



УКРАЇНА

(19) UA (11) 27562 (13) U
(51) МПК (2006)
C22C 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ СПЛАВ

(21) u200705878

(22) 29.05.2007

(24) 12.11.2007

(72) СТАДНИК ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA,
ГОРИНЬ АНДРІЙ МАРКІЯНОВИЧ, UA,
ГОРЕЛЕНКО ЮРІЙ КИРИЛОВИЧ, UA, РОМАКА
ЛЮБОВ ПЕТРІВНА, UA

(73) ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, UA

(56)

(57) Термоелектричний сплав, що включає цирконій, олово і нікель, який **відрізняється** тим, що додатково містить залізо при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

цирконій $33,960 \div 33,980$

нікель $21,740 \div 20,765$

залізо $0,105 \div 1,040$

олово решта.

Корисна модель стосується матеріалознавства, а саме нових інтерметалічних термоелектричних сплавів і може бути використана при виготовленні електродів термопар або термоелементів у термоелектрогенераторах для прямого перетворення теплової енергії в електричну.

Відомий термоелектричний сплав на основі сурми [патент України №17952 C22C19/00, 1997р.], який містить цирконій, кобальт, олово, сурму при наступному співвідношенні компонентів (у ваг.%):

Цирконій $33,60 \div 33,80$

Кобальт $21,70 \div 21,85$

Олово $3,90 \div 29,05$

Сурма Решта.

Даний термоелектричний сплав має значення термоерс $90 \div 124$ мкВ/К при температурі 400К.

Максимальне значення термоерс цього термоелектричного сплаву складає не більше 124 мкВ/К при температурі 400К.

Відомі перспективні термоелектричні матеріали для термогенераторів - тверді розчини силіцидів нікелю у моносиліциді кобальту складу $\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{Si}$, $\text{Co}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Si}$, $\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{Si}$, $\text{Co}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{Si}$ [Кайданов В.И., Зайцев В.К., Федоров М.И., Целищев В.А. Зонная структура и физические свойства моносилцидов 3d-переходных металлов // Ленинград. ФТИ АН СССР. Препр. №890. 1984. 67с.], що містить кобальт, нікель і кремній при наступному вмісті компонентів у ваг. %, відповідно:

Кобальт $65,70$; $67,05$; $65,02$; $63,00$

Нікель $2,02$; $0,67$; $2,70$; $4,72$

Кремній решта

Вказані термоелектричні матеріали мають невелике від'ємне значення термоелектрорушійної сили (термоерс) $-20 \div -80$ мкВ/К.

Відомі сплави системи галій - нікель - сурма [Леонova В.В., Кравцов Н.Н. Свойства сплавов тройной системы InSb-GaSb-NiSb // Изв. АН СССР Неорган. матер. 1983. Т.19. №9. С.1583-1584], що містять, ваг.%:

Галій $32,40 \div 34,22$

Сурма $64,02 \div 63,83$

Нікель Решта.

Ці сплави мають термоерс, яка не перевищує 42 мкВ/К у всій вказаній області існування.

Відомий матеріал для термопар та термоелементів [а.с. СССР №1797423, H01L35/14, 1992р.], що містить нікель, гафній, олово, кобальт при наступному співвідношенні компонентів, мас.%:

Гафній $49,64 \div 50,64$

Олово $32,84 \div 33,84$

Кобальт $6,12 \div 7,12$

Нікель Решта.

Термоерс вказаного матеріалу не перевищує 67 мкВ/К у всій області існування.

Відомий термоелектричний сплав [а.с. СССР №1689416, C22C19/00, 1991р.], що містить лютетій, сурму і нікель при наступному співвідношенні компонентів, мас.%:

Лютетій $48,714 \div 49,71$

(19) UA (11) 27562 (13) U

Сурма 33,76÷34,76
Нікель Решта.

Вказаний термоелектричний сплав містить велику кількість (майже 50%) дуже дорогого металу лютетію, а його термоерс не перевищує 134,4мкВ/К при температурі 400К.

Відомий сплав на основі цирконію [а.с. СССР №1492750, С22С16/00, 1987р.] що містить нікель, кобальт, олово і цирконій при наступному співвідношенні компонентів в мас. %:

Нікель 16,4÷20,4
Кобальт 1,4÷5,4
Олово 43,8÷44,5
Цирконій Решта.

Вказаний сплав на основі цирконію має невелике значення термоерс (3÷121,2мкВ/К) у температурному діапазоні 100÷500К. Максимальне значення термоерс цього сплаву складає не більше 144,3мкВ/К при температурі 700К.

Відомий термоелектричний сплав [патент України №17822 А С22С19/00, 1997р.], який містить нікель, сурму, залізо і титан при наступному співвідношенні компонентів (у ваг. %):

Нікель 2,60÷10,35
Сурма 53,70÷53,95
Залізо 14,80÷22,25
Титан Решта.

Для даного термоелектричного сплаву максимальне значення термоерс при 400К складає 153,7мкВ/К.

Найбільш близьким за технічними характеристиками, прототипом, є термоелектричний сплав на основі нікелю [а.с. СССР №1540309, С22С19/00, 1989р.] який містить цирконій, олово і нікель при наступному співвідношенні компонентів (у ваг. %):

Цирконій 32,00÷37,00
Олово 41,67÷46,67
Нікель Решта.

Даний термоелектричний сплав має значення термоерс -57,2÷-210,0мкВ/К у температурному інтервалі 100÷900К. При температурі 400К значення термоерс складає -65,45÷-192,0мкВ/К.

В основу корисної моделі поставлено завдання удосконалити термоелектричний сплав шляхом підбору нового складу компонентів, який дозволить би підвищити значення термоерс при температурі 400К.

Поставлене завдання досягається тим, що термоелектричний сплав, що включає цирконій, олово і нікель, додатково містить залізо при наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

Цирконій 33,960÷33,980
Нікель 21,740÷20,765
Залізо 0,105÷1,040
Олово Решта.

Авторами запропоновано термоелектричний сплав, який містить цирконій, нікель і олово, але на відміну від прототипу додатково введено залізо. Це дало змогу значно збільшити термоерс при температурі 400К.

Композиції сплавів для дослідження одержували сплавленням вихідної шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Як вихідні

компоненти використовували: цирконій йодидний (99,93% Zr), нікель Н-0 (99,99% Ni), залізо карбонільне (99,99% Fe), олово ОВЧ-000 (99,99% Sn). Наважки компонентів сплавляли в електродуговій печі. Одержані злитки відпалювали при температурі 800°C у вакуумованих кварцових ампулах впродовж 750 годин. Після відпалу зразки гартували у холодній воді. Однофазність сплавів було підтверджено за масивами рентгенівських даних, отриманих на порошковому дифрактометрі ДРОН-2,0 (Fe K α -випромінювання). Після цього за допомогою електроіскрової різки вирізали зразки у формі паралелепіпеда для вимірювання термоерс відносно міді у діапазоні температур 80÷400К. Вибір розмірів зразка обумовлений технічними характеристиками приладу та методикою вимірювання. Одержання сплавів і вибір граничних меж компонентів можна проілюструвати прикладом.

Приклад

Наважки цирконію йодидного, нікелю Н-0, заліза карбонільного, олова ОВЧ-000 у кількості (мас. %) 33,960, 21,740, 0,105, 44,195 відповідно сплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в захисній атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддавався гомогенізуючому відпалу при температурі 800°C у вакуумованій кварцовій ампулі протягом 750 годин. Після відпалу зразок гартувався у холодній воді. Потім електроіскровою різкою вирізали зразок у вигляді паралелепіпеда з розмірами 0,87x1,22x8,12мм для вимірювання термоерс відносно міді у діапазоні температур 80÷400К. Значення термоерс у даному випадку при температурі 400 К дорівнює - 320,8мкВ/К.

Результати вимірювань термоерс відносно міді та приклади вагових складів сплавів зведено у таблицю.

Приклад	Склад матеріалу, мас. %			
	цирконій	нікель	залізо	олово
1	33,960	21,740	0,105	44
2	33,965	21,630	0,210	44
3	33,970	21,200	0,625	44
4	33,980	20,765	1,040	44
5	33,995	19,685	2,080	44
6	34,030	17,515	4,165	44
Прототип	32,00÷37,00	решта	-	41,67

Наведені приклади підтверджують одержання передбачуваного технічного результату.