

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DES ALLIAGES THERMOÉLECTRIQUES ET
SIMULATION NUMÉRIQUE DE L'EXTRUSION À CHAUD

FABRICE BERNIER

PROGRAMME DE GÉNIE MÉTALLURGIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

DÉCEMBRE 2003



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-89180-1

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-89180-1

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION DES ALLIAGES THERMOÉLECTRIQUES ET
SIMULATION NUMÉRIQUE DE L'EXTRUSION À CHAUD

présenté par : BERNIER Fabrice

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. AJERSCH Frank, Ph.D., président

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. VASILEVSKIY Dimitri, D.Sc., membre

Résumé

Les meilleurs matériaux pour la fabrication de modules de réfrigération thermoélectrique à la température ambiante sont les alliages à base de tellure de bismuth Bi_2Te_3 . Ces alliages ont conventionnellement été produits sous forme de monocristaux par des techniques de solidification dirigée, telles que la technique de Bridgman ou de Czochralski. La métallurgie des poudres associée à un procédé de mise en forme par déformation plastique, telle l'extrusion, s'avère une alternative intéressante à l'élaboration de ces alliages. En effet, cette méthode laisse entrevoir une réduction de coûts de production et une augmentation de la productivité. De plus, les alliages sous forme de polycristaux offrent de meilleures propriétés mécaniques, diminuant les rejets lors de la fabrication des modules de réfrigération. Cependant, ils possèdent une performance thermoélectrique plus faible que les monocristaux.

L'étape d'extrusion est particulièrement importante car elle permet d'obtenir un produit dense ayant une texture cristallographique qui est essentielle à l'obtention de bonnes propriétés thermoélectriques. Cependant, l'extrusion induit une hétérogénéité de la déformation plastique affectant les propriétés de l'alliage. Des essais expérimentaux et simulés, qui ont été effectués à l'aide du logiciel d'éléments finis FORGE2[®], ont permis l'étude de l'influence de certains paramètres d'extrusion sur les propriétés de l'alliage.

Le procédé de mise en œuvre utilisé a permis de produire des tiges sans défaut, autant de type n que de type p, possédant de bonnes propriétés. Les alliages extrudés possèdent des propriétés mécaniques supérieures d'au moins 40% à celles des monocristaux. De plus, les alliages de type p possèdent une figure de mérite de $3,2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ qui est comparable

aux valeurs obtenues pour les alliages produits par solidification dirigée. Les alliages de type n ont démontré une figure de mérite de $2,8 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ qui est inférieure d'environ 15% à celle des monocristaux, mais supérieure aux valeurs obtenues par la majorité des différents groupes travaillant sur les polycristaux.

Abstract

The best materials for thermoelectric refrigeration modules at ambient temperature are Bi_2Te_3 based alloys. These alloys are conventionally produced in single crystal form by directional solidification such as the Bridgman and the Czochralsky techniques. Powder metallurgy associated with a hot working process involving plastic deformation, such as extrusion, seems an interesting alternative for the processing of these alloys. Indeed, these processing routes could lead to cost reductions and gain of productivity. Moreover, the polycrystalline form of Bi_2Te_3 alloys offers better mechanical properties, lowering the rejects costs during the manufacturing of refrigeration modules. However, they also have lower thermoelectric efficiency than single crystal.

The extrusion process is of particular importance because it enables the production of dense materials with a crystallographic texture that is essential for obtaining good thermoelectric performance. The extrusion process however induced heterogeneity of the plastic deformation which affects directly the alloys properties. Experimental results and numerical simulations obtained using a finite element software FORGE2[®], were used to study of the influence of certain parameters of the extrusion process on the properties of the alloys.

Defect free rods can be produced by hot extrusion process, for both n- and p-type alloys, with good properties. The extruded alloys show an increase of 40% of the mechanical properties compared to single crystals. Also, the p-type alloys have a figure of merit of $3,2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, which is comparable of the value obtain for alloys produced by melt growth.

The n-type has a figure of merit of $2,8 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, that is about 15% lower than single crystals but higher than the values obtained by the majority of other groups working on polycrystalline alloys.

Table des matières

Résumé.....	iv
Abstract.....	vi
Table des matières.....	viii
Liste des figures	xii
Liste des tableaux.....	xvi
Listes des symboles.....	xvii
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Principes de base.....	4
1.1 Description des alliages thermoélectriques.....	4
1.1.1 Principes thermoélectriques.....	4
1.1.2 Matériaux thermoélectriques	9
1.1.3 Méthodes d'élaboration	11
1.2 Description de l'extrusion.....	18
1.2.1 Extrusion à chaud.....	19
1.2.2 Vitesse d'extrusion.....	20
1.2.3 Lubrification	20
1.2.4 Angle d'entrée de la filière	22
1.2.5 Défauts d'extrusion.....	22
1.2.6 Extrusion et texture.....	25
1.3 Simulation numérique.....	26

Chapitre 2 : Revue de littérature	28
2.1 Production d'alliages thermoélectriques par métallurgie des poudres	28
2.2 Anisotropie des alliages thermoélectriques	35
2.3 Influence des paramètres d'extrusion	39
2.4 Déformation et texture	41
2.5 Simulation numérique et extrusion	43
Chapitre 3 : Méthodologie expérimentale.....	45
3.1 Procédé de mise en œuvre d'alliages thermoélectriques	45
3.1.1 Mécanosynthèse.....	45
3.1.2 Pressage.....	47
3.1.3 Frittage	48
3.1.4 Extrusion.....	48
3.2 Caractérisation des alliages thermoélectriques	51
3.2.1 Propriétés thermoélectriques.....	51
3.2.2 Essais mécaniques.....	54
3.2.3 Diffraction des rayons X.....	54
3.3 Simulation numérique.....	56
3.3.1 Le maillage.....	56
3.3.2 L'outillage.....	57
3.3.3 Le fichier de données	57
3.3.4 Fichiers résultats	58
Chapitre 4 : Présentation des résultats	59

4.1 Propriétés des alliages extrudés	61
4.1.1 Propriétés thermoélectriques.....	61
4.1.2 Propriétés mécaniques	63
4.1.3 Anisotropie des alliages thermoélectriques	64
4.2 Influence des paramètres d'extrusion	67
4.2.1 Le ratio d'extrusion.....	67
4.2.2 Influence du coefficient de frottement.....	76
4.3 Défauts d'extrusion.....	80
4.3.1 Fissures circonférentielles.....	80
4.3.2 Formation d'un entonnoir	81
4.3.3 Présence d'inclusions.....	81
4.4 Simulation numérique de l'extrusion.....	83
4.4.1 Influence du ratio d'extrusion.....	83
4.4.2 Influence du coefficient de frottement.....	85
4.4.3 Analyse de l'écoulement.....	89
Chapitre 5 : Discussion	92
5.1 Propriétés des alliages extrudées	92
5.1.1 Propriétés thermoélectriques.....	92
5.1.2 Propriétés mécaniques	95
5.2 Formation d'une texture cristallographique	97
5.2.1 Mécanismes de formation d'une texture cristallographique	97
5.2.2 Influence du taux de déformation	99

5.2.3 Influence de l'état de contrainte.....	100
5.3 Défauts d'extrusion.....	102
5.3.1 Fissures circonférentielles en surface	102
5.3.2 Formation d'un entonnoir	104
5.3.3 Inclusions graphitiques	104
5.4 Recommandations.....	106
Conclusion	107
Références.....	109

Liste des figures

Figure 1.1	Schéma d'un circuit thermoélectrique	5
Figure 1.2	Schéma d'un module de refroidissement thermoélectrique.....	7
Figure 1.3	Schéma de la maille hexagonale du Bi_2Te_3 [CRC95].....	10
Figure 1.4	Technique de solidification dirigée, type Bridgman.....	12
Figure 1.5	Schéma d'un système de mécanosynthèse [GER94].....	14
Figure 1.6	Schéma d'une particule produite par mécanosynthèse [MAU90]	15
Figure 1.7	Schéma d'une courbe de pressage	16
Figure 1.8	Schéma de l'écoulement selon le coefficient de frottement [DIE86]	21
Figure 1.9	Influence de l'angle d'entrée de filière [LAU81]	22
Figure 1.10	Écoulement à différentes étapes de l'extrusion [LAU81].....	23
Figure 1.11	Formation d'un entonnoir (a) vue de dessus (b) vue de coupe [LAU81] .	24
Figure 2.1	Évolution de la production d'alliages thermoélectriques par métallurgie des poudres.....	31
Figure 2.2	Influence de la température de pressage sur la figure de mérite [SEO97a]..	32
Figure 2.3	Distribution de l'orientation pour le pressage à chaud et le forgeage à chaud [KAJ98]	34
Figure 2.4	Clichés de diffraction obtenus sur des plans parallèle et perpendiculaire d'alliages thermoélectriques extrudés à chaud a) [MIU00], b) [SIM01] et c) [HON03]	38

Figure 2.5	Influence du ratio d'extrusion sur l'orientation cristallographique [HON03].....	40
Figure 2.6	Figures de pôles obtenues pour un matériau ayant subi a) aucune déformation plastique, b) déformation de 75% en tension pure et c) déformation de 75% en cisaillement pur [LEE01].....	42
Figure 2.7	Simulation numérique de l'extrusion, a) isovaleurs de la vitesse de déformation pour une filière ayant un angle de 60° et b) isovaleurs de la vitesse de déformation pour une filière à angle droit [WAG01].....	44
Figure 2.8	Champ de vitesse et formation d'un entonnoir pour une filière à angle droit [WAG01].....	44
Figure 3.1	Photographie de la matière première	45
Figure 3.2	Photographie de l'attriteur	46
Figure 3.3	Schéma du pressage uniaxial	47
Figure 3.4	Schéma du système d'extrusion.....	50
Figure 3.5	Schéma du montage pour la méthode de Harman	51
Figure 3.6	Réponse du matériau thermoélectrique (a) à l'imposition d'un courant (b).	52
Figure 3.7	Schéma du logiciel FORGE2®	56
Figure 4.1	Relation résistivité et figure de mérite des alliages de type p.....	62
Figure 4.2	Relation résistivité et figure de mérite des alliages de type n.....	62
Figure 4.3	Faciès de rupture a) direction forte b) direction faible	66

Figure 4.4	Évolution longitudinale moyenne a) de la résistivité b) de Z des alliages de type p pour la série 100	69
Figure 4.5	Évolution longitudinale moyenne a) de la résistivité b) de Z des alliages de type n pour la série 100	70
Figure 4.6	Évolution longitudinale moyenne a) de la résistivité b) de Z des alliages de type p pour la série 200	71
Figure 4.7	Évolution longitudinale moyenne a) de la résistivité b) de Z des alliages de type n pour la série 200	72
Figure 4.8	Clichés de diffractions à différentes positions radiales a) avec lubrifiant b) sans lubrifiant	78
Figure 4.9	Évolution de P pour selon la position radiale	79
Figure 4.10	Fissures circonférentielles a) sévères b) légères	80
Figure 4.11	Formation d'un entonnoir	81
Figure 4.12	Inclusions de graphites a) vue du dessus b) vue de face	82
Figure 4.13	Influence du ratio d'extrusion sur l'évolution longitudinale de la déformation équivalente	84
Figure 4.14	Influence du coefficient de frottement sur l'évolution longitudinale de la déformation équivalente pour un R de 9	85
Figure 4.15	Cartes d'isovaleurs de la déformation équivalente pour a) $\alpha=0,5$ b) $\alpha=0,7$ c) $\alpha=0,9$	88
Figure 4.16	Carte d'isovaleurs de la vitesse d'écoulement	89
Figure 4.17	Carte d'isovaleur de la contrainte σ_{zz}	90

Figure 4.18	Évolution du marquage a) Initial b) Final.....	91
Figure 5.1	Résistivités parallèle et perpendiculaire le long d'une tige extrudée.....	94
Figure 5.2	Influence de la texture sur la figure de mérite	95
Figure 5.3	Schéma de formation d'une texture cristallographique	98
Figure 5.4	Fissures circonférentielles à la sortie de la filière pour deux longueurs de dégagement différentes	103

Liste des tableaux

Tableau 2.1	Résistance mécanique des alliages selon leur microstructure.....	28
Tableau 2.2	Paramètres de production et figure de mérite	29
Tableau 2.3	Paramètres de mise en forme et figure de mérite.....	33
Tableau 2.4	Anisotropie des propriétés des alliages thermoélectriques	36
Tableau 2.5	Température d'extrusion et figure de mérite	39
Tableau 4.1	Propriétés mécaniques des alliages extrudés	64
Tableau 4.2	Anisotropie des propriétés thermoélectriques des alliages extrudés.....	64
Tableau 4.3	Anisotropie des propriétés mécaniques des alliages extrudés	65
Tableau 4.4	Paramètres des séries d'extrusion	67
Tableau 4.5	Évolution longitudinale de la résistivité et de Z des alliages de type p pour la série 300.....	74
Tableau 4.6	Évolution longitudinale de la résistivité et de Z des alliages de type n pour la série 300.....	75
Tableau 4.7	Sommaire de l'évolution longitudinale des propriétés thermoélectriques	76
Tableau 5.1	Influence de la longueur de dégagement sur σ_{zz}	103

Listes des symboles

α	Coefficient de Seebeck [$\mu\text{V/K}$]
α_{ab}	Coefficient différentiel de Seebeck [$\mu\text{V/K}$]
α_n	Coefficient de Seebeck d'un matériau thermoélectrique de type n [$\mu\text{V/K}$]
α_p	Coefficient de Seebeck d'un matériau thermoélectrique de type p [$\mu\text{V/K}$]
$\alpha_{\parallel}$	Coefficient de Seebeck parallèle à la direction d'extrusion [$\mu\text{V/K}$]
$\alpha_{\perp}$	Coefficient de Seebeck perpendiculaire à la direction d'extrusion [$\mu\text{V/K}$]
$\bar{\varepsilon}$	Déformation équivalente
$\dot{\varepsilon}$	Vitesse de déformation [s^{-1}]
$\dot{\bar{\varepsilon}}$	Vitesse de déformation équivalente [s^{-1}]
λ	Conductivité thermique [W/mK]
λ_{Cu}	Longueur d'onde de la source de cuivre [$\text{\AA}$]
λ_n	Conductivité thermique d'un matériau thermoélectrique de type n [W/mK]
λ_p	Conductivité thermique d'un matériau thermoélectrique de type p [W/mK]
$\lambda_{\parallel}$	Conductivité thermique parallèle à la direction d'extrusion [W/mK]
$\lambda_{\perp}$	Conductivité thermique perpendiculaire à la direction d'extrusion [W/mK]
Π_{ab}	Coefficient de Peltier absolu des conducteurs a et b [V]
Π_a	Coefficient de Peltier du conducteur a [V]
Π_b	Coefficient de Peltier du conducteur b [V]
ρ	Résistivité électrique [$\mu\Omega\text{m}$]

ρ_0	Résistivité électrique à la position 0 de la tige extrudée [$\mu\Omega\text{m}$]
ρ_n	Résistivité électrique d'un matériau de type n [$\mu\Omega\text{m}$]
ρ_p	Résistivité électrique d'un matériau de type p [$\mu\Omega\text{m}$]
$\rho_{\parallel}$	Résistivité électrique parallèle à la direction d'extrusion [$\mu\Omega\text{m}$]
$\rho_{\perp}$	Résistivité électrique perpendiculaire à la direction d'extrusion [$\mu\Omega\text{m}$]
σ_{flex}	Contrainte à la rupture en flexion [MPa]
$\bar{\sigma}$	Contrainte d'écoulement équivalente [MPa]
$\sigma_{\parallel}$	Contrainte à la rupture avec le plan de fissuration parallèle à la direction d'extrusion [MPa]
$\sigma_{\perp}$	Contrainte à la rupture avec le plan de fissuration perpendiculaire à la direction d'extrusion [MPa]
σ_{zz}	Contrainte perpendiculaire au plan z et dans la direction z [MPa]
τ	Coefficient de Thompson [Ωm]
τ_a	Coefficient de Thompson d'un matériau a [Ωm]
τ_b	Coefficient de Thompson d'un matériau b [Ωm]
ΔV	Différence de potentiel [V]
ΔV_{Ω}	Différence de potentiel ohmique [V]
ΔV_S	Différence de potentiel Seebeck [V]
ΔT	Différence de température [K]
Φ	Coefficient de performance en réfrigération thermoélectrique
$\Phi_{\max}$	Coefficient de performance maximum

a	Paramètre de maille du réseau cristallin hexagonal [$\text{\AA}$]
b	Largeur d'une éprouvette de flexion [m]
c	Paramètre de maille du réseau cristallin hexagonal [$\text{\AA}$]
e	Épaisseur d'un échantillon [m]
h	hauteur d'une éprouvette de flexion [m]
(hkl)	Indice de Miller
m	Coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation
q	Flux de chaleur [W]
q_c	Flux de chaleur de refroidissement [W]
t	Temps [s]
v	Vitesse de déplacement du piston [m/s]
A_n	Section d'un échantillon thermoélectrique de type n [m^2]
A_p	Section d'un échantillon thermoélectrique de type p [m^2]
D_i	Diamètre initial d'une billette [m]
F	Charge appliquée [N]
I	Courant [A]
K	Consistance d'un matériau [MPa]
L	Distance entre les appuis d'un essai de flexion [m]
L_n	Longueur d'un échantillon thermoélectrique de type n [mm^2]
L_p	Longueur d'un échantillon thermoélectrique de type p [mm^2]
P	Rapport d'intensité d'un cliché de diffraction

P	Pression d'extrusion [N]
T	Température [K]
T_m	Température moyenne [K]
T_f	Température de fusion [K]
V	Différence de potentiel [V]
V_a	Différence de potentiel sous conditions adiabatiques [V]
V_Ω	Différence de potentiel due à la réponse ohmique [V]
V_s	Différence de potentiel due à la réponse Seebeck [V]
W	Puissance électrique [W]
Z	Figure de mérite [K^{-1}]
$Z_{ }$	Figure de mérite parallèle à la direction d'extrusion [K^{-1}]
$Z_{\perp}$	Figure de mérite perpendiculaire à la direction d'extrusion [K^{-1}]

Introduction

L'ouverture de nouveaux marchés dans le domaine de modules de réfrigération thermoélectrique, tel que le refroidissement des composantes semi-conductrices d'un laser, incite les compagnies à offrir un produit performant à un coût moindre. La performance des matériaux thermoélectriques à température ambiante n'ayant que très peu évolué depuis les 40 dernières années, les efforts d'innovation dans ce domaine se sont plutôt faits dans l'amélioration de la fiabilité des alliages et dans la recherche de nouveaux procédés moins coûteux et plus productifs.

La compagnie 5N Plus a ainsi mis sur pied un programme de recherche et développement, en collaboration avec l'École Polytechnique de Montréal, pour l'élaboration de matériaux thermoélectriques par métallurgie des poudres. Une fois la poudre obtenue, la mise en forme de pièces se fait par le procédé d'extrusion. Les avantages attendus par cette technique, comparée aux techniques conventionnelles de solidification dirigée, sont la diminution des coûts de production, l'augmentation de la productivité et l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages. Cette technique de production a été utilisée par différents groupes de recherche à travers le monde avec des résultats mitigés. En effet, les avantages cités plus haut ont été remarqués mais au détriment des performances thermoélectriques des alliages produits.

L'objectif premier de cette étude est la production d'alliages thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 sous forme de tiges extrudées, sans défaut et ayant des performances thermoélectriques reproductibles dans le temps et se rapprochant de celles des

monocristaux produits par solidification dirigée. De plus, l'étude vise à caractériser les tiges produites afin de déduire les conditions optimales de mise en forme.

Le premier chapitre de ce mémoire présentera les divers principes de base portant sur les différents sujets étudiés dans le cadre de ce projet. Premièrement, les principes théoriques sur la thermoélectricité seront étudiés. Ensuite, suivra la théorie sur l'extrusion à chaud. Finalement, la simulation numérique de procédés de mise en forme sera abordée.

Le deuxième chapitre a pour but de situer cette étude par rapport aux différentes recherches effectuées sur les alliages thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 . Les résultats obtenus par divers auteurs sur les technologies de production d'alliages thermoélectriques, sur le comportement anisotrope de l'alliage ainsi que sur le procédé d'extrusion à chaud et sa simulation seront présentés.

Le chapitre 3 présente la méthodologie expérimentale utilisée lors de cette étude. En effet, les techniques de mise en œuvre d'alliages thermoélectriques seront abordées, ainsi que les techniques de caractérisations de ces alliages. De plus, la méthodologie utilisée pour la simulation numérique de l'extrusion sera décrite.

Le but du quatrième chapitre est premièrement de présenter les résultats obtenus pour les alliages thermoélectriques extrudés à chaud et de les situer par rapport aux résultats présentés dans la littérature. Deuxièmement, on désire étudier l'influence de certains paramètres d'extrusion sur les propriétés des alliages. Finalement, les résultats des simulations numériques seront présentés afin d'en retirer les informations pertinentes sur le procédé d'extrusion.

Finalement, les résultats obtenus seront expliqués dans le chapitre 5 en se basant sur la théorie présentée dans la revue de littérature. Une première partie analysera les propriétés thermoélectriques et mécaniques des alliages extrudés. Deuxièmement, les mécanismes et les paramètres influençant la formation d'une texture cristallographique seront présentés. Par la suite, une analyse des défauts rencontrés lors de l'extrusion ainsi que des solutions à ces problèmes sera faite. Finalement, quelques recommandations sur l'extrusion à chaud d'alliages thermoélectriques seront proposées afin de mettre en évidence les contributions de cette étude au projet d'extrusion d'alliages thermoélectriques.

Chapitre 1 : Principes de base

Ce premier chapitre présentera les divers principes de base portant sur les différents sujets étudiés dans le cadre de ce projet. Premièrement, les principes théoriques sur la thermoélectricité seront étudiés. Ensuite, suivra la théorie sur l'extrusion à chaud. Finalement, la simulation numérique de procédés de mise en forme sera abordée.

1.1 Description des alliages thermoélectriques

Afin de bien comprendre les enjeux de ce projet, on doit premièrement discuter de la thermoélectricité. Les différents principes thermoélectriques seront présentés, ainsi que les paramètres importants dans le choix d'un alliage thermoélectrique. Par la suite, les caractéristiques propres aux alliages thermoélectriques, utilisés dans cette étude, seront décrites. Finalement, les différentes méthodes d'élaboration utilisées dans la production de ces alliages seront abordées.

1.1.1 Principes thermoélectriques

Les principes de base des phénomènes thermoélectriques consistent en trois effets découverts indépendamment par trois chercheurs du 19^{ième} siècle. Chronologiquement, le premier effet fut découvert en 1821 par Thomas Seebeck. Il remarque qu'une force électromotrice est produite lors du chauffage d'une jonction entre deux métaux. Le coefficient de Seebeck peut être exprimé par une force électromotrice produite par une différence de température entre la jonction de deux matériaux différents [GOL86].

$$\alpha_{ab} = \frac{V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

En effet, si on suppose une différence de température, ΔT , entre les jonctions de deux matériaux (fig. 1.1), E et F, il y aura apparition d'une force électromotrice, V , entre le circuit ouvert Y et Z. Les thermocouples, qui permettent l'évaluation précise de la température en mesurant la force électromotrice, naîtront de cette découverte.

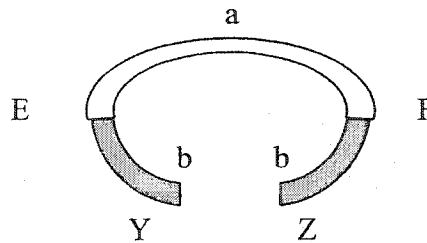


Figure 1.1 Schéma d'un circuit thermoélectrique

Le deuxième effet découvert par Jean Peltier en 1834 montre que lorsqu'un courant passe à travers la jonction entre deux différents conducteurs, il y a échauffement ou refroidissement dépendant du sens du courant. Le coefficient de Peltier est une mesure du dégagement ou de l'absorption de chaleur lorsqu'un courant circule à travers l'interface entre les deux conducteurs différents [GOL86].

$$\Pi_{ab} = \frac{q}{I} \quad (1.2)$$

Ainsi, si une source externe applique une force électromotrice entre Y et Z telle qu'un courant I soit induit à travers le circuit, il y aura un flux de chaleur, q (Watts), à l'une des jonctions entre le matériau a et b, et un flux inverse, $-q$, à l'autre jonction. En pratique cependant, pour plusieurs paires de conducteurs, cet effet est masqué par l'effet Joule qui ne dépend pas du sens du courant. Finalement, en 1855, Lord Kelvin (W. Thomson)

prédit le troisième effet thermoélectrique, appelé effet Thomson. Cet effet consiste en un chauffage ou un refroidissement réversible lorsqu'un courant circule à travers un conducteur homogène soumis à un gradient de température [GOL86].

$$\tau = \frac{1}{I} \frac{dq}{dx} \bigg/ \frac{dT}{dx} \quad (1.3)$$

L'effet de Thomson est pris en compte lors de l'évaluation de la performance des refroidisseurs thermoélectriques lorsqu'il y a une importante différence de température entre la source de chaleur et le puits de chaleur. Il démontre aussi théoriquement en s'appuyant sur des principes thermodynamique qu'il existe des relations étroites entre les trois effets thermoélectriques qui sont appelées les relations de Kelvin et peuvent être décrites comme suit :

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{d\alpha_{ab}}{dT} \quad (1.4)$$

et

$$\Pi_{ab} = \alpha_{ab} T \quad (1.5)$$

L'équation 1.5 est particulièrement importante car elle permet de décrire le taux de refroidissement de Peltier en terme du coefficient de Seebeck qui est facilement mesurable. Il faut aussi noter que les relations de Kelvin permettent en principe de prédire la performance des matériaux thermoélectriques. C'est Altenkirch en 1911 qui fut le premier à décrire les facteurs importants dans le choix d'un matériau. Ces facteurs regroupés ont maintenant pris la forme d'une expression définissant la figure de mérite qui permet l'évaluation de la performance des matériaux thermoélectriques. En effet,

l'origine de l'effet Peltier provient du transport de chaleur par un courant électrique circulant dans un conducteur.

On peut décrire la performance d'un dispositif thermoélectrique, Φ , par la quantité de chaleur, q_c , qui peut-être pompé à la surface froide avec une puissance électrique, W .

$$\Phi = \frac{q_c}{W} \quad (1.6)$$

En général, un dispositif thermoélectrique possède une puissance de refroidissement de 10 W, permettant une différence de température de 95 K [GOL86]. Maintenant, supposons un système de refroidissement thermoélectrique tel que présenté à la figure 1.2 qui est composé de deux branches semi-conductrices, une de type n et l'autre de type p, qui sont reliées par des jonctions métalliques.

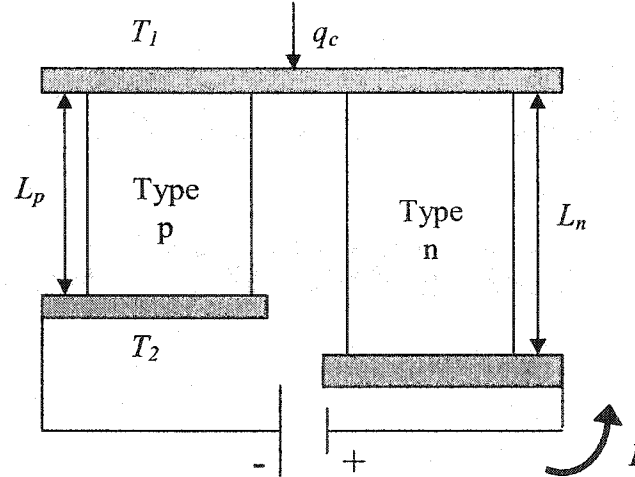


Figure 1.2 Schéma d'un module de refroidissement thermoélectrique

On peut décrire le flux de chaleur à la surface chaude par l'expression:

$$q_c = (\alpha_p - \alpha_n)IT_1 - K(T_2 - T_1) - \frac{I^2 R}{2} \quad (1.7)$$

où le premier terme correspond au flux de chaleur par effet Seebeck, le second au flux dû à la conduction thermique et le troisième au flux dû à l'effet Joule. Dans l'équation 1.7, K représente la conduction thermique totale des deux branches:

$$K = \frac{\lambda_p A_p}{L_p} + \frac{\lambda_n A_n}{L_n} \quad (1.8)$$

et R représente la résistance électrique totale des deux branches :

$$R = \frac{L_p \rho_p}{A_p} + \frac{L_n \rho_n}{A_n} \quad (1.9)$$

où λ est la conductivité thermique (W/mK), ρ est la résistivité électrique ($\mu\Omega/\text{m}$) et A et L sont respectivement la section et la longueur des branches du dispositif thermoélectrique.

On peut aussi exprimer l'utilisation de la puissance fournie comme suit :

$$W = (\alpha_p - \alpha_n) I (T_2 - T_1) + I^2 R \quad (1.10)$$

Ainsi, en reprenant le coefficient de performance :

$$\Phi = \frac{q_c}{W} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n) I T_1 - \frac{1}{2} I^2 R - K (T_2 - T_1)}{(\alpha_p - \alpha_n) I (T_2 - T_1) + I^2 R} \quad (1.11)$$

on peut évaluer le coefficient de performance maximum, $\Phi_{\max}$, en déterminant premièrement le courant I_Φ et en fixant $d\Phi/dI$ égal à zéro :

$$I_\Phi = \frac{(\alpha_p - \alpha_n) (T_2 - T_1)}{R \left[(1 + Z T_M)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]} \quad (1.12)$$

où T_M est la température moyenne et Z (K^{-1}) :

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{KR} \quad (1.13)$$

On déduit ainsi le coefficient de performance maximum $\Phi_{\max}$:

$$\Phi_{\max} = \frac{T_1 \left[(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} - T_2/T_1 \right]}{(T_2 - T_1) \left[(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]} \quad (1.14)$$

La performance d'un couple de matériaux thermoélectriques dépend donc du facteur Z , appelé figure de mérite. Pour maximiser la valeur du facteur Z , il faut minimiser le produit KR , ce qui se produit lorsque :

$$\frac{L_n A_p}{L_p A_n} = \left(\frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

Lorsque cette condition est satisfaite, la figure de mérite pour une paire donnée est :

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left[(\lambda_p \rho_p)^{\frac{1}{2}} + (\lambda_n \rho_n)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad (1.16)$$

1.1.2 Matériaux thermoélectriques

Les meilleurs matériaux à la température ambiante pour la réfrigération thermoélectrique sont les alliages à base de tellure de bismuth Bi_2Te_3 [GOL86]. Cet alliage, possédant une structure rhomboédrique du groupe ponctuel $R3m$ pouvant être représentée par une maille hexagonale, se démarque par la facilité avec laquelle il peut être clivé

perpendiculairement à son axe c [CRC95]. En effet, on observe le long de l'axe c (fig. 1.3) une séquence d'empilement de couches atomiques comme suit:



Les couches de bismuth et de tellure sont tenues ensemble par des liaisons ioniques-covalentes très fortes. Cependant, il ne reste plus d'électrons libres permettant de lier les deux couches de Te. Ainsi, de faibles liaisons dites de Van der Waals les lient expliquant la facilité du clivage. L'anisotropie du matériau se présente non seulement pour les propriétés mécaniques mais influence aussi les propriétés thermoélectriques.

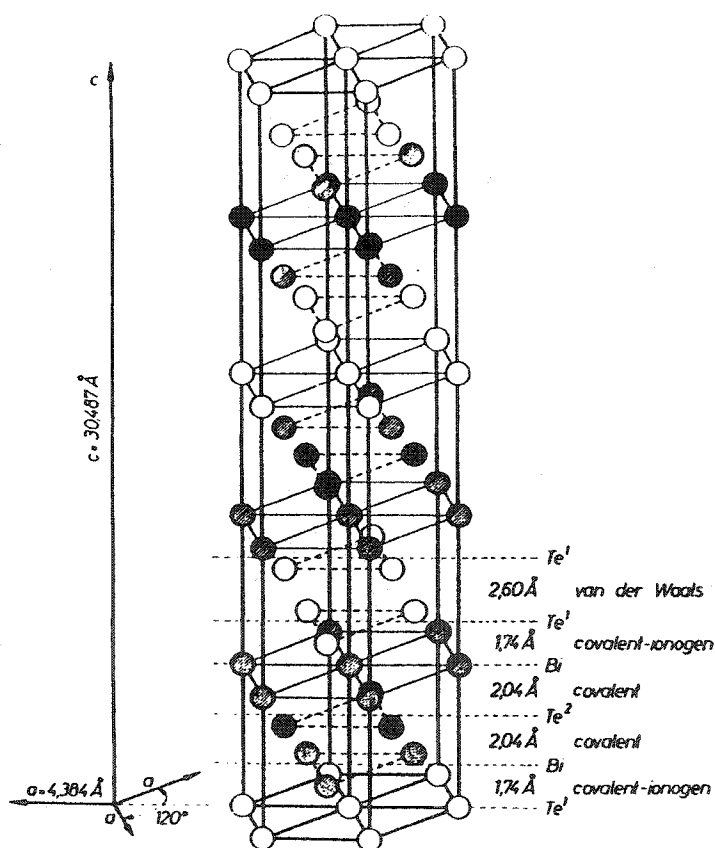


Figure 1.3 Schéma de la maille hexagonale du Bi_2Te_3 [CRC95]

Les propriétés des alliages thermoélectriques Bi_2Te_3 peuvent être améliorées par l'ajout d'autres composés. En effet, l'ajout de tellure d'antimoine pour former un système pseudo-binaire ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$), permet d'obtenir un alliage plus fortement de type p ayant une figure de mérite plus élevée que le tellure de bismuth [GOL86]. De plus, afin d'obtenir un alliage plutôt de type n, on ajoute du Bi_2Se_3 au tellure de bismuth produisant le système pseudo-binaire ($\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$). La présence de ces deux composés dans le tellure de bismuth améliore la figure de mérite en réduisant la conductivité thermique du réseau [CHA67, BIR58, GOL86, ROS59].

1.1.3 Méthodes d'élaboration

Dans cette section, différentes méthodes de mise en œuvre des matériaux thermoélectriques seront présentées. Le but premier des méthodes de production est bien sûr d'atteindre les meilleures valeurs de figure de mérite tout en permettant de produire les alliages les moins chers possibles. La plupart des mesures théoriques de performance ont été faites sur des monocristaux. Il est cependant possible d'obtenir le même niveau de performance pour des spécimens polycristallins pourvu que chaque grain soit orienté préférentiellement avec l'axe c perpendiculaire à la direction du courant dans les branches du module thermoélectrique [GOL86]. En fait, les spécimens polycristallins possèdent des propriétés mécaniques supérieures à celles des monocristaux [GOL86].

Les matériaux thermoélectriques sont habituellement produits par la technique de Bridgman (fig 1.4) qui consiste en la croissance en zone fondue dans un four vertical. Le chargement du matériau se fait dans une capsule à atmosphère contrôlée afin d'éviter l'oxydation. La capsule peut être soit faite de verre ou de quartz afin de résister à la

température. La capsule est maintenue dans le four jusqu'à la fusion et est ensuite descendue en dehors de la zone chaude entraînant une solidification de bas en haut. On utilise régulièrement une forme conique pour le bout inférieur favorisant la croissance d'un cristal dominant. La vitesse de déplacement du creuset est cruciale afin d'éviter les problèmes de ségrégation.

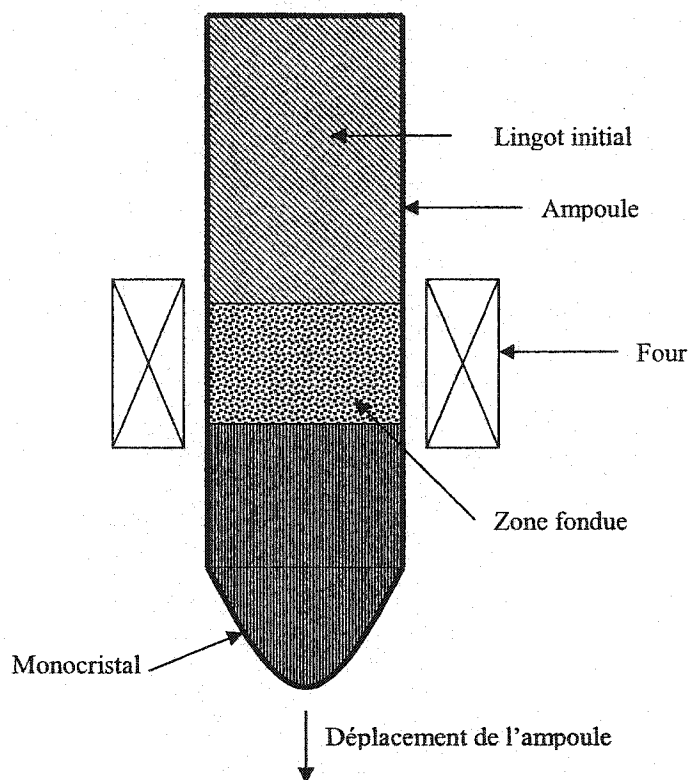


Figure 1.4 Technique de solidification dirigée, type Bridgman

Une autre technique, celle de Czochralski, permet la croissance de très gros monocristaux en évitant la germination de matériau désorienté sur les parois du creuset. La technique utilise un petit germe de cristal comme amorce à la croissance par épitaxie, on soulève ensuite le cristal du bain liquide.

Les alliages de tellure de bismuth ont une forte tendance à se solidifier de telle manière que le plan de clivage s'aligne perpendiculairement à l'interface solide-liquide [ROS59]. Cet alignement est dû à une conductivité thermique plus élevée selon l'axe a , entraînant une avance plus rapide du front de solidification pour les grains ayant le plan de clivage aligné avec la direction de solidification. Ainsi la direction de croissance sera utilisée pour la direction du courant dans les branches du module thermoélectrique. En effet, on profite ainsi de l'anisotropie de la figure de mérite.

Pour les techniques de solidification dirigée, les principaux avantages sont de très bonnes propriétés thermoélectriques ainsi qu'une technologie relativement simple. Cependant cette méthode n'offre ni une productivité ni des propriétés mécaniques intéressantes et son coût énergétique est relativement élevé.

Même s'il ne fait pas de doute que les meilleures propriétés thermoélectriques sont obtenues sur des monocristaux, les procédés de métallurgie des poudres menant à des matériaux polycristallins possèdent plusieurs avantages pratiques. Ces procédés sont plus appropriés pour des productions à grande échelle et peuvent entraîner moins de pertes de matières. Les propriétés mécaniques des pièces frittées sont généralement plus élevées que celle obtenue par solidification. Cette amélioration provient de l'inhibition du clivage grâce à la présence de joints de grains [GOL86]. Les étapes de mise en œuvre d'alliages thermoélectriques, normalement utilisées par métallurgie des poudres sont la mécanosynthèse, le pressage, le frittage et l'extrusion à chaud.

La production de poudres d'alliages thermoélectriques par mécanosynthèse a été étudiée par plusieurs auteurs pour différents types d'alliages à base de tellure de bismuth

[HAS94, JUN95, MAR97, PIE94]. Les études ont démontré l'applicabilité de la méthode pour produire des systèmes tel que le Bi_2Te_3 , le $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ et le $\text{Bi}_2\text{Te}_y\text{Se}_{3-y}$. La mécanosynthèse est caractérisée par des collisions constantes entre les billes du broyeur et la poudre, fig. 1.5, ayant pour conséquence de former des particules avec une microstructure lamellaire.

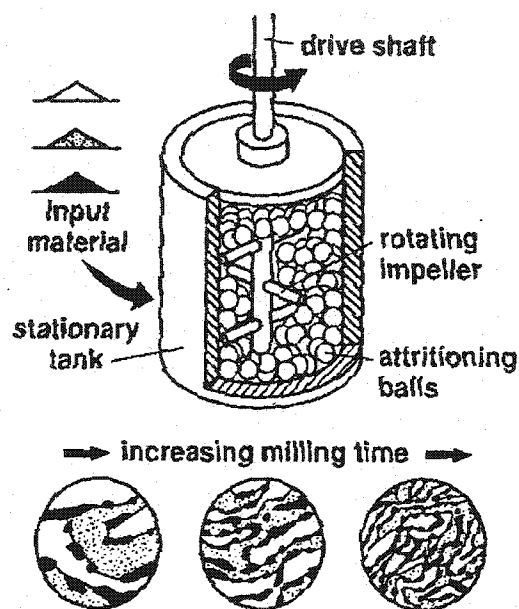


Figure 1.5 Schéma d'un système de mécanosynthèse [GER94]

On recherche une distance interlamellaire critique permettant l'interdiffusion des éléments [MAU90], figure 1.6. Cette distance est influencée par la vitesse de rotation de l'agitateur et par la durée de la synthèse. Le temps de synthèse influencera aussi la taille des particules. On préfère des particules de taille supérieure à 100 microns afin de diminuer les risques de contamination atmosphérique [DUR81].

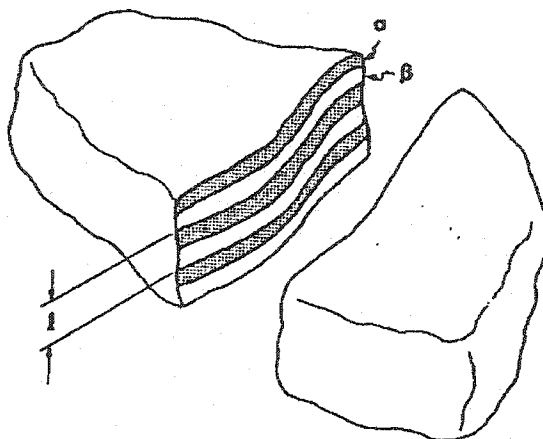


Figure 1.6 Schéma d'une particule produite par mécanosynthèse [MAU90]

Finalement, le temps de synthèse est établi lorsque la mise à l'alliage est complétée et que la taille des particules désirées est obtenue. On doit éviter cependant les temps de broyage trop élevés afin de diminuer la contamination provenant du système, c'est-à-dire des billes, de l'agitateur et de la cuve. En effet, le taux de contamination en fer et en chrome pour les composantes en acier inoxydable dépend aussi du temps de broyage.

L'étape de pressage, qui peut aussi bien se faire à chaud comme à froid, permet d'obtenir une pièce à vert ayant des propriétés mécaniques suffisantes pour les applications subséquentes. La poudre peut être pressée pour obtenir des pièces près des dimensions finales ou pour obtenir des billettes qui subiront d'autres étapes de mise en forme. Le pressage permet un accrochage mécanique entre les particules et entraîne une densification de la pièce. En effet, lors du pressage on remarque une densification importante du matériau qui se fait en trois stades (fig.1.7) :

- le réarrangement des particules
- la déformation localisée aux points de contact des particules

- la déformation généralisée de la pièce.

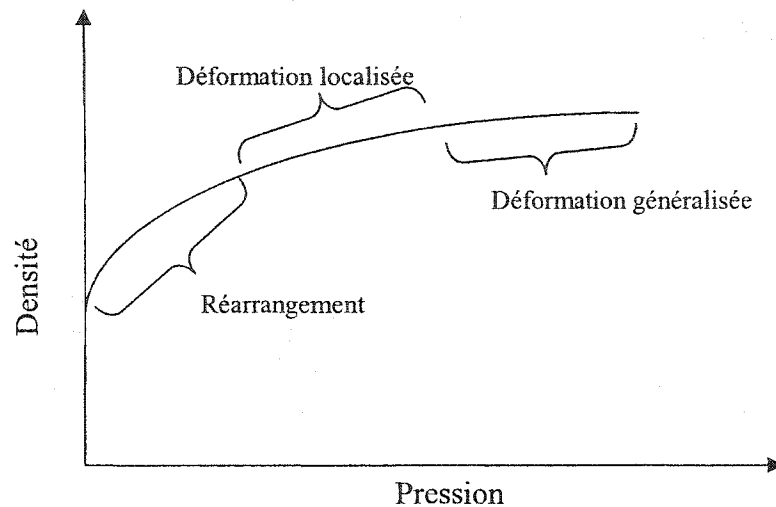


Figure 1.7 Schéma d'une courbe de pressage

Après le pressage, on obtient des pièces à vert ayant une densité entre 80 et 90%, ce qui est loin d'être suffisant pour obtenir des propriétés thermoélectriques et mécaniques intéressantes.

L'étape de frittage permet d'augmenter la densité et les propriétés mécaniques du matériau. Le chauffage de la pièce à température élevée entraîne la formation de ponts entre les particules et l'homogénéisation de l'alliage. Les températures de frittage sont généralement comprises entre 60 et 80% de la température de fusion. Après le frittage on remarque une amélioration de la performance des thermoélectriques due à la densification [GOL86]. En effet, on remarque une augmentation du coefficient de Seebeck et une diminution de la résistivité électrique. Cependant Ha et al. rapportent une figure de mérite maximale de $2.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour un alliage de type n, ce qui est loin des valeurs obtenues pour la solidification dirigée [HA95]. Ce faible résultat provient

principalement d'une trop faible orientation des grains et est aussi dû à la présence de porosité qui est malheureusement inhérente au procédé de pressage-frittage

L'utilisation de l'extrusion à chaud comme procédé de mise en forme permet d'obtenir de longs profilés de matériaux possédant une densité près de 100%. Son avantage le plus important demeure l'orientation préférentielle des grains due à une déformation plastique importante. En effet, il a été montré que le plan de clivage s'aligne selon l'axe d'extrusion [MIU00].

1.2 Description de l'extrusion

L'extrusion est un procédé de mise en forme par lequel on réduit la section initiale d'une billette par son passage, ou écoulement, à travers l'ouverture d'une filière grâce à une grande pression. En général, l'extrusion produit des tiges cylindriques ou des tubes creux, mais peut aussi produire des profilés ayant des géométries de section plus complexes. Les principales variables influençant l'extrusion (force et déformation) sont : le ratio d'extrusion, la température d'extrusion, la vitesse de déformation et les conditions de frottement. La pression d'extrusion est directement reliée au logarithme naturel du ratio d'extrusion, on peut donc décrire la force nécessaire à l'extrusion comme suit :

$$P = \bar{\sigma} \ln R \quad (1.17)$$

où $\bar{\sigma}$ est la contrainte d'écoulement, du frottement et de l'hétérogénéité de la déformation et R est le ratio d'extrusion, défini comme étant le rapport de la section initiale de la billette sur la section finale. Compte tenu de la force nécessaire pour l'extrusion, la plupart des métaux sont extrudés à chaud afin de diminuer la contrainte requise pour la déformation. La présence d'une forte composante de contrainte de compression permet de diminuer le risque de fissuration durant le procédé. De plus, lors d'une extrusion à chaud, la filière et les outils utilisés doivent résister à différentes contraintes, d'abord mécaniques mais aussi thermiques et atmosphériques. La vitesse de déformation équivalente, $\dot{\epsilon}$, est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{6v \ln R}{D_i} \quad (1.18)$$

où v (m/s) est la vitesse de déplacement du piston et D_i est le diamètre initial de la billette. Finalement, le frottement entre le métal et les outils doit être considéré, compte tenu de son influence sur la force d'extrusion et sur la déformation.

1.2.1 Extrusion à chaud

On définit le travail à chaud pour une déformation sous conditions où la température et la vitesse de déformation permettent les phénomènes de restauration simultanément à la déformation. Généralement, le travail à chaud s'effectue à une température supérieure à $0.6T_f$ [DIE86]. La plupart des métaux sont extrudés à chaud afin de profiter de la diminution de la résistance à l'écoulement avec l'augmentation de la température. De plus, l'augmentation de la vitesse de diffusion associée à une température plus élevée permet de diminuer l'hétérogénéité chimique des billettes extrudées. Le travail à chaud permet aussi d'éliminer les soufflures et les porosités grâce au soudage de leurs parois. Cependant, l'extrusion à chaud introduit des problèmes d'oxydation pour la billette et les outils d'extrusion. Elle diminue la résistance mécanique des outils et rend plus difficile une lubrification adéquate. Il est ainsi avantageux d'utiliser la température minimale pour la plasticité désirée. La limite supérieure sur la température est conditionnée par l'apparition d'une phase liquide. On doit ajouter un facteur de sécurité à cette valeur pour tenir compte de l'échauffement adiabatique causé par de grandes déformations. De plus, le travail à chaud a tendance à augmenter l'hétérogénéité le long de la section extrudée. En effet, la déformation est toujours plus importante à la surface d'une pièce extrudée, créant une région où l'on retrouve des grains très fins dus à la recristallisation,

contrairement à l'intérieur de la pièce où la croissance des grains est plus importante due au séjour prolongé à plus haute température.

1.2.2 Vitesse d'extrusion

Lors de l'extrusion à chaud, il est bénéfique, d'un point de vue énergétique, de viser la vitesse d'extrusion la plus élevée possible. Cependant, compte tenu des défauts métallurgiques et des fissures de surface pouvant être obtenues pour des vitesses d'extrusions trop élevées, on doit définir une vitesse optimale d'extrusion. De plus, compte tenu des phénomènes de recristallisation dynamique et de restauration, on utilise une vitesse de déformation limite entre 0,5 et 500 s^{-1} [DIE86]. Finalement, compte tenu que la vitesse d'extrusion influence directement la force d'extrusion, le choix de la vitesse doit tenir compte de la capacité de la presse utilisée.

1.2.3 Lubrification

La pression requise afin de produire une pièce extrudée dépend fortement du type d'écoulement du métal sur les parois du cylindre d'extrusion et sur la filière qui est grandement tributaire des conditions de lubrification. Aussi, certains défauts sont directement reliés aux types d'écoulement du métal lors de la déformation. On peut illustrer les types d'écoulement caractéristiques de l'extrusion à partir des figures suivantes. La figure 1.8 (a) montre un écoulement typique de conditions où le frottement entre le métal et la paroi est faible. La déformation est homogène sauf près des parois. Une augmentation du frottement entraîne une plus grande hétérogénéité de la

déformation et l'obtention d'une zone de métal stagnant, appelée zone morte, qui ne subira qu'une faible déformation, fig.1.8 (b).

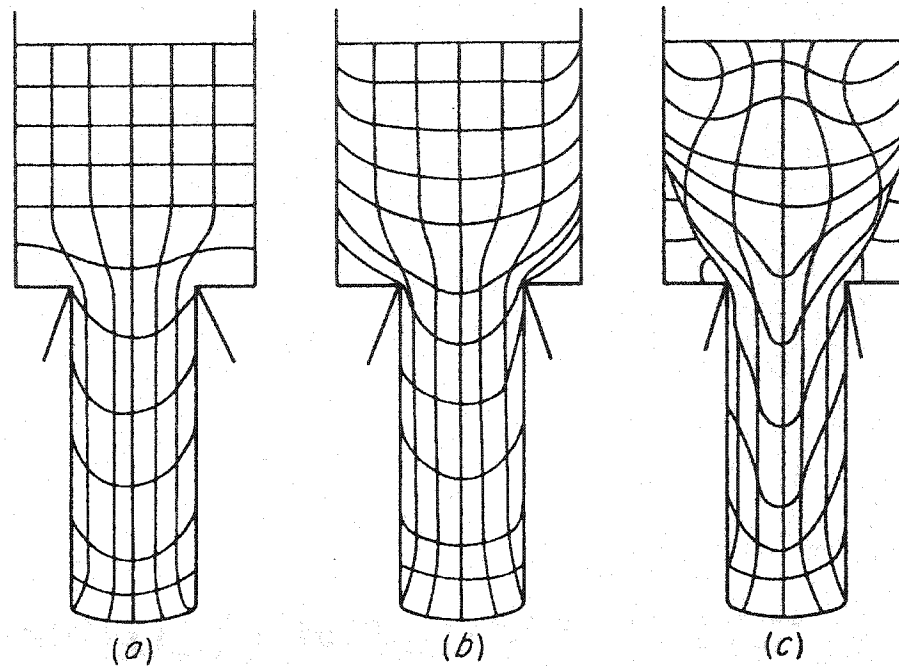


Figure 1.8 Schéma de l'écoulement selon le coefficient de frottement [DIE86]

Les éléments de volume au centre de la tige extrudée subiront essentiellement de l'élongation pure tandis que les zones externes seront fortement cisailées. Ce cisaillement requiert une dépense énergétique supplémentaire au travail nécessaire à la déformation de la billette à ses dimensions finales. Ce travail supplémentaire entraîne une déformation appelée redondante. Dans le cas où le coefficient de frottement est très élevé, fig. 1.8 (c), l'écoulement est concentré au centre du volume et un plan de cisaillement interne se développe.

1.2.4 Angle d'entrée de la filière

Il existe deux types généraux de filières utilisées pour l'extrusion. La filière à face plane, fig. 1.9 a), est utilisée lorsque le métal entrant dans la filière forme une zone morte et se cisaille formant son propre angle d'entrée. Les filières à entrées coniques, présentées à la figure 1.9 b) à e), permettent d'augmenter l'homogénéité de la déformation et de diminuer la pression d'extrusion. Cependant, ils augmentent la quantité de matières restant dans la filière à la fin de l'extrusion. En général, l'angle optimal utilisé pour l'extrusion se situe entre 45° à 60° de l'axe d'extrusion.

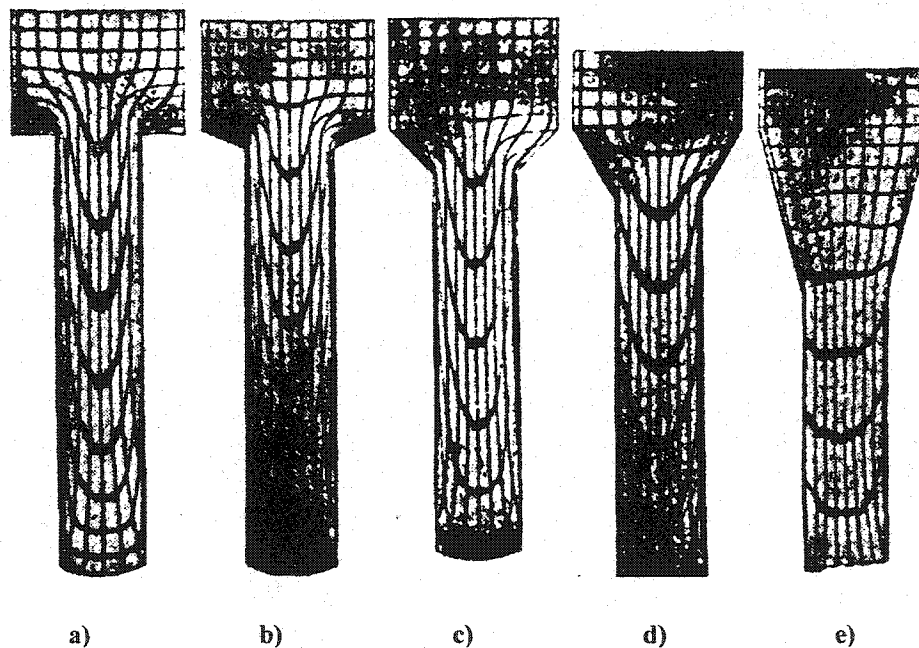


Figure 1.9 Influence de l'angle d'entrée de filière [LAU81]

1.2.5 Défauts d'extrusion

Il existe différents types de défauts reliés au procédé d'extrusion qui doivent être évités. L'hétérogénéité de la déformation causée par le frottement entre le métal et les parois des

outils entraîne un écoulement plus rapide du centre de la billette que de sa périphérie. Ainsi une zone morte s'étend le long de la surface externe. Cependant après qu'une partie de l'extrusion soit complétée, à peu près aux deux tiers du déplacement total, la surface externe se déplace vers l'intérieur de la billette, fig. 1.10.

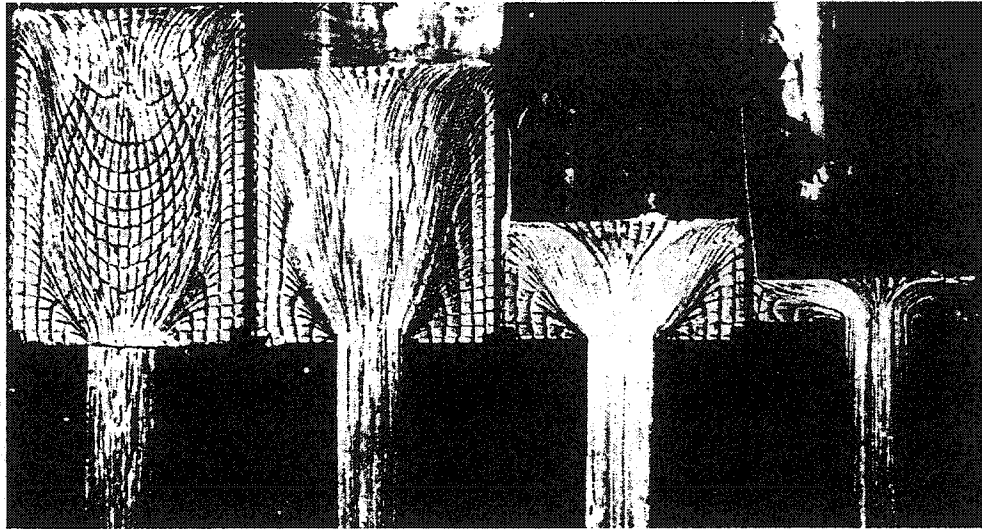


Figure 1.10 Écoulement à différentes étapes de l'extrusion [LAU81]

Cette surface externe présente souvent une zone de peau oxydée qui se retrouvera donc à l'intérieur de la billette, pouvant entraîner l'alignement d'inclusions d'oxydes à l'intérieur de la tige extrudée. Sur une coupe transversale ce type de défauts apparaît comme un anneau d'oxyde. La tendance vers ce type de défauts augmente avec l'augmentation du coefficient de frottement.

Un autre type de défauts peut survenir près de la fin de l'extrusion. L'écoulement radial rapide, typique des derniers moments de l'extrusion, peut entraîner la formation d'un entonnoir formant un trou axial à la fin de la tige extrudée, fig. 1.11.

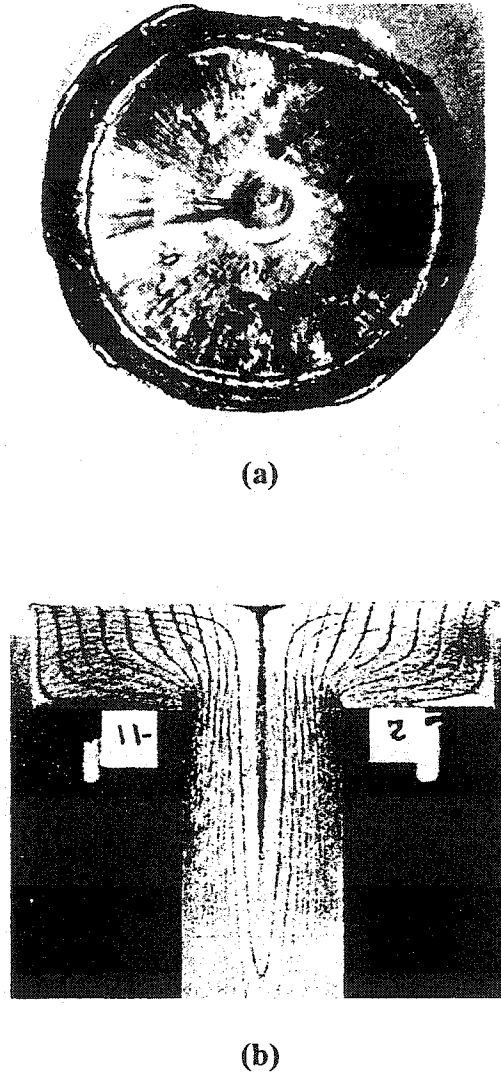


Figure 1.11 Formation d'un entonnoir (a) vue de dessus (b) vue de coupe [LAU81]

Des fissures de surfaces de différentes sévérités peuvent aussi être produites par une contrainte de tension longitudinale à la sortie de la filière d'extrusion. Dans les cas d'extrusion à chaud, ce type de fissuration est généralement intergranulaire et est associé à une vitesse trop importante pour la température d'extrusion causant la fusion partielle de l'alliage.

Dues à l'hétérogénéité de la déformation produite par le frottement lors de l'extrusion, on peut s'attendre à des variations dans la structure métallurgique et dans les propriétés des tiges extrudées. En effet, des variations des propriétés et de la structure du début de la tige à la fin de la tige, autant dans les directions longitudinale que transversale sont observées [LAU81].

1.2.6 Extrusion et texture

Durant la déformation plastique des polycristaux, les grains pivotent dans certaines directions stables afin d'accommoder la déformation. Durant la recristallisation, de nouveaux grains seront formés en tenant compte des nouvelles directions stables. Les procédés de mise en forme entraîneront le développement d'une orientation cristallographique non-aléatoire, appelée texture. Plusieurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques d'un cristal varient selon la direction cristallographique. Ainsi, un matériau polycristallin texturé possédera des propriétés anisotropes. Dépendant de la texture et de l'application donnée aux matériaux, cette orientation préférentielle peut ou ne pas être désirée.

Dans le cas des matériaux thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 , l'orientation cristallographique des grains est critique et influence fortement les propriétés thermoélectriques et mécaniques [GOL86, FUK96, KAJ98, MAT98, MIU00].

1.3 Simulation numérique

La simulation numérique des procédés de mise en forme s'installe de plus en plus dans l'industrie comme un outil permettant de comprendre l'écoulement de la matière afin d'éviter les défauts de fabrication. Ces défauts peuvent se traduire par une perte des pièces produites, un arrêt de la production ou même un rappel coûteux de produits. Le but premier de la modélisation est d'assister l'ingénieur métallurgiste dans la détermination des meilleurs paramètres du procédé afin d'obtenir une meilleure qualité de produits.

Le développement des codes d'éléments finis ainsi que le développement d'ordinateurs personnels de plus en plus puissants permettent des calculs mathématiques se rapprochant de cas réels. Le logiciel FORGE2[®], développé par le CEMEF (Centre de Mise en Forme de L'École des Mines de Paris), utilise des lois de comportement de matériaux viscoplastique et élasto-viscoplastique pour simuler des cas réels de procédés de mise en forme. FORGE2, par son environnement bidimensionnel, permet de modéliser des cas de déformation plane et des géométries axisymétriques. Dans cette étude, nous utiliserons la loi de comportement viscoplastique de Norton-Hoff. Cette loi relie la contrainte d'écoulement équivalente à la vitesse de déformation équivalente :

$$\bar{\sigma} = K \sqrt{3} \left(\sqrt{3} \bar{\varepsilon} \right)^m \quad (1.19)$$

où K est la consistance du matériau et m est le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation.

Le logiciel FORGE2 calcule un champ de vitesse pour chaque nœud du maillage. Le champ de vitesse est obtenu par la résolution, à l'aide de la méthode de Newton-Raphson,

de la matrice de résistance K de dimensions $n \times n$, où n représente le nombre de nœuds du maillage. Le champ de vitesse calculé, le logiciel permet d'obtenir toutes les valeurs nécessaires pour décrire la rhéologie du matériau sous contrainte.

Chapitre 2 : Revue de littérature

Ce chapitre a pour but de situer cette étude par rapport aux différentes recherches effectuées sur les alliages thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 . Les résultats obtenus par divers auteurs sur les technologies de production d'alliages thermoélectriques, sur le comportement anisotrope de l'alliage ainsi que sur le procédé d'extrusion à chaud et sa simulation seront présentés.

2.1 Production d'alliages thermoélectriques par métallurgie des poudres

Les premières tentatives de production d'alliages thermoélectriques polycristallins ont été faites dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces produites. La présence des joints de grains dans les pièces polycristallines inhibe le clivage observé chez les monocristaux [GOL86]. Le tableau 2.1 présente les propriétés mécaniques en compression des alliages thermoélectriques selon le type de microstructure.

Tableau 2.1 Résistance mécanique des alliages selon leur microstructure

Références	Microstructure	Type du matériau	R_m (MPa)
[MAN01]	Monocristal	n	17,5
		p	22,3
[SIM01]	Polycristaux	n	105
		p	110

On remarque une amélioration très appréciable, au moins cinq fois plus élevée, de la résistance mécanique en compression des alliages polycristallins. Afin de produire les pièces polycristallines, figure 2.1 (a), les étapes initiales de production consistaient à la production de l'alliage par solidification suivi par le broyage du lingot afin d'obtenir l'alliage sous forme de poudres [FUK96, SEO97a, GER02]. La poudre était par la suite pressée à chaud et frittée. Le tableau suivant présente les conditions de production ainsi que les résultats obtenues par ces différents auteurs :

Tableau 2.2 Paramètres de production et figure de mérite

Références	[GER02]	[FUK96]	[SEO97a]
Composition	$(\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35})_2\text{Te}_3$	$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$	$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$
Température de fusion et durée	700°C pendant 24 h	n/d	700°C pendant 6 h
Techniques de broyage	Manuelles	Manuelles	Manuelles
Température de compaction	535°C	450°C, 500°C et 550°C	380°C, 400°C et 420°C
Température de frittage	550°C	Pas de frittage	Pas de frittage
Figure de mérite maximale (10^{-3}K^{-1})	1,74	2,21	2,35

Ces auteurs rapportent des propriétés thermoélectriques des pièces produites de loin inférieures à celle obtenue par solidification, d'au moins 30% inférieures à celles des monocristaux [FUK96]. Seo et al. montrent une augmentation de la figure de mérite associée à une augmentation de la température de pressage (fig. 2.2). Il explique cette

augmentation par une densification plus importante, de 98,1% à 99,2%, et par une augmentation de l'orientation préférentielle. Cependant Fukuda et al., pour l'intervalle de température étudié, ne rapporte pas d'amélioration de la performance du matériau [FUK96]. Il conclut que la température de pressage n'influence pas l'orientation des grains, qui demeure insuffisante pour obtenir des valeurs de performance intéressantes. De plus, le passage obligatoire par la solidification pour produire l'alliage ne permettait pas d'obtenir les gains de productivité et les économies d'échelles qui peuvent être associés à la métallurgie des poudres.

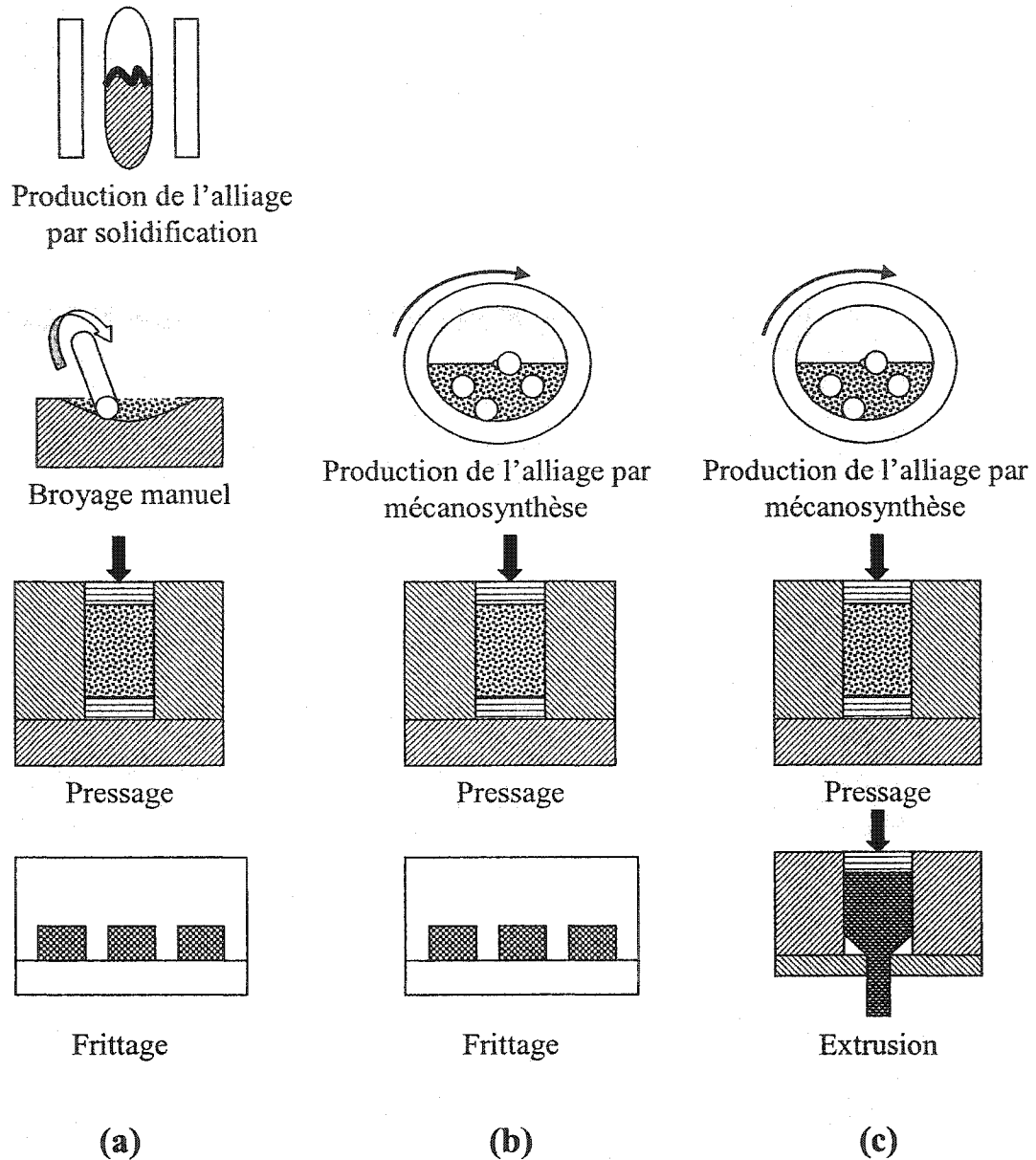


Figure 2.1 Évolution de la production d'alliages thermoélectriques par métallurgie des poudres

L'efficacité de la mécanosynthèse pour obtenir un alliage à partir d'éléments purs a permis d'éliminer le procédé de solidification rendant ainsi les procédés de métallurgie des poudres plus applicables, figure 2.1 (b). Différentes études ont montré l'applicabilité

de la mécanosynthèse afin de produire différents alliages thermoélectriques Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ et le $\text{Bi}_2\text{Te}_y\text{Se}_{3-y}$ [HAS94, JUN95, MAR97, PIE94].

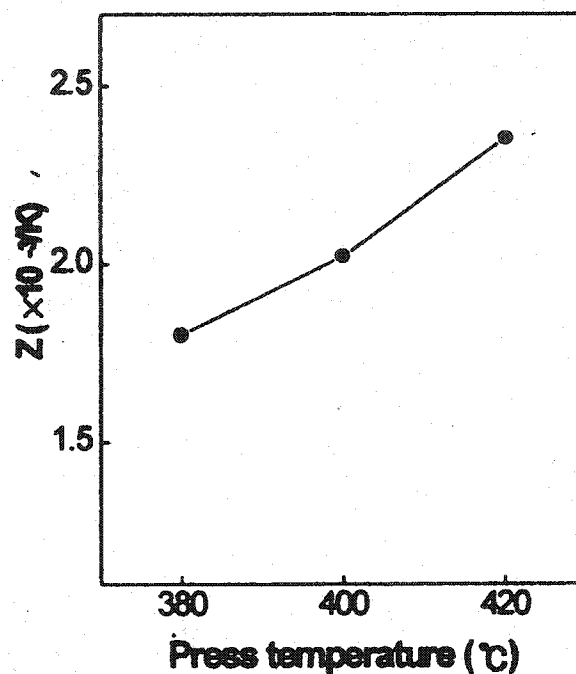


Figure 2.2 Influence de la température de pressage sur la figure de mérite [SEO97a]

Finalement, afin d'augmenter le niveau de performance des alliages thermoélectriques produits par métallurgie des poudres au même niveau que ceux produits par solidification, certains se sont penchés sur l'importance d'optimiser la microstructure et la texture à l'aide de la mise en forme par déformation plastique telle que montrée à la figure 2.1 c), [SEO97b, KAJ98, MIU00, SIM01]. Le tableau suivant présente les résultats obtenus par ces différents auteurs.

Tableau 2.3 Paramètres de mise en forme et figure de mérite

Références	[KAJ98]		[MIU00]	[SIM01]	[SEO97b]
Composition	Type n	Type p	Bi_2Te_3	Type n	$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$
Température de pressage	500°C	500°C	Ambiante	Ambiante	420°C
Procédés de mise en forme	Forgeage	Forgeage	Extrusion	Extrusion	Extrusion
Température de mise en forme	500°C	500°C	420°C, 450°C et 500°C	480°C	300°C, 370°C et 440°C
Figure de mérite (10^{-3}K^{-1})	2,56	3,01	2,25	2,75	2,62

Les résultats obtenus par ces auteurs confirment que les procédés de mise en forme à chaud permettent une amélioration de la performance des matériaux thermoélectriques, qui demeure cependant inférieure de 12% aux valeurs des monocristaux [MIU00]. Kajihara et al. proposent que cette amélioration provienne d'une plus grande texture cristallographique [KAJ98]. En effet, ils comparent la distribution des plans, obtenus par rayons X, pour les pièces ayant uniquement subi un pressage à chaud et ceux ayant subi un pressage à chaud suivi d'un forgeage à chaud, fig. 2.3. On remarque que la fonction de distribution de l'orientation, qui est de type gaussienne, est plus aigue et plus centrée pour les échantillons pressés et déformés que pour les échantillons pressés seulement, démontrant une orientation préférentielle plus importante.

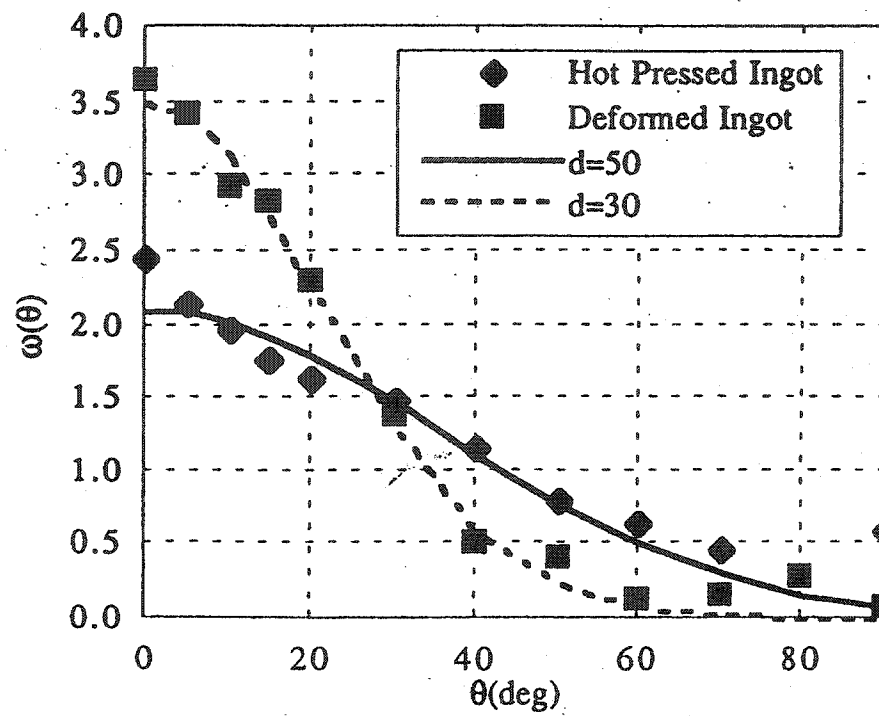


Figure 2.3 Distribution de l'orientation pour le pressage à chaud et le forgeage à chaud [KAJ98]

2.2 Anisotropie des alliages thermoélectriques

Les alliages thermoélectriques, à cause de leur architecture atomique, démontrent une anisotropie de leurs propriétés thermoélectriques. La compréhension de cette anisotropie est essentielle car c'est en s'assurant que l'axe c soit parfaitement orienté perpendiculairement à la direction de courant qu'il est possible d'obtenir la meilleure performance thermoélectrique dans les dispositifs de refroidissement. L'alignement de l'axe c dépendra de la technique d'élaboration choisie. En effet, les techniques de croissance permettent un alignement quasi parfait du plan de clivage perpendiculairement à l'interface solide-liquide, basée sur l'utilisation d'une amorce permettant une croissance par épitaxie [ROS59]. Le contrôle de l'alignement de l'axe c pour les technologies utilisant la métallurgie des poudres est beaucoup plus complexe. En effet, chaque grain de poudre s'orientant de manière complètement aléatoire, les pièces produites sont initialement isotropes. Plusieurs auteurs [FUK96, KAJ98, MIU00, SIM01, GER02] ont utilisé différents procédés de mise en forme pour obtenir une orientation préférentielle de l'axe c pour les pièces produites par métallurgie des poudres, tel que le pressage à chaud, le forgeage à chaud et l'extrusion. Ces auteurs ont aussi étudié la relation entre la bonne performance thermoélectrique et l'orientation cristallographique. Ils ont donc tenté de quantifier cette texture cristallographique. Une des méthodes les plus simples afin d'étudier la présence d'une orientation préférentielle est la mesure des propriétés physiques macroscopiques, λ et ρ , selon deux directions perpendiculaires, soit parallèlement et perpendiculairement à la direction de travail. Le tableau suivant présente

l'influence du procédé sur l'obtention d'une texture cristallographique et l'importance de l'orientation sur la figure de mérite, Z .

Tableau 2.4 Anisotropie des propriétés des alliages thermoélectriques

Procédés	Type	$\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$	$\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$	$\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$	$Z_{\parallel} (10^{-3} K^{-1})$	Références
Pressage à chaud	n	1,020	1,5	0,56	2,23	[KAJ98]
	p	0,966	1,15	0,79	2,89	
Forgeage à chaud	n	1,016	1,63	0,40	2,56	
	p	0,995	1,44	0,65	3,01	
Pressage à chaud	n	1,003	n/d	0,79	1,74	[GER02]
Pressage à chaud	n	1,01	1,33	0,54	2,21	[FUK96]
Extrusion	n	1,03	n/d	0,59	2,52	[BEL01]
Monocristaux	p	1,025	2,6	0,35	3,20	[CAI92]

Les résultats suggèrent que l'amélioration de la figure de mérite qui est due à une meilleure orientation cristallographique provient de la diminution du produit de la conductivité thermique et de la résistivité électrique tout en conservant un coefficient de Seebeck constant, dû à son caractère essentiellement isotrope. On remarque aussi que l'effet de l'orientation cristallographique préférentielle est plus marqué pour les alliages de type n que pour les alliages de type p.

D'autres méthodes microscopiques sont aussi utilisées afin de caractériser la présence d'une texture cristallographique, tel que la diffraction par rayons X [MIU00, SIM01, HON03]. Les figures suivantes présentent les clichés de diffractions obtenus.

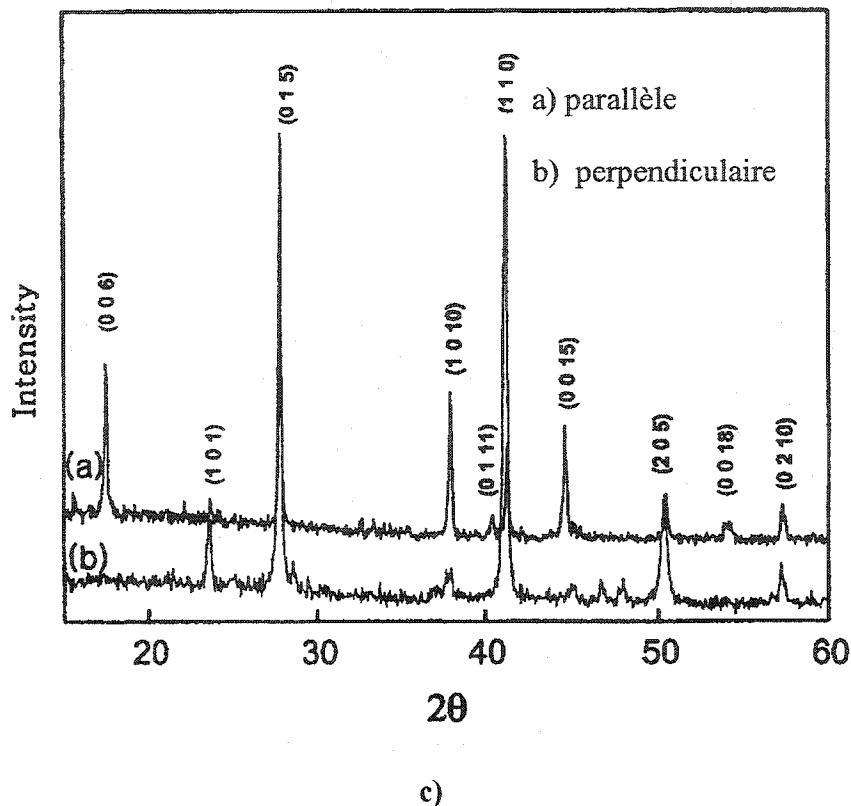


Figure 2.4 Clichés de diffraction obtenus sur des plans parallèle et perpendiculaire d'alliages thermoélectriques extrudés à chaud a) [MIU00], b) [SIM01] et c) [HON03]

Ces clichés montrent bien que l'intensité relative des plans (003), (006), (0015) et (0018), qui sont des réflexions provenant des plans basaux, permet de quantifier la texture cristallographique de l'alliage produit. En effet, les plans basaux s'orientent très clairement parallèlement à l'axe d'extrusion et, de la même façon, l'axe c qui est perpendiculaire aux plans basaux s'oriente perpendiculairement à l'axe d'extrusion.

2.3 Influence des paramètres d'extrusion

L'extrusion à chaud d'alliages thermoélectriques a été privilégiée par différents auteurs afin de produire différents alliages thermoélectriques [SEO97b, MIU00, SIM01, HON03]. Leurs différents résultats permettent d'étudier l'influence de certains paramètres d'extrusion sur les propriétés des alliages thermoélectriques. L'influence de la température d'extrusion sur la figure de mérite a été étudiée par [MIU00] sur un alliage de Bi_2Te_3 , cet alliage ne présente cependant pas les valeurs absolues les plus élevées de figure de mérite à la température ambiante. Le tableau suivant qui présente l'influence de la température d'extrusion sur la figure de mérite permet de comparer les résultats obtenus pour un alliage de Bi_2Te_3 à ceux obtenus pour un alliage plus performant, le $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.85}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.15}$ [SEO97b].

Tableau 2.5 Température d'extrusion et figure de mérite

Composition	Température (°C)	Z (10^{-3}K^{-1})	Références
Bi_2Te_3	420	2,25	[MIU00]
	450	2,18	
	500	2,12	
$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.85}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.15}$	440	2,62	[SEO97b]

Miura et al. expliquent ces résultats par l'augmentation de la conductivité thermique pour les températures d'extrusion plus élevées dû à l'augmentation de la diffusion des phonons [MIU00].

L'influence du ratio d'extrusion a été étudiée par [HON03], les résultats présentés à la figure 2.5 montrent une plus grande orientation cristallographique pour un ratio d'extrusion plus élevé.

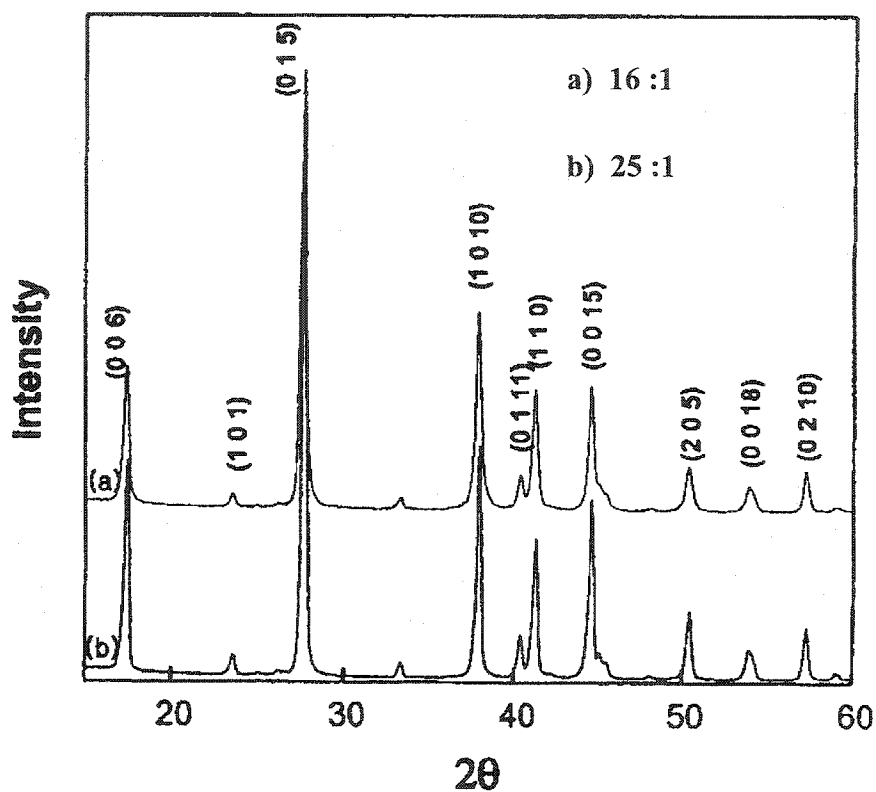


Figure 2.5 Influence du ratio d'extrusion sur l'orientation cristallographique [HON03]

Ce résultat est expliqué par à une déformation plastique plus importante associée à une température de recristallisation plus faible qui favorise la formation de grains préférentiellement orientés.

2.4 Déformation et texture

Le procédé d'extrusion peut être considéré comme un procédé de mise en forme par tension restreinte, c'est à dire étant composé de tension pure et d'une pression hydrostatique. Dans le cas d'une pièce axisymétrique, la distribution de l'orientation du réseau sera indépendante par rapport à une rotation de l'axe d'extrusion. Ainsi, en général, une ou deux directions cristallographiques s'orienteront parallèlement à l'axe de la tige tandis que les autres directions cristallographiques seront distribuées plus ou moins aléatoirement par rapport à l'axe, ce qui est appelé la texture en fibres [GAM01].

Cependant, la texture est plus complexe en surface des tiges qu'au centre dû aux fortes contraintes de cisaillement causées par le frottement. En effet, le mode de déformation aura une influence sur l'apparition d'une texture cristallographique en changeant les directions stables [LEE01]. Ainsi, on doit s'attendre à des orientations préférentielles différentes pour les régions fortement cisailées par rapport aux régions uniquement étirées, entraînant une hétérogénéité supplémentaire dans les pièces extrudées.

Les figures de pôles suivantes, fig. 2.6, présentent bien l'importance du mode de déformation sur l'orientation préférentielle de certains plans. En effet, dépendant du mode de déformation, qu'il soit en tension pure ou en cisaillement pur, les systèmes de glissement seront différents, entraînant une orientation différente des plans stables.

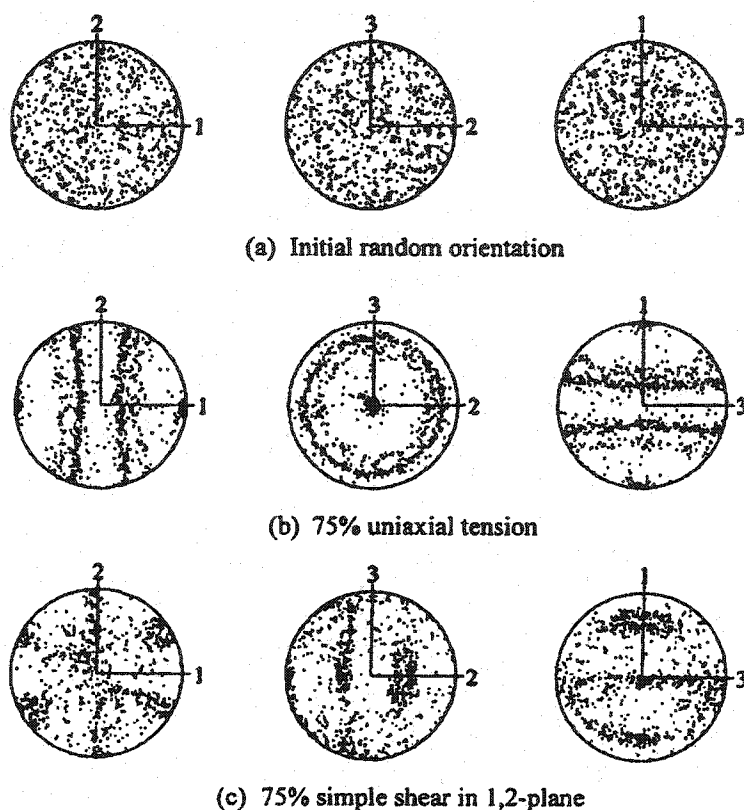


Figure 2.6 Figures de pôles obtenues pour un matériau ayant subi a) aucune déformation plastique, b) déformation de 75% en tension pure et c) déformation de 75% en cisaillement pur [LEE01]

Bien qu'il semble possible de prédire à partir de modèles phénoménologiques la texture résultant d'une déformation plastique pour les états non-recrystallisés, les théories existantes s'écartent des résultats expérimentaux en ce qui concerne les procédés de déformation avec recristallisation dynamique [FJE97]. Ainsi, il semble difficile de prédire avec précision la texture finale des produits qui ont subi un procédé de mise en forme à chaud, et de prévoir l'influence qu'auront certains paramètres de mise en forme sur la texture.

2.5 Simulation numérique et extrusion

La simulation numérique des procédés de mise en forme s'installe de plus en plus dans l'industrie comme un outil permettant de comprendre l'écoulement de la matière afin d'éviter les défauts de fabrication. Divers procédés de mise en forme ont ainsi pu être simulés à partir de logiciels d'éléments finis pour différents matériaux. Les principaux problèmes reliés à l'extrusion de pièces complexes sont l'écoulement du matériau et les différents facteurs pouvant l'influencer. Ainsi, une légère perturbation locale dans la géométrie de la filière, dans le coefficient de frottement, ou dans la distribution de la température peut induire de grandes variations dans la section des pièces produites. Peu de résultats fiables de simulations tridimensionnelles de l'extrusion de pièces complexes ont donc été réalisés [WAG01]. En effet, seules des problèmes simplifiés, utilisant un maillage grossier, ont pu être exécutés. Ces résultats ne permettent pas de représenter l'écoulement complexe dans les zones de cisaillement intense.

Les cas plus simples d'extrusion de pièces axisymétriques ont pu être simulés avec plus de succès dans un environnement bidimensionnel. Les figures 2.7 a) et b) présentent la simulation numérique de l'extrusion à travers deux filières de géométries différentes et l'influence de la géométrie sur l'écoulement et la vitesse de déformation du matériau. De plus, la figure 2.8, qui est une vue agrandie de la figure 2.7 b), présente la capacité de la simulation de prédire des défauts d'extrusion tel que la formation d'un entonnoir. En effet, on remarque un décollement de la matière, au centre de l'extrusion, en contact avec l'outil supérieur. Le champ de vitesse montre bien l'écoulement radial rapide, typique des derniers moments de l'extrusion, entraînant la formation d'un trou axial au centre de la

tige extrudée. La formation d'un entonnoir est influencée par la géométrie de la filière car le décollement est uniquement observé pour la filière à angle droit.

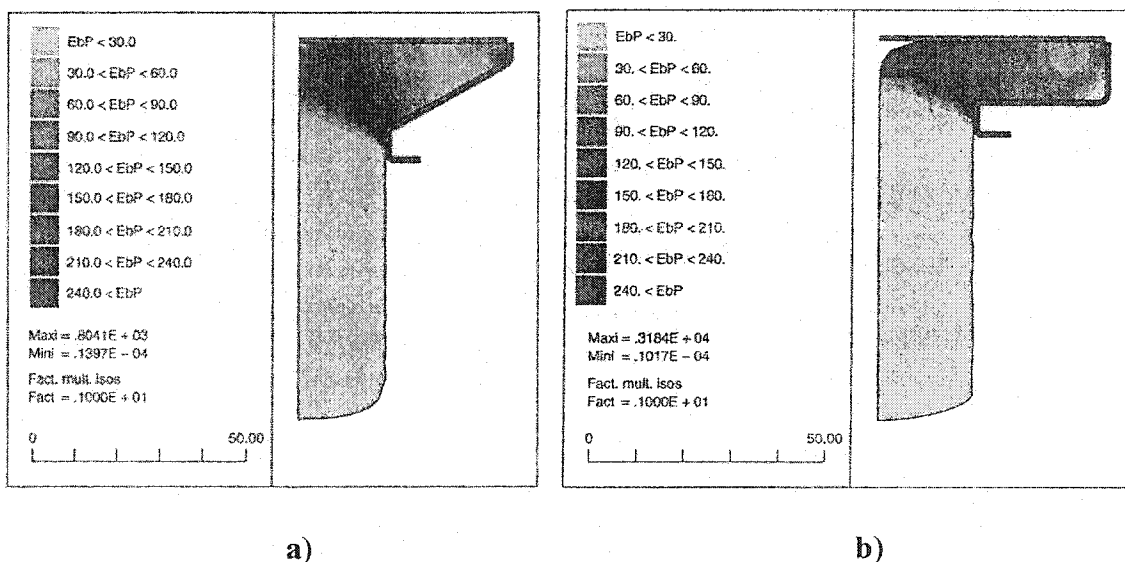


Figure 2.7 Simulation numérique de l'extrusion, a) isovaleurs de la vitesse de déformation pour une filière ayant un angle de 60° et b) isovaleurs de la vitesse de déformation pour une filière à angle droit [WAG01]

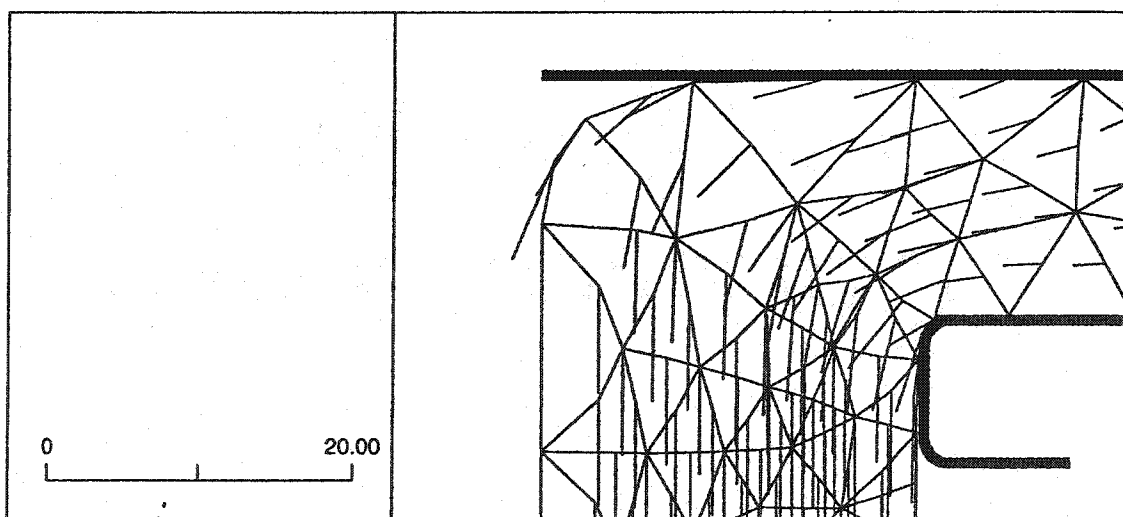


Figure 2.8 Champ de vitesse et formation d'un entonnoir pour une filière à angle droit [WAG01]

Chapitre 3 : Méthodologie expérimentale

Ce troisième chapitre présente la méthodologie expérimentale utilisée lors de cette étude. En effet, les techniques de mise en œuvre d'alliages thermoélectriques seront abordées, ainsi que les techniques de caractérisations de ces alliages. De plus, la méthodologie utilisée pour la simulation numérique de l'extrusion sera décrite.

3.1 Procédé de mise en œuvre d'alliages thermoélectriques

3.1.1 Mécanosynthèse

La matière première utilisée pour la production d'alliages thermoélectriques est constituée d'éléments purs (99,999%) sous forme de grenailles (fig 3.1) produites par la compagnie 5N Plus. Toutes manipulations de matières premières se font dans une boîte à gants à atmosphère d'argon pour éviter les contaminations atmosphériques et pour des raisons de santé et de sécurité pour les utilisateurs. Le transfert des grenailles à l'attriteur se fait dans une bouteille scellée à atmosphère d'argon.

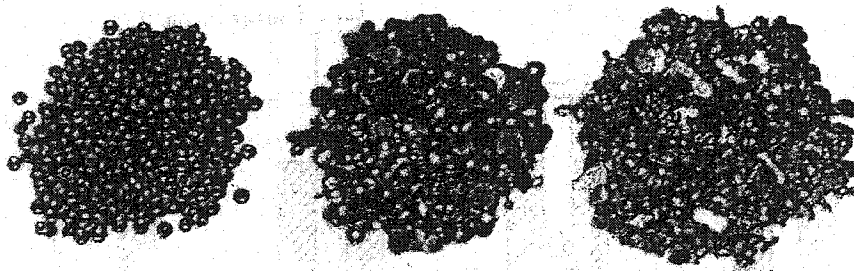


Figure 3.1 Photographie de la matière première

Afin de produire la poudre alliée pour la production de matériaux thermoélectriques, la technique de la mécanosynthèse a été utilisée. Elle permet d'obtenir une taille de

particules entre 5 à 10 μm . La figure 3.2 présente l'équipement utilisé pour créer l'alliage de façon mécanique. L'attriteur présenté est le modèle 1-S de la compagnie Union Process, qui est utilisé avec une cuve de 10 litres et d'un moteur de 3 Hp. Toutes les composantes touchant l'intérieur de la cuve (billes, agitateur, valve de chargement et de déchargement, couvercle) et ainsi en contact avec la poudre sont faites d'acier inoxydable. L'intérieur de la cuve est maintenu sous une atmosphère d'argon afin d'éviter toute contamination atmosphérique. La vitesse de l'agitateur a été fixée à 450 tr/min, lors d'essais expérimentaux précédents.

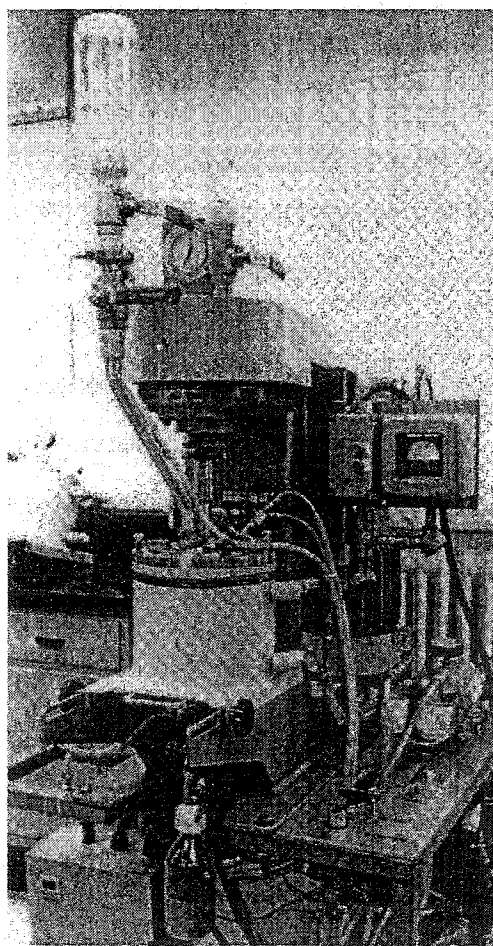


Figure 3.2 Photographie de l'attriteur

3.1.2 Pressage

Lorsque la poudre alliée est obtenue, elle est déchargée et transportée à l'intérieur d'une bouteille scellée et insérée dans la boîte à gants afin de subir l'étape de pressage sous atmosphère contrôlée et sans contact avec l'utilisateur. Des pièces à vert sont obtenues par pressage uniaxial à froid, selon les étapes suivantes (figure 3.3).

- a) Mise en place de la matrice et chargement de la poudre
- b) Mise en place de la rondelle métallique supérieure
- c) Pressage et maintien
- d) Éjection de la pièce à vert

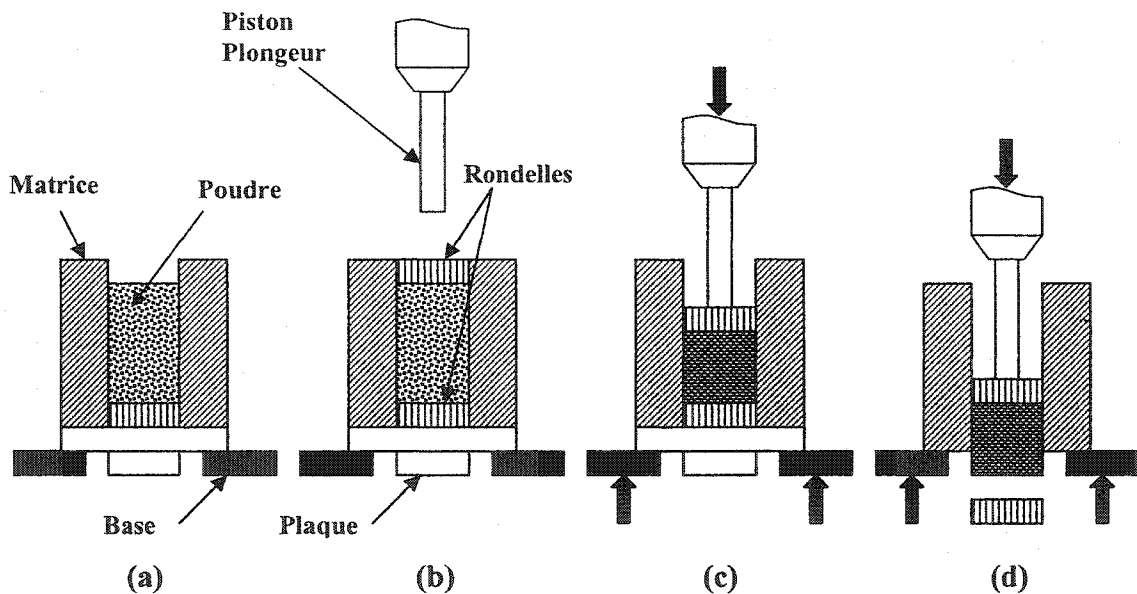


Figure 3.3 Schéma du pressage uniaxial

Les pièces à vert produites ont des dimensions de 63,5, 76,2 et 84,6 mm de diamètres et d'épaisseurs variables dépendant de la charge initiale de poudres. Le pressage à froid permet d'atteindre une densité de $7,8 \text{ g/cm}^3$, soit près de 80% de densité relative, pour

une charge de 1300 kN. Les parois de la matrice et des rondelles peuvent ou ne peuvent pas être lubrifiées à l'aide de l'application d'une suspension de graphite de type DAG154. La lubrification permet d'éviter l'hétérogénéité de la densité à travers le rayon de la pièce mais peut entraîner l'introduction d'inclusions de graphite non désirables dans les étapes subséquentes du procédé. Il est à noter que la matrice et les rondelles métalliques sont faites d'acier 4340.

3.1.3 Frittage

Le frittage des pièces à vert, s'effectue à même le système d'extrusion et est bien sûr sous atmosphère d'argon. En incorporant l'étape de frittage au système d'extrusion, on évite une étape de transport et le frittage peut se faire sous une pression uniaxiale. Le frittage se fait à une température variant entre 440°C et 500°C pendant une période variant entre 1 à 2 heures. Lors de l'application d'une pression uniaxiale, on utilise une charge de 325 kN.

3.1.4 Extrusion

Le montage du système d'extrusion est présenté à la figure 3.4 et est composé de :

- a) Cylindre d'extrusion (comprenant la filière, le pilon et la rondelle)
- b) Système de chauffage, thermocouples et isolants thermiques
- c) Presse et tablier de la presse
- d) Système d'alimentation en argon

La presse possède une capacité de 100 tonnes et provient de la compagnie Enerpac. Compte tenu que ce système sert à l'extrusion à chaud, toutes les parties du cylindre

d'extrusion sont fabriquées en acier à outil H13. Le système d'alimentation en argon permet de travailler sous atmosphère inerte, et un joint statique entre le cylindre d'extrusion et le tablier de la presse permet de garder l'étanchéité du système. Le système de chauffage permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 500°C et les extrusions s'effectuent à des températures variant entre 440°C et 500°C. La vitesse de déplacement du piston plongeur se situe entre 0,01 mm/sec et 0,005 mm/sec pour une charge maximale de 1300 kN.

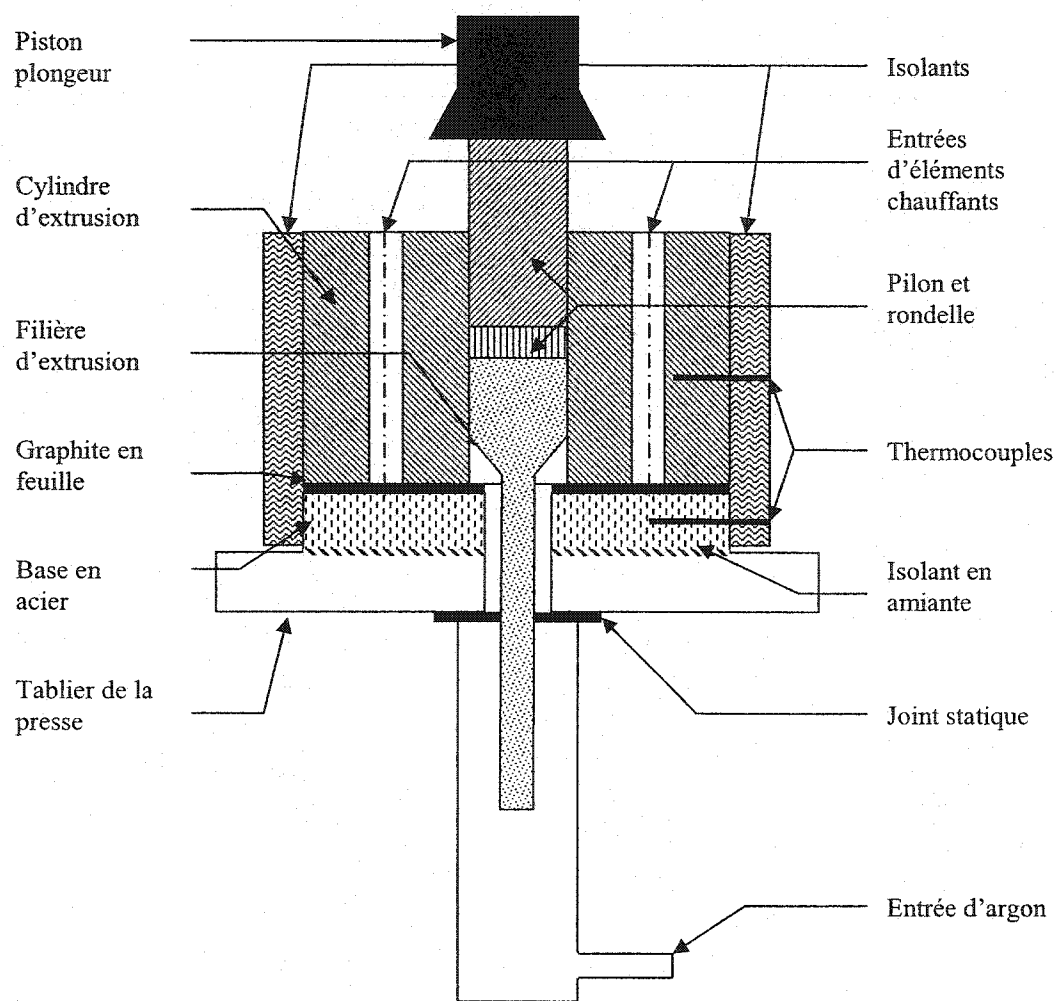


Figure 3.4 Schéma du système d'extrusion

3.2 Caractérisation des alliages thermoélectriques

Les alliages thermoélectriques extrudés ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques. La méthode de Harman permet la mesure des propriétés thermoélectriques des alliages, principalement de la figure de mérite [GOL86]. La résistance mécanique des alliages extrudés est obtenue à l'aide d'essais de flexion à trois points. Finalement la texture obtenue lors de l'extrusion est caractérisée par la diffraction des rayons X.

3.2.1 Propriétés thermoélectriques

La méthode de Harman permet la mesure de différentes propriétés thermoélectriques. Elle est principalement utilisée pour obtenir la figure de mérite, Z , ainsi que la résistivité électrique, ρ . La mesure se fait à l'aide du montage présenté à la figure 3.5.

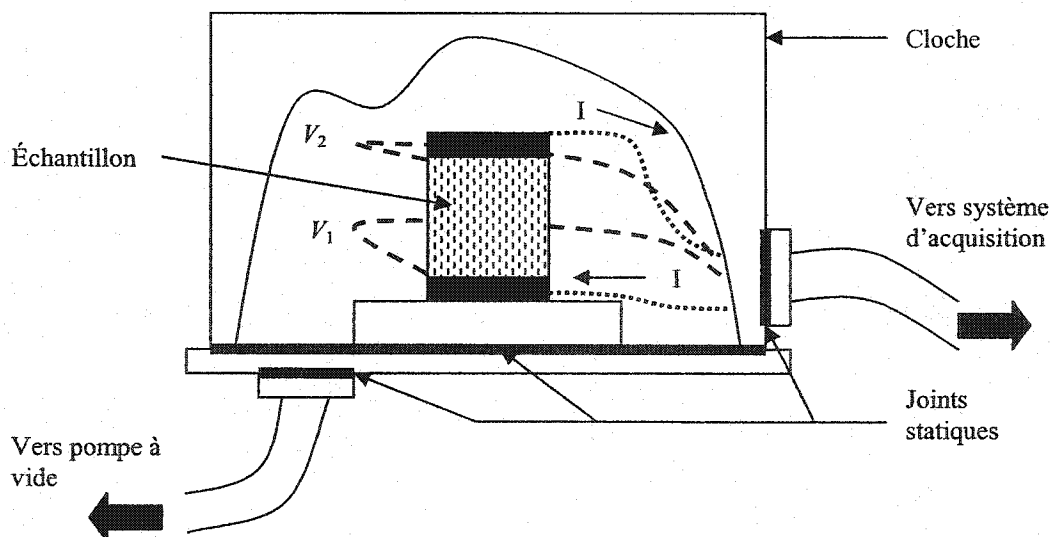


Figure 3.5 Schéma du montage pour la méthode de Harman

La figure 3.6 montre la représentation schématique du changement de la différence de potentiel sur les bords de l'échantillon d'un matériau thermoélectrique au passage d'un courant I .

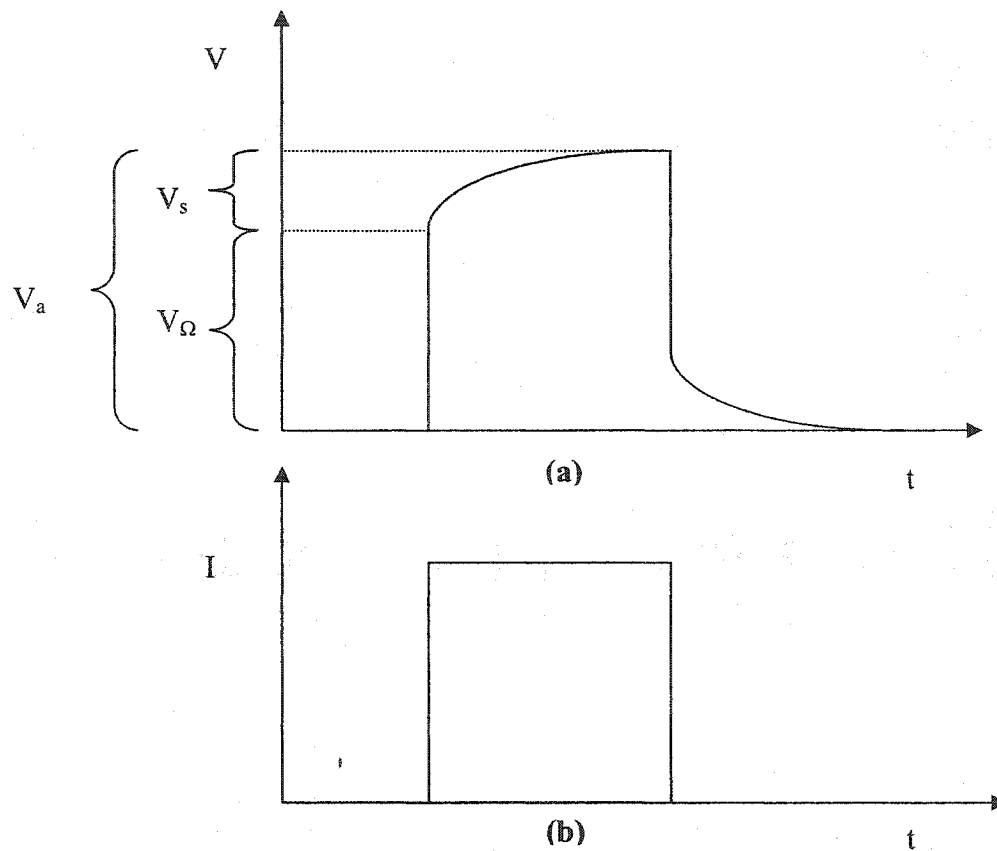


Figure 3.6 Réponse du matériau thermoélectrique (a) à l'imposition d'un courant (b)

En faisant passer un courant à travers l'échantillon, on peut lire une différence de potentiel, V_{Ω} ($V_2 - V_1$), due à la réponse ohmique à l'aide des sondes fixées à l'échantillon.

La valeur de la résistivité peut ainsi être obtenue par la formule suivante :

$$\rho = \frac{V_{\Omega}}{I} \frac{S}{e} \quad (3.1)$$

où S et e sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon. De plus, lorsqu'un courant circule à travers un échantillon thermoélectrique, il y a apparition d'une différence de potentiel due aux effets Seebeck et Peltier. En comparant cette différence de potentiel à celle issue de la résistance électrique de l'échantillon, on peut déterminer directement la figure de mérite (GOL86). En effet, si un courant direct, I , circule suffisamment longtemps pour qu'un régime permanent s'établisse à travers l'échantillon et qu'il n'y ait aucune perte de chaleur, le transfert de chaleur d'un bout à l'autre de l'échantillon se fera au taux de $|\alpha|IT$, α étant le coefficient différentiel de Seebeck entre l'échantillon et le fil conducteur. Ce transport de chaleur est balancé par le taux de conduction thermique, $\lambda S \Delta T / e$, où ΔT est la différence de température entre les bouts de l'échantillon séparés d'une distance de e . Ainsi,

$$|\alpha|IT = \frac{\lambda S \Delta T}{e} \quad (3.2)$$

La différence de température, ΔT , entraîne une différence de potentiel entre les contacts donnée par :

$$|\alpha|\Delta T = \frac{e\alpha^2 IT}{S\lambda} \quad (3.3)$$

La différence de potentiel sous condition adiabatique, V_a , s'exprime ainsi sous la forme d'une somme de deux différences de potentiel, celle de la réponse ohmique, V_Ω , et celle due à la réponse Seebeck, V_s :

$$V_a = V_\Omega + V_s = \frac{eI\rho}{S} + \frac{\alpha^2 eIT}{S} = V_\Omega \left(1 + \frac{\alpha^2 T}{\rho\lambda} \right) \quad (3.4)$$

Et en remplaçant $\alpha^2/\rho\lambda$ par la figure de mérite adimensionnelle, Z , on obtient :

$$ZT = \frac{V_a}{V_\Omega} - 1 \quad (3.5)$$

3.2.2 Essais mécaniques

Des essais mécaniques de type flexion à 3 points ont été utilisés afin de caractériser les propriétés mécaniques des alliages extrudés. Les essais ont été faits selon la norme ASTM E855. Ce type d'essais a été sélectionné car il permet également l'étude de l'anisotropie des propriétés mécaniques compte tenu de la taille des échantillons pouvant être utilisés. En effet, deux types d'échantillons de même dimension ont été testés mécaniquement, soit des échantillons parallèles et perpendiculaires à l'axe d'extrusion. Les échantillons sont de forme parallélépipédique de dimension 5×5×25,4 mm. L'équation suivante permet de déterminer la contrainte à la rupture à partir des données expérimentales.

$$|\sigma_{flex}| = \frac{3}{2} \left(\frac{FL}{bh^2} \right) \quad (3.6)$$

où F est la charge appliquée au centre de l'éprouvette, b et h sont respectivement la largeur et la hauteur de l'éprouvette et L est la distance entre les appuis.

3.2.3 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Phillips avec le rayonnement $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. Cette technique permet l'étude de la texture cristallographique de l'alliage extrudé.

Cette méthode d'évaluation semi-quantitative du degré d'orientation du matériau est une méthode simple pour visualiser l'orientation préférentielle obtenue lors de l'extrusion. En effet, la réflexion du faisceau incident de rayons X sur la surface étudiée permet de quantifier les plans parallèles à cette surface. Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse principalement à l'orientation des plans basaux qui doivent être parallèles à l'axe d'extrusion. Ainsi, lors de l'obtention d'un cliché de diffraction, on calcule la somme des intensités des réflexions appartenant à la famille des plans $(00l)$ et la somme d'intensités de tous les plans (hkl) afin d'obtenir un rapport P [HON03].

$$P = \frac{\sum (00l)}{\sum (hkl)} \quad (3.7)$$

Ce rapport P tendra vers 1 si uniquement les plans basaux sont orientés parallèlement à la surface. L'étude de la variation de P permet de comparer le degré d'orientation de différents échantillons.

3.3 Simulation numérique

Il existe différents logiciels de modélisation numérique utilisant des codes d'éléments finis. Le logiciel FORGE2[®] qui permet la modélisation numérique de géométrie axisymétrique sera utilisé. Le schéma suivant présente le fonctionnement interne du logiciel et les interactions entre les différentes composantes du logiciel.

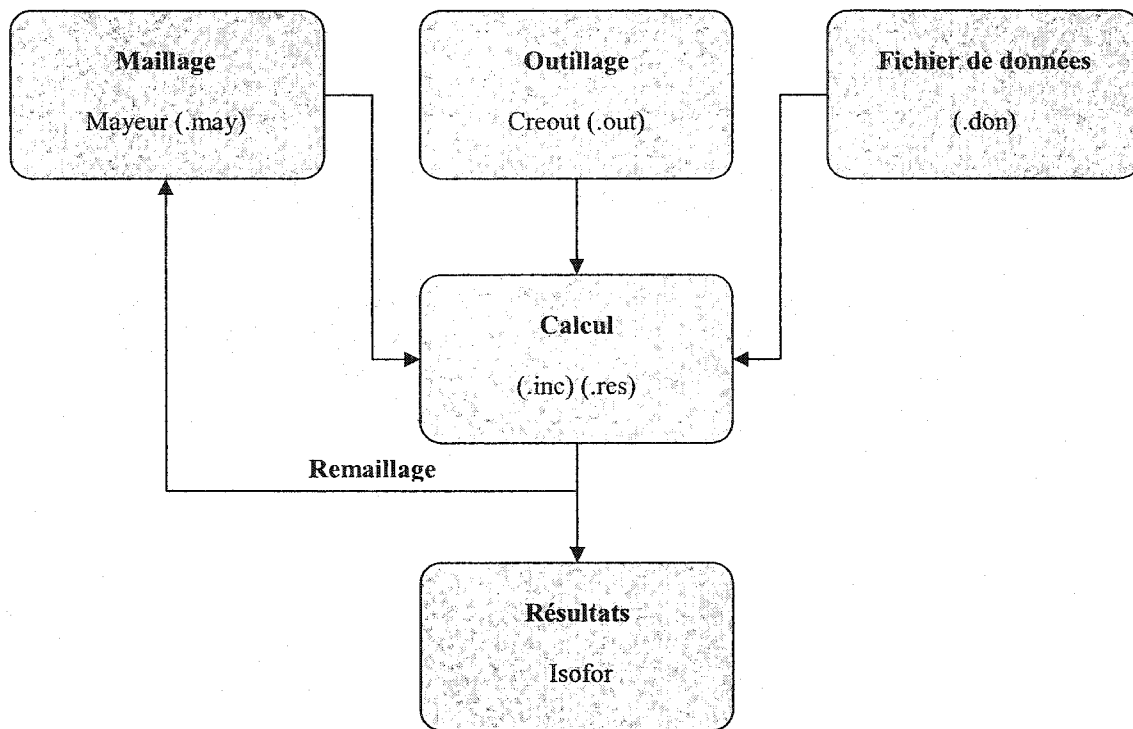


Figure 3.7 Schéma du logiciel FORGE2[®]

3.3.1 Le maillage

Un maillage est un ensemble d'éléments qui doivent couvrir une région sans chevauchement. Le but du générateur de maillage est de construire le meilleur volume

maillé avec un nombre acceptable de nœuds sans déformer la géométrie de la pièce. En effet, la résolution des résultats dépend fortement du raffinement du maillage. Cependant, le temps de calculs et l'espace mémoire nécessaire en dépendent aussi d'où l'importance de chercher un compromis acceptable.

Le maillage initial ainsi que les étapes de remaillage ont été exécutés automatiquement à l'aide du programme MAYEUR. Le maillage est divisé en éléments triangulaires à six nœuds. Certains paramètres doivent être fournis par l'utilisateur au programme de maillage et de remaillage automatique, tels que le nombre de nœuds maximal et la taille maximale d'un élément. Le nombre de nœuds maximal a été fixé à 1000 et la taille maximale d'un élément qui doit correspondre au plus petit détail de l'outillage est de 2 mm.

3.3.2 L'outillage

Le programme CREOUT permet la description géométrique et cinématique des outils utilisés. Le programme intègre aussi le fichier de maillage pour caler l'outil sur la pièce et calculer les nœuds en contact. La cinématique de l'outil a été fixée à une vitesse de déplacement de l'outil supérieur de 0,01 mm/sec.

3.3.3 Le fichier de données

Toutes les informations nécessaires au bon déroulement d'une modélisation numérique sont incluses dans un fichier de données (.don). Les données nécessaires au déroulement du calcul sont contenues dans le fichier de données sous différents modules. Le premier module contient le nom des fichiers de maillage et d'outillage utilisés lors de la

modélisation. Un module rhéologie contient la valeur des paramètres des lois de comportement K et m déterminés par l'analyse des résultats expérimentaux de l'extrusion. En effet, à l'aide de l'équation 1.17, 1.18 et 1.19 on détermine la valeur de K à partir des données expérimentales de pression où l'on a utilisé pour m la valeur de 0,2 qui correspond à une valeur typique pour les matériaux mis en forme à chaud. Ce module contient aussi le coefficient de frottement, α . Lors d'un calcul avec couplage thermomécanique, les informations sur les conditions thermiques de la simulation et sur les constantes du matériau et des outils utilisés sont aussi décrites dans ce fichier. Une section histoire du fichier comprend l'enchaînement des différents fichiers de remaillage automatique.

Les résultats du calcul apparaissent sous deux formes. Le fichier .res donne la description des différentes étapes du calcul et le fichier .inc permet le dépouillement des résultats sous forme graphique.

3.3.4 Fichiers résultats

Le programme ISOFOR permet l'analyse des résultats à différents incréments du calcul. Il lit le fichier .inc et présentent les valeurs de déformation, de contraintes, de température sous forme de cartes isovaleurs.

Chapitre 4 : Présentation des résultats

Le but de ce chapitre est premièrement de présenter les résultats obtenus pour les alliages thermoélectriques extrudés à chaud et de les situer par rapport aux résultats présentés dans la littérature. Deuxièmement, on désire étudier l'influence de certains paramètres d'extrusion sur les propriétés des alliages. Finalement, les résultats des simulations numériques seront présentés afin d'en retirer les informations pertinentes sur le procédé d'extrusion.

Tout d'abord, afin de comparer les résultats des alliages extrudés à ceux présentés dans la littérature, des mesures des propriétés thermoélectriques et mécaniques ont été effectuées. Les mesures de Harman nous permettent d'obtenir les propriétés thermoélectrique, Z , et physique, ρ , alors que les essais de flexion trois points nous donnent les propriétés mécaniques des alliages. De plus, la mesure de ces propriétés selon deux directions perpendiculaires, soit parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'extrusion, et l'étude des clichés de diffraction des rayons X, permettent de caractériser des propriétés des alliages étudiés.

Deuxièmement, différentes séries d'extrusions à paramètres constants ont permis d'isoler l'influence de certains paramètres d'extrusion sur les propriétés des alliages extrudés. Le ratio d'extrusion, la température d'extrusion ainsi que les conditions de frottement sont les paramètres qui ont ainsi été étudiés.

La qualité des produits extrudés dépend de leurs propriétés mais aussi de l'absence de défauts. Ainsi, les défauts d'extrusion observés lors des essais expérimentaux seront présentés.

Finalement, la simulation numérique de procédés de mise en forme permet d'obtenir plusieurs informations sur l'écoulement de la matière et sur l'influence des paramètres du procédé sur cet écoulement. Les cartes d'isovaleurs de déformation équivalente et de vitesse d'écoulement ainsi que l'évolution d'un marquage numérique permettent de visualiser l'influence de divers paramètres sur l'écoulement du matériau sous contrainte.

4.1 Propriétés des alliages extrudés

Dans cette première section, les propriétés générales des alliages étudiés, autant de type p que de type n, seront présentées. Les propriétés sont tirées de l'ensemble des essais expérimentaux effectués et permettent une comparaison avec celles présentées dans la littérature.

4.1.1 Propriétés thermoélectriques

Comme présenté précédemment, c'est par la figure de mérite qu'on caractérise la performance d'un alliage thermoélectrique. Des mesures faites par la technique de Harman permettent d'obtenir la figure de mérite ainsi que la résistivité du matériau. La composition des alliages étudiés a été fixée à $(\text{Bi}_{0.20}\text{Sb}_{0.80})_2\text{Te}_3$ pour l'alliage de type p et à $(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ pour l'alliage de type n. Les graphiques 4.1 et 4.2 présentent respectivement pour l'alliage p et l'alliage n, les résultats de différentes extrusions à composition fixe mais à des niveaux de dopants variables. Chaque tige extrudée a été caractérisée par la même technique en prenant un échantillon à la même position, soit à la fin de l'extrudât.

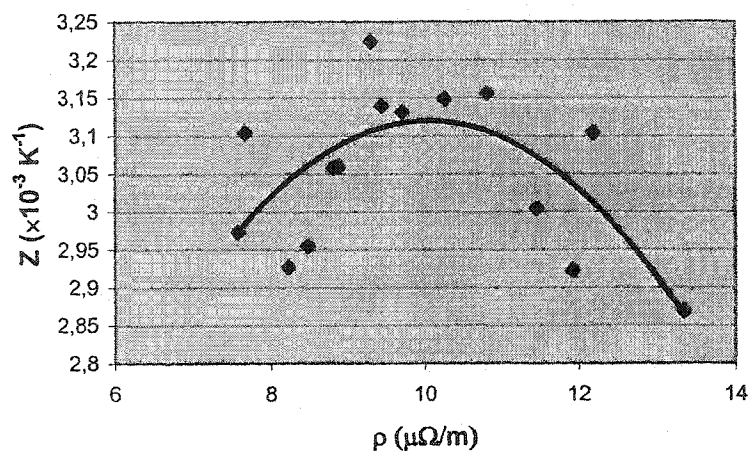


Figure 4.1 Relation résistivité et figure de mérite des alliages de type p

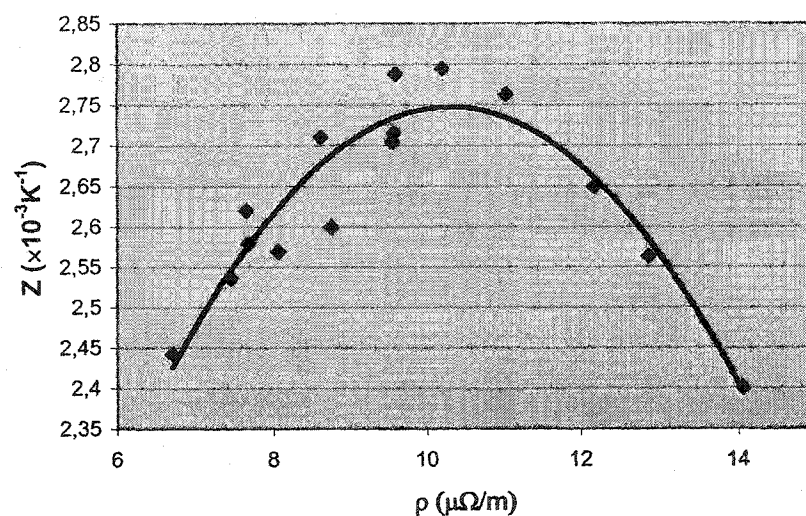


Figure 4.2 Relation résistivité et figure de mérite des alliages de type n

La courbe de tendance montre qu'on obtient la performance maximale pour une résistivité près de $10 \mu\Omega/m$. La dispersion de la résistivité, pour une composition donnée, provient principalement du niveau de dopage des alliages. Les dopants peuvent être ajoutés de façon intentionnelle par l'utilisateur afin d'obtenir la résistivité désirée, mais peuvent

aussi provenir de sources externes non-contrôlées et non-désirables tel que la contamination atmosphérique et la contamination au fer et au chrome lors de la mécanosynthèse. Ainsi, seuls les échantillons présentant des résistivités entre 9 et 11 $\mu\Omega/\text{m}$ seront considérés pour les études subséquentes afin d'écarter l'influence de la contamination et du niveau de dopage.

On remarque également que les valeurs de performance optimales pour les alliages de type p oscillent entre $3,1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $3,2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, ce qui correspond à peu près aux valeurs présentées dans la littérature pour les monocristaux. La performance des alliages de type n demeure cependant inférieure de 10% à 15% aux monocristaux, avec des valeurs optimales de figure de mérite entre $2,7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $2,8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

4.1.2 Propriétés mécaniques

Un des avantages attendu par l'utilisation d'un procédé de métallurgie des poudres pour l'élaboration d'alliages thermoélectriques est l'augmentation des propriétés mécaniques. Des essais de compression préalablement effectués sur des échantillons extrudés ont démontré une amélioration nette des propriétés mécaniques vis-à-vis les monocristaux, tableau 2.1. Des essais de flexion ont aussi été faits afin d'obtenir le comportement du matériau soumis à une tension. Le tableau 4.1 présente les résultats des essais de flexion avec le plan de fissuration parallèle à l'axe d'extrusion pour les deux types d'alliages.

Tableau 4.1 Propriétés mécaniques des alliages extrudés

Types	σ_{Flexion} (MPa)
p	48
n	56,5

On remarque en premier lieu une contrainte à la rupture supérieure pour les alliages de type n par rapport au type p d'à peu près 20% et aussi une limite à la rupture en flexion supérieure aux valeurs présentées dans la revue de littérature.

4.1.3 Anisotropie des alliages thermoélectriques

Les alliages thermoélectriques possèdent une anisotropie inhérente à leur structure cristalline. Divers essais ont été faits afin de quantifier cette anisotropie. Premièrement, au niveau des propriétés thermoélectriques, des mesures de Harman selon deux directions perpendiculaires, soit parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'extrusion, ont été effectuées sur un même échantillon. Le tableau suivant présente, pour les deux types d'alliages, les résultats de ces mesures.

Tableau 4.2 Anisotropie des propriétés thermoélectriques des alliages extrudés

Type	$\rho_{\parallel}$ ($\mu\Omega/\text{m}$)	$\rho_{\perp}$ ($\mu\Omega/\text{m}$)	$\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$	$Z_{\parallel}$ ($\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)	$Z_{\perp}$ ($\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)	$Z_{\parallel}/Z_{\perp}$
p	10,03	14,82	0,68	3,051	2,929	1,04
n	9,22	17,19	0,52	2,724	1,872	1,46

On remarque d'abord que l'anisotropie des propriétés thermoélectrique est beaucoup plus marquée pour les alliages de type n. De plus, si l'on compare les résultats avec ceux

présentés dans la littérature, tableau 2.4, l'extrusion permet d'obtenir une bonne orientation cristallographique comparativement aux procédés de pressage à chaud, mais demeure inférieure à celle obtenue pour les monocristaux.

Il est aussi intéressant de connaître l'influence de cette anisotropie sur les propriétés mécaniques de nos alliages. Ainsi, des essais de flexion ont aussi été effectués selon deux directions perpendiculaires. Le tableau suivant présente les résultats obtenus pour les deux types d'alliages.

Tableau 4.3 Anisotropie des propriétés mécaniques des alliages extrudés

Type	$\sigma_{\parallel}$ (MPa)	$\sigma_{\perp}$ (MPa)	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$
p	48	82	0,59
n	56,5	110	0,51

Contrairement aux résultats des propriétés thermoélectriques, l'effet de l'orientation cristallographique sur les propriétés mécaniques a sensiblement le même effet pour les deux types d'alliages. De plus, en regardant les faciès de rupture pour les deux alliages dans les deux directions (fig. 4.3), on remarque clairement l'effet de la texture cristallographique sur la rupture des alliages. En effet, pour la direction faible, parallèle à l'axe d'extrusion, la rupture est parfaitement fragile et se fait selon les plans de clivage, les plans basaux. Le plan de rupture est perpendiculaire au rayon de la tige. La direction forte, perpendiculaire à la direction d'extrusion, présente un faciès de rupture où les plans basaux sont perpendiculaires à la direction de propagation, expliquant l'augmentation de la contrainte à la rupture.

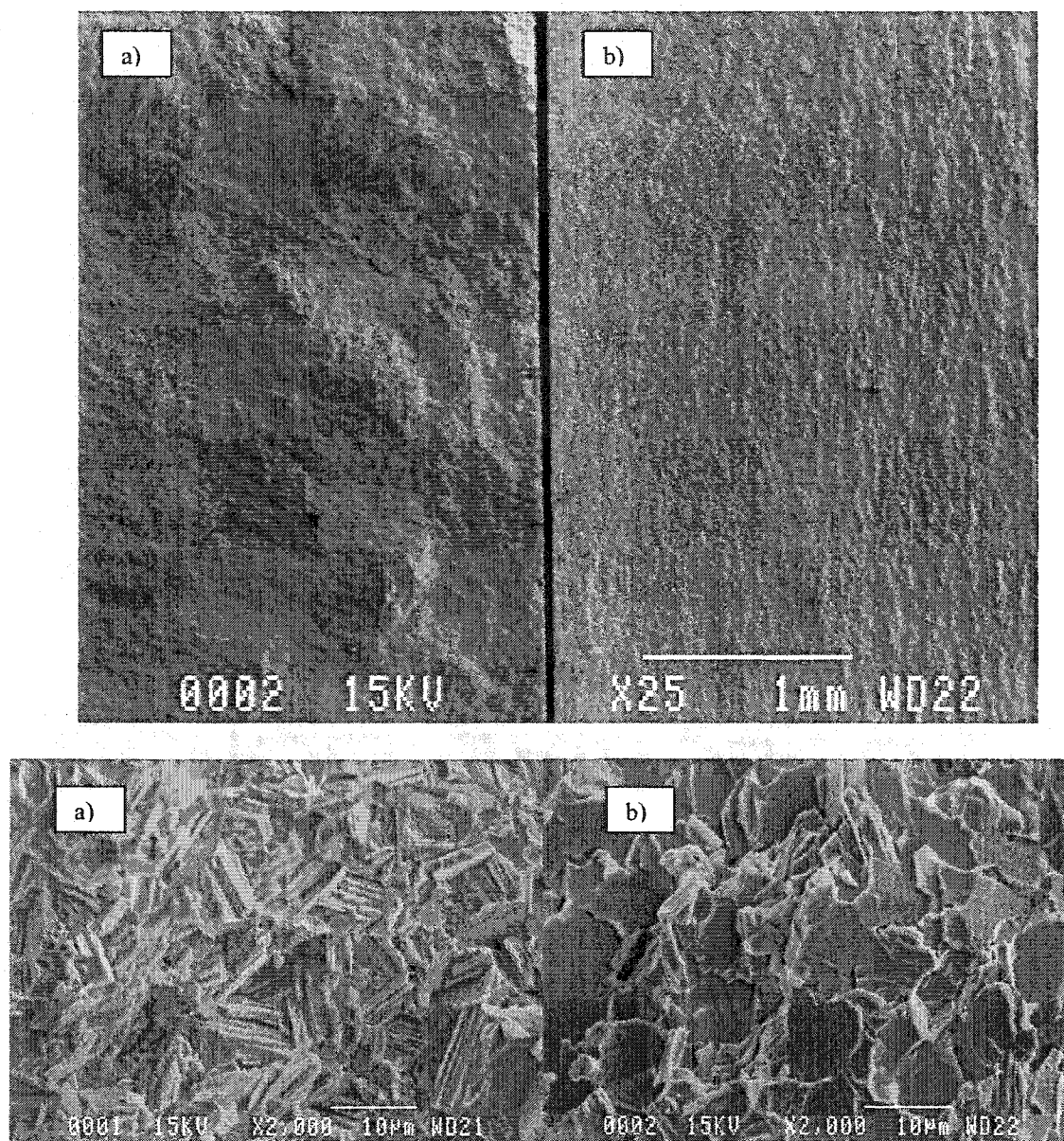


Figure 4.3 Faciès de rupture a) direction forte b) direction faible

4.2 Influence des paramètres d'extrusion

Dans le but d'améliorer les propriétés des alliages extrudés, il est important de comprendre l'influence qu'auront certains paramètres d'extrusion sur ces propriétés. Deux paramètres seront étudiés en profondeur, l'influence du ratio d'extrusion et l'influence d'un lubrifiant.

4.2.1 Le ratio d'extrusion

L'influence du ratio d'extrusion, R , a été étudiée afin de déterminer si le taux de déformation plastique subi par l'alliage aura une incidence sur les propriétés et sur l'obtention d'une texture cristallographique. Afin d'isoler l'influence du ratio d'extrusion, trois séries d'extrusions à paramètres constants, outre le ratio d'extrusion, ont été produites. De plus, dans le but d'obtenir une confiance statistique, plusieurs essais pour chaque série ont été effectués. Le tableau suivant présente le ratio d'extrusion et le nombre d'essais pour les trois séries.

Tableau 4.4 Paramètres des séries d'extrusion

Série	100	200	300
R	6,25	9	11,11
Nombres d'essais	20	13	16
Température (°C)	440		
$\dot{\epsilon} (\times 10^{-3} \text{s}^{-1})$	2,25		
Lubrifiant	DAG154		

L'étude des propriétés des tiges extrudées montre une variation de ces propriétés. Pour mesurer l'importance de ces variations, des mesures de la résistivité électrique et de la figure de mérite ont été effectuées à diverses positions le long de la tige. La position 0 correspond à la fin de la tige extrudée et les positions suivantes sont distancées de la fin de l'extrusion de la valeur indiquée. Ces mesures ont été exécutées sur les deux types d'alliages et pour trois ratios d'extrusion différents. Les huit premiers graphiques présentent l'évolution de la résistivité et de la figure de mérite le long des tiges extrudées sous forme d'histogramme pour des alliages de type p et n extrudés (séries 100 et 200).

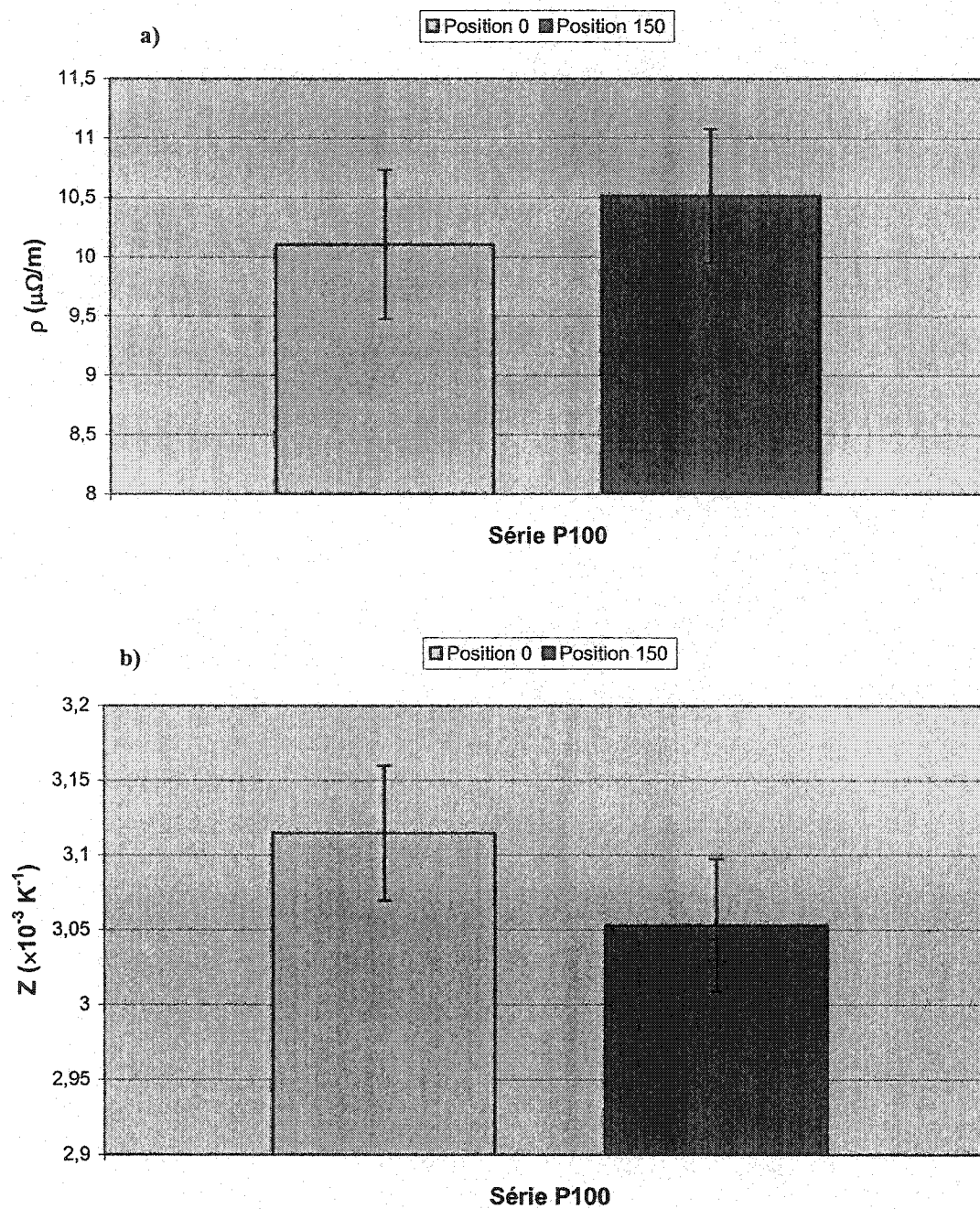


Figure 4.4 Évolution longitudinale moyenne a) de la résistivité b) de Z des alliages de type p pour la série 100

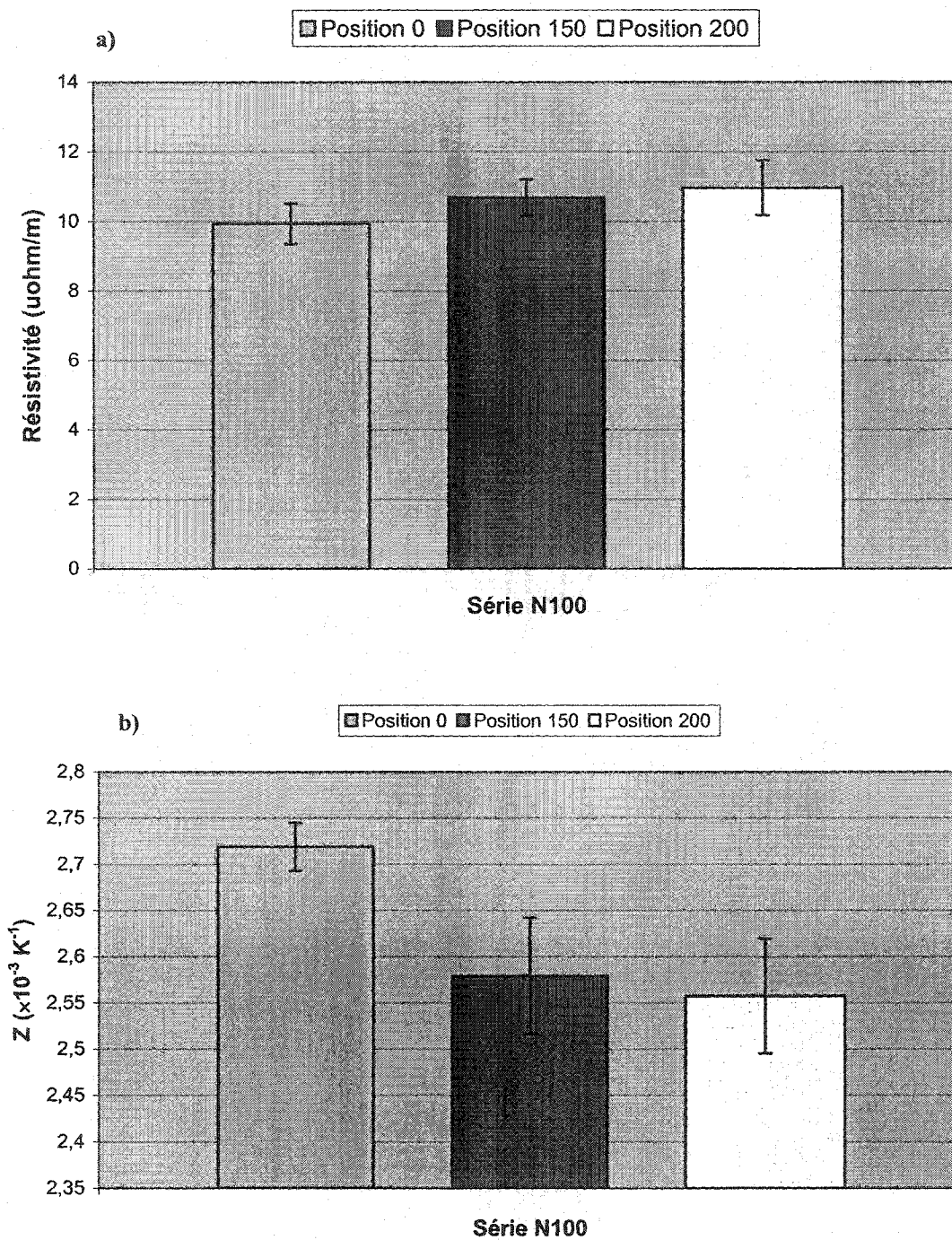


Figure 4.5 Évolution longitudinale moyenne a) de la résistivité b) de Z des alliages de type n pour la série 100

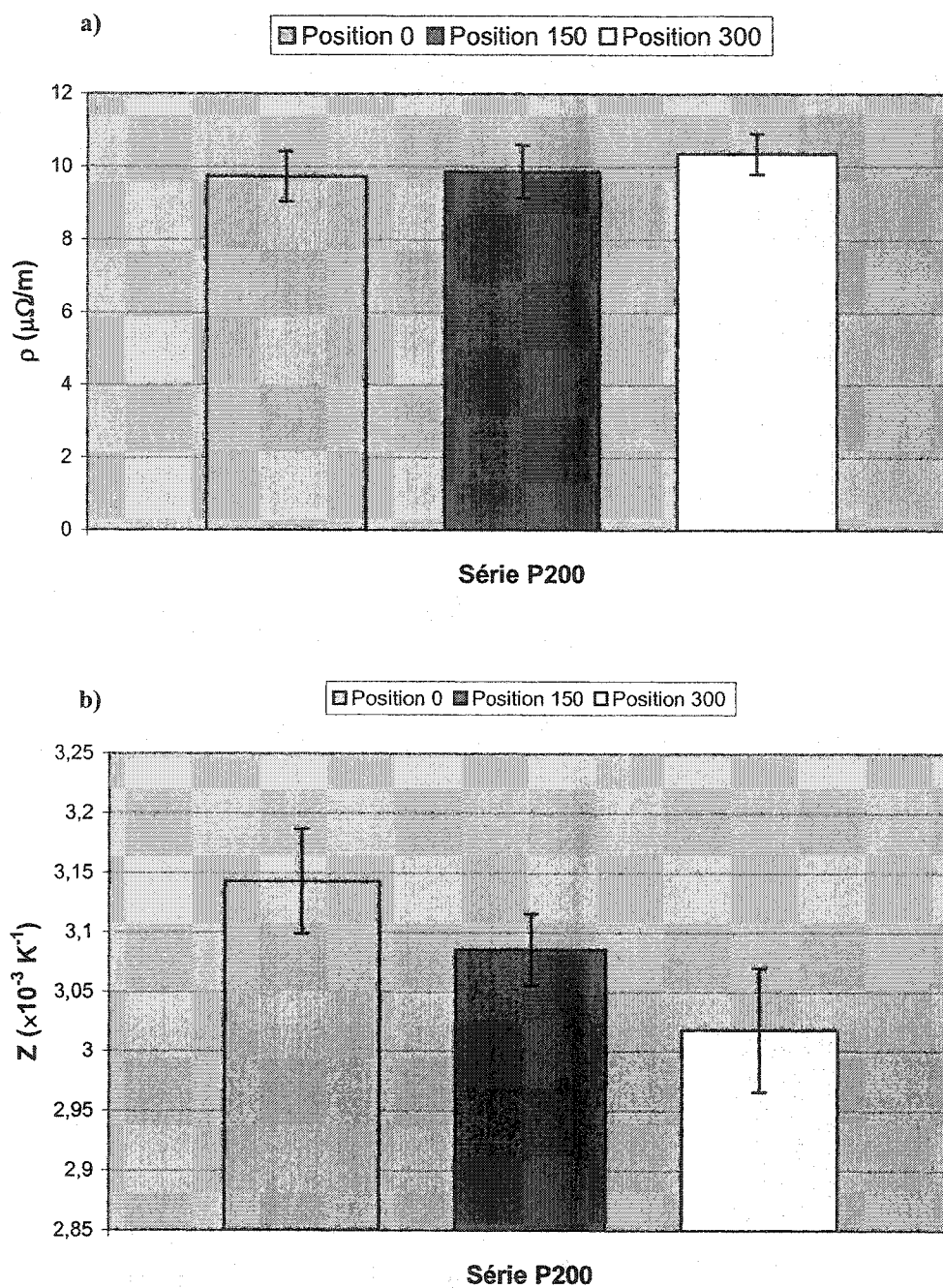


Figure 4.6 Évolution longitudinale moyenne a) de la résistivité b) de Z des alliages de type p pour la série 200

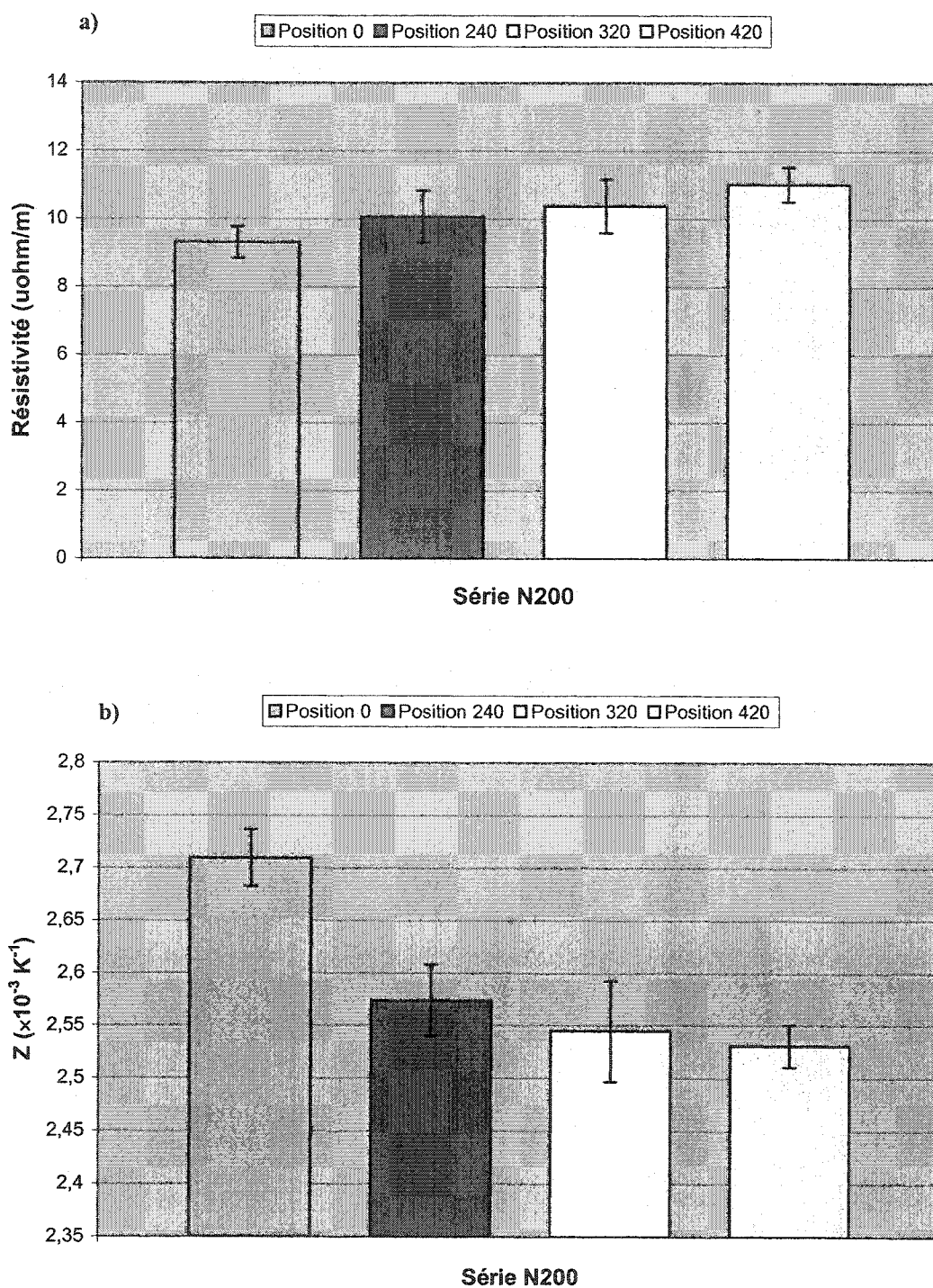


Figure 4.7 Évolution longitudinale moyenne a) de la résistivité b) de Z des alliages de type n pour la série 200

Pour les essais de la série 300, les mesures des propriétés ont été effectuées à des positions variables, ainsi le traitement des résultats se fait sous forme de tableau afin d'inclure la position des mesures. Les deux tableaux suivants présentent les résultats obtenus pour la série 300 pour les deux types d'alliages.

Tableau 4.5 Évolution longitudinale de la résistivité et de Z des alliages de type p pour la série 300

Numéro d'extrusion	Position (mm)	$\rho_{ }$ ($\mu\Omega/m$)	Z ($\times 10^{-3} K^{-1}$)
P301	0	9,84	3,156
	710	10,82	3,022
P302	280	9,50	3,170
	710	9,75	3,064
P303	0	10,24	3,241
	710	10,47	3,064
P304	0	9,99	3,150
	720	10,05	3,015
P305	80	9,74	3,067
	700	10,02	2,969
P306	120	11,11	3,171
	810	11,13	3,074

Tableau 4.6 Évolution longitudinale de la résistivité et de Z des alliages de type n pour la série 300

Numéro d'extrusion	Position (mm)	$\rho_{ }$ ($\mu\Omega/m$)	Z ($\times 10^{-3} K^{-1}$)
N301	0	9,46	2,760
	610	9,99	2,679
N302	0	10,11	2,794
	650	10,24	2,674
N303	0	9,69	2,750
	570	9,75	2,650
N304	0	9,16	2,740
	580	10,13	2,595
N305	0	10,08	2,717
	500	10,29	2,620
N306	0	10,06	2,747
	460	10,94	2,632
N307	0	9,39	2,804
	650	10,10	2,649
N308	0	9,92	2,780
	650	10,55	2,623
N309	0	10,41	2,793
	410	11,13	2,659
N310	0	9,88	2,817
	230	10,08	2,747

En premier lieu, on remarque une variation dans les propriétés d'un extrudât selon sa longueur. En effet, on note une augmentation systématique de la résistivité et une diminution de la figure de mérite plus on s'éloigne de la fin de l'extrusion. Le tableau

suivant présente le sommaire des résultats selon les trois séries d'extrusion et aussi le taux de variation des propriétés en fonction de la distance.

Tableau 4.7 Sommaire de l'évolution longitudinale des propriétés thermoélectriques

Série	Type	$Z_0(\times 10^{-3} \text{ K}^{-1})$	$\rho_0 (\mu\Omega/\text{m})$	Taux de variation de $Z (\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}/\text{m})$	Taux de variation de $\rho (\mu\Omega/\text{m}^2)$
100	p	3,115	10,11	-0,41	2,7
	n	2,719	9,94	-0,85	4,65
200	p	3,143	9,73	-0,38	1,5
	n	2,709	9,3	-0,47	3,37
300	p	3,159	10,07	-0,19	0,47
	n	2,77	9,81	-0,23	0,96

Il est difficile de conclure sur les valeurs moyennes de performance selon le ratio d'extrusion. En effet une amélioration du système d'extrusion pour la série 300 a permis de diminuer la contamination atmosphérique améliorant ainsi la figure de mérite. Cependant, il est clair que plus le ratio d'extrusion est élevé, moins le taux de variation le long d'une tige extrudée est important. Deuxièmement, on remarque que les alliages de type n sont plus susceptibles aux variations autant pour la résistivité que pour la figure de mérite.

4.2.2 Influence du coefficient de frottement

Idéalement, si l'extrusion est effectuée sous des conditions de frottement parfaitement glissant, on devrait s'attendre à une homogénéité parfaite autant le long de la tige extrudée que selon le rayon. Il est très difficile en pratique d'obtenir ces conditions de

frottement, surtout dans les conditions d'opérations utilisées de cette étude. En effet, la température d'extrusion et les conditions très strictes pour minimiser la contamination ne permettent pas une lubrification adéquate. Il est cependant intéressant d'étudier l'influence d'une lubrification, même partielle, sur l'homogénéité des tiges extrudées ainsi que sur d'autres facteurs tel que l'écoulement. Afin de bien isoler l'influence du frottement, deux extrusions ont été faites à partir de poudres provenant du même lot de mécanosynthèse. De plus, les conditions d'extrusion sont les mêmes pour les deux cas avec un ratio d'extrusion de 6.25. L'étude de l'influence du lubrifiant s'est faite selon l'homogénéité radiale des tiges extrudées. Pour étudier l'homogénéité radiale, des clichés de diffraction des rayons X ont été obtenus pour différentes positions radiales près de la surface de l'extrudât. Les figures 4.8 a) et b) présentes les clichés obtenus pour trois positions pour les cas avec et sans lubrifiant.

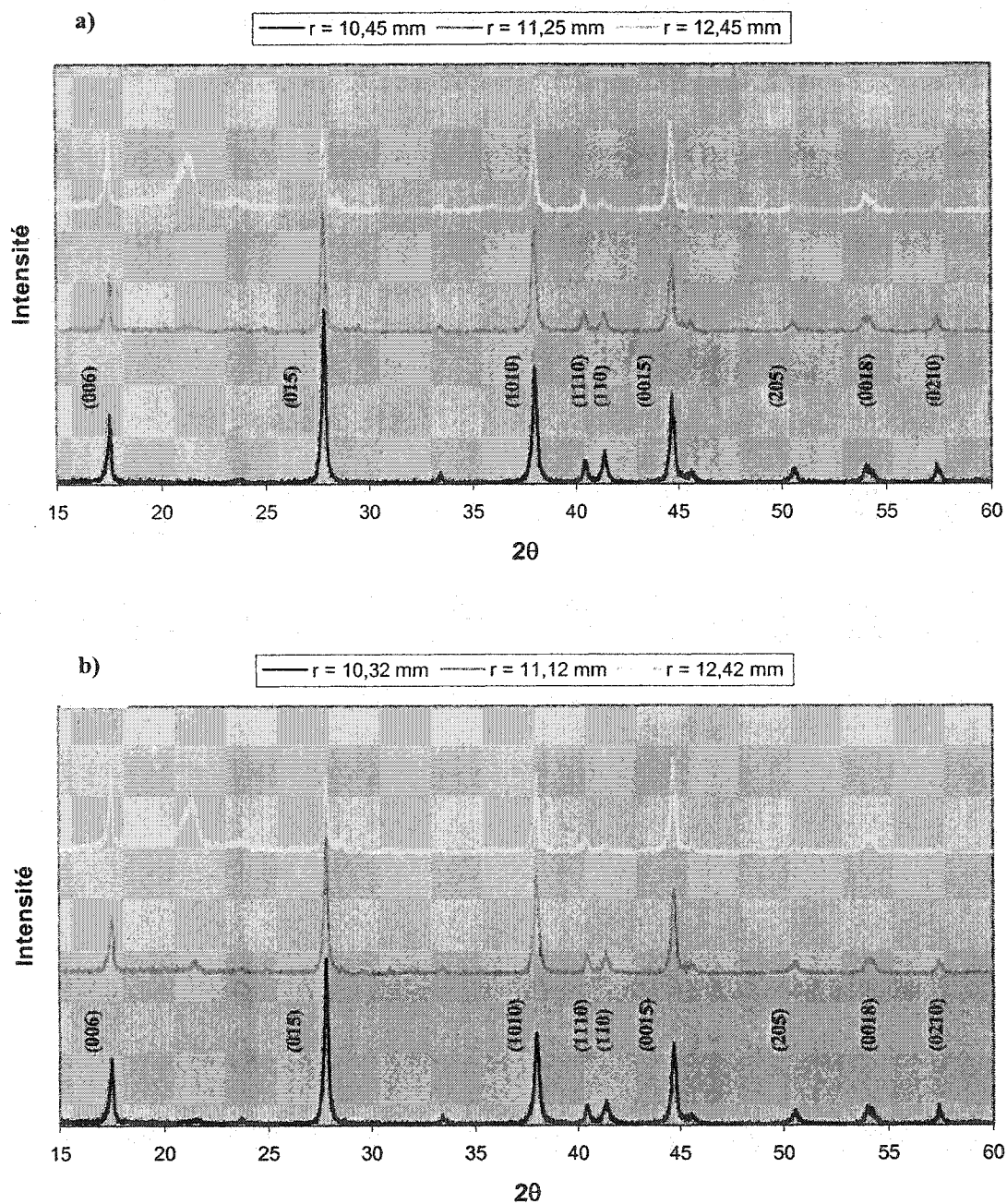


Figure 4.8 Clichés de diffractions à différentes positions radiales a) avec lubrifiant b) sans lubrifiant

Afin de déterminer l'influence du lubrifiant, le ratio P (équation 3.7) a été calculé pour chaque position. Les pics apparaissant à un angle 2θ de 22° , n'appartiennent pas aux

alliages de Bi_2Te_3 , mais plutôt à un oxyde complexe, uniquement présent près de la surface. Ces pics ne sont donc pas utilisés lors du calcul de P . Le graphique 4.9 présente l'évolution de P selon le rayon de l'extrudât, pour les deux cas étudiés.

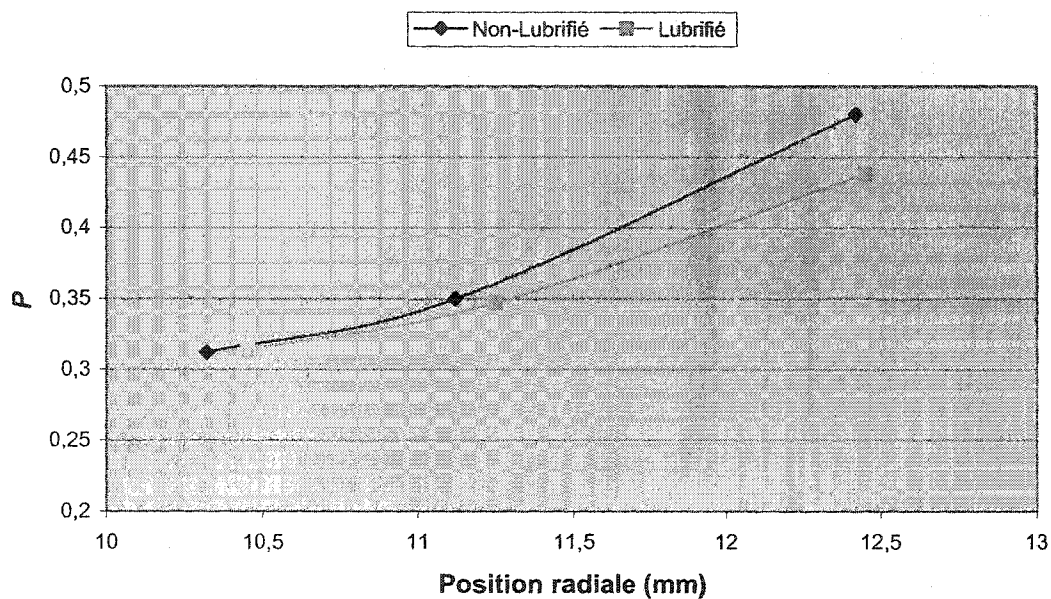


Figure 4.9 Évolution de P pour selon la position radiale

De ce graphique on remarque premièrement une texture plus importante près de la surface de l'extrudât. De plus, l'hétérogénéité de la texture est plus marquée pour l'extrusion sans lubrifiant.

4.3 Défauts d'extrusion

Il est bien sûr intéressant d'obtenir des tiges ayant des propriétés thermoélectriques élevées, mais on doit aussi s'assurer que ces tiges soient exemptes de tous défauts. Dans cette section, les principaux défauts d'extrusion rencontrés lors des différents essais seront abordés.

4.3.1 Fissures circonférentielles

Un des premiers défauts observés a été la présence de fissures plus ou moins larges et profondes selon la circonférence de l'extrudât. Les figures suivantes présentent l'occurrence selon le degré de gravité observé.

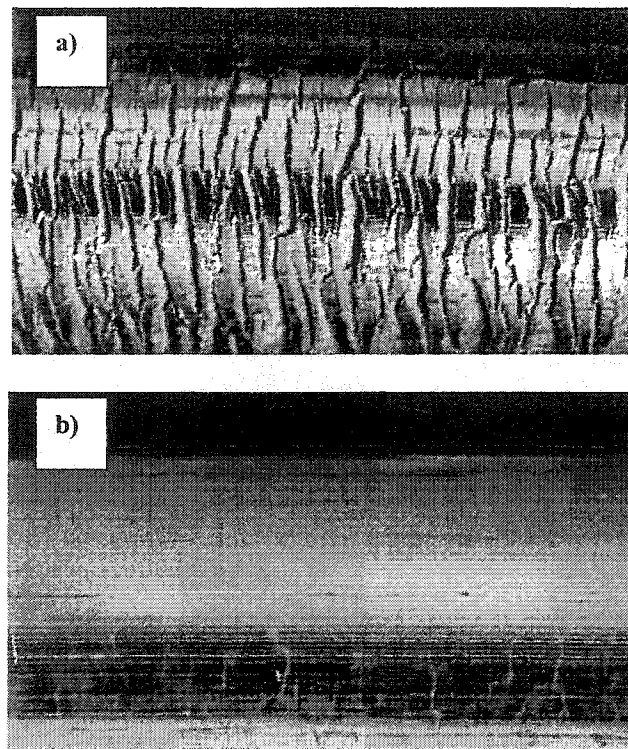


Figure 4.10 Fissures circonférentielles a) sévères b) légères

Les fissures circonférentielles profondes ont été observées avant l'optimisation de la géométrie de la filière, principalement de la longueur de dégagement à la sortie de la filière. Le deuxième cas a été observé lors de l'extrusion sans lubrifiant.

4.3.2 Formation d'un entonnoir

Un autre défaut observé, qui est bien documenté dans la littérature et qui provient de l'écoulement typique lors de la fin de l'extrusion, est la formation d'un entonnoir. La figure suivante présente un cas extrême où l'entonnoir s'enfonce profondément dans l'extrudât.

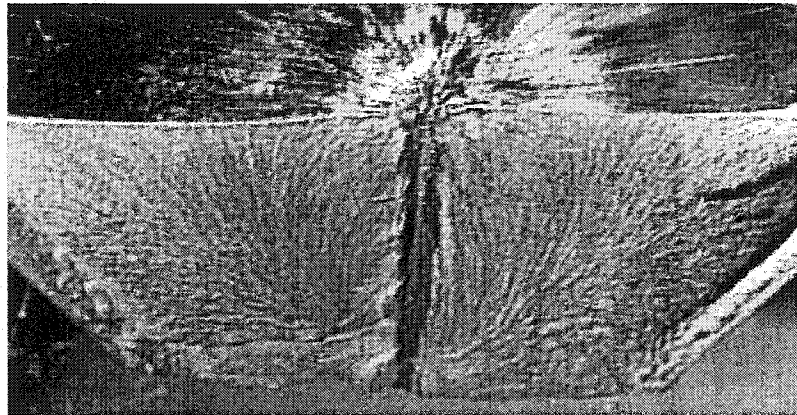


Figure 4.11 Formation d'un entonnoir

On remarque une infiltration du graphite qui est utilisé pour lubrifier l'outil supérieur.

4.3.3 Présence d'inclusions

Finalement, un autre type de défaut qui a été plus difficile à observer est la présence d'inclusions à l'intérieur des tiges extrudées. La figure 4.12 présente l'introduction d'inclusions graphitiques à l'intérieur des tiges. Contrairement au cas de l'entonnoir, les

inclusions de graphite ne se retrouvent pas le long de l'axe central de l'échantillon mais à quelques millimètres de la surface.

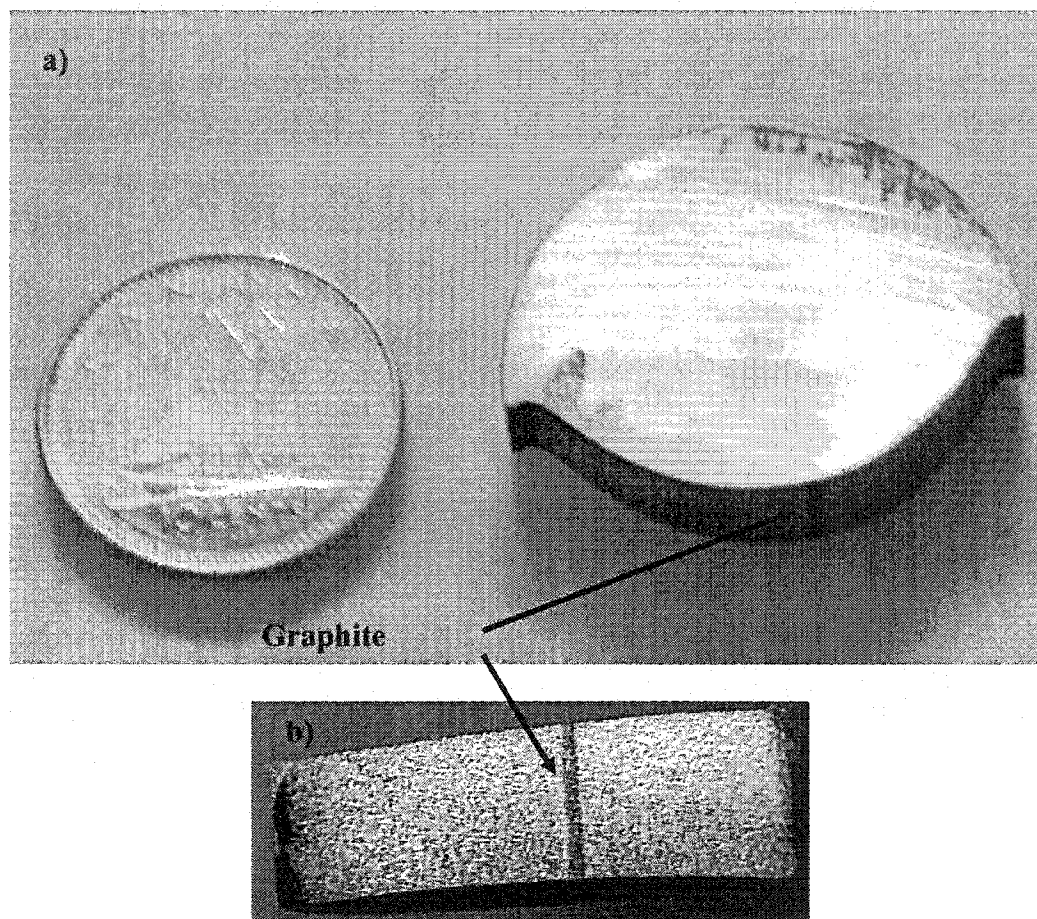


Figure 4.12 Inclusions de graphites a) vue du dessus b) vue de face

4.4 Simulation numérique de l'extrusion

Le but premier de la simulation numérique est d'en tirer des informations pertinentes permettant de comprendre les différents résultats expérimentaux rencontrés et de pouvoir par la suite prédire les caractéristiques du produit.

4.4.1 Influence du ratio d'extrusion

Des simulations numériques pour différents ratios d'extrusion ont été effectuées afin de déterminer son influence sur les tiges extrudées. Les ratios d'extrusions de 6,25, 9 et 12,25 ont été simulés pour un même coefficient de frottement. Les simulations ont été effectuées avant les essais expérimentaux. Ainsi, pour des raisons pratiques, le ratio d'extrusion de 12,25 a été remplacé par un de 11,11. Pour analyser les résultats, les cartes d'isovaleurs de déformation équivalente ont été étudiées, permettant de déterminer l'influence du ratio d'extrusion sur l'évolution de la déformation équivalente le long d'un extrudât. Le graphique 4.13 présente les valeurs de la déformation prises au centre des échantillons pour les trois ratios d'extrusion. La longueur des tiges a été choisie afin de correspondre aux essais expérimentaux.

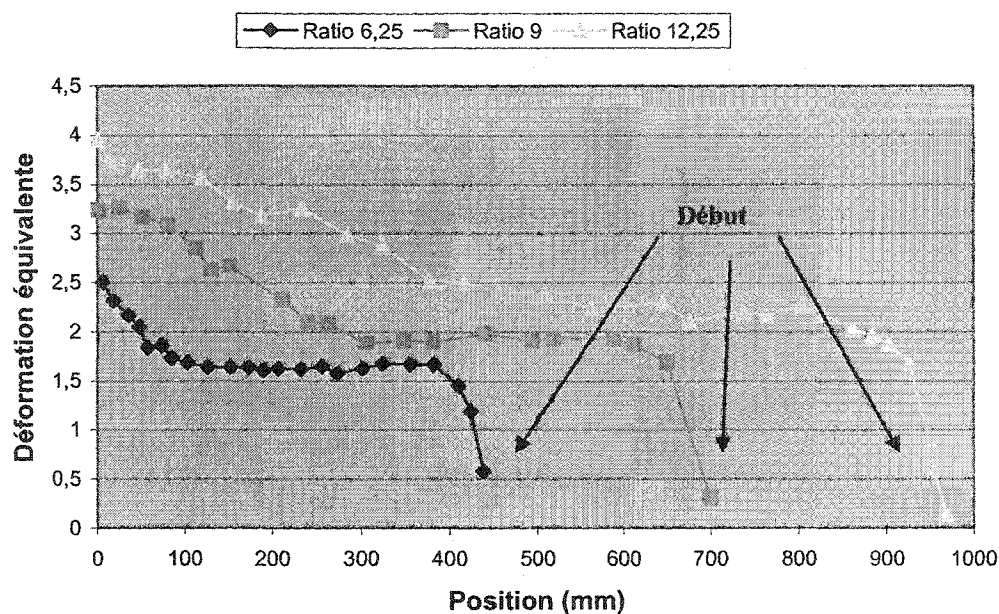


Figure 4.13 Influence du ratio d'extrusion sur l'évolution longitudinale de la déformation équivalente

On remarque premièrement trois zones dans les courbes de la déformation équivalente : deux zones transitoires et un plateau qui sont dus au frottement entre le métal et l'outil. La première zone transitoire qui se retrouve au début de l'extrusion subit une plus faible déformation que le reste de la tige et correspond à la matière au centre de la billette passant la première à travers la filière. La deuxième zone transitoire se retrouve à la fin de l'extrusion. La déformation équivalente dans cette zone est plus importante que pour le reste de l'échantillon, car la dernière matière à passer à travers la filière subit un écoulement plus complexe et une déformation redondante, due au frottement, s'étant accumulée au cours de l'extrusion. Finalement, la zone la plus importante, celle du plateau, possède une déformation équivalente constante. En comparant les plateaux pour les trois différents ratios d'extrusion, on remarque évidemment une déformation

équivalente plus importante pour un ratio d'extrusion plus élevé. De plus, on remarque que même si le ratio d'extrusion est différent, la longueur du plateau est sensiblement la même pour les trois cas.

4.4.2 Influence du coefficient de frottement

Comme on l'a vu précédemment, le frottement constitue une source d'hétérogénéité pour les pièces extrudées. Cette hétérogénéité se manifeste autant de façon longitudinale que radiale. Trois conditions de frottement pour un même ratio d'extrusion, $R=9$, ont été simulées. En utilisant les cartes d'isovaleurs de la déformation équivalente, l'influence du frottement a été étudiée. Premièrement, le graphique 4.14 présente l'influence du coefficient de frottement à la surface du cylindre et de la filière sur l'hétérogénéité longitudinale.

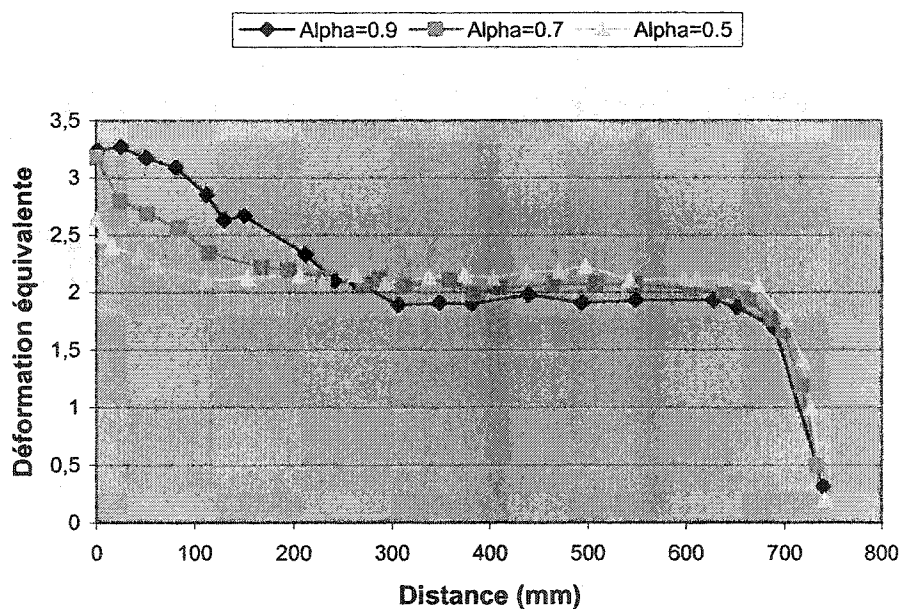
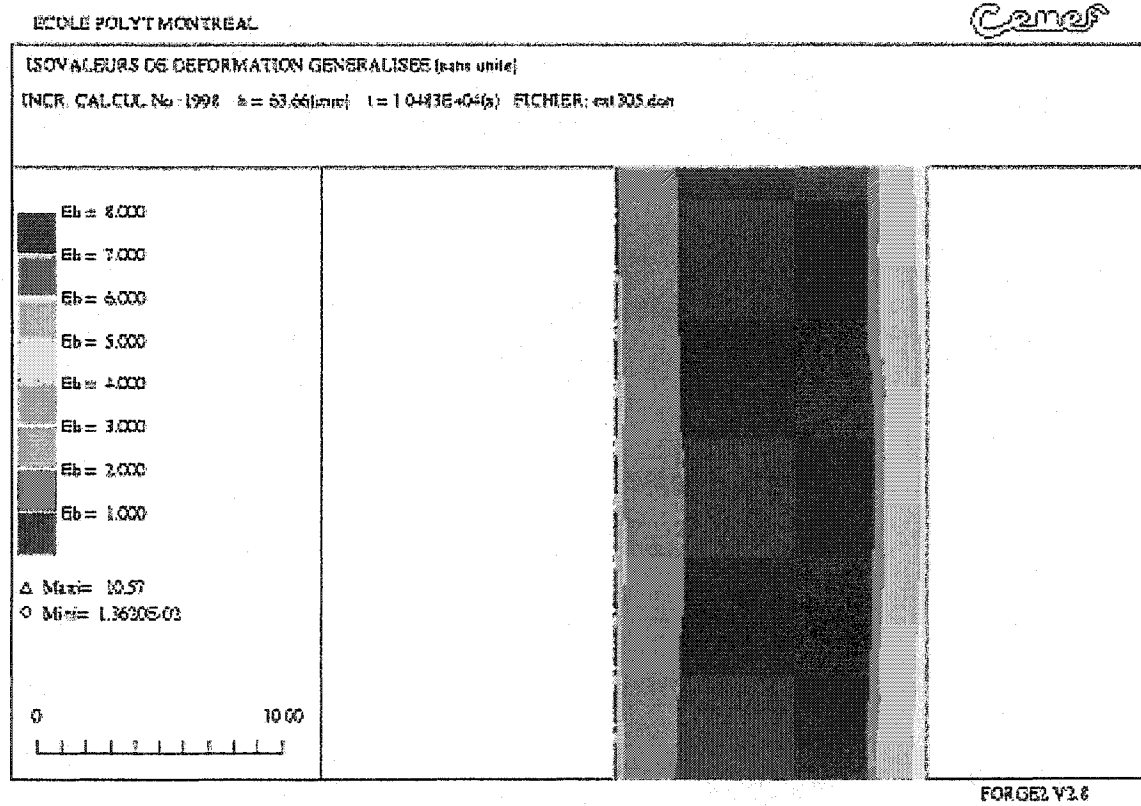


Figure 4.14 Influence du coefficient de frottement sur l'évolution longitudinale de la déformation équivalente pour un R de 9

De ce graphique, on peut conclure que le frottement influencera l'allure des courbes de déformation, principalement au niveau de l'importance relative des trois zones. En effet, plus le coefficient de frottement est faible, plus la longueur du plateau sera importante et plus la valeur de la déformation équivalente pour le plateau sera élevée. Tandis que pour la fin de l'extrusion, la déformation équivalente sera plus élevée pour un frottement plus élevé dû à l'accumulation de la déformation redondante et à l'écoulement plus complexe.

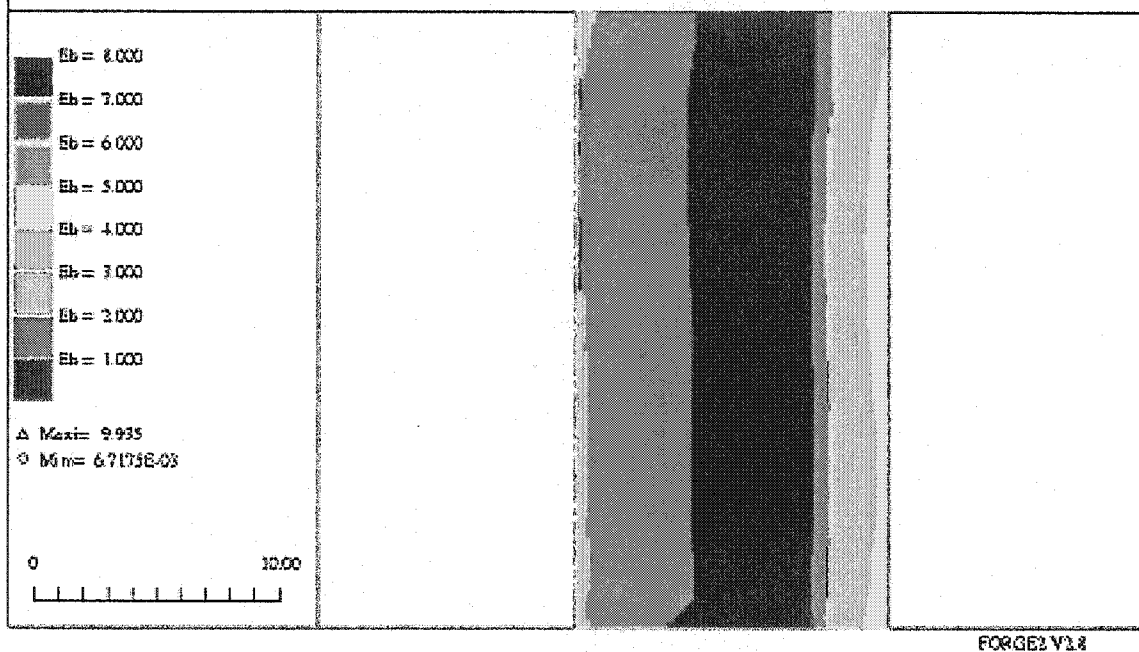
La figure 4.15 présente les cartes d'isovaleurs calculées de la déformation équivalente montrant l'influence du coefficient de frottement sur l'hétérogénéité radiale. Ces cartes ont toutes été prises dans la région du plateau.



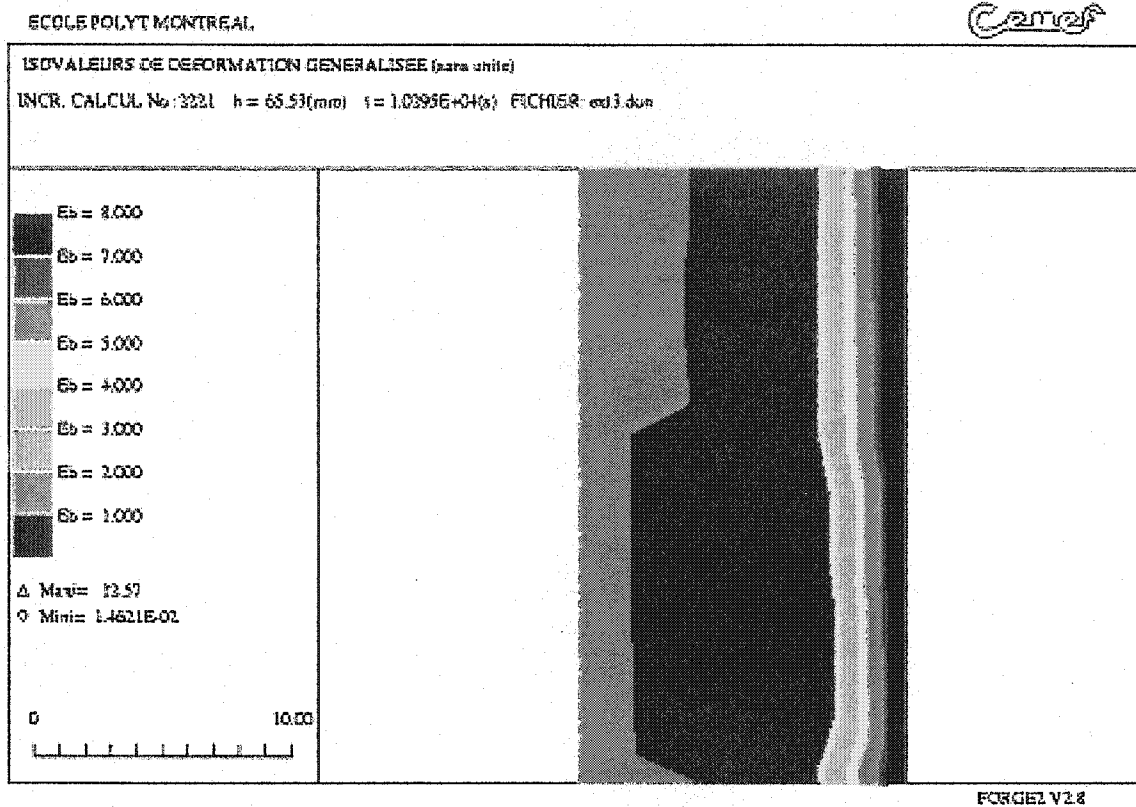
a)

(SOUS-VALEURS DE DÉFORMATION GÉNÉRALISÉES (sans unité)

INCR. CALCUL N°: 2301 h = 61.64 (mm) t = 1.0645E+04 (s) FICHIER: ex1329.dwg



b)



c)

Figure 4.15 Cartes d'isovaleurs de la déformation équivalente pour a) $\alpha=0,5$ b) $\alpha=0,7$ c) $\alpha=0,9$

Ces cartes d'isovaleurs montrent clairement que plus le coefficient de frottement est élevé, plus l'hétérogénéité radiale sera importante. La surface de l'échantillon présente une déformation équivalente pratiquement deux fois plus élevée pour un coefficient de frottement de 0,9 comparée à celui de 0,5. Inversement, le centre de l'échantillon, comme vu précédemment, est plus déformé pour un coefficient de frottement plus faible. On remarque aussi que la zone près de la surface où la déformation augmente rapidement représente à peu près le tiers du rayon.

4.4.3 Analyse de l'écoulement

La simulation numérique est un outil très performant dans l'analyse de l'écoulement de la matière lors de l'extrusion. Cette analyse permet de comprendre le type de défauts et leur localisation lors de la mise en œuvre d'une pièce. Le graphique 4.16 présente la carte d'isovaleurs de la vitesse d'écoulement de la matière pour un ratio d'extrusion de 9.

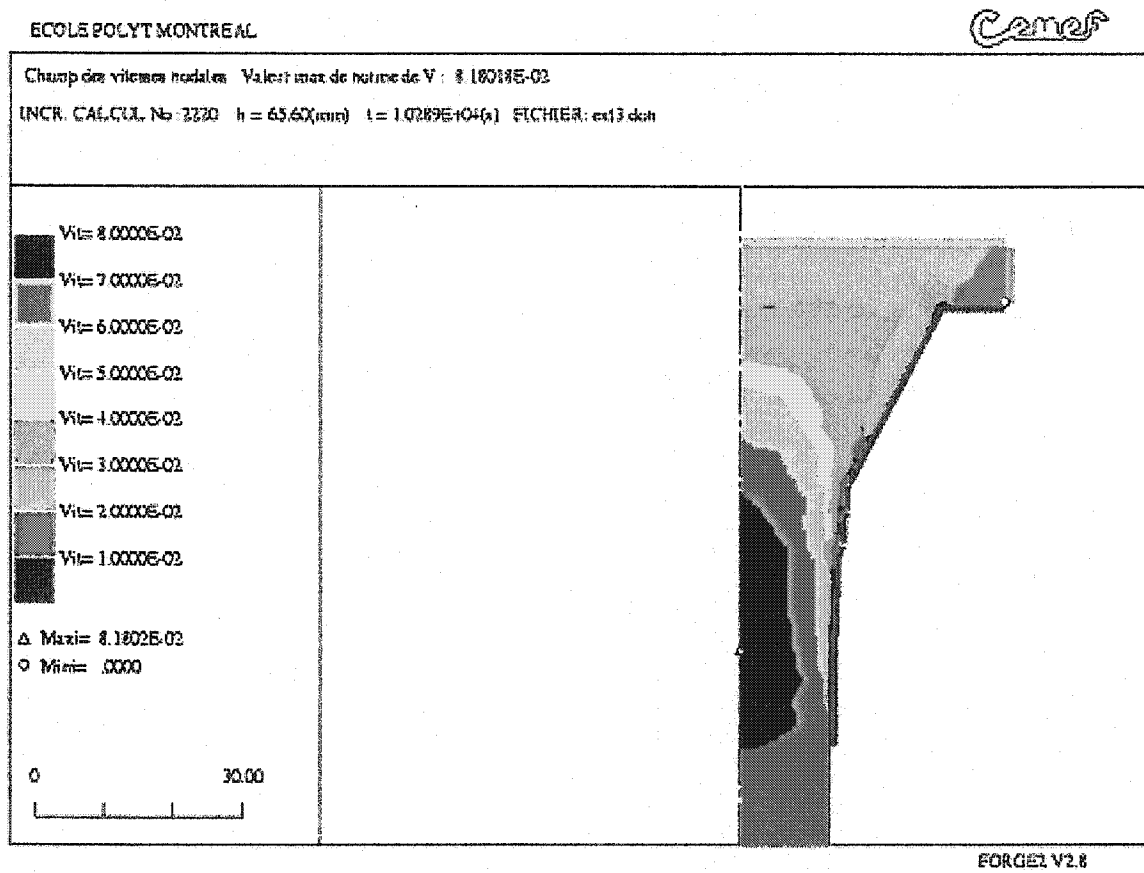


Figure 4.16 Carte d'isovaleurs de la vitesse d'écoulement

Encore une fois, dû au frottement, l'écoulement est loin d'être homogène. On remarque une zone morte où l'écoulement est pratiquement nul à l'intersection entre la filière et le cylindre d'extrusion. Il est clair qu'à la sortie de la filière, la vitesse de la matière doit

être identique selon le rayon, ce qui est loin d'être le cas lors du passage dans la filière. En effet, le frottement s'oppose à l'écoulement du métal à l'interface métal-outil. Afin de compenser ce ralentissement, la matière se retrouvant au centre de la tige doit se déplacer plus rapidement. Ce phénomène entraînera des contraintes de compression au centre de la tige et des contraintes de tension à sa surface, figure 4.17.

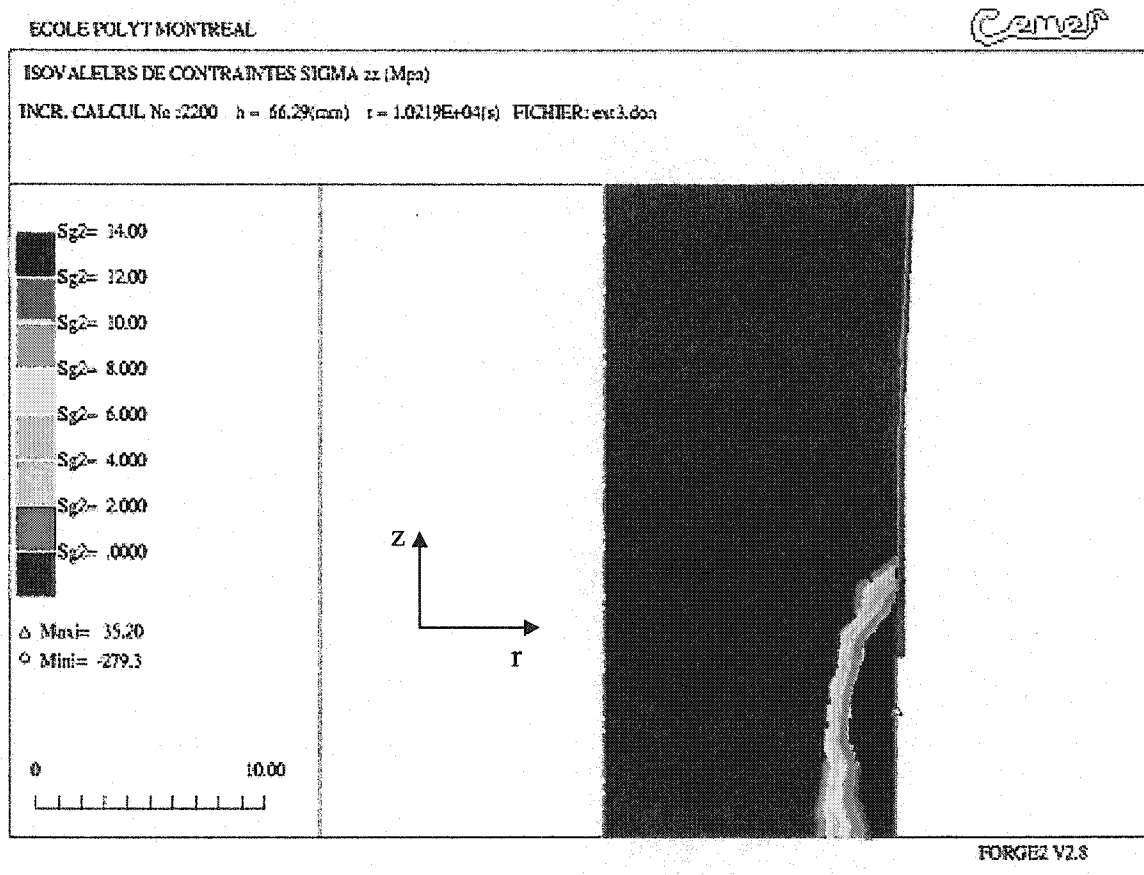


Figure 4.17 Carte d'isovaleur de la contrainte σ_{zz}

Finalement, l'utilisation d'un marquage est très utile car il permet de visualiser comment chaque élément de matière sera déformé lors du procédé d'extrusion. La figure 4.18 a) présente le marquage initial et la figure 4.18 b) présente l'évolution du marquage vers la

fin de l'extrusion. Le marquage final montre l'écoulement complexe en fin d'extrusion et le détachement de la matière en contact avec le cylindre d'extrusion.

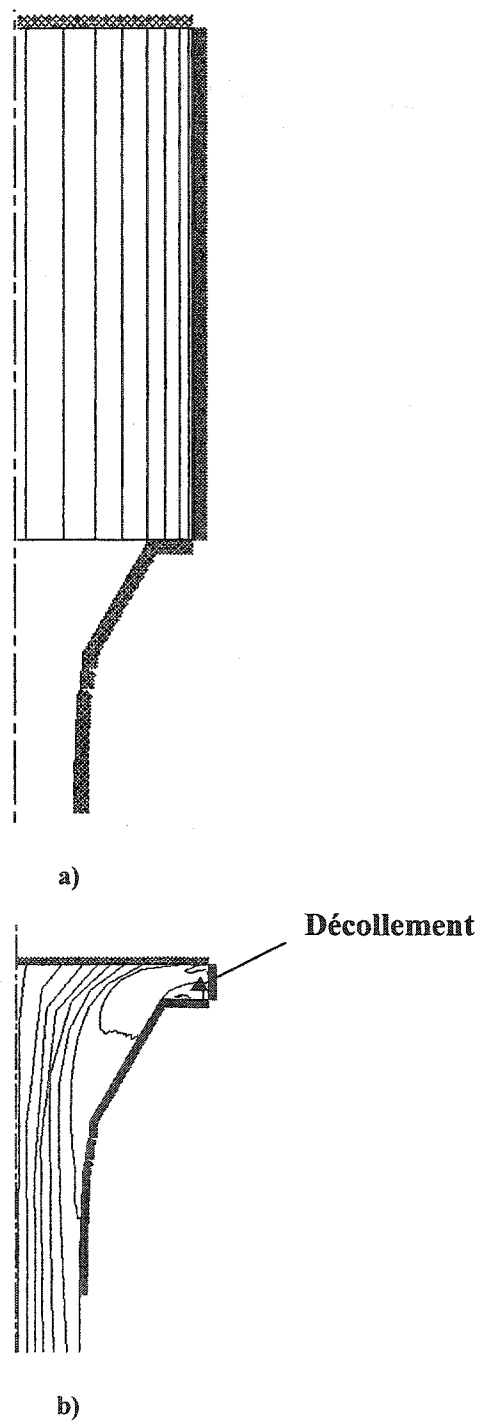


Figure 4.18 Évolution du marquage a) Initial b) Final

Chapitre 5 : Discussion

Dans ce chapitre, les résultats obtenus seront expliqués en se basant sur la théorie présentée dans la revue de littérature. Une première partie analysera les propriétés thermoélectriques et mécaniques des alliages extrudés. Deuxièmement, les mécanismes et les paramètres influençant la formation d'une texture cristallographique seront présentés. Par la suite, une analyse des défauts rencontrés lors de l'extrusion ainsi que des solutions à ces problèmes sera faite. Finalement, quelques recommandations sur l'extrusion à chaud d'alliages thermoélectriques seront proposées.

5.1 Propriétés des alliages extrudés

Différents procédés de mise en forme par déformation plastique ont été utilisés dans l'élaboration d'alliages thermoélectriques par métallurgie des poudres [SEO97b, KAJ98, MIU00, SIM01]. Dans le cadre de cette étude, l'influence de l'extrusion à chaud sur les propriétés des alliages a été étudiée.

5.1.1 Propriétés thermoélectriques

L'extrusion à chaud a permis de mettre en forme, avec succès et reproductibilité, des alliages thermoélectriques. Les résultats des différentes tiges extrudées montrent clairement l'importance d'une bonne texture cristallographique pour obtenir de bonnes performances thermoélectriques de l'alliage. Les techniques de mise en forme par déformation plastique présentent des résultats intéressants dans l'obtention d'une bonne orientation cristallographique. En effet, l'orientation obtenue par l'extrusion est suffisante

pour obtenir de très bonnes valeurs de figures de mérite comparativement aux valeurs obtenues pour des monocristaux [CAI92]. On remarque cependant que les alliages de type n sont plus sensibles à la texture, dû à la plus grande anisotropie de leurs réseaux cristallins. Les résultats de figures de mérite pour les alliages de type p sont équivalents aux valeurs présentées dans la littérature, contrairement aux alliages de type n qui demeurent inférieurs de 10 à 15%.

Pour l'alliage de type n, on montre clairement l'importance de la texture sur les valeurs de figures de mérite en analysant les comportements des propriétés thermoélectriques le long d'une tige extrudée. On se rappelle que dans le chapitre précédent, les valeurs de la résistivité diminuaient plus on se rapprochait de la fin de l'extrusion, tandis que la figure de mérite augmentait. Afin de comprendre ce phénomène, deux tiges de type n de la série 100 et 200 ont été étudiées plus en profondeur. Des mesures de la résistivité parallèle et de la résistivité perpendiculaire ont été effectuées à différentes positions le long de la tige. Le graphique 5.1 présente ces résultats.

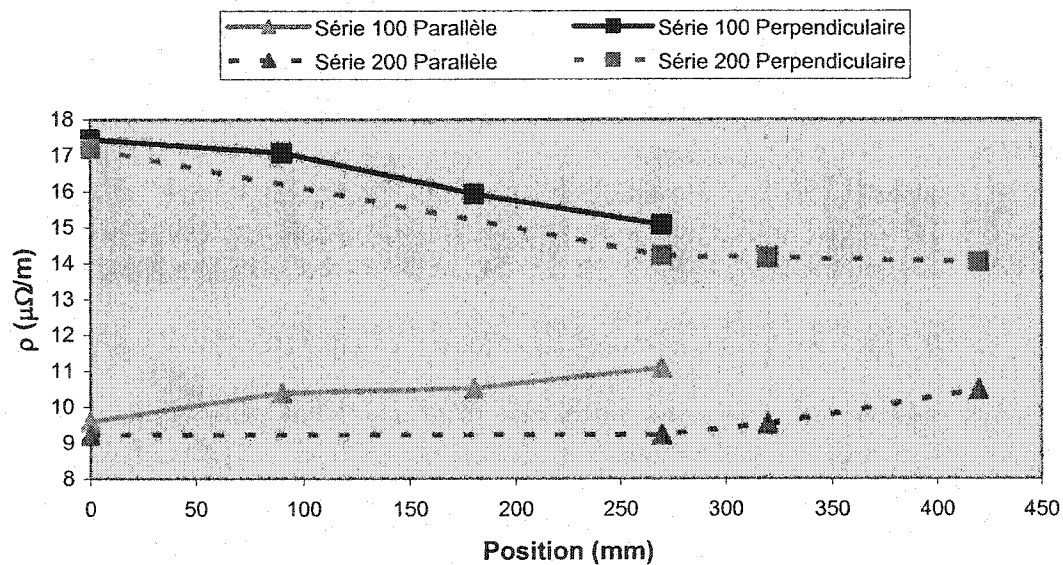


Figure 5.1 Résistivités parallèle et perpendiculaire le long d'une tige extrudée

Maintenant, si l'on fait le rapport $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ et que l'on ajoute les valeurs de la figure de mérite on obtient l'influence de la texture cristallographique sur la performance de l'alliage, figure 5.2.

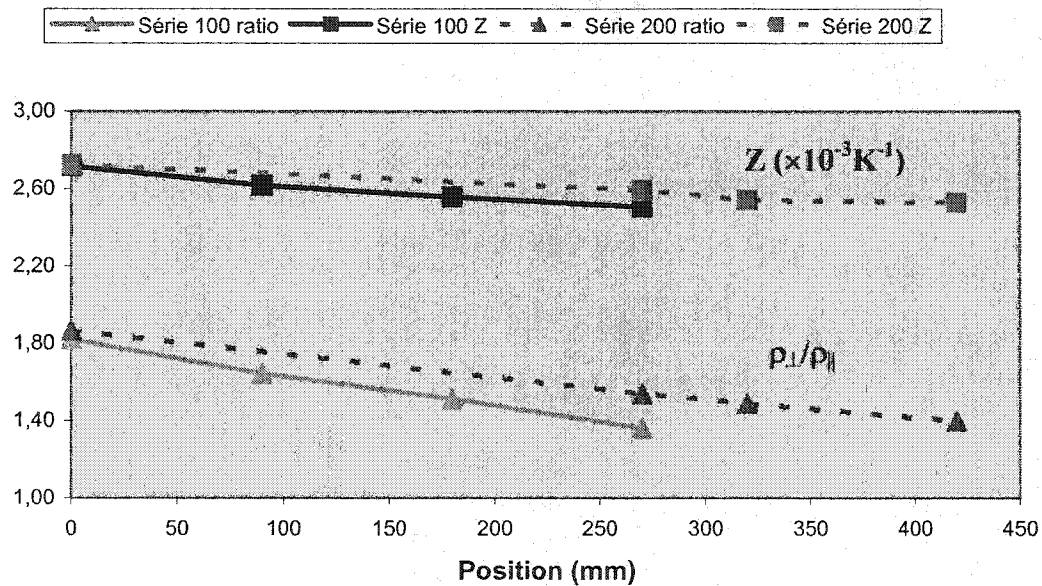


Figure 5.2 Influence de la texture sur la figure de mérite

Ainsi, la baisse de performance le long d'une tige extrudée est directement liée à la baisse de la texture cristallographique. Cette baisse est plus marquée pour de plus faibles ratios d'extrusion. Un taux de déformation plastique élevé permet ainsi une meilleure homogénéisation de la texture et donc des propriétés.

5.1.2 Propriétés mécaniques

Un des avantages souvent cités de l'utilisation de la métallurgie des poudres dans l'élaboration d'alliages thermoélectriques est l'augmentation des propriétés mécaniques des alliages produits. Cet avantage provient principalement de la présence de joints de grains qui inhibent le clivage le long des plans basaux [GOL86]. De plus, l'effet de la texture a aussi son importance dans l'amélioration des propriétés mécaniques. En effet, les faciès de rupture présentés au chapitre précédent (fig. 4.3) montrent que la présence

de grains qui ne sont pas parfaitement orientés perpendiculairement à la contrainte de tension permet d'augmenter la résistance mécanique de l'alliage. Ainsi, l'augmentation de l'orientation cristallographique, et par le fait même de la figure de mérite, entraînera une baisse des propriétés mécaniques le long de plans parallèles à l'axe d'extrusion.

5.2 Formation d'une texture cristallographique

Il a été clairement identifié que c'est dans l'obtention d'une texture cristallographique favorable que l'on peut espérer atteindre des valeurs très élevées de performance thermoélectrique [KAJ98]. Il a aussi été démontré que l'extrusion des alliages thermoélectriques entraîne la formation d'une texture cristallographique [SEO97b, MIU00, SIM01]. Cependant, lorsque l'on compare l'anisotropie des monocristaux aux alliages extrudés, on remarque que l'orientation cristallographique est insuffisante pour permettre aux alliages polycristallins, principalement de type n, de présenter le même niveau de performance que les alliages monocristallins. On a également noté que la texture varie autant perpendiculairement que parallèlement à l'axe d'extrusion, affectant bien sûr les propriétés de l'alliage. Il est donc important de comprendre les mécanismes de formation d'une texture cristallographique et les paramètres influençant son apparition.

5.2.1 Mécanismes de formation d'une texture cristallographique

L'obtention d'une orientation cristallographique est intimement liée aux phénomènes de recristallisation dynamique qui se compose de trois étapes: l'écrouissage, la germination et la croissance. En effet, les grains déformés plastiquement possèdent une énergie potentielle plus élevée due à l'augmentation de leur densité de dislocations. Cette énergie supplémentaire, associée à une température élevée, initie la recristallisation à différents sous-joints de dislocations qui sera suivie par la croissance de ces nouveaux grains. Ces étapes peuvent se répéter à plusieurs reprises lors du traitement thermomécanique de l'alliage.

Dans le cas de la déformation des poudres métalliques, nous savons que l'alliage fritté est initialement isotrope. Ainsi, durant la déformation plastique, chaque grain différemment orienté selon la direction du travail, subit un taux d'écrouissage différent. Les grains préalablement bien orientés sont davantage sollicités et recristallisent plus facilement, tandis que ceux mal orientés ne possèdent pas suffisamment d'énergie pour recristalliser. Aussi, la croissance des nouveaux grains se fera aux dépens des grains mal orientés. Le schéma présenté à la figure suivante illustre le mécanisme de recristallisation dynamique, les rayures à l'intérieur des grains indiquent la direction du plan de glissement principal, qui dans notre cas représente les plans basaux.

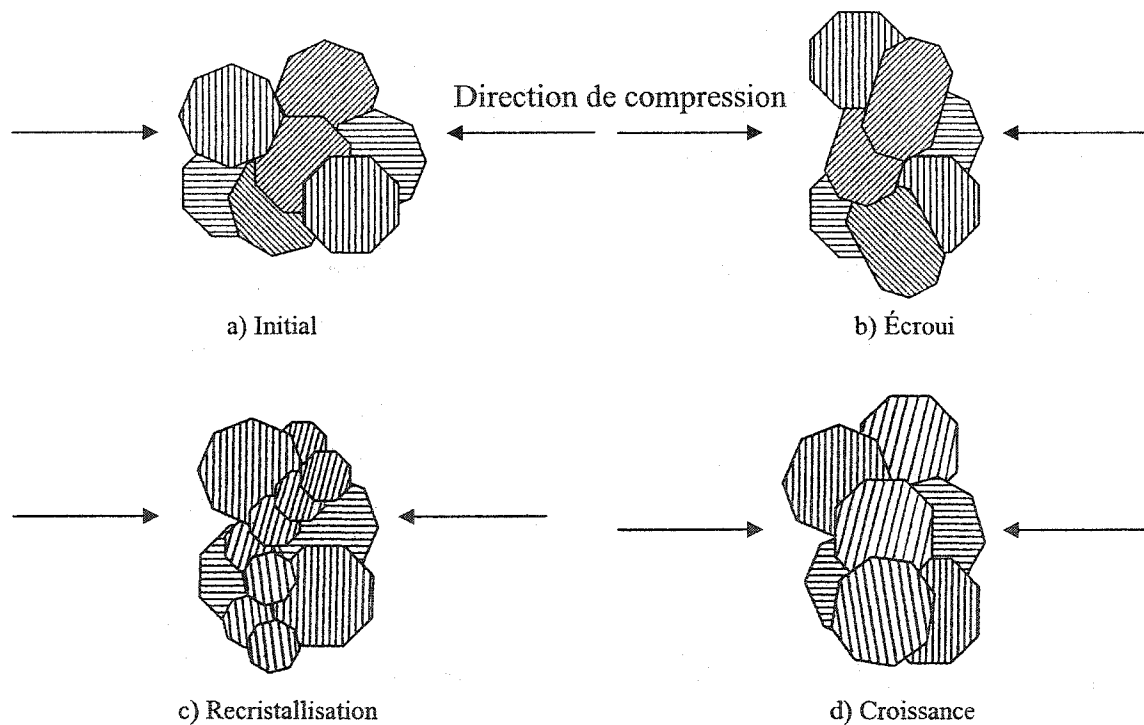


Figure 5.3 Schéma de formation d'une texture cristallographique

5.2.2 Influence du taux de déformation

Le taux de déformation plastique joue un rôle important dans la formation d'une texture cristallographique [HON03]. En effet, les résultats présentés sur la texture cristallographique des alliages ayant subi un pressage suivi d'un frittage sans étape de mise en forme par déformation ne montrent qu'une faible orientation cristallographique. Les courbes de pressage montrent ainsi que l'augmentation de la densité provient principalement par la déformation aux points de contacts de la poudre, soit essentiellement une déformation plastique locale. Ainsi, lors de la recristallisation, durant le frittage, seules les régions localement déformées s'orienteront préférentiellement selon la direction de la contrainte.

L'extrusion entraîne une déformation plastique importante sur l'ensemble du matériau. Les résultats présentés montrent cependant une variation du niveau de texture des alliages extrudés. Si l'on compare le rapport $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$, figure 5.2, à la déformation équivalente le long d'une tige extrudée, figure 4.13, on peut conclure que l'augmentation de la déformation plastique favorise l'émergence d'une texture favorable. Cependant, si l'on compare le rapport $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ en fin d'extrusion pour les trois différents ratio d'extrusion, on note que l'augmentation de la déformation plastique n'entraîne pas automatiquement une meilleure texture. En effet, peu importe le taux de déformation plastique, il semble difficile d'obtenir un ratio de résistivité inférieur à 0.50, tandis que la littérature rapporte des ratios de résistivité pour les monocristaux de 0.35 [CAI92].

5.2.3 Influence de l'état de contrainte

Un facteur pouvant expliquer qu'on ne peut atteindre le même niveau de texture au centre des tiges extrudées que pour les alliages monocristallins est la direction de l'orientation préférentielle. Même s'il semble clair que le taux de déformation est suffisant pour atteindre une excellente orientation cristallographique, il est moins évident que les plans basaux s'orientent parfaitement selon la direction désirée, soit parallèlement à l'axe d'extrusion. Ce phénomène peut s'expliquer par l'état de contrainte auquel est soumis le matériau. En effet, dû au frottement, l'alliage est fortement cisailé à sa surface, tandis que le cœur de l'extrudât est soumis à une elongation pure [GAM01]. Ces états de contraintes affecteront la direction de l'orientation préférentielle. En effet le mode de déformation aura une influence sur l'apparition d'une texture cristallographique en changeant les directions stables [LEE01]. Les clichés de diffraction obtenus au chapitre précédent (fig. 4.8) montrent une diminution du ratio P lorsque l'on s'éloigne de la surface de l'échantillon, indiquant que les plans basaux sont de moins en moins parallèles à l'axe d'extrusion. Les mesures du ratio de la résistivité et de la figure de mérite au centre de l'échantillon indiquent que l'orientation préférentielle est toujours présente, ce qui semble à première vue contredire les résultats des clichés de diffraction. Cependant, la méthode de diffraction des rayons X est beaucoup plus sensible à une légère désorientation que les mesures des propriétés thermoélectriques. On déduit que le cisaillement pur entraîne la formation d'une texture cristallographique où les plans basaux sont parfaitement orientés parallèlement à l'axe d'extrusion, alors que le centre de l'extrudât, soumis à une elongation pure, présente un désalignement d'un certain angle

des plans basaux par rapport à l'axe d'extrusion. Cet angle est tout de même faible pour expliquer l'anisotropie des propriétés au centre de l'échantillon et pourrait être déterminé à l'aide des figures de pôles.

5.3 Défauts d'extrusion

Différents défauts d'extrusion ont été montrés au chapitre précédent. Dans cette section, l'explication de l'apparition de ces défauts ainsi que des solutions pour les éviter seront présentées.

5.3.1 Fissures circonférentielles en surface

Les fissures circonférentielles en surface, observées sur les tiges d'extrusion, proviennent de contraintes de tension présentes à la sortie de la filière (fig. 4.17). Plusieurs facteurs peuvent influencer l'apparition et la grandeur de ces contraintes et, comme observé au chapitre précédent, la sévérité de fissuration. En effet, la tension est due à l'augmentation de la vitesse d'écoulement causée par la diminution de la section, lors du passage de la matière à travers la filière. Ainsi, plus la réduction de section est graduelle et plus la zone de dégagement est longue, moins l'écart de vitesse et les contraintes de tension sont importants. La géométrie de la filière, principalement la taille de la zone de dégagement, jouera un rôle très important sur la contrainte. La figure 5.4 présente les résultats obtenus pour deux filières possédant des longueurs de dégagement différentes. La filière de gauche possède une longueur de dégagement de 15 mm et celle de droite un dégagement de 25 mm. Le tableau 5.1 présente les valeurs numériques de la contrainte σ_{zz} pour différentes longueurs de dégagement.

De plus, le frottement ralentit l'écoulement de la matière en contact avec les parois, fig. 4.16, entraînant aussi des contraintes de tension. Une bonne lubrification de la filière, pour une géométrie donnée, permet d'éviter l'apparition de fissures.

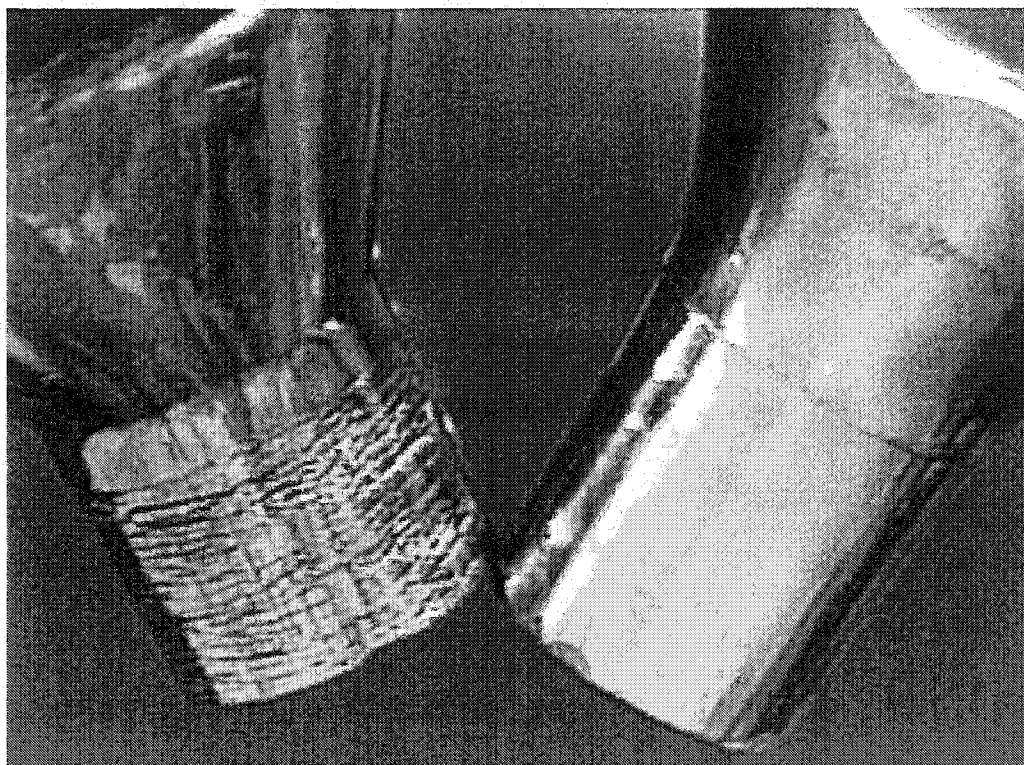


Figure 5.4 Fissures circonférentielles à la sortie de la filière pour deux longueurs de dégagement différentes

Tableau 5.1 Influence de la longueur de dégagement sur σ_{zz}

Longueur de dégagement (mm)	σ_{zz} (MPa)
4	40,0
8	33,0
24	28,5
32	26,2

5.3.2 Formation d'un entonnoir

La formation de l'entonnoir est due au décollement de la matière en contact avec l'outil supérieur au centre de l'extrusion. En effet, l'écoulement radial rapide en fin d'extrusion entraîne ce décollement et la formation d'un trou axial. Une des solutions proposées dans la littérature est de terminer l'extrusion précocement, afin d'éviter la complexité de l'écoulement en fin d'extrusion [LAU81]. Cette solution, bien qu'efficace, n'a pas été retenue compte tenu du coût de la matière première utilisée et que l'un des buts de l'utilisation de la métallurgie des poudres dans l'élaboration d'alliages thermoélectriques est de réduire le taux de rejets. La solution proposée est de modifier les conditions de contact entre le métal et l'outil supérieur. Effectivement, l'ajout de lubrifiant sur l'outil supérieur facilite l'écoulement radial et permet un décollement de la matière plus facile, tandis que l'absence de lubrifiant rend le contact entre le métal et l'outil de type collant évitant ainsi la formation de l'entonnoir.

5.3.3 Inclusions graphitiques

Les problèmes d'inclusions de graphite ressemblent aux problèmes de la formation de l'entonnoir. En effet, l'écoulement complexe en fin d'extrusion entraîne un décollement de matière, tel que montré à la figure 4.18 b). Cependant, dans le cas des inclusions de graphite, le décollement se situe au niveau de la surface du cylindre. Deux modifications au procédé d'extrusion ont permis d'éviter ce problème. D'abord, le diamètre de l'outil supérieur a été diminué afin de permettre à la matière en contact avec le cylindre d'être entraînée dans l'extrudât. Cette solution n'a cependant pas été suffisante. Il a donc fallu

éliminer le lubrifiant graphitique afin d'obtenir un contact parfaitement collant permettant d'éviter au maximum le décollement de matière.

5.4 Recommandations

Même si le procédé d'extrusion a permis d'obtenir de bonnes propriétés thermoélectriques avec fiabilité, certaines recommandations peuvent être tirées de cette étude.

- Un ratio d'extrusion élevé permet une plus grande homogénéité de la texture cristallographique.
- L'application de lubrifiant est déconseillée sur l'outil supérieur et sur la paroi du cylindre d'extrusion. Cependant, la lubrification de la filière augmente l'homogénéité de la déformation de l'extrudât.
- La géométrie de la filière offre d'excellents résultats pour l'alliage de type p. Par contre, une géométrie qui favoriserait un cisaillement de la matière pourrait augmenter la performance de l'alliage de type n.
- L'obtention de figures de pôles fournirait une analyse plus complète de la texture cristallographique à travers la tige extrudée.
- La longueur du dégagement à la fin de la filière doit être d'au moins 25mm pour éviter les fissures circonférentielles.

Conclusion

La métallurgie des poudres associée à un procédé de mise en forme par extrusion s'avère une alternative intéressante aux méthodes de solidification dirigée conventionnelle dans l'élaboration d'alliages thermoélectriques. Cette étude a montré la possibilité de produire avec reproductibilité des tiges extrudées sans défauts et avec des propriétés intéressantes.

Les alliages de type p possèdent une figure de mérite de $3,2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ qui est comparable aux valeurs obtenues pour les alliages produits par solidification dirigée. Les alliages de type n ont démontré une figure de mérite de $2,8 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, qui est inférieur d'environ 15% comparée aux monocristaux, mais supérieur à la majorité des différents groupes travaillant sur les polycristaux.

L'étude des tiges extrudées montre clairement l'importance d'une bonne texture cristallographique pour obtenir de bonnes performances thermoélectriques de l'alliage.

L'orientation obtenue par l'extrusion est suffisante pour obtenir de très bonnes valeurs de figures de mérite comparativement aux valeurs obtenues pour des monocristaux. Cependant, l'extrusion induit une hétérogénéité de la déformation plastique affectant les propriétés de l'alliage.

Un des avantages de l'extrusion d'alliages thermoélectriques est l'augmentation des propriétés mécaniques des alliages produits. Cet avantage provient principalement de la présence de joints de grains qui inhibent le clivage le long des plans basaux mais aussi de la présence de grains qui ne sont pas parfaitement orientés selon le plan de fissuration. Ainsi, l'augmentation de l'orientation cristallographique, et par le fait même de la figure

de mérite, entraînera une baisse des propriétés mécaniques le long de plans parallèles à l'axe d'extrusion.

L'analyse des résultats expérimentaux et des simulations numériques a montré que l'augmentation de la déformation plastique favorise l'émergence d'une texture favorable. De plus, l'état de contraintes affectera la direction de l'orientation préférentielle et donc l'alignement de l'axe c perpendiculairement à l'axe d'extrusion.

Finalement, une compréhension de l'écoulement, grâce aux simulations numériques, lors du procédé d'extrusion a permis d'éliminer les différents défauts d'extrusion rencontrés.

Des études complémentaires, tel que l'obtention de figures de pôles, sont toutefois nécessaires afin de mieux comprendre la texture cristallographique et son influence sur les propriétés des alliages.

Références

- [BEL01] BÉLANGER, F., Étude d'alliages thermoélectriques Bi-Te-Se élaborés par métallurgie des poudres, Mémoire École Polytechnique de Montréal, Montréal, 2001.
- [BIR58] BIRKHOLZ, U., Z. Naturforsch., 1958
- [CAI92] CAILLAT, T., CARLE, M., PIERRAT, P., SCHERRER, H., SCHERRER, S., Thermoelectric properties of $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ single crystal solid solutions grown by the T.H.M. method, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 53, No. 8, pp. 1121-1129, 1992.
- [CHA67] CHAMPNESS, C. H., MUIR, W. B., CHIANG, P. T., Can. J. Phys., 1967
- [CRC95] CRC handbook of Thermoelectrics, CRC press LLC, 1995.
- [DIE86] DIETER, G. E., Mechanical metallurgy, McGraw-Hill, 1986.
- [DUR81] DURST, T., GOLSMID, H. J., HARRIS, L. B., J. Mater. Sci., 1981
- [FJE97] FJELDLY, A., ROVEN, H.J., Phenomenological modeling of the mechanical anisotropy in AlZnMg extruded profiles, Mat. Sci. and Eng., vol. A234-236, 1997, pp.606-609.
- [FUK96] FUKUDA, K., IMAIZUMI, H., ISHII, T., TOYODA, F., YAMANASHI, M., KIBAYASHI, Y., Orientational distribution and procedure parameters in hot pressed $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.90}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.10}$, 15th ICT Proc., 1996, pp. 37-41
- [GAM01] GAMBIN, W., Plasticity and textures, Kluwer Academic Publishers, 2001, pp. 194-203.
- [GER02] GEROVAC, N., SNYDER, G. J., CAILLAT, T., Thermoelectric properties of n-type polycrystalline $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ alloys, 21th ICT Proc., 2002, pp.31-34.
- [GOL86] GOLDSMID, H.J., Electronic refrigeration, Pion, London, 1986.
- [HA95] HA, H.P., CHO, Y.W., HYUN, D.B., Effect of composition and process parameters on the thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 solid solutions, 14th ICT Proc., 1995, pp.235-238.

- [HAS94] HASEZAKI, K., NISHIMURA, M., UMATA, M., TSUKUDA, H., ARAOKA, M., Mechanical alloying of BiTe and BiSbTe thermoelectric materials, Mat. trans., vol. 35 no. 6, 1994, pp.428-432.
- [HON03] HONG, S.-J., LEE, S.-H., CHUN, B.-S., Thermoelectric properties of newly fabricated n-type 95%Bi₂T₃-5%Bi₂Se₃ alloys by gas atomizing and extrusion process, , Mat. Sci. and Eng., vol. B98, 2003, pp.232-238.
- [JUN95] JUNG, B.Y., CHOI, J.S., OH, T.S., HYUN, D.B., HA, H.P., SHIM, J.D., Mechanical alloying behavior and thermoelectric properties of (Bi,Sb)₂Te₃, 14th ICT Proc., 1995, pp. 130-134.
- [KAJ98] KAJIHARA, T., FUKUDA, K., SATO, Y., KIKUCHI, M., Improvement of crystal orientation and thermoelectric properties for hot pressed n- and p-type Bi₂Te₃ compounds, 17th ICT Proc., 1998, pp.129-133.
- [LEE01] LEE, C.H., YANG, D.Y., LEE, C.H., Verification of the prediction of deformation-induced anisotropy for simple deformation modes: uniaxial state and pure shear state of stress, Mat. Sci. and Eng., vol. A339, 2003, pp.302-311.
- [MAN01] MANYAKIN, S.M., VOLKOV, M.P., Crystalline structure and mechanical properties of Bi₂Te₃-based profiled crystals grown by direct crystallization method, 20th ICT Proc., 2001, pp.125-127.
- [MAR97] MARTIN-LOPEZ, R., Alliages semiconducteurs Bi-Sb élaborés par mécanosynthèse. Mise en forme et caractérisation thermoélectrique, Thèse INPL, Nancy, 1997.
- [MAU90] MAURICE, D.R., COURTNEY, T.H., The physics of mechanical alloying : A first report, Met. Trans. A, vol 21A, 1990, pp.289-303.
- [MIU00] MIURA, S., SATO, Y., FUKUDA, K., NISHIMURA, K., IKEDA, K., Texture and thermoelectric properties of hot-extruded Bi₂Te₃ compound, Mat. Sci. and Eng., vol. A277, 2000, pp.244-249.

- [PIE94] PIERRAT, P., Élaboration de poudres thermoélectrique du type Bi-Sb-Te par mécanosynthèse. Mise en forme et caractérisation, Thèse INPL, Nancy, 1994.
- [ROS59] ROSI, F. D., ABELES, B., JENSEN, R. V., J. Phys. Chem. Solids, 1959
- [SEO97a] SEO, J.H., LEE, D.M., PARK, K., Effect of extrusion process on the thermoelectric properties of hot-extruded n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ compounds, 16th ICT Proc., 1997, pp.81-84.
- [SEO97b] SEO, J.H., JU, M.C., PARK, K., KIM, J.H., LEE, C.H., Optimization of hot-pressed n-type SbI3-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ compounds, 16th ICT Proc., 1997, pp. 114-117.
- [SIM01] SIMARD, J.-M., VASILEVSKIY, D., BÉLANGER, F., L'ÉCUYER, J., TURENNE, S., Production of thermoelectric materials by mechanical alloying-extrusion process, 20th ICT Proc., 2001, pp.132-135.
- [WAG01] WAGONER, R.H., CHENOT, J.-L., Metal forming analysis, Cambridge University Press, 2001, 260-264.