

Винахід відноситься до металургії, зокрема, до пошуку нових інтерметалічних термоелектричних сплавів, і може бути використаний при виготовленні електродів термопар або в термоелектрогенераторах для прямого перетворення теплової енергії в електричну.

Відомий сплав на основі родію, що використовується в якості термоелектричних матеріалів в різних пристроях [Авт. св. СССР № 1585365, кл. С 22 с 5/04] і містить титан, галій і родій при наступному вмісті компонентів, мас. %:

Титан	19,96-23,01
Галій	29,02-35,59
Родій	Решта

Недоліком цього сплаву є невелика від'ємна термоерс, максимальне значення якої складає -68,9 мкВ/К при температурі 400 К.

Відомі перспективні термоелектричні матеріали для термогенераторів - тверді розчини силіцидів нікелю в 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 ВА Зонная структура и физические свойства моносилцидов 3d-переходных металлов. //Ленинград. ФТИ АН СССР, Препр. № 890, 1984, 67 с.), що містять кобальт, нікель і кремній при наступному вмісті компонентів, ваг. %:

Кобальт	65,70; 67,05; 65,02; 63,00
Нікель	2,02; 0,67; 2,70; 4,72
Кремній	Решта

Недоліком даних матеріалів є невелике від'ємне значення термоерс (-20 ÷ -80 мкВ/К).

Відома термоелектрорушійна сила подвійних нікелевих сплавів при високих температурах, зокрема сплавів нікелю і титану [Бейлин В.М., Зейналов Т.И., Рогельберг И.Л. Термоэлектродвижущая сила двойных никелевых сплавов при высоких температурах//Научн тр. Н-и и прожктн. ин-т сплавов и обработки цветн. мет. 1976. Вып. 51. С. 16-35] в області температур 77-1200 К при наступному вмісті компонентів, ваг. %:

Титан	2,3; 4,0; 8,2; 10,8.
Нікель	Решта

Недоліком цих подвійних нікелевих сплавів є невелика абсолютна термоелектрорушійна сила навіть при максимальних досягнутих температурах, що дорівнює -20 мкВ/град.

Відома низькотемпературна термоелектрорушійна сила подвійних сплавів з нікелем і титаном в інтервалі температур 4,2-300 К [Бейлин В.М., Зейналов Т.И., Рогельберг И.Л., Черенков В.А. Низкотемпературная термо-ЭДС двойных сплавов никеля с переходными металлами//Физ. мет. и металловед. 1974, т. 38, № 6, с. 1315-1318], що містять, ваг. %:

Титан	2,3	8,2
Нікель	Решта	

Недоліком цих сплавів є мала абсолютна величина термоелектрорушійної сили в досліджуваному інтервалі температур, що не перевищує +5,5 мкВ/град позитивних і -2 мкВ/град негативних значень термоерс.

Відомі термоелектричні властивості антимонідів рідкісноземельних елементів складу Ln_5Sb_3 [Абдусаломова М.Н., Абдулхаев В.Д., Гончарова Е.В., и др. Электрические свойства антимонидов РЗЭ состава Ln_5Sb_3 (Ln = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho)//ФТТ. 1982. Т. 24. В. 3. С. 752-756], що містить один із елементів групи лантану (неодим, самарій, гадоліній, тербій, диспрозій або гольмій) і сурму при наступному співвідношенні компонентів, ат. %:

Один з елементів-лантаноїдів (неодим, самарій, гадоліній, тербій, диспрозій або гольмій)	62,5
Сурма	Решта

Недоліком відомих антимонідів є низьке значення термоелектрорушійної сили, що складає не більше -11,6 мкВ/град, наприклад, для антимоніду гадолінію в області температур 300-800 К.

Відомий матеріал для термопар і термоелементів [Авт. св. СССР № 1797423, кл. Н 01 Т 35/14], що містить нікель, гафній, олово і кобальт при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

Гафній	49,64-50,64
Олово	32,84-33,84
Кобальт	6,12-7,12
Нікель	Решта

Недоліком відомого матеріалу для термопар і термоелементів є невелике значення диференційної термоерс, що складає, максимальна, 67 мкВ/К.

Відомий сплав системи галій-нікель-сурма [Леонов В.В., Кравцов Н.Н. Свойства сплавов тройной системы $\text{InSb-GaSb-NiSb}/\text{M3B}$. АН СССР. Неорганич. матер. 1983. Т.19. № 9. С. 1583-1584], що містить, ваг. %:

Галій	32,40-34,22
Сурма	64,02-63,83
Нікель	Решта

Недоліком відомих сплавів є те, що у всій вказаній області існування їх термоелектрорушійна сила не перевищує 42 мкВ/К.

Відомий сплав [Новиков В.Н., Харьков Е.П., Кузьма И.М. Исследование удельного электросопротивления и абсолютной термоэдс фольг $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{B}_{13}\text{C}_7$ и $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ в аморфном и кристаллическом состояниях/Металлофизика. 1983. Т. 5. № 4. С. 104-105], що містить кобальт, залізо, бор, вуглець у наступному співвідношенні, ваг. %.

Кобальт	89,77
Залізо	5,67
Бор	2,85
Вуглець	Решта

Недоліком відомого сплаву є те, що всьому досліджуваному інтервалі температур (-196 ÷ 800°C) абсолютна термоелектрорушійна сила не перевищує -14 мкВ/град, а також є негативною при цих температурах.

Найбільш близьким за технічним вирішенням є сплав, що містить кобальт, залізо, кремній та бор у наступному співвідношенні [Новиков В.Н., Харьков Е.И., Кузьма И.М. Исследование удельного электросопротивления и абсолютной термоэДС фольг $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{B}_{13}\text{C}_7$ и $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ аморфном и кристаллическом состоянии/Металлофизика. 1983. Т. 5 № 4. С 104-105], ваг. %:

Кобальт	84,75
Залізо	4,52
Бор	2,19
Кремній	Решта

Недоліком відомого сплаву є те, що у всьому досліджуваному інтервалі температур (-196~800°C) абсолютна термоелектрорушійна сила не перевищує -27 мкВ/град (максимум при 300-400°C) а також є негативною при цих температурах.

Технічне завдання - створити такий матеріал, який би володів позитивною термоелектрорушійною силою.

Поставлене завдання досягається таким чином, що у запропонований сплав, який містить кобальт і залізо згідно винаходу, додатково введено титан і сурму при наступному співвідношенні компонентів, ваг. %:

Титан	21,00-21,05
Залізо	2,45-9,85
Кобальт	15,55-23,25
Сурма	Решта

Зміна знаку коефіцієнту термоерс відбувається завдяки додатковому введенню у запропонований сплав титану і сурми, а також формуванню матеріалу з однорідною структурою. При вказаному співвідношенні компонентів і наступному їх сплавленні в електродуговій печі та гомогенізуючому відпалі при температурі 600°C одержуємо однофазний матеріал з кристалічною структурою типу MgAgAs.

Композиції сплавів для опробування одержували сплавленням вихідної шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в захисній атмосфері аргону. У якості вихідних компонентів використовувались, титан йодидний (99,9% Ti), кобальт електролітичний (99,9% Co), залізо карбонільне (99,9% Fe) і сурма марки Су000 (99,99% Sb). Наважки компонентів сплавили в електродуговій печі. Одержані злитки відпалювали при температурі 600°C в евакуйованих кварцевих ампулах. Зразки ідентифікувались з допомогою рентгеноструктурного аналізу (використовувався дифрактометр ДРОН -2,0, Fe К α випромінювання). Після чого на електроіскровій різці вирізались зразки правильної геометричної форми для вимірювання диференційної термоерс відносно міді.

Приклад 1. Наважки титану йодидного, заліза карбонільного кобальту електролітичного, сурми марки Су 000, у кількості 0,419 г, 0,024 г, 0,490 г і 1,066 г, відповідно, сплавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Одержані злитки піддавались гомогенізуючому відпалу при температурі 600°C у вакуумованих кварцевих ампулах, на протязі 350 годин. Фазовий аналіз сплавів проводили при допомозі дифрактограм (використовувався дифрактометр ДРОН -2,0, Fe К α випромінювання). Зразки правильної геометричної форми, у вигляді паралелепіпеда, для вимірювання диференційної термоерс відносно міді вирізали на електроіскровій різці. Значення термоерс у даному випадку при 400 К дорівнює -3 мкВ/К.

Приклад 2. Наважки титану йодидного, заліза карбонільного, кобальту електролітичного і сурми марки Су 000 у кількості 0,420 г, 0,049 г, 0,465 г і 1,067 г, відповідно, сплавлились в дуговій печі. Після плавки злитки піддавались гомогенізуючому відпалу у вакуумі на протязі 350 годин при температурі 600°C. Із ідентифікованих з допомогою рентгеноструктурного аналізу злитків вирізались на електроіскровій установці зразки, на яких вимірювалась диференційна термоерс відносно міді, значення якої при 400 К у даному випадку дорівнює +69 мкВ/К.

Приклад 3. Наважки титану йодидного, заліза карбонільного, кобальту електролітичного, сурми марки Су 000, у кількості 0,420 г, 0,073 г, 0,439 г і 1,067 г, відповідно, сплавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Після плавки злитки піддавались гомогенізуючому відпалу у вакуумі на протязі 350 годин при температурі 600°C. Із ідентифікованих з допомогою рентгеноструктурного аналізу злитків вирізались на електроіскровій установці зразки, на яких вимірювалась диференційна термоерс відносно міді, значення якої при 400 К у даному випадку дорівнює +134 мкВ/К.

Приклад 4. Наважки титану йодидного, заліза карбонільного, кобальту електролітичного і сурми марки Су 000 у кількості 0,420 г, 0,098 г, 0,414 г і 1,068 г, відповідно, сплавлились в дуговій печі. Одержані злитки піддавались гомогенізуючому відпалу при температурі 600°C у вакуумованих кварцевих ампулах, на протязі 350 годин. Фазовий аналіз сплавів проводили при допомозі дифрактограм (використовувався дифрактометр ДРОН -2,0, Fe К α випромінювання). Зразки правильної геометричної форми у вигляді паралелепіпеда для вимірювання диференційної термоерс відносно міді вирізали на електроіскровій різці. Значення термоерс у даному випадку при 400 К дорівнює +162 мкВ/К.

Приклад 5. Наважки титану йодидного, заліза карбонільного, кобальту електролітичного, сурми марки Су 000, у кількості 0,421 г, 0,197 г, 0,311 г і 1,071 г, відповідно, сплавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Одержані сплави відпалювали при температурі 600°C на протязі

350 годин у вакуумованих ампулах, із ідентифікованих з допомогою рентгеноструктурного аналізу злитків (дифрактометр ДРОН -2,0, Fe K α випромінювання) вирізались на електроіскровій установці зразки, на яких вимірювалась диференційна термоерс відносно міді, значення якої при 400 К у даному випадку дорівнює +95 мкВ/К.

Приклад 6. Наважки титану йодидного, заліза карбонільного, кобальту електролітичного, сурми, марки Су 000, у кількості 0,419 г, 0,000 г, 0,516 г і 1,065 г, відповідно, сплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Одержані злитки піддавались гомогенізуючому відпалу при температурі 600°C у вакуумованих кварцевих ампулах, на протязі 350 годин. Фазовий аналіз сплавів проводили при допомозі дифрактограм (використовувався дифрактометр ДРОН -2,0, Fe K α випромінювання). Зразки правильної геометричної форми, у вигляді паралелепіпеда, для вимірювання диференційної термоерс відносно міді вирізали на електроіскровій різці. Значення термоерс у даному випадку при 400 К дорівнює -56 мкВ/К.

Приклад 7. Наважки титану йодидного, заліза карбонільного, кобальту електролітичного, сурми марки Су 000, у кількості 0,423 г, 0,296 г, 0,208 г і 1,074 г, відповідно, сплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Одержані сплави відпалювали при температурі 600°C на протязі 350 годин у вакуумованих ампулах. Із ідентифікованих з допомогою рентгеноструктурного аналізу злитків (дифрактометр ДРОН -2,0, Fe K α випромінювання) вирізались на електроіскровій установці зразки, на яких вимірювалась диференційна термоерс відносно міді, значення якої при 400 К у даному випадку дорівнює -4 мкВ/К.

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

Як видно з таблиці велике позитивне значення термоерс досягається за рахунок того, що у сплав який містить кобальт, залізо, бор і кремній додатково ввели титан і сурму при певному співвідношенні компонентів (приклад 2, 3, 4, 5). При відхиленні складу сплавів від запропонованого значення термоерс стає негативним (приклад 1, 6, 7), що не відповідає технічному завданню.

Приклад	Склад матеріалу, мас. %						Значення диференційної термоерс при 400 К, мкВ/К
	Титан	Залізо	Кобальт	Сурма	Бор	Кремній	
1	21,00	1,20	24,50	53,30	—	—	-3
2	21,00	2,45	23,25	53,30	—	—	+69
3	21,00	3,70	21,95	53,35	—	—	+124
4	21,00	4,90	20,70	53,40	—	—	+162
5	21,05	9,85	15,55	53,55	—	—	+95
6	20,95	—	25,80	53,25	—	—	-56
7	21,10	14,80	10,40	53,70	—	—	-4
Прототип	—	4,52	84,75	—	2,19	решта	-27