
**РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ**

*Лаврентьев М.Г.¹, Освенский В.Б.¹, Меженный М.В.², Простомолотов А.И.³,
Бублик В.Т.⁴, Табачкова Н.Ю.⁴*

*(Государственный научный центр ОАО «Гиредмет», пер. Б. Толмачевский, 5, стр. 1,
Москва, 119017, Россия;*

²ФГБНУ «ТИСНУМ», ул. Центральная, 7 а, Троицк, 142190, Россия;

*³Учреждение Российской академии наук Институт проблем
механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского, 101, корп. 1,
Москва, 119526, Россия;*

*⁴Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
просп. Ленинский, 4, Москва, 119049, Россия)*

- *Предложена математическая модель процесса горячей экструзии, на основе которой рассмотрены основные особенности напряженно-деформированного состояния получаемого материала. Расчетная модель основана на совместном использовании приближений упруго-пластического тела. Численная методика использует конечно-элементную аппроксимацию на лагранжевой сетке, которая меняется во времени с изменением формы образца. Расчеты проведены с использованием комплекса программ Crystmo/Marc. На примере термоэлектрического композита $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ изучена эволюция напряженно-деформированного состояния материала на разных стадиях процесса экструзии. Методами рентгеновской дифрактометрии, оптической и электронной микроскопии исследовано изменение структуры и текстуры по длине экструдированного стержня от пресс-заготовки до выхода из экструдера. Показано, что текстура и микроструктура экструдированного стержня формируются в процессе пластической деформации в области до 4 см от верхнего края фильеры, где напряжения максимальны.*

Введение

Одним из важных преимуществ экструдированных термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 является более высокая механическая прочность по сравнению с материалами, полученными кристаллизацией из расплава. Механические свойства играют особую роль при использовании материала в термогенераторных модулях и охлаждающих микромодулях.

Поскольку экструзия обычно проводится при достаточно высоких температурах, структура экструдированного материала формируется в процессе пластической деформации, в результате которой формируется ее текстура. Условия экструзии – форма фильеры, температура и скорость деформации, величина деформации, структура исходной пресс-заготовки – влияют на конечную структуру и свойства экструдированного материала. Одним из эффективных способов изучения влияния этих условий на формирование структуры и текстуры экструдированного материала является математическое моделирование процесса экструзии в сочетании с экспериментальными результатами структурных исследований.

Необходимость проведения математического моделирования экструзии определяется следующими его возможностями:

- математическое моделирование позволяет определить характеристики процесса,

которые не удается установить экспериментально: поля напряжений, деформаций и скоростей деформации не только на конечной стадии, но и их эволюцию в процессе выдавливания стержня;

- проведение виртуальных процессов экструзии при различных граничных условиях (особенно при различной конструкции фильеры для заданного диаметра стержня) позволяет существенно сократить объем работы, связанной с изготовлением дорогостоящей оснастки.

Постановка задачи и математическая модель

В процессе горячей экструзии спрессованная при комнатной температуре из порошка цилиндрическая пресс-заготовка выдавливается при температуре $T = 420$ °С через фильеру. Были заданы геометрические параметры процесса: $D = 85$ мм – диаметр и $L = 26$ мм – длина исходной заготовки, $\theta = 60^\circ$ – угол скругления фильеры, $l = 10$ мм – длина и $d = 20$ мм – диаметр цилиндрической части на выходе из фильеры. Задается также скорость перемещения пуансона: $V = 0.1$ мм/с. Коэффициент экструзии, определяемый отношением D^2/d^2 , характеризующий эффективность процесса горячей экструзии, в нашем случае составляет 18.

Физико-механические параметры выбраны согласно данным, использованным в работе [1]: $E = 40$ ГПа – модуль Юнга, $\nu = 0.3$ – коэффициент Пуассона. Критическое напряжение перехода из упругого в пластическое состояние при температуре горячей экструзии $\sigma_0 = 102$ МПа определено из установленной нами экспериментальной зависимости «напряжение-деформация».

По данным [1] коэффициент трения образца и фильеры f равен 0.04. В модели это трение учитывается, но расчеты были проведены без его учета, т.к. в рассматриваемом процессе горячей экструзии используется графитовая смазка, обеспечивающая проскальзывание образца.

В работе математическая модель основана на совместном использовании приближений упругого и пластического твердого тела согласно основным положениям теории упругости и пластичности [2]. Подробное обоснование для выбора данного приближения содержится в обзоре [3].

Конечно-элементный комплекс “Crystmo/Marc” был использован для моделирования процесса горячей экструзии [4].

Результаты моделирования

Разработанная математическая модель позволила провести виртуальный процесс экструзии, в результате которого был выдавлен экструзируемый стержень диаметром 20 мм и длиной ~ 220 мм. В процессе расчета происходит изменение лагранжевой сетки и формы стержня от времени на различных временных шагах во время процесса экструзии, из которого следует, что уже через 150 с начинается выход стержня из фильеры.

Для стадии начала выхода стержня из фильеры рис. 1 иллюстрирует основные зоны напряженно-деформированного состояния образца: 1 – зона высокого сжатия; 2 – зона формирования структуры и 3 – зона, где могут возникать продольные трещины.

Из распределений изолиний скорости пластического течения V , приведенных на рис. 2, 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 1, где имеет место наибольшее сжатие. Однако на стадии выхода стержня из фильеры ($t = 150$ с) радиальный профиль течения меняется так, что скорость течения в центре становится больше, чем вблизи стенки фильеры.

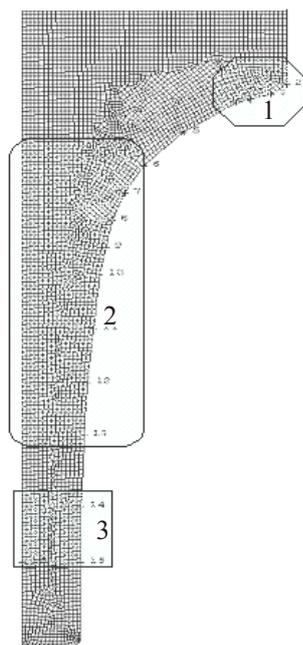


Рис. 1. Основные зоны напряженно-деформированного состояния образца:
 1 – высокое сжатие;
 2 – формирование структуры; 3 – зона, где могут возникать продольные трещины.

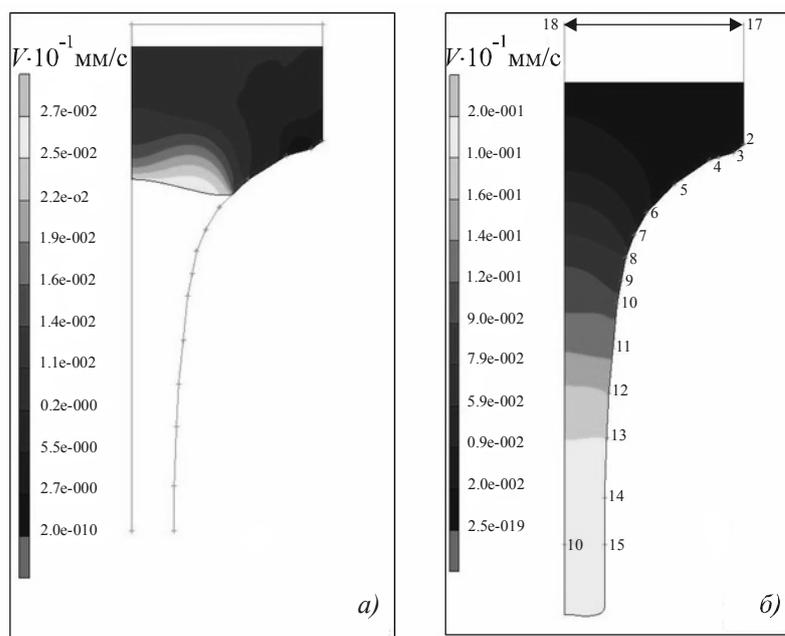


Рис. 2. Изолинии скорости пластического течения V : а – в начале процесса ($t = 60$ с);
 б – при выходе образца из фильеры ($t = 150$ с).

Для дальнейшего анализа напряженно-деформированного состояния стержня наиболее важным является момент времени ($t = 150$ с), соответствующий началу его выхода из фильеры.

Для анализа напряженно-деформированного состояния стержня используются главные максимальные напряжения σ и суммарные максимальные деформации s , возникающие в стержне в процессе экструзии. На рис. 3 показаны изолинии σ и s при выходе стержня из фильеры при $t = 150$ с. Из распределения напряжений видно, что в горловине фильеры от боковой метки 2 до 11 их значения отрицательные и меняются от -450 до -57 МПа, что соответствует снижению напряжения сжатия при удалении от контейнера. Далее вниз от метки 12 до 14 их значения меняют знак, и соответствующая величина напряжений растяжения

достигает примерно 74 МПа. От метки 14 до 15 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее от метки 15 (в свободном образце) наблюдается радиальная неоднородность напряжения: от 140 МПа растяжения (на стенке фильеры) до – 57 МПа сжатия (в центре образца). Такая радиальная неоднородность может быть причиной возникновения продольных трещин, когда эти значения превысят соответствующие критические значения.

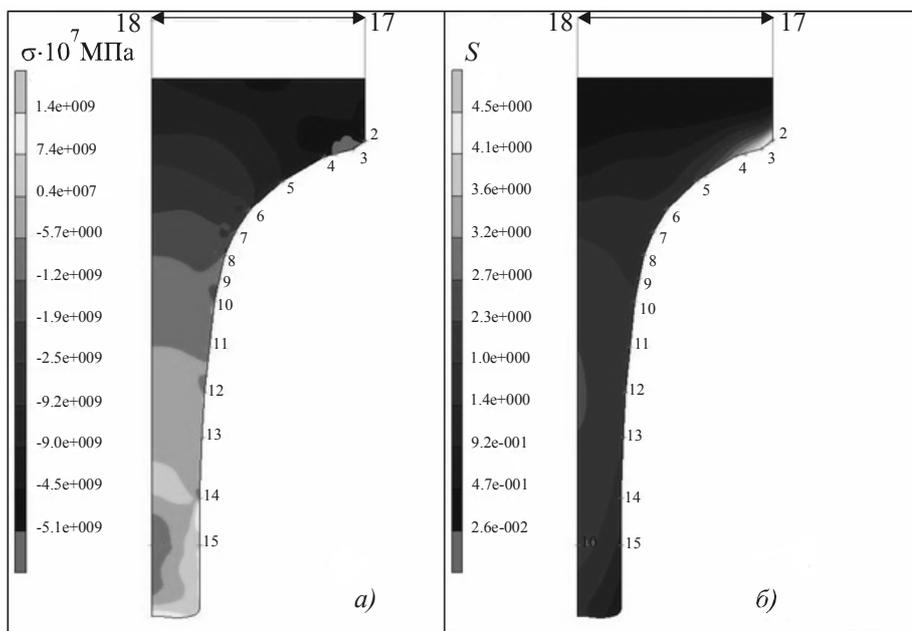


Рис. 3. Напряженно-деформированное состояние образца при выходе из фильеры ($t = 150$ с):

- а – изолинии главных максимальных напряжений σ ;
- б – изолинии суммарных максимальных деформаций s .

Из распределения деформации видно, что её наибольшее значение 4.5 достигается в угловой точке фильеры (метка 2). От метки 3 до 10 происходит снижение величины деформации до 1.80. Между метками 10 – 13 можно видеть широкую зону практически постоянной деформации 2.30. Вниз от метки 13 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее от метки 15 (в свободном образце) заметно снижение деформации до 0.92. На этом участке наблюдается радиальная неоднородность деформации, соответствующая аналогичным изменениям напряженного состояния на этом участке стержня.

Для напряженно-деформированного состояния стержня (изолинии σ и s) на конечной стадии процесса ($t = 51$ мин) (рис. 4) характерно то, что в области фильеры от боковой метки 2 до 10 напряжения отрицательные и меняются от –436 до –75 МПа. Это соответствует снижению напряжения сжатия при удалении от контейнера. Далее вниз от метки 10 до 14 существует широкая зона очень малых напряжений сжатия приблизительно –3 МПа. На свободном участке стержня (вне фильеры) проходит вертикальная граница между очень малым отрицательным по величине напряжением сжатия в центре –3 МПа и положительным по величине напряжением растяжения 69 МПа. Наибольшее значение деформации 4.7 достигается вблизи и вдоль стенки фильеры до некоторого удаления от выходного отверстия. На большей длине стержня деформация изменяется незначительно 2.6 – 3.4. Только в самой нижней части стержня заметно уменьшение деформации до 0.4.

Таким образом, увеличение длины экструдированного стержня оказывает заметное влияние на напряженно-деформированное состояние в области фильеры (видно из сравнения рис. 3 и рис. 4).

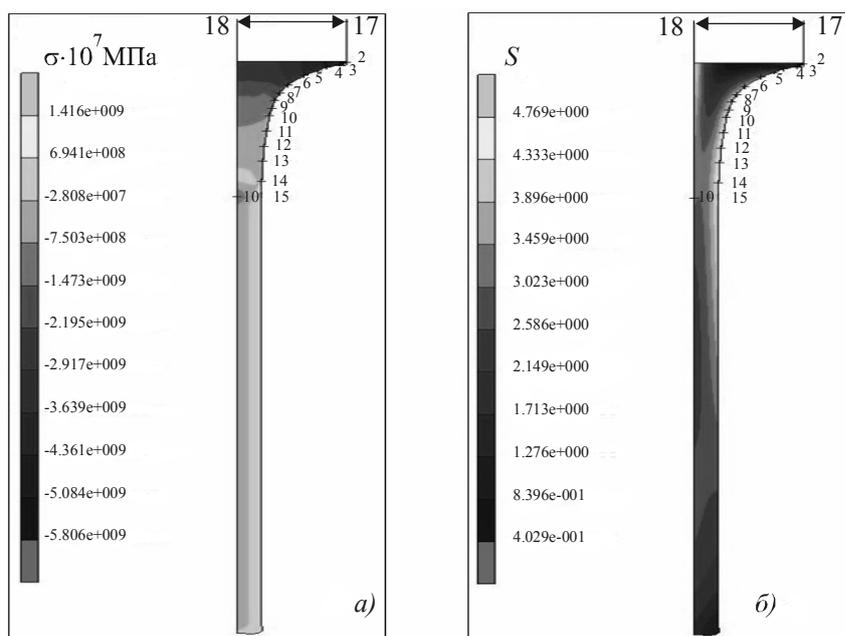


Рис. 4. Напряженно-деформированное состояние образца в конце процесса экструзии ($t = 51$ мин): а – изолинии главных максимальных напряжений σ ; б – изолинии суммарных максимальных деформаций s .

Результаты структурных исследований

С помощью металлографических и рентгенодифрактометрических методов исследовано изменение структуры и текстуры по длине экструдированного стержня твердого раствора $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$.

Для исследования микроструктуры стержень был разрезан вдоль оси экструзии. Текстуру исследовали на пластинах, вырезанных из экструдированного стержня перпендикулярно оси экструзии. Для оценки текстуры использовали метод построения обратных полюсных фигур, построенных по дифрактограммам, т.е. оценивали вероятность совпадения полюсов разных плоскостей с осью экструзии. При расчете статистических весов полюсов проведена нормировка по расчетным значениям интенсивности отражений.

На рис. 5 приведено изображение микроструктуры начальной части экструдированного стержня, разрезанного вдоль оси экструзии.

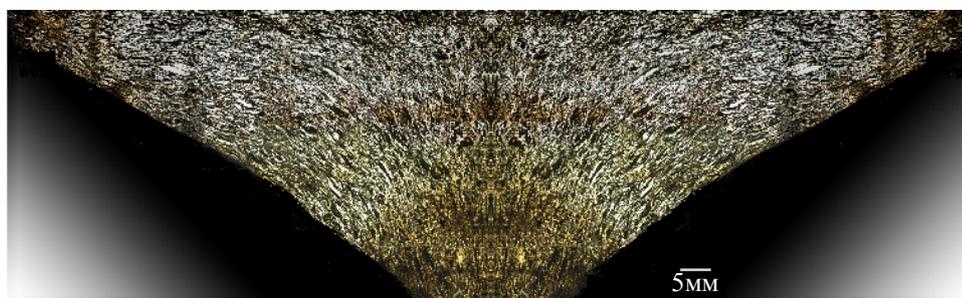


Рис. 5. Микроструктура материала в начальной части фильеры.

В исходной пресс-заготовке зерна вытянуты в направлении, перпендикулярном направлению экструзии. В переходной области фильеры происходит переориентация зерен, в результате которой они выстраиваются в направлении, параллельном оси экструзии. При этом

поворот зерен происходит более интенсивно в середине стержня.

На рис. 6 приведено изменение текстуры и микроструктуры стержня вдоль направления оси экструзии.

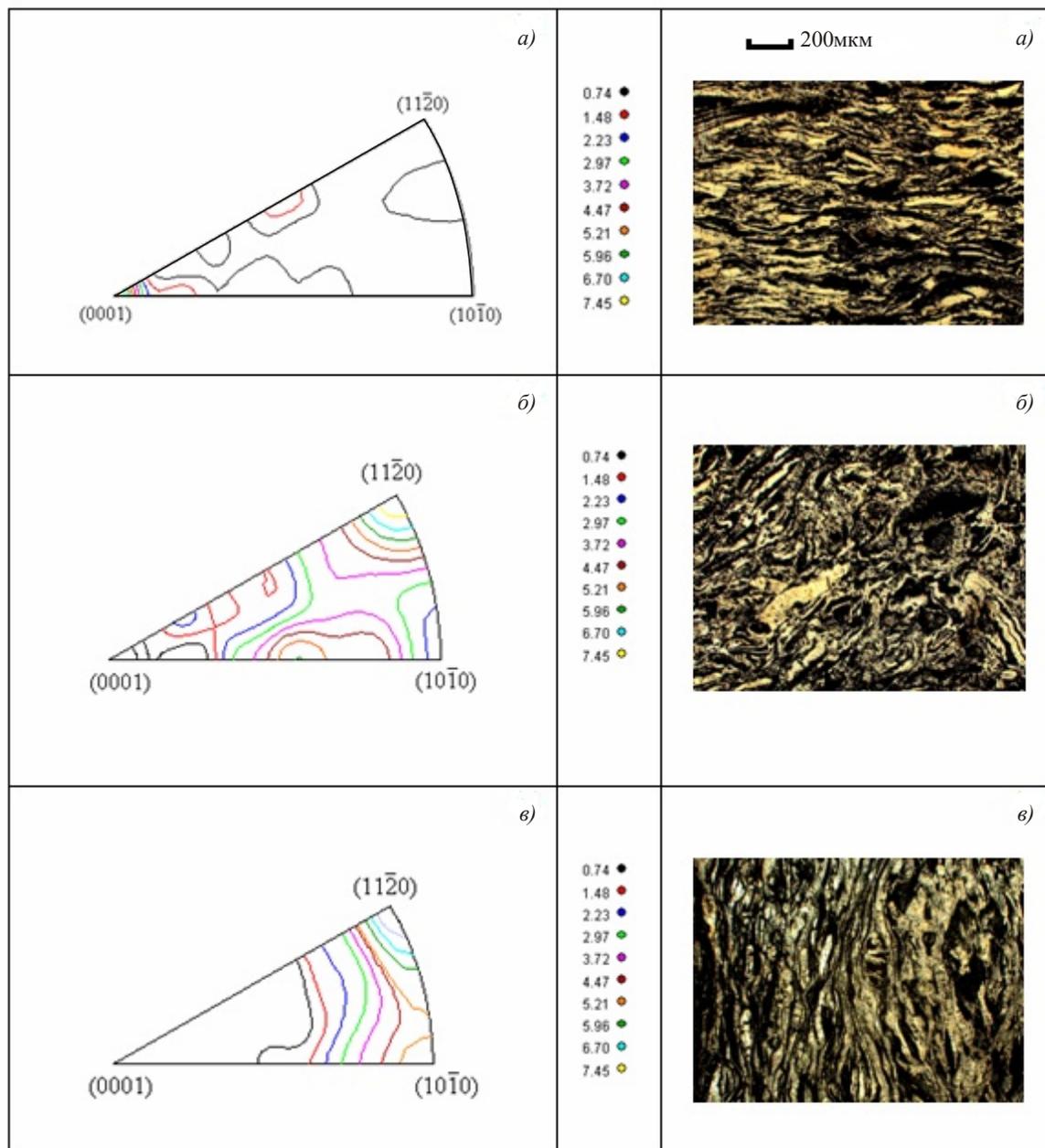


Рис. 6. Изменение текстуры и микроструктуры стержня вдоль оси экструзии:
 а – пресс-заготовка; б, в – на расстоянии 2, 4 см от верхнего края фильеры.

На выходе из фильеры формируется текстура деформации преимущественно (11.0) и (10.0), ось зоны которых параллельна оси экструзии, при этом плоскости спайности тоже располагаются вдоль оси экструзии. Далее по длине экструдированного стержня текстура и микроструктура принципиально не меняются. При этом наблюдается постепенное исчезновение пористости, присутствующей в пресс-заготовке.

Тонкую структуру экструдированного стержня изучали методом просвечивающей

электронной микроскопии. В отличие от волокнистой структуры материала в области фильеры, в экструдированном стержне зерна равноосные и имеют размер от 1 до 10 мкм. По сравнению с исходным порошком (сотни микрон) размер зерен в экструдированном стержне уменьшился, зерна имеют четкую границу. Совокупность этих факторов свидетельствует о том, что в материале произошла динамическая рекристаллизация, которая, по-видимому, происходит в стержне после выхода образца из фильеры, где температура достаточно высокая.

Выводы

1. Выявлены основные зоны напряженно-деформированного состояния в экструдированном стержне в области фильеры, влияющие на формирование структуры материала.
2. Увеличение длины экструдированного стержня оказывает заметное влияние на напряженно-деформированное состояние в области фильеры.
3. В области цилиндрической части фильеры имеется радиальная неоднородность напряжения, которая может привести к образованию продольных трещин при достаточно высоком уровне напряжений.
4. Сопоставление результатов расчетов со структурными исследованиями показало, что текстура и микроструктура экструдированного стержня формируются в области до 4 см от верхнего края фильеры, где напряжения максимальны.
5. Вследствие радиальной неоднородности скорости деформации в области фильеры переориентация вытянутых зерен происходит быстрее в середине стержня.
6. После выхода экструдированного стержня из фильеры текстура и микроструктура принципиально не меняются.

Литература

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, RU ОБПБТ*. – 2009. – №4 (69). – 110 с.

Поступила в редакцию 03.08.2012.