



УКРАЇНА

(19) UA (11) 63821 (13) U
(51) МПК (2011.01)
C22C 13/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ СПЛАВ

1

2

(21) u201102626

(22) 09.03.2011

(24) 25.10.2011

(46) 25.10.2011, Бюл.№ 20, 2011 р.

(72) СТАДНИК ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, РОМАКА ВІТАЛІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, ЛАХ ОЛЕГ ІВАНОВИЧ, РОМАКА ЛЮБОВ ПЕТРІВНА, ГОРИНЬ АНДРІЙ МАРКІЯНОВИЧ

(73) ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

(57) Термоелектричний сплав, що містить нікель, диспрозій і олово, який **відрізняється** тим, що додатково містить титан при наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

нікель	25,99÷25,80
олово	52,56÷52,16
диспрозій	0,36÷1,43
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 цирконію (а. с. СССР № 1492750, C22C 16/00, 1989 р.), який містить нікель, кобальт, олово, цирконій, за такого співвідношення компонентів (мас. %):

нікель	16,4÷20,4
кобальт	1,4÷5,4
олово	43,8÷44,5
цирконій	решта.

Цей сплав має значення термо-ЕРС 11,2÷99,5 мкВ/К за температури 400 К та досягає максимального значення термо-ЕРС 144,3 мкВ/К за 700 К.

Відомий термоелектричний сплав на основі сурми (патент UA № 17952, C22C 19/00, 1997 р.), який містить цирконій, кобальт, олово, сурму за такого співвідношення компонентів (мас. %):

цирконій	33,60÷33,80
кобальт	21,70÷21,85
олово	3,90÷29,05
сурма	решта.

Даний термоелектричний сплав має значення термо-ЕРС 90÷124 мкВ/К за температури 400 К, що обмежує застосування даного матеріалу.

Відомий матеріал для термопар та термоелементів (а. с. СССР № 1797423, НОН, 35/14, 1992 р.), що містить нікель, олово, гафній і кобальт за такого співвідношення компонентів (мас. %):

гафній	49,64÷50,64
--------	-------------

олово	32,84÷33,84
кобальт	6,12÷7,12
нікель	решта.

Термо-ЕРС вказаного матеріалу не перевищує 67 мкВ/К у межах температур 80÷400 К.

Найближчим за технічними характеристиками - прототипом є сплав на основі цирконію (патент UA № 25046, C22C 16/00, 2007 р.), що містить нікель, олово, цирконій і диспрозій за такого співвідношення компонентів (мас. %):

нікель	21,514÷21,80
олово	43,494÷44,07
диспрозій	0,604÷3,57
цирконій	решта.

Термо-ЕРС цього термоелектричного сплаву становить -293,3 мкВ/К за температури 400 К, а сам матеріал є достатньо дорогим, через те, що містить значну кількість цирконію.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалити термоелектричний сплав шляхом підбору нового складу компонентів, що дасть змогу підвищити значення термо-ЕРС за температури 400 К та здешевити матеріал.

Поставлена задача досягається тим, що у термоелектричний сплав, який містить нікель, олово і диспрозій додатково вводять титан за такого співвідношення компонентів (мас. %):

нікель	25,99÷25,80
олово	52,56÷52,16
диспрозій	0,36÷1,43
титан	решта.

Авторами запропоновано термоелектричний сплав, який містить нікель, диспрозій і олово, але

(19) UA (11) 63821 (13) U

на відміну від прототипу додатково введено титан. Зі збільшенням вмісту диспрозійу рівень Фермі переходить із краю зони провідності до дна забороненої зони. При найменших концентраціях легуючого компоненту зменшується кількість структурних дефектів, що призводить до зростання термо-ЕРС. При подальшому збільшенні вмісту диспрозійу відбувається компенсація напівпровідника, що викликає зменшення термо-ЕРС. Це дало змогу одержати матеріал з високим значенням термо-ЕРС за температури 400 К та здешевити його через використання більш дешевого титану замість цирконію та менших кількостей рідкісноземельного металу.

Композиції сплавів для дослідження одержували сплавленням вихідної шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Як вихідні компоненти використовували: диспрозій Дим-1 (99,9% Dy), нікель марки НО (99,99% Ni), олово ОВЧ-000 (99,999% Sn) і титан ВТ1-00 (99,7% Ti). Наважки компонентів сплавили в електродуговій печі. Одержані злитки відпалювали за температури $800 \pm 10^\circ\text{C}$ у вакуумованих кварцових ампулах протягом 700 ± 5 годин. Після відпалу ампули зі сплавами гартували у холодній воді. Після цього з одержаних сплавів електроіскровою різкою вирізали

зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів $(1 \div 2) \times (1 \div 2) \times (3 \div 9)$ мм для вимірювання диференціальної термо-ЕРС відносно міді у діапазоні температур $80 \div 400$ К з використанням універсального цифрового вольтметра В7-21А.

Приклад

Наважки диспрозійу Дим-1, нікелю НО, олова ОВЧ-000 і титану ВТ1-00, у кількості 0,36, 25,99, 52,56, 21,09 мас. % відповідно сплавають 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 кварцовій ампулі упродовж 700 ± 5 годин. Після відпалу ампулу зі сплавом гартують у холодній воді. Потім з одержаного сплаву електроіскровою різкою вирізають зразок у формі прямокутного паралелепіпеда $1,14 \times 1,23 \times 8,45$ мм для вимірювання термо-ЕРС відносно міді у діапазоні температур $80 \div 400$ К. Значення термо-ЕРС у даному випадку за температури 400 К дорівнює -386,4 мкВ/К.

Результати вимірювань термо-ЕРС відносно міді та приклади масових складів сплавів зведено у таблицю.

Приклад	Склад матеріалу, мас. %					Термо-ЕРС, мкВ/К (400 К)
	цирконій	нікель	олово	диспрозій	титан	
1	-	25,99	52,56	0,36	21,09	-386,4
2	-	25,80	52,16	1,43	20,61	-331,6
3	-	25,54	51,63	2,83	20,00	-204,3
4	-	25,29	51,13	4,20	19,38	-105,8
5	-	25,04	50,63	5,54	18,79	-62,3
Прототип	31,43	21,51	43,49	3,57	-	-293,3

Наведені приклади підтверджують одержання передбачуваного технічного результату, а саме підвищення значення термо-ЕРС та здешевлення матеріалу через заміну цирконію більш дешевим

титаном та використання меншої кількості рідкісноземельного металу.