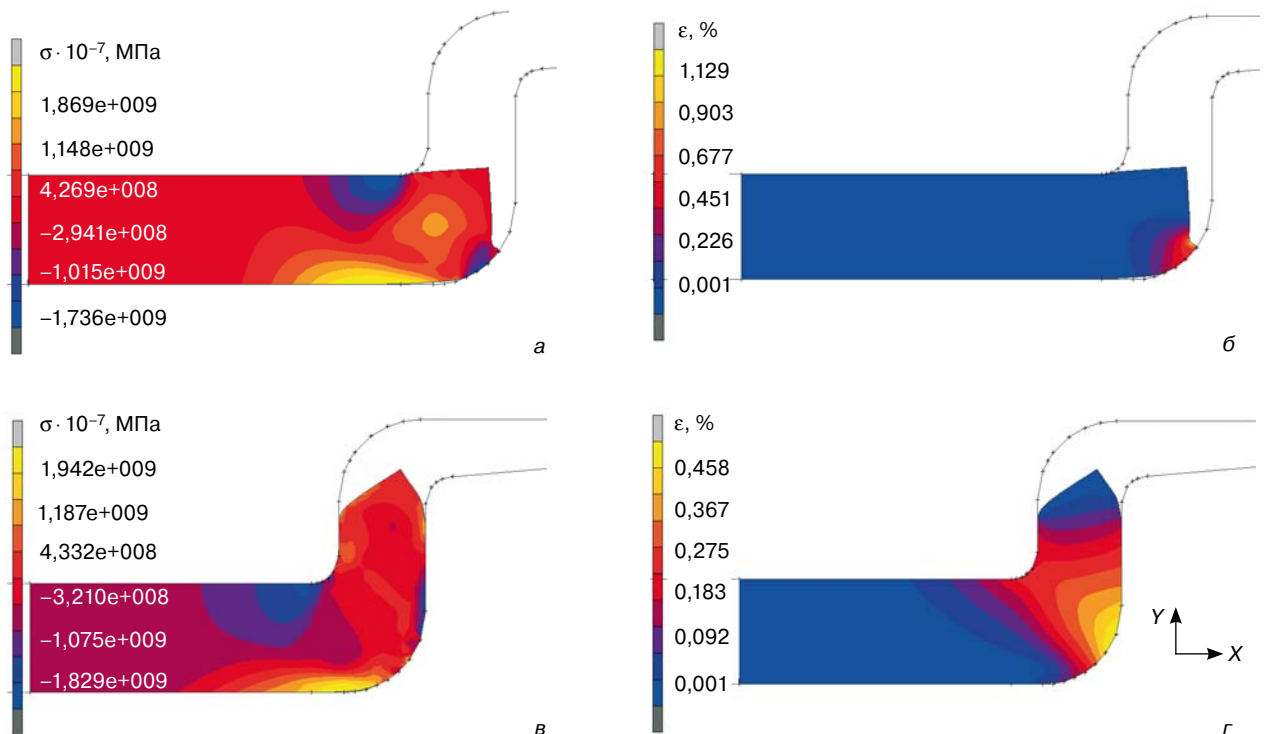


Рис. 3. Карты скорости V перемещений материала в процессе РКУП для различного времени вдоль оси X (а, в, д, ж, и) и вдоль оси Y (б, г, е, з, к):
 а, б — $t = 200$ с; в, г — 400; д, е — 600; ж, з — 800; и, к — 1000

Fig. 3. Material flow rate V for equal-channel angular pressing at different process stages along (а, в, д, ж, и) X axis and (б, г, е, з, к) Y axis:
 (а and б) $t = 200$ s; (в and г) 400 s; (д and е) 600 s; (ж and з) 800 s; (и and к) 1000 s

экструзии. На рис. 4 показаны изолинии σ и ε в процессе РКУП для различного времени (через 200 с). При попадании образца на первый изгиб ($t = 200$ с) в углах оснастки наблюдаются напряжения сжатия на верхней и нижней стенках фильеры: -174 и

-138 МПа соответственно. Наряду с этим возникает очаг напряжений растяжения (187 МПа), находящийся на нижней стенке фильеры. Для времени 400 с после начала экструзии (материал продавливается за первый изгиб фильеры) σ имеют положительные значения



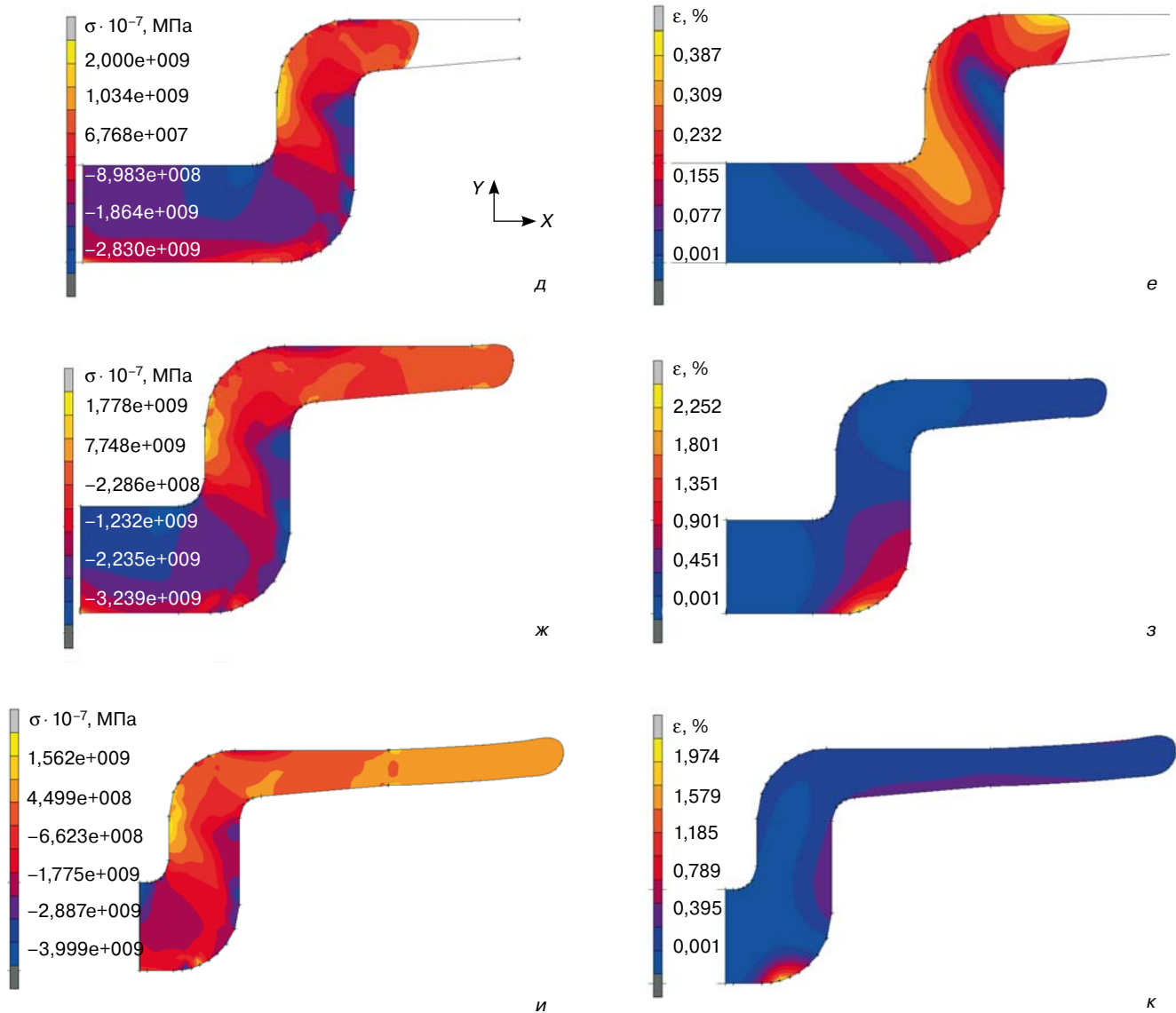


Рис. 4. Распределения главных максимальных напряжений σ (а, в, д, ж, и) и суммарных максимальных деформаций ε (б, г, е, з, к) для различных моментов времени:

а, б — $t = 200$ с; в, г — 400; д, е — 600; ж, з — 800; и, к — 1000

Fig. 4. (а, в, д, ж, и) main ultimate stress σ and (б, г, е, з, к) total ultimate deformation at different process stages: (а and б) $t = 200$ s; (в and г) 400 s; (д and е) 600 s; (ж and з) 800 s; (и and к) 1000 s

чения на правой стенке фильеры, равные 194 МПа. На левой стенке в этом случае напряжения составляют -183 МПа (напряжения сжатия). При дальнейшем выдавливании материала ($t = 600$ с) знак напряжений меняется на противоположный: у левой стенки фильеры наблюдаются напряжения растяжения (200 МПа); у правой — сжатия (-283 МПа). По окончании процесса РКУП ($t = 1000$ с) в материале, выходящем из фильеры, распределение напряжений однородно и составляет 45 МПа (состояние растяжения). Наибольшие значения деформации 1,1 и 2,25 ($t = 200$ с и $t = 800$ с соответственно) достигнуты в угловой точке фильеры (первый поворот, правая стенка фильеры). Далее при $t = 400$ с карта деформации не претерпевает существенных изменений, ее максимальное значение (0,46) принадлежит также

первому изгибу. После второго изгиба ($t = 600$ с) у нижнего угла этого изгиба деформация отсутствует, максимум деформации (0,37) приходится на верхнюю часть фильеры после второго изгиба. После выхода экструдированного материала из фильеры ($t = 1000$ с) низ материала испытывает большие деформации (0,59) по сравнению с верхней поверхностью (0,39).

Таким образом, показаны особенности напряженно-деформированного состояния в характерных областях образца на разных временных стадиях процесса, состоящие в следующем: критическими точками для выбранной геометрии фильеры являются участки, где направление движения экструдированного материала меняется на 90° . В этих областях достигнуты максимальные значения деформаций и напряжений: 2,25 и 200 МПа соответственно.

Полученные данные позволили проанализировать особенности процесса. Они хорошо согласуются с реальными режимами прессования. По распределению максимальных деформаций (см. рис. 4) отчетливо видно, что на выходе из фильеры за счет разных значений деформаций стержень изгибается. Данные, полученные в результате математического моделирования, были использованы для оптимизации геометрии составной пресс-формы при проведении РКУП с тремя каналами.

Заключение

Проведено математическое моделирование условий пластического течения применительно к низкотемпературным термоэлектрическим материалам в оснастке для РКУП с тремя каналами. Установлены критические точки, где происходит максимальное накопление запасенной энергии без нарушения сплошности материала. Расчет скорости течения в плоскостях, перпендикулярной и параллельной оси деформации, показал наличие небольшой разницы в скорости течения материала в плоскости сечения, параллельной оси деформации. Эта разница значений вызывает изгиб с большим радиусом кривизны, но не приводит к растрескиванию материала. Расчет деформаций вдоль оси течения позволил выявить неоднородность деформаций. Такая неоднородность обуславливает появление небольших растягивающих напряжений в продольном сечении третьего канала. Выявленные путем моделирования неоднородности пластической деформации могут быть устранены конструктивно с помощью увеличения длины выходного канала оснастки. Математическое моделирование показало пригодность нетрадиционной конструкции оснастки РКУП применительно к твердым растворам на основе халькогенидов висмута.

Библиографический список

1. **Zebarjadi, M.** Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5, iss. 1. – P. 5147–5162. DOI: 10.1039/C1EE02497C
2. **Lan, Y. C.** Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach / Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, Z. Ren // *Adv. Functional Mater.* – 2010. – V. 20, iss. 3. – P. 357–376. DOI: 10.1002/adfm.200901512
3. **Martín-González, M.** Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field / M. Martín-González, O. Caballero-Calero, P. Díaz-Chao // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2013. – V. 24. – P. 288–305. DOI: 10.1016/j.rser.2013.03.008
4. **Snyder, G. J.** Complex thermoelectric materials / G. J. Snyder, E. S. Toberer // *Nature materials.* – 2008. – V. 7. – P. 105–114. DOI: 10.1038/nmat2090
5. **Lim, C. H.** Equal channel angular extruded $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric compound / C. H. Lim, K. T. Kim, Y. H. Kim, C. H. Lee, C. H. Lee // *Materials Transactions.* – 2008. – V. 49, N 4. – P. 889–891. DOI: 10.2320/matertrans.MEP2007297
6. **Fan, X. A.** Preferential orientation and thermoelectric properties of p -type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion / X. A. Fan, J. Y. Yang, W. Zhu, S. Q. Bao, X. K. Duan, C. J. Xiao // *J. Alloys and Compounds.* – 2008. – V. 461, iss. 1–2. – P. 9–13. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.007
7. **Im, J.-T.** Microstructural refinement of cast p -type Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 by equal channel angular extrusion / J.-T. Im, K. T. Hartwig, J. Sharp // *Acta Materialia.* – 2004. – V. 52, iss. 1. – P. 49–55. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.08.025
8. **Sun, Z. M.** Effect of rotary-die equal channel angular pressing on the thermoelectric properties of a $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ alloy / Z. M. Sun, H. Hashimoto, N. Keawprak, A. B. Ma, L. F. Li, M. W. Barsoum // *J. Mater. Res.* – 2005. – V. 20, iss. 4. – P. 895–903. DOI: 10.1557/JMR.2005.0120
9. **Ceresara, S.** Influence of processing parameters on the thermoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ sintered by ECAE / S. Ceresara, C. Fanciulli, F. Passaretti, D. Vasilevskiy // *AIP Conf. Proc.* – 2012. – V. 1449, iss. 1. – P. 111–116. DOI: 10.1007/s11664-015-4110-0
10. **Ceresara, S.** Warm ECAE: a novel deformation process for optimising mechanical and thermoelectric properties of chalcogenides / S. Ceresara, G. Giunchi, G. Ripamonti // *25th Internat. Conf. on Thermoelectrics.* – 2006. – P. 231.
11. **Fan, X. A.** Preferential orientation and thermoelectric properties of n -type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion / X. A. Fan, J. Y. Yang, W. Zhu, S. Q. Bao, X. K. Duan, C. J. Xiao, K. Li // *J. Physics D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 18, N 18. – P. 5727–5732. DOI: 10.1088/0022-3727/40/18/033
12. **Srinivasan, R.** Microstructure and crystallographic texture evolution during hot deformation of the n -type bismuth telluride $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ / R. Srinivasan // *Mater. Sci. Technol.* – 2013. – V. 29, iss. 6. – P. 733–737.
13. **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
14. **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.
15. **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 // *Вестн. ТГУ. Сер. Естественные и технические науки.* – 2013. – Т. 18, № 4–2. – С. 1976–1977.
16. **Егер, Дж. К.** Упругость, прочность и текучесть / Дж. К. Егер. – М.: Машгиз, 1961. – 170 с.
17. **Horrobin, D. J.** Die entry pressure drops in paste extrusion. / D. J. Horrobin, R. M. Nedderman // *Chem. Eng. Sci.* – 1998. – V. 53, iss. 18. – P. 3215–3225. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00105-5
18. **Tiernan, P.** Modelling of cold extrusion with experimental verification. / P. Tiernan, M. T. Hillery, B. Graganescu, M. Gheorghie // *J. Mater. Proc. Technol.* – 2005. – V. 168, iss. 2. – P. 360–366. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.249

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-02-01794а.

Mathematical plastic flow modeling for equal-channel angular pressing of bismuth chalcogenide base solid solution

D. I. Bogomolov^{1,2}, V. T. Bublik¹, M. V. Mezhenii³, A. I. Prostomolotov⁴, N. Yu. Tabachkova¹

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

² Ferrotec Nord Corp., 3 Peschanyi Kar'er Str., Moscow 109383, Russia

³ JSC Optron, 53 Shcherbakovskaya Str., Moscow 105187, Russia

⁴ Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119526, Russia

Abstract. In this work, mathematical modeling was used to optimize the geometry of the composite mold for developing the technology of equal-channel angular pressing with three channels for thermoelectric materials. To obtain the maximum degree of deformation in this work, we used a three-channel scheme. Taking into consideration the material characteristics (low resistance to tensile stresses), we proposed a tapering profile (along the length) of the third channel. To analyze the plastic flow in the proposed scheme of equal-channel angular pressing with three channels, we performed mathematical modeling of plastic flow, stress and deformation rates along the rod, deformation homogeneity along the cross-section and absence of stagnant zones in the extruder. The methodical approach is based on the combined use of the elastic and plastic solid state approximations according to the fundamentals of the elasticity and plasticity theory. Critical points are identified having the maximum stored energy accumulation without discontinuity of the material. Calculation of the flow velocity in planes perpendicular and parallel to the deformation axis showed a slight difference in the flow rate of the material for the section plane parallel to the deformation axis. This produces a bend with a large curvature radius but does not cause cracking of the material. Calculation of deformations along the flow axis allowed us to detect deformation inhomogeneity. This resulted in the appearance of small tensile stresses in the longitudinal section of the third channel. We show that the plastic deformation inhomogeneity revealed by modeling can be eliminated by using an equipment design with a greater output channel length. Mathematical modeling shows the suitability of the suggested unconventional design of equal-channel angular pressing equipment for bismuth chalcogenide base solid solutions.

Keywords: equal channel angular pressing, thermoelectric materials, the Peltier effect, plastic deformation, bismuth chalcogenides, mathematical model

References

1. Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M. S., Ren Z. F., Chen G. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 5147–5162. DOI: 10.1039/C1EE02497C
2. Lan Y. C., Minnich A. J., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 357–376. DOI: 10.1002/adfm.200901512
3. Martín-González M., Caballero-Calero O., Díaz-Chao P. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 24, pp. 288–305. DOI: 10.1016/j.rser.2013.03.008
4. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 2008, vol. 7, pp. 105–114. DOI: 10.1038/nmat2090
5. Lim C. H., Kim K. T., Kim Y. H., Lee C. H., Lee C. H. Equal channel angular extruded Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ thermoelectric compound. *Ma-*

terials Transactions, 2008, vol. 49, no. 4, pp. 889–891. DOI: 10.2320/matertrans.MEP2007297

6. Fan X. A., Yang J. Y., Zhu W., Bao S. Q., Duan X. K., Xiao C. J., Li K. Preferential orientation and thermoelectric properties of *p*-type Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion. *J. Alloys and Compounds*, 2008, vol. 461, no. 1–2, pp. 9–13. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.007

7. 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

8. Sun Z. M., Hashimoto H., Keawprak N., Ma A. B., Li L. F., Barsoum M. W. Effect of rotary-die equal channel angular pressing on the thermoelectric properties of a (Bi,Sb)₂Te₃ alloy. *J. Mater. Res.*, 2005, vol. 20, no. 4, pp. 895–903. DOI: 10.1557/JMR.2005.0120

9. Ceresara S., Fanciulli C., Passaretti F., Vasilevskiy D. Influence of processing parameters on the thermoelectric properties of (Bi_{0.2}Sb_{0.8})₂Te₃ sintered by ECAE. *AIP Conf. Proc.*, 2012, vol. 1449, no. 1, pp. 111–116. DOI: 10.1007/s11664-015-4110-0

10. Ceresara S., Giunchi G., Ripamonti G. Warm ECAE: a novel deformation process for optimising mechanical and thermoelectric properties of chalcogenides. *25th International Conference on Thermoelectrics*, 2006. P. 231.

11. Fan X. A., Yang J. Y., Zhu W., Bao S. Q., Duan X. K., Xiao C. J., Li K. Preferential orientation and thermoelectric properties of *n*-type Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion. *J. Physics D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 18, no. 18, pp. 5727–5732. DOI: 10.1088/0022-3727/40/18/033

12. Srinivasan R. Microstructure and crystallographic texture evolution during hot deformation of the *n*-type bismuth telluride Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7}. *Materials Science and Technology*, 2013, vol. 29, no. 6, pp. 733–737.

13. 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

14. Lavrentyev M. G., Osvenskiy V. B., Mezhenii 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, no. 4, pp. 33–38.

15. Mezhenii 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. *Vestnik tambovskogo universiteta. Seriya: estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2013, vol. 18, no. 4–2, pp. 1976–1977. (In Russ.)

16. Eger J. K. *Uprugost', prochnost' i tekuchest'* [Elasticity Strength and Fluidity]. Moscow: Mashgiz, 1961. 170 p. (In Russ.)

17. 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

18. 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

Acknowledgements. This work was performed with financial support under Russian Basic Research Fund Grant No. 15-02-01794a.

Information about authors:

Denis I. Bogomolov^{1,2} — Cand. Sci. (Eng.), Assistant (1), Leading Specialist R&D (2) (bogden@misiss.ru); **Vladimir T. Bublik**¹ — Professor, Dr. Sci. (Phys.–Math.) (bublik_vt@rambler.ru); **Mikhail V. Mezhenii**³ — Head of Laboratory (mvmez@yandex.ru); **Anatoly I. Prostomolotov**⁴ — Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher (prosto@ipmnet.ru); **Natalia Yu. Tabachkova** — Associate Professor, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (ntabachkova@gmail.com)