



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50790 (13) U
(51) МПК (2009)
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 МАТЕРІАЛ

1

2

(21) u200913112

(22) 16.12.2009

(24) 25.06.2010

(46) 25.06.2010, Бюл. № 12, 2010 р.

(72) РОМАКА ВІТАЛІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, СТАДНИК ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, ГОРИНЬ АНДРІЙ МАРКІЯНОВИЧ, ГОРЕЛЕНКО ЮРІЙ КИРИЛОВИЧ
(73) ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

(57) Матеріал для термоелементів, що містить титан, нікель і олово, який **відрізняється** тим, що додатково вводять ванадій за такого співвідношення компонентів (мас. %):

нікель	25,80 ÷ 25,67
олово	52,71 ÷ 52,72
ванадій	0,23 ÷ 0,34
титан	решта.

Корисна модель стосується матеріалознавства, а саме нових інтерметалічних матеріалів для термоелементів і може бути використана при виготовленні елементів термоелектричних приладів, зокрема термоелектричних генераторів для прямого перетворення теплової енергії в електричну.

Відомий сплав на основі олова [Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Romaka V.V., et al. Investigation of the mechanisms of local amorphization in a heavily doped crystalline semiconductor n-TiNiSn // Ukr. J. Phys. - 2008. - V. 53, N 1. - P. 42-49], який містить нікель, індій, олово, титан за такого співвідношення компонентів (у мас. %):

Нікель	26,0 ÷ 26,1
Індій	0,25 ÷ 0,51
Олово	52,4 ÷ 52,2
Титан	решта

Цей сплав характеризується коефіцієнтом термоелектричної потужності $2,3 \text{ мкВтК}^{-2}\text{см}^{-1}$ за температури 300 К.

Відомий термоелектричний сплав [Ромака В.А., Стадник Ю., Ромака В.В., та ін. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического полупроводника n-ZrNiSn // Физика и техника полупроводников. - 2007. - Т. 41, Вып. 9. - С. 1059-1065], який містить нікель, індій, олово, цирконій за такого співвідношення компонентів (у мас. %):

Нікель	21,8 ÷ 21,9
Індій	0,86 ÷ 0,43
Олово	43,3 ÷ 43,8
Цирконій	решта

Цей сплав характеризується коефіцієнтом термоелектричної потужності $2,9 \text{ мкВтК}^{-2}\text{см}^{-1}$ за температури 300 К.

Відомий термоелектричний сплав [Ромака В.А., Стадник Ю., Ромака В.В., Лагун А. Дослідження термоелектричного матеріалу $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{In}_x$. Особливості електрокінетичних характеристик // Вимірювальна техніка та метрологія. - 2007. - Вип. 67. - С. 30-35], який містить нікель, олово, цирконій за такого співвідношення компонентів (у мас. %):

Нікель	21,8 ÷ 21,9
Олово	43,3 ÷ 43,8
Цирконій	решта

Цей сплав характеризується коефіцієнтом термоелектричної потужності $12,8 \text{ мкВтК}^{-2}\text{см}^{-1}$ за температури 300 К.

Найближчим за технічними характеристиками - прототипом є термоелектричний сплав [Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Romaka V.V., et al. Investigation of the mechanisms of local amorphization in a heavily doped crystalline semiconductor n-TiMSn // Ukr. J. Phys. - 2008. - V. 53, N 1. - P. 42-49], який містить титан, нікель, олово за такого співвідношення компонентів (у мас. %):

Нікель	26,14 ÷ 26,0
Олово	52,6 ÷ 52,7
Титан	решта

Цей сплав характеризується коефіцієнтом термоелектричної потужності $13,8 \text{ мкВтК}^{-2}\text{см}^{-1}$ за температури 300 К.

В основу корисної моделі поставлено завдання вдосконалити матеріал для термоелементів шляхом підбору нового складу компонентів сплаву на основі олова, що дозволило би підвищити значення коефіцієнта термоелектричної потужності за температури 300 К та здешевити матеріал.

Поставлене завдання досягається тим, що у матеріал для термоелементів, який містить титан,

(13) U
(11) 50790
(19) UA

нікель і олово, додатково вводять ванадій за такого співвідношення компонентів (мас. %):

Нікель	25,80 ÷ 25,67
Олово	52,71 ÷ 52,72
Ванадій	0,23 ÷ 0,34
Титан	решта

Авторами запропоновано матеріал для термоелементів, який містить титан, нікель і олово, але на відміну від прототипу додатково введено ванадій. Рівень Фермі вихідної сполуки TiNi_xSn , яка є напівпровідником «-типу, зі збільшенням вмісту ванадію переходить із забороненої зони до краю зони провідності. При цьому питомий електроопір матеріалу суттєво зменшується, а диференціальна термо-ЕРС лише незначно спадає. Це дало змогу підвищити значення коефіцієнта термоелектричної потужності за температури 300 К та здешевити матеріал.

Фіг. Залежність коефіцієнта термоелектричної потужності від вмісту ванадію у термоелектричному матеріалі $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ за температури 300 К.

Отримання сплавів і вибір граничних концентрацій компонентів можна проілюструвати прикладом.

Композиції сплавів для дослідження одержували сплавленням вихідної шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Як вихідні компоненти використовували: титан ВТ 1-00 (99,7 % Ti), нікель марки Н0 (99,99 % Ni), олово ОВЧ-000 (99,999 % Sn) і ванадій ВнМ-1 (99,5 % V). Наважки компонентів сплавили в електродуговій печі. Одержані злитки відпалювали за температури $800 \pm 10^\circ\text{C}$ у вакуумованих кварцевих ампулах протягом 700 ± 5 годин. Після відпалу сплави гартували у холодній воді. Після цього електроіскровою різкою вирізали зразки у вигляді прямокутного паралелепіпеда $(K2) \times (1-K2) \times (3-K2)$ мм для вимірювання диференціальної термо-ЕРС відносно міді та питомого електроопору у діапазоні температур $80 \div 380$ К з використанням універсального цифрового вольтметра В7-21А.

Приклад

Наважки титану ВТ 1-00, нікелю Н0, олова ОВЧ-000 і ванадію ВнМ-1, у кількості 21,26, 25,80, 52,71, 0,23 мас. % відповідно сплавлиють в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддають гомогенізуючому відпалу за температури $800 \pm 10^\circ\text{C}$ у вакуумованій кварцевій ампулі протягом 700 ± 5 годин. Після відпалу ампулу зі сплавом гартують у холодній воді. Потім електроіскровою різкою вирізають зразок у формі прямокутного паралелепіпеда $1,20 \times 1,20 \times 4,50$ мм для вимірювання термо-ЕРС відносно міді та питомого електроопору у діапазоні температур $80 - 380$ К. Значення коефіцієнта термоелектричної потужності у даному випадку за температури 300 К дорівнює $20,7 \text{ мкВт} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$.

Значення коефіцієнта термоелектричної потужності та приклади масових складів сплавів зведено у таблицю.

Таблиця

Приклад	Склад матеріалу, мас. %				Z, $\text{мкВт} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$ (300 К)
	титан	нікель	олово	ванадій	
1	21,26	25,93	52,70	0,11	14,8
2	21,26	25,80	52,71	0,23	20,7
3	21,27	25,55	52,73	0,45	12,0
Прототип	21,25	26,05	52,69	-	13,8

На Фіг. представлено характер зміни коефіцієнта термоелектричної потужності термоелектричного матеріалу $\text{TiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ в залежності від вмісту ванадію за температури 300 К.

Наведені приклади підтверджують одержання передбачуваного технічного результату, а саме підвищення значення коефіцієнта термоелектричної потужності та здешевлення матеріалу.

