
**РОЗРАХУНКОВО-ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ
ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО
МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
ХАЛЬКОГЕНІДІВ ВІСМУТУ Й СУРМИ,
ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ГАРЯЧОЇ ЕКСТРУЗІЇ**

*Лаврентьєв М.Г.¹, Освенський В.Б.¹, Меженний М.В.², Простомолотов А.І.³,
Бублік В.Т.⁴, Табачкова Н.Ю.⁴*

*(¹Державний науковий центр ВАТ «Гіредмет», пров. Б. Толмачевський, 5, стор. 1,
Москва, 119017, Росія;*

²ФДБНУ «ТІННВМ», вул. Центральна, 7 а, Троїцьк, 142190, Росія;

*³Установа Російської академії наук Інститут проблем
механіки ім. А.Ю. Ішлінського РАН, просп. Вернадського, 101, корп. 1,
Москва, 119526, Росія;*

*⁴Національний дослідницький технологічний університет «МІСІС»,
просп. Ленінський, 4, Москва, 119049, Росія)*

- *Запропонована математична модель процесу гарячої екструзії, на основі якої розглянуті основні особливості напружено-деформованого стану одержуваного матеріалу. Розрахункову модель засновано на спільному використанні наближень пружно-пластичного тіла. Чисельна методика використовує кінцево-елементну апроксимацію на лагранжевій сітці, яка змінюється в часі зі зміною форми зразка. Розрахунки проведено з використанням комплексу програм Crystal/Marc. На прикладі термоелектричного композита $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ вивчено еволюцію напружено-деформованого стану матеріалу на різних стадіях процесу екструзії. Методами рентгенівської дифрактометрії, оптичної й електронної мікроскопії досліджено зміну структури й текстури по довжині екструдованого стрижня від прес-заготовки до виходу з екструдера. Показано, що текстура й мікроструктура екструдованого стрижня формуються в процесі пластичної деформації в області до 4 см від верхнього краю фільери, де напруги максимальні.*

Вступ

Одним з важливих переваг екструдованих термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 є більш висока механічна міцність у порівнянні з матеріалами, отриманими кристалізацією з розплаву. Механічні властивості відіграють особливу роль у використанні матеріалу в термогенераторних модулях і охолоджувальних мікромодулях.

Оскільки екструзія звичайно здійснюється за досить високих температур, структура екструдованого матеріалу формується в процесі пластичної деформації, у результаті якої формується її текстура. Умови екструзії – форма фільери, температура й швидкість деформації, величина деформації, структура вихідної прес-заготовки – впливають на кінцеву структуру й властивості екструдованого матеріалу. Одним з ефективних способів вивчення впливу цих умов на формування структури й текстури екструдованого матеріалу є математичне моделювання процесу екструзії в комбінації з експериментальними результатами структурних досліджень.

Необхідність проведення математичного моделювання екструзії визначається такими його можливостями:

- математичне моделювання дає можливість визначити характеристики процесу, які не

вдається встановити експериментально: поля напруг, деформацій і швидкостей деформації не тільки на кінцевій стадії, але і їх еволюцію в процесі видавлювання стрижня;

- проведення віртуальних процесів екструзії за різних граничних умов (особливо за різної конструкції фільтри для заданого діаметра стрижня) робить можливим суттєво скоротити об'єм роботи, пов'язаної з виготовленням дорогого оснащення.

Постановка задачі й математична модель

У процесі гарячої екструзії спресована за кімнатної температури з порошку циліндрична прес-заготовка видавлюється за температури $T = 420$ °С через фільтри. Були задані геометричні параметри процесу: $D = 85$ мм – діаметр і $L = 26$ мм – довжина вихідної заготовки, $\theta = 60^\circ$ – кут округлення фільтри, $l = 10$ мм – довжина й $d = 20$ мм – діаметр циліндричної частини на виході з фільтри. Задається також швидкість переміщення пуансона: $V = 0.1$ мм/с. Коефіцієнт екструзії, обумовлений відношенням D^2/d^2 , що характеризує ефективність процесу гарячої екструзії, у нашому випадку становить 18.

Фізико-механічні параметри обрано згідно з даними, використаними в роботі [1]: $E = 40$ ГПа – модуль Юнга, $\nu = 0.3$ – коефіцієнт Пуассона. Критичне напруження переходу із пружного в пластичний стан за температури гарячої екструзії $\sigma_0 = 102$ МПа визначено із встановленої нами експериментальної залежності «напруга-деформація».

Згідно із даними [1] коефіцієнт тертя зразка й фільтри f дорівнює 0.04. У моделі це тертя враховується, але розрахунки було проведено без його врахування, тому що в розглянутому процесі гарячої екструзії використовується графітове змащення, що забезпечує проковзування зразка.

У роботі математична модель заснована на спільному використанні наближень пружного й пластичного твердого тіла згідно з основними положеннями теорії пружності й пластичності [2]. Докладне обґрунтування для вибору даного наближення міститься в огляді [3].

Кінцево-елементний комплекс “Crystmo/Marc” був використаний для моделювання процесу гарячої екструзії [4].

Результати моделювання

Розроблена математична модель дала можливість здійснити віртуальний процес екструзії, у результаті якого було видавлено екструдований стрижень діаметром 20 мм і довжиною ~ 220 мм. У процесі розрахунків відбувається зміна лагранжевої сітки й форми стрижня від часу на різних тимчасових кроках під час процесу екструзії, з якого випливає, що вже через 150 с починається вихід стрижня з фільтри.

Для стадії початку виходу стрижня з фільтри рис. 1 ілюструє основні зони напружено-деформованого стану зразка: 1 – зона високого стиску; 2 – зона формування структури й 3 – зона, де можуть виникати поздовжні тріщини.

З розподілів ізольованої швидкості пластичного плину V , наведених на рис. 2, видно, що на початку процесу ($t = 60$ с) швидкість біля стінки фільтри більша. Це пояснюється тим, що істотніший внесок дає бічне видавлювання матеріалу до центру із зони 1, де наявний найбільший стиск. Однак на стадії виходу стрижня з фільтри ($t = 150$ с) радіальний профіль плину змінюється так, що швидкість плину в центрі стає більшою, ніж поблизу стінки фільтри.

Для подальшого аналізу напружено-деформованого стану стрижня найважливішим є момент часу ($t = 150$ с), що відповідає початку його виходу з фільтри.

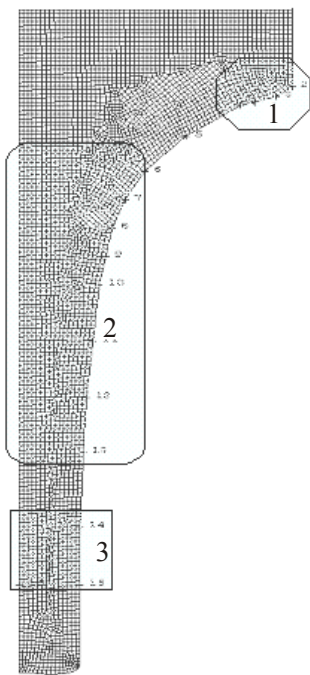


Рис. 1. Основні зони напружено-деформованого стану зразка: 1 – високий тиск; 2 – формування структури; 3 – зона, де можуть виникати поздовжні тріщини.

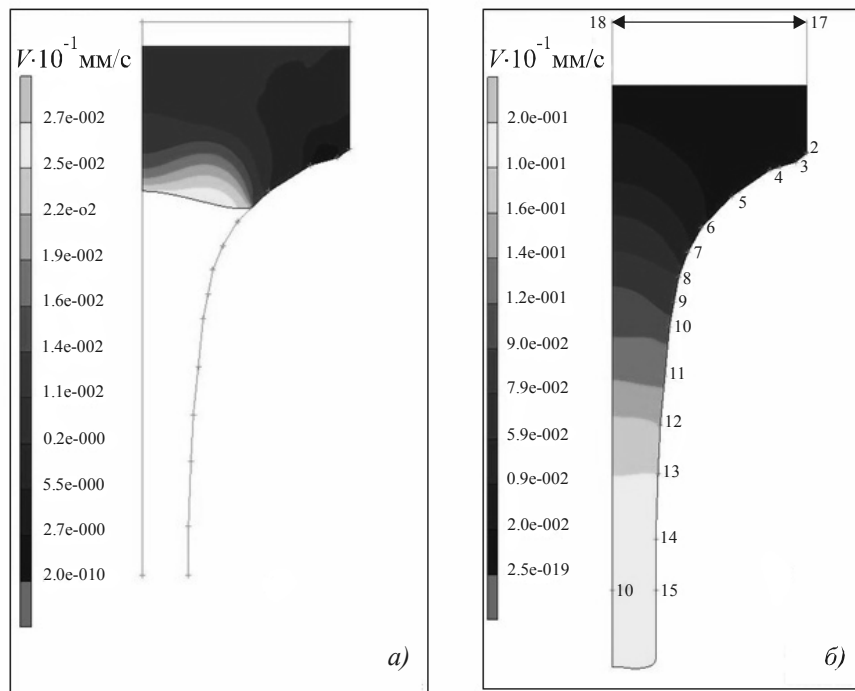


Рис. 2. Ізолінії швидкості пластичного плину V : а – на початку процесу ($t = 60$ с); б – при виході зразка з фільтери ($t = 150$ с).

Для аналізу напружено-деформованого стану стрижня використовуються головні максимальні напруги σ і сумарні максимальні деформації s , що виникають у стрижні в процесі екструзії. На рис. 3 показано ізолінії σ і s при виході стрижня з фільтери за $t = 150$ с. З розподілу напруг видно, що в горловині фільтери від бічної мітки 2 до 11 їх значення від'ємні й змінюються від -450 до -57 МПа, що відповідає зниженню напруги стиску з віддаленням від контейнера. Далі вниз від мітки 12 до 14 їх значення змінюють знак, і відповідна величина напруг розтягу досягає приблизно 74 МПа. Від мітки 14 до 15 (на циліндричній ділянці

фільтери) і далі від мітки 15 (у вільному зразку) спостерігається радіальна неоднорідність напруги: від 140 МПа розтягу (на стінці фільтери) до – 57 МПа стиску (у центрі зразка). Така радіальна неоднорідність може бути причиною виникнення поздовжніх тріщин, коли ці значення перевищують відповідні критичні значення.

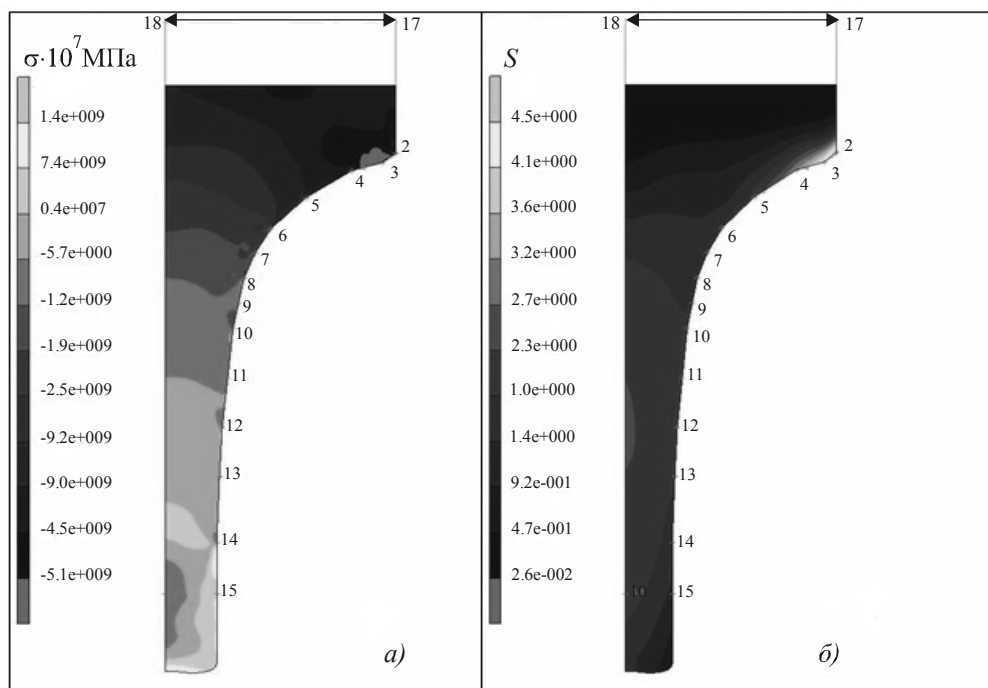


Рис. 3. Напружено-деформований стан зразка при виході з фільтери ($t = 150$ с):

а – ізолінії головних максимальних напруг σ ;
б – ізолінії сумарних максимальних деформацій s .

З розподілу деформації видно, що її найбільше значення 4.5 досягається в кутовій точці фільтери (мітка 2). Від мітки 3 до 10 відбувається зниження величини деформації до 1.80. Між мітками 10 – 13 можна бачити широку зону практично постійної деформації 2.30. Вниз від мітки 13 (на циліндричній ділянці фільтери) і далі від мітки 15 (у вільному зразку) помітне зниження деформації до 0.92. На цій ділянці спостерігається радіальна неоднорідність деформації, відповідна до аналогічних змін напруженого стану на цій ділянці стрижня.

Для напружено-деформованого стану стрижня (ізолінії σ і s) на кінцевій стадії процесу ($t = 51$ хв) (рис. 4) характерно те, що в області фільтери від бічної мітки 2 до 10 напруги від'ємні й змінюються від –436 до –75 МПа. Це відповідає зниженню напруги стиску за видалення від контейнера. Далі вниз від мітки 10 до 14 існує широка зона дуже малих напруг стиску приблизно –3 МПа. На вільній ділянці стрижня (поза фільтери) проходить вертикальна границя між дуже малою негативною за величиною напругою стиску в центрі –3 МПа й позитивною за величині напругою розтягання 69 МПа. Найбільше значення деформації 4.7 досягається поблизу й уздовж стінки фільтери до деякого видалення від вихідного отвору. На більшій довжині стрижня деформація змінюється незначно 2.6 – 3.4. Тільки в найнижній частині стрижня помітне зменшення деформації до 0.4.

Таким чином, збільшення довжини екструдованого стрижня впливає на напружено-деформований стан в області фільтери (видно з порівняння рис. 3 і рис. 4).

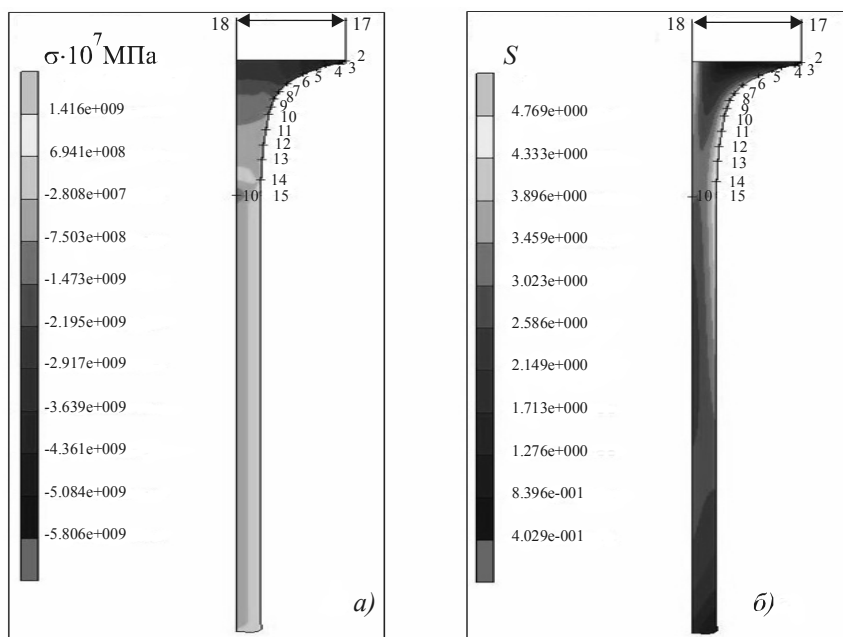


Рис. 4. Напружено-деформований стан зразка наприкінці процесу екструзії
($t = 51$ хв): а – ізолінії головних максимальних напруг σ ;
б – ізолінії сумарних максимальних деформацій s .

Результати структурних досліджень

За допомогою металографічних і рентгенодифрактометричних методів досліджена зміна структури й текстури по довжині екструдованого стрижня твердого розчину $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$.

Для дослідження мікроструктури стрижень розрізали уздовж осі екструзії. Текстуру досліджували на пластинах, вирізаних з екструдованого стрижня перпендикулярно осі екструзії. Для оцінки текстури використовували метод побудови зворотних полюсних фігур, побудованих за дифрактограмами, тобто оцінювали ймовірність збігу полюсів різних площин з віссю екструзії. При розрахунках статистичних ваг полюсів проведено нормування за розрахунковими значенням інтенсивності відображень.

На рис. 5 наведено зображення мікроструктури початкової частини екструдованого стрижня, розрізаного уздовж осі екструзії.

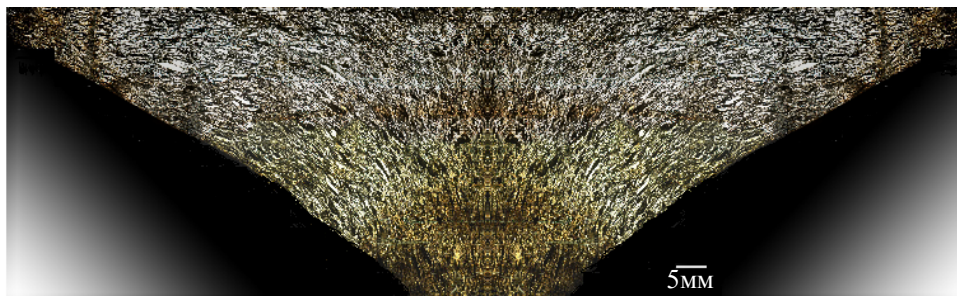


Рис. 5. Мікроструктура матеріалу в початковій частині фільери.

У вихідній прес-заготовці зерна витягнуті в напрямку, перпендикулярному напрямку екструзії. У перехідній області фільери відбувається переорієнтація зерен, у результаті якої вони вибудовуються в напрямку, паралельному осі екструзії. При цьому поворот зерен відбувається більш інтенсивно в середині стрижня.

На рис. 6 наведено зміну текстури й мікроструктури стрижня уздовж напрямку осі екструзії.

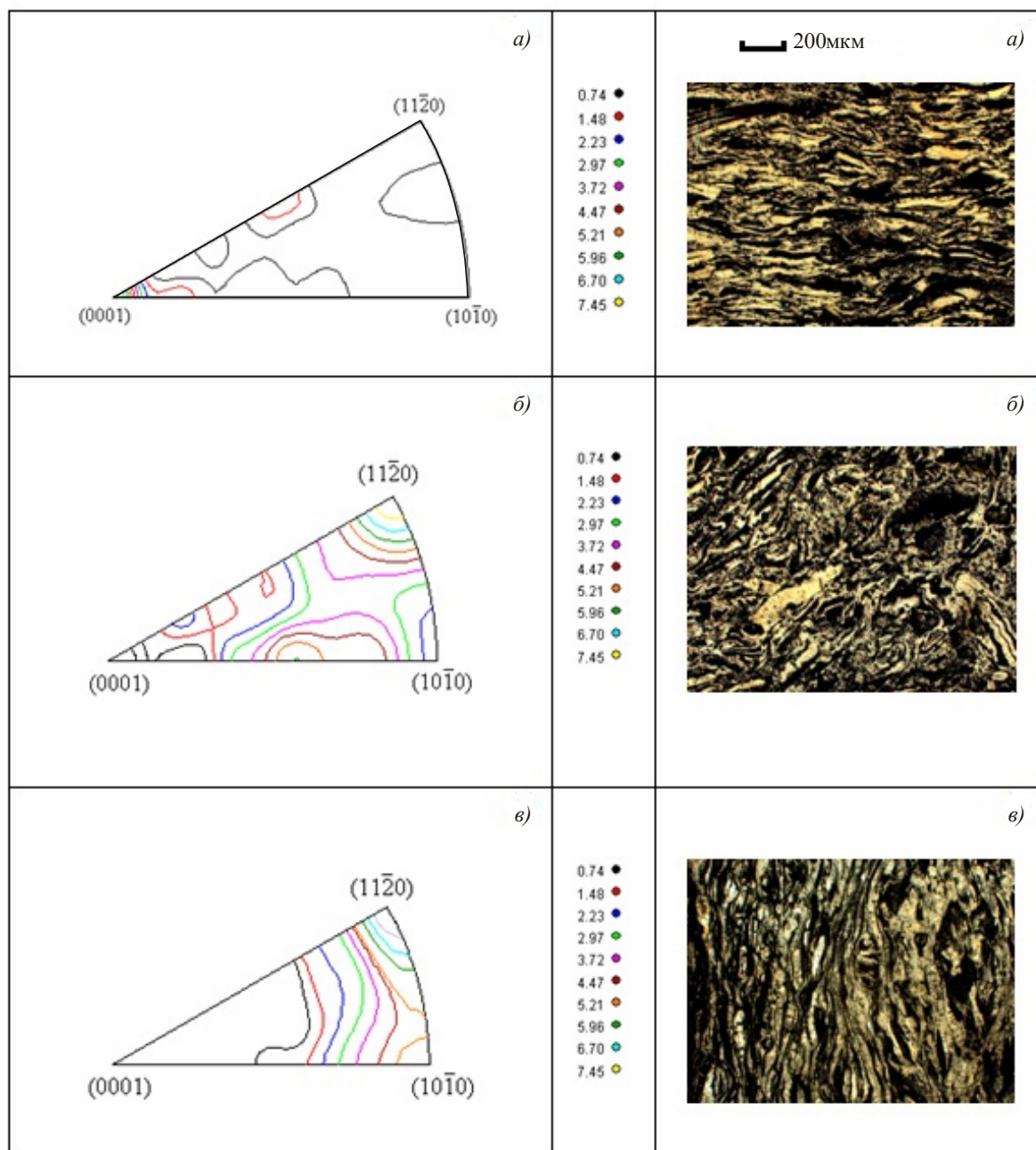


Рис. 6. Зміна текстури й мікроструктури стрижня уздовж осі екструзії:
 а – прес-заготовка; б, в – на відстані 2, 4 див від верхнього краю фільтри.

На виході з фільтри формується текстура деформації переважно (11.0) і (10.0), вісь зони яких паралельна осі екструзії, при цьому площини спайності також розташовуються уздовж осі екструзії. Далі по довжині екструдованого стрижня текстура й мікроструктура принципово не змінюються. При цьому спостерігається поступове зникнення пористості, наявної у прес-заготовці.

Тонку структуру екструдованого стрижня вивчали методом просвітчастої електронної мікроскопії. На відміну від волокнистої структури матеріалу в області фільтри, в екструдованому стрижні зерна рівноосні й мають розмір від 1 до 10 мкм. Порівнянно з

вихідним порошком (сотні мікронів) розмір зерен в екструдованому стрижні зменшився, зерна мають чітку границю. Сукупність цих факторів свідчить про те, що в матеріалі відбулася динамічна рекристалізація, яка, очевидно, відбувається в стрижні після виходу зразка з фільтри, де температура досить висока.

Висновки

1. Виявлено основні зони напружено-деформованого стану в екструдованому стрижні в області фільтри, що впливають на формування структури матеріалу.
2. Збільшення довжини екструдованого стрижня впливає на напружено-деформований стан в області фільтри.
3. В області циліндричної частини фільтри є радіальна неоднорідність напруги, яка може призвести до утворення поздовжніх тріщин за досить високого рівня напруг.
4. Зіставлення результатів розрахунків зі структурними дослідженнями показало, що текстура й мікроструктура екструдованого стрижня формуються в області до 4 см від верхнього краю фільтри, де напруги максимальні.
5. Внаслідок радіальної неоднорідності швидкості деформації в області фільтри переорієнтація витягнутих зерен відбувається швидше в середині стрижня.
6. Після виходу екструдованого стрижня з фільтри текстура й мікроструктура принципово не змінюються.

Література

1. Yang J. et al. Microstructure control and thermoelectric properties improvement to *n*-type bismuth telluride based materials by hot extrusion // *J. of Alloys and Compounds*. V. 429 (2007). 156 – 162.
2. Егер Дж.К. Упругость, прочность и текучесть / Дж.К. Егер. – М.: Машгиз, 1961. – 170 с.
3. Horrobin D.J., Nedderman R.M. Die entry pressure drops in paste extrusion // *Chemical Engineering science*. 1998. Vol. 53. No. 18. pp. 3215 – 3225.
4. Простомолотов А.И. Программа «CRYSTMO/MARC» для сопряженного теплового моделирования / А.И. Простомолотов, Н.А. Везуб, Х.Х. Ильясов // Программы для ЭВМ, РУ ОБПБТ. – 2009. – №4 (69). – 110 с.

Надійшла до редакції 03.08.2012.