

05

## Механические свойства твердых растворов $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ , полученных направленной кристаллизацией и искровым плазменным спеканием

© М.Г. Лаврентьев<sup>1</sup>, В.Б. Освенский<sup>1</sup>, Г.И. Пивоваров<sup>2</sup>,  
А.И. Сорокин<sup>1</sup>, Л.П. Булат<sup>3</sup>, В.Т. Бублик<sup>4</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ГНЦ АО „Гиредмет“, Москва

<sup>2</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва

<sup>3</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург

<sup>4</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва

E-mail: lbulat@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2015 г.

Исследована зависимость прочности от температуры при одноосном сжатии образцов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, изготовленных тремя методами: вертикальной зонной плавки, горячей экструзии и искрового плазменного спекания. В образцах, полученных экструзией и вертикальной зонной плавкой, хрупко-вязкий переход отмечается в широком интервале температур 200–350°C. В наноструктурных образцах переход от хрупкого к пластическому разрушению наблюдается при температурах 170–200°C. Прочность наноструктурных образцов при комнатной температуре оказалась выше прочности образцов, полученных зонной плавкой, в 8–9 раз, и деформационные кривые при разных температурах существенно отличаются. При температуре около  $\approx 300^\circ\text{C}$  прочность наноструктурных материалов снижается практически до нуля.

Термоэлектрические материалы (термоэлектрики) обычно получают кристаллизацией из расплава зонной плавкой и методами Чохральского и Бриджмена. Анизотропия скорости роста (скорость роста в направлении поперек плоскости спайности значительно меньше, чем вдоль нее) дает возможность выращивания кристаллов с направленной структурой, в которой вдоль направления роста величина безразмерной

термоэлектрической добротности  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$  максимальна ( $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$  — соответственно коэффициенты термоэдс, электропроводности и теплопроводности,  $T$  — абсолютная температура). Предпочтение отдается получению поликристаллических слитков методом вертикальной зонной плавки, который является самым распространенным методом промышленного получения термоэлектриков.

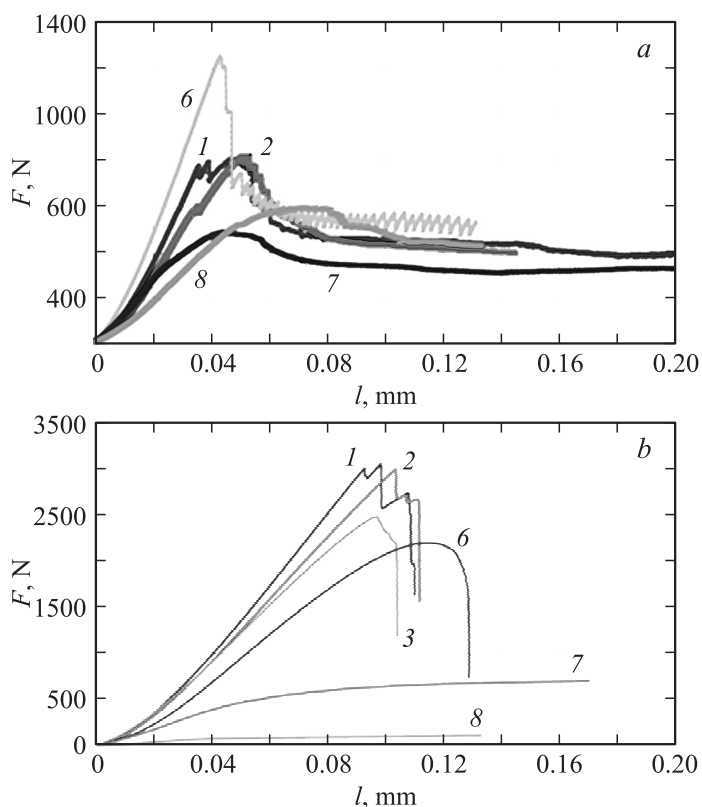
К настоящему времени определились следующие перспективные направления в разработке термоэлектриков на основе тройных твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы. Высокотемпературная экструзия уже готовых слитков позволила получать стержни нужной конфигурации [1]. За счет измельчения структуры и предпочтительной ориентировки микрозерен сплава удалось повысить  $ZT$  до значения 0.96. Другие методы направлены на изготовление объемных нанокристаллических термоэлектриков путем измельчения исходных материалов до наночастиц с последующей консолидацией нанопорошков горячим прессованием или искровым плазменным спеканием (ИПС) [2–5]. Полученные таким путем нанотермоэлектрики могут иметь добротность  $ZT \approx 1.10–1.40$  [2–5].

В литературе приведены многочисленные сведения о термоэлектрических свойствах различных материалов и связях этих свойств с условиями изготовления. Однако исследованию механических свойств практически не уделяется внимание; а эти свойства принципиально важны для отработки методов получения материалов, процессов изготовления термоэлектрических модулей и обеспечения их ресурса.

В представленной работе исследуется зависимость прочности от температуры при одноосном сжатии образцов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных тремя разными способами: 1) методом горячей экструзии, 2) методом ИПС и 3) вертикальной зонной плавкой. Исходный материал в виде слитков синтезировался прямым сплавлением компонентов в запаянных кварцевых ампулах при температуре 720°C в течение 2 h с последующей закалкой.

Горячая экструзия выполнялась на 250-тонном гидравлическом прессе ИП2500, оборудованном системой нагрева и регулировки температуры, при следующих режимах: температура 400–450°C, давление 250–300 МПа, скорость перемещения пуансона 0.5 mm/min, коэффициент экструзии — 18.

Вертикальная зонная плавка производилась на установке „Кристалл-810“ с резистивным нагревом для создания расплавленной зо-



**Рис. 1.** Кривые деформирования в координатах „нагрузка ( $F$ ) — перемещение ( $l$ )“ образцов, полученных методами зонной плавки ( $a$ ), экструзии ( $b$ ) и ИПС ( $c$ ) при температурах: кривые 1 — 25°C; 2 — 100; 3 — 150, 4 — 170, 5 — 185, 6 — 200, 7 — 300, 8 — 350°C.

ны с температурой  $(700-780) \pm 1^\circ\text{C}$ . Процесс включал два прохода, один из которых — уплотняющий сверху вниз (скорость прохода  $\sim 0.5$  mm/min), а второй — рабочий снизу вверх (скорость прохода  $0.1-0.15$  mm/min), формирующий необходимую текстуру слитка. Температурный градиент на фронте кристаллизации составлял  $\sim 100^\circ\text{C/cm}$ .

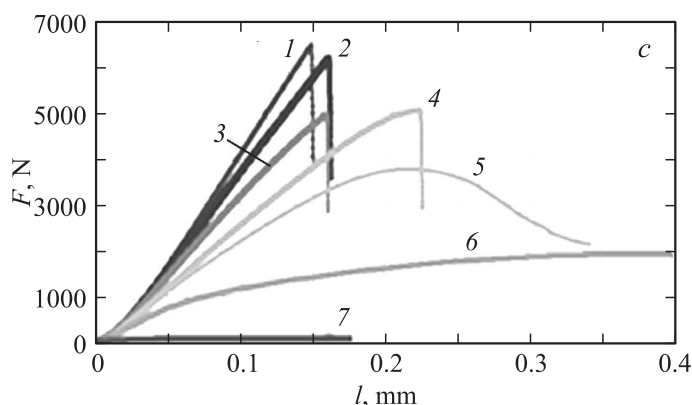
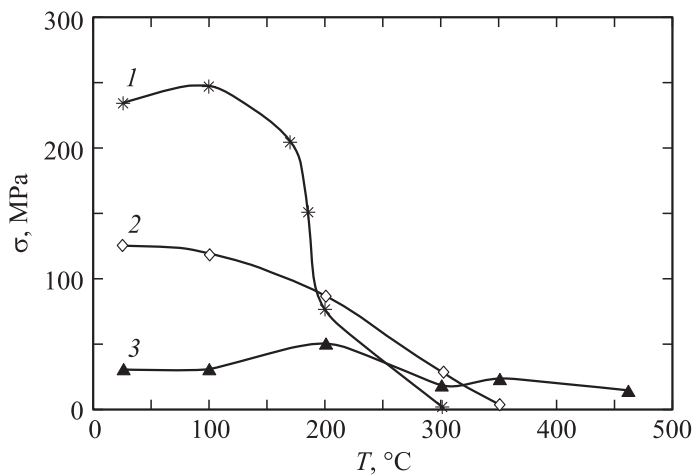


Рис. 1 (продолжение).

Для процесса ИПС слитки измельчали в высокоскоростной планетарной мельнице АГО-2У до размеров частиц  $\sim 25$  nm. Методика получения нанопорошков и оценки размеров зерен описана в [3–5]. Нанопорошки предварительно компактировались в таблетки диаметром 20 mm и толщиной 5 mm под давлением 250 МПа в защитной атмосфере при комнатной температуре. Затем таблетки спекались на установке SPS 511S при температуре 450–500°C и давлении 50 МПа в течение 10 min. Скорость нагрева и охлаждения составляла 16°C/min.

Для анализа механических свойств из полученных тремя указанными способами заготовок вырезались на электроискровом станке прямоугольные образцы размером  $5 \times 5 \times 6$  mm. Для механических испытаний на одноосное сжатие использовалась универсальная испытательная машина Instron, модель 5982, работающая под управлением программы Bluehill Materials Testing Software. Погрешность определения нагрузки на образце не превышала 0.4% от текущего значения, а погрешность измерения перемещения составляла  $\pm 0.001$  mm. Испытания проводились со скоростью перемещения траверсы 0.05 mm/min. Для нагрева образцов использовали разъемную навесную электропечь, температуру образца измеряли термопарой хромель–алюмель.

Диаграммы деформирования образцов в координатах „нагрузка–перемещение“ показаны на рис. 1. На диаграммах можно выделить



**Рис. 2.** Температурная зависимость предела прочности образцов, полученных методами: 1 — ИПС; 2 — экструзии; 3 — зонной плавки.

три температурные области, характеризующиеся различным поведением материала при деформировании:

1. Диаграммы соответствуют деформации хрупкого или квазихрупкого материала. Левые части кривых деформирования практически линейные (подчиняется закону Гука), а разрушение образцов происходит без заметной пластической деформации. Для материалов, полученных зонной плавкой и экструзией, на правой части кривых этого вида наблюдаются деформационные скачки, появление которых может быть связано с трещинообразованием, или с деформационным двойникованием.

2. Диаграммы деформирования имеют упругопластический характер. Левая часть кривых деформирования нелинейная, а разрушение материала образца происходит после предварительной пластической деформации.

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

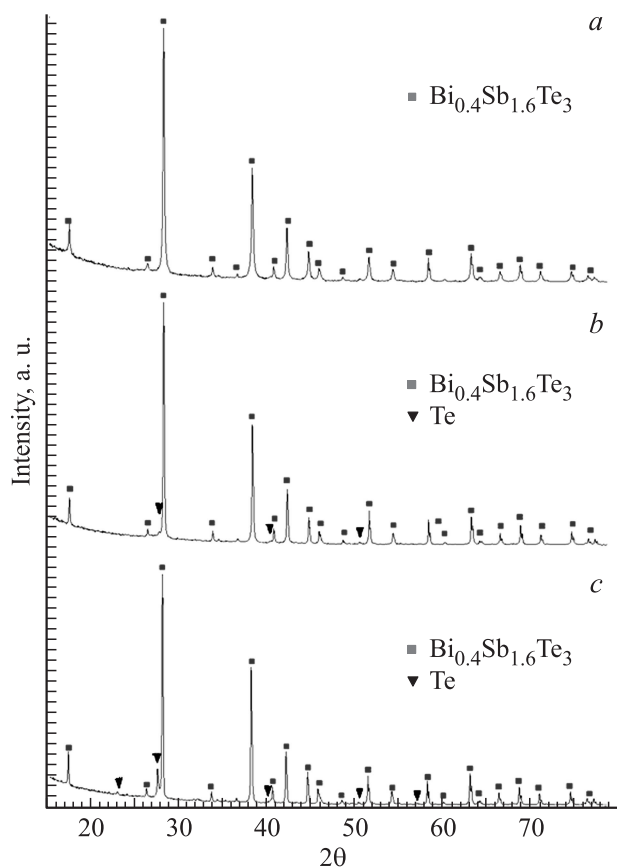
Сравнение деформационных кривых на рис. 1 показывает, что у образцов, полученных экструзией и вертикальной зонной плавкой,

хрупко-вязкий переход проходит в широком температурном интервале 200–350°C. В наноструктурных образцах переход от хрупкого к пластическому разрушению наблюдается при температурах 170–200°C.

На рис. 2 представлены результаты измерения предела прочности в интервале температур 20–350°C. Образцы, полученные зонной плавкой, продемонстрировали минимальную прочность 20–30 МПа. При повышении температуры до 450°C их прочность изменилась незначительно. Поведение материала при деформации может быть описано дислокационной теорией прочности как суммарный результат скольжения по кристаллографическим плоскостям в отдельных зернах. Известно, что границы зерен являются сильным препятствием для движущихся плоскостей, поэтому можно было бы ожидать повышения прочности при уменьшении размеров зерен (увеличении площади границ). Действительно, 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  $\approx 130$  МПа, что в 4–5 раз больше, чем у полученных зонной плавкой. Несколько неожиданным оказалось сильное снижение прочности при температуре  $\approx 350$ °C.

Прочность наноструктурных образцов при комнатной температуре оказалась выше прочности полученных зонной плавкой в 8–9 раз, и деформационные кривые при разных температурах указанных образцов существенно отличаются. Согласно современным представлениям, деформация наноструктурных материалов осуществляется путем кооперативного зернограницного проскальзывания [6]. 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°C, что следует учитывать при разработке материалов для термоэлектрических генераторов, работающих в области этого температурного интервала.

При температуре  $\approx 300$ °C прочность наноструктурных материалов снижается практически до нуля. Ухудшение механических характеристик связано с выделением теллура по границам зерен с увеличением температуры испытания, о чем свидетельствуют результаты структурных исследований (рис. 3).



**Рис. 3.** Дифрактограммы наноструктурных образцов при температурах: *a* —  $25^\circ\text{C}$ ; *b* —  $200^\circ\text{C}$ ; *c* —  $300^\circ\text{C}$ .

Таким образом, использование наноструктурированных материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы для изготовления ветвей термоэлементов возможно только при температуре ниже  $300^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (субсидия № RFMEFI57914X0039-14.579.21.0039 и задание № 3/912/2014/К).

**Список литературы**

- [1] *Yang J., Chen R., Fan X., Zhu W., Bao S., Duan X.* // J. Alloys Compounds. 2007. V. 429. P. 156–162.
- [2] *Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashae D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z.* // Science. 2 May 2008. V. 320. N 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. Electronic Materials. 2010. V. 39 (9). P. 1650–1653.
- [4] *Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Lavrentev M.G., Sorokin A.I., Pshenai-Severin D.A., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu.* // J. Electronic Materials. 2013. V. 42. P. 2110–2113.
- [5] *Bulat L.P., Drabkin I., Karatayev V., Osvenskii V., Parkhomenko Y., Pshenai-Severin D., Sorokin A.* // J. Electronic Materials. 2014. V. 43. P. 2121–2126.
- [6] *Малыгин Г.А.* // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 961–982.