

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫХ  
МЕТОДАМИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И  
ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Лаврентьев М.Г.<sup>1</sup>, Освенский В.Б.<sup>1</sup>, Пивоваров Г.И.<sup>2</sup>, Сорокин А.И.<sup>1</sup>,  
Каратаев В.В.<sup>1</sup>, Бублик В.Т.<sup>3</sup>, Табачкова Н.Ю.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Государственный научный центр ОАО «Гиредмет», Москва

<sup>2</sup>ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных  
материалов», ЗФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС», Москва, Россия  
E-mail: girilab22@mail.ru

Традиционно, начиная с 50-х годов прошлого столетия, получение термоэлектрических материалов (ТЭМ) осуществлялось преимущественно методами кристаллизации из расплава: метод Чохральского, зонная плавка (обычно вертикальная) и метод Бриджмена. Анизотропия скорости роста (скорость роста в направлении поперек плоскости спайности значительно меньше, чем вдоль нее) создает возможность выращивания кристаллов с направленной структурой, в которой вдоль направления роста величина термоэлектрической эффективности  $ZT$  максимальна. Предпочтение отдается получению поликристаллических слитков методом вертикальной зонной плавки, который является самым распространенным методом промышленного получения ТЭМ.

К настоящему времени определились следующие перспективные направления в разработке термоэлектрических материалов на основе тройных твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы.

Высокотемпературная экструзия уже готовых слитков [1] позволила получать стержни термоэлектрического материала нужной конфигурации. За счет измельчения структуры и предпочтительной ориентировки микрозерен сплава удалось повысить добротность  $ZT$  до  $\approx 0.96$ .

Другие методы направлены на получения материалов с нано- и субмикроструктурной структурой. Из них наиболее легко реализуемым является измельчение исходных материалов до наноразмерных частиц с последующей консолидацией порошков под давлением. Полученные таким путем наноструктурные материалы имеют добротность  $ZT \approx 1.10-1.40$  [2,3].

В литературе приведены многочисленные сведения о термоэлектрических свойствах полученных материалов и связях этих свойств с условиями изготовления. Однако исследованиям механических свойств, которые важны для отработки методов получения материалов, процессов изготовления термоэлектрических модулей и прогнозирования ресурса их работы, уделено недостаточно внимания.

В настоящей работе исследовали влияние температуры на прочность при одноосном сжатии образцов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных тремя разными способами: методом горячей экструзии, методом искрового плазменного спекания и вертикальной зонной плавкой.

Исходный материал в виде слитков синтезировали общепринятым способом - прямым сплавлением компонентов в запаянных кварцевых ампулах при температуре  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов с последующей закалкой.

Горячую экструзию проводили на 250-тонном гидравлическом прессе ИП2500, оборудованном системой нагрева и регулировки температуры, при следующем режиме: температура  $400\div 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , давление  $250\div 300\text{ МПа}$ , скорость перемещения пуансона  $0,5\text{ мм/мин}$ , коэффициент экструзии – 18.

Вертикальную зонную плавку проводили на установке типа «Кристалл-810» с резистивным нагревом для создания расплавленной зоны с температурой  $700\div 780\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Процесс состоял из двух проходов, один из которых – уплотняющий сверху-вниз (скорость прохода  $\sim 0,5\text{ мм/мин}$ ), а второй проход снизу-вверх (скорость прохода  $\sim 0,1\div 0,15\text{ мм/мин}$ ), формирующий необходимую текстуру слитка. Температурный градиент на фронте кристаллизации составлял  $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C/см}$ .

Для искрового плазменного спекания слитки измельчали в быстроходной планетарной мельнице АГО-2У до размеров частиц  $\approx 25\text{ нм}$ . Методика получения нанопорошков и оценки размеров описана ранее [3].

Нанопорошки предварительно компактировали в защитной атмосфере при комнатной температуре в таблетки диаметром  $20\text{ мм}$  и толщиной  $5\text{ мм}$  под давлением  $250\text{ МПа}$ . Затем таблетки спекали на установке SPS 511S при температуре  $450\div 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  при давлении  $50\text{ МПа}$  в течение  $10\text{ минут}$ . Скорость нагрева и охлаждения составляла  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$  в минуту.

Для механических испытаний из заготовок, полученных тремя разными способами, на электроискровом станке вырезали прямоугольные образцы размером  $5\times 5\times 6\text{ мм}^3$ .

Механические испытания на одноосное сжатие проводили на универсальной испытательной машине «Instron», модель 5982, работающей под управлением программы Bluehill Materials Testing Software. Погрешность определения нагрузки на образце была не хуже 0.4% от текущего значения, а погрешность измерения перемещения  $\pm 0.001$  мм. Испытания проводили со скоростью перемещения траверсы 0,05 мм/мин. Для нагрева образцов использовали разъемную навесную электропечь, температуру образца измеряли термопарой ХА. Внешний вид оборудования показан на рисунке 1.



Рис.1. Универсальная испытательная машина Instron 5982 с установленными для проведения испытаний опорными плитами и образцом.

Диаграммы деформирования образцов в координатах «нагрузка-перемещение» показаны на рисунке 2.

На представленных диаграммах можно выделить три температурные области, характеризующиеся различным поведением материала при деформировании:

- Вид диаграммы соответствует деформации хрупкого или квазихрупкого материала. Левая часть кривой деформирования практически линейная (подчиняется закону Гука  $\sigma = E\varepsilon$ ), а разрушение образцов происходит без заметной пластической деформации.

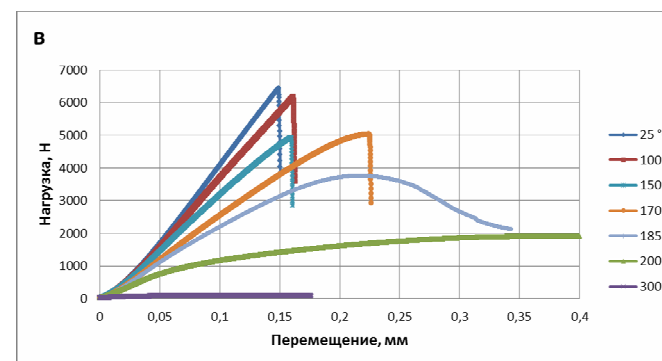
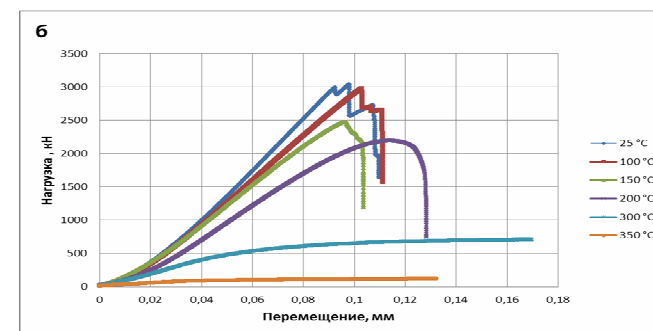
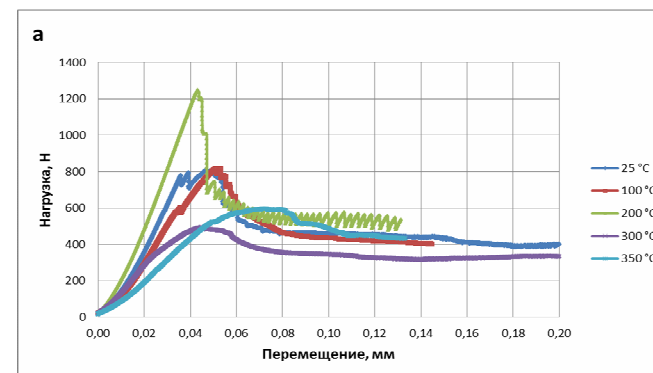


Рис.2 Кривые деформирования образцов, полученных методом зонной плавки (а), экструзии (б) и методом SPS(в), при различных температурах

Для материалов, полученных зонной плавкой и экструзией, на правой части кривой этого вида наблюдаются деформационные скачки, появление которых может быть связано или с трещинообразованием, или с деформационным двойникованием.

- Вид диаграммы деформирования имеет упруго-пластический характер. Левая часть кривой деформирования нелинейная (отклоняется от зависимости  $\sigma=E\epsilon$ ), а разрушение материала образца происходит после предварительной пластической деформации.

- Диаграммы деформирования имеют пластический характер: линейная зависимость нагрузки от перемещения в упругой области в дальнейшем сменяется пластическим течением с упрочнением.

Сравнение деформационных кривых на рисунке 2 показывает, что у образцов, полученных экструзией и вертикальной зонной плавкой, хрупко-вязкий переход проходит в широком температурном интервале 200÷350 °С. В наноструктурных образцах переход от хрупкого к пластическому разрушению наблюдается при температурах 170÷200 °С.

На рисунке 3 представлены результаты измерения предела прочности в интервале температур 20-350 °С.

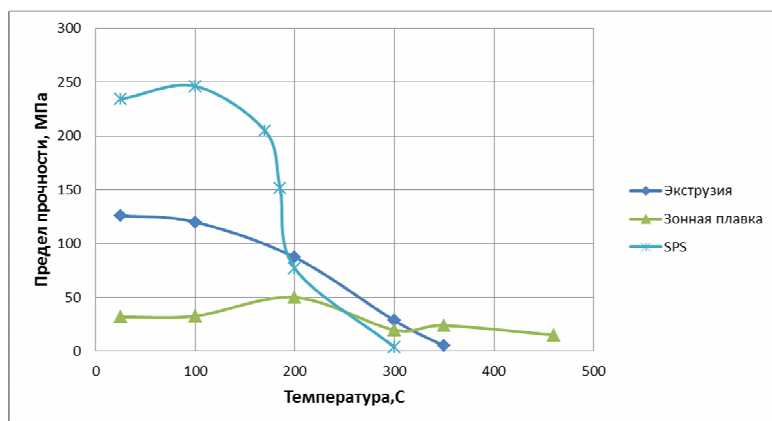


Рис.3 Температурная зависимость предела прочности полученных образцов

Образцы, полученные зонной плавкой, продемонстрировали минимальную прочность 20÷30 МПа. При повышении температуры до 450 °С их прочность изменилась незначительно. Поведение материала при деформации может быть описано дислокационной теорией прочности как суммарный результат скольжения кристаллографических плоскостей в отдельных зернах [4].

Известно, что границы зерен являются сильным препятствием для движущихся плоскостей [4], поэтому можно было бы ожидать повышения прочности при уменьшении размеров зерен (увеличении площади границ). Такая зависимость наблюдается для образцов, полученных экструзией, размер зерен в которых приблизительно на порядок меньше, чем в образцах, полученных зонной плавкой. При комнатной температуре прочность этих образцов составляет ≈130 МПа, что в 4÷5 раз больше, чем полученных зонной плавкой. Несколько неожиданным оказалось сильное снижение прочности при температуре ≈350 °С.

Прочность наноструктурных образцов при комнатной температуре оказалась выше прочности, полученных зонной плавкой, в 8÷9 раз, однако деформационные кривые при разных температурах указанных образцов существенно отличаются. Согласно современным представлениям, деформация наноструктурных материалов осуществляется путем кооперативного зернограницного проскальзывания [5]. При повышении температуры и увеличении нагрузки на образце происходит согласованный сдвиг в поликристаллическом материале по границам нанозерен без нарушения сплошности материала. Как уже отмечалось, резкое снижение прочности наноструктурных образцов наблюдается при температурах 170÷200 °С, что следует учитывать при разработке материалов для генерации электроэнергии, работающих близко к этому температурному интервалу.

При температуре около ≈300 °С прочность наноструктурных материалов снижается практически до нуля. Этот факт указывает на возможность достижения сверхпластического состояния в данных материалах и разработки новых технологических процессов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yang J. et al. J. of Alloys and Compounds. V. 429 (2007). 156-162.
2. Poudel Bed, Hao Qing, Ma Yi, Lan Yucheng, Minnich Austin, Yu Bo, Yan Xiao, Wang Dezhi, Muto Andrew, Vashae Daryoosh, Chen Xiaoyuan, Liu Junming, Dresselhaus Mildred S., Chen Gang, Ren Zhifeng. Science 2 May 2008. V. 320. №. 5876, p. 634.
3. Bulat L.P., Bublik V.T., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Pivovarov G.I., Pshenai-Severin D.A., Tabachkova N.Yu. J. of Electronic Materials. 2010, Volume 39, Number 9, 1650-1653.
4. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. Москва. Изд. «Металлургия». 1979. 495 с.
5. Мальгин Г.А.. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов. ФТТ, **49**, (2007), с.961.