



УКРАЇНА

(19) UA (11) 25046 (13) U
(51) МПК (2006)
C22C 16/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПЛАВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ

1

2

(21) u200702559

(22) 12.03.2007

(24) 25.07.2007

(46) 25.07.2007, Бюл. № 11, 2007 р.

(72) Стадник Юрій Володимирович, Ромака Віталій
Володимирович, Горинь Андрій Маркіянович, Гла-
дишевський Роман Євгенович(73) ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-
ТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

(57) Сплав на основі цирконію, що включає нікель,
олово, який **відрізняється** тим, що додатково міс-
тить диспрозій при такому співвідношенні компо-
нентів (мас.%):

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

Корисна модель стосується матеріалознавст-
ва, а саме нових інтерметалічних термоелектрич-
них сплавів і може бути використана як термоеле-
ктричний матеріал при виготовленні елементів
термоелектричних приладів, зокрема термоелект-
ричних генераторів для прямого перетворення
теплової енергії в електричну.

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

гафній	49,64 ÷ 50,64
олово	32,84 ÷ 33,84
кобальт	6,12 ÷ 7,12
нікель	решта.

Термоелектрорушійна сила (термоерс) вказа-
ного матеріалу не перевищує 67мкВ/К у всій обла-
сті існування.

Відомі сплави антимонідів рідкісноземельних
елементів складу Ln_5Sb_3 [Абдусалімова М.Н., Аб-
дуллаєв 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 містять один з елементів групи ла-
нтану (неодим, самарій, гадоліній, тербій, диспро-
зій або гольмій) і сурму при такому співвідношенні
компонентів (у ат.%):

Один з елементів-лантанодів (неодим самарій, гадоліній, тербій, диспрозій або гольмій)	62,5
сурма	решта.

Вказані антимоніди мають низьке значення
термоерс, що складає не більше -11,6мкВ/град,
наприклад, для антимоніду гадолінію в області
температур 300 ÷ 800К.

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

галій	32,40 ÷ 34,22
сурма	64,02 ÷ 63,83
нікель	решта.

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

Відомий нікелевий сплав для негативного еле-
ктроду термопар [а.с. СССР №345223,
C22C19/00], що містить алюміній, кремній, марга-
нець, цирконій, лантан при такому вмісті компо-
нентів в %:

алюміній	2,7 ÷ 4,5
кремній	0,8 ÷ 2,4
марганець	0,02 ÷ 0,75
цирконій	0,01 ÷ 0,3
лантан	0,01 ÷ 0,1
нікель	решта.

Цей сплав має низьке значення термоелект-
рорушійної сили, що у парі з відомим сплавом сис-
теми Ni-Cr-Si (позитивний електрод) дорівнює -
35мкВ/град.

Відомі аморфні сплави нікель-цирконій [Al-
tounlan Z., Foiles C.L., Muir W.B., Strom - Olsen

(13) U

(11) 25046

(19) UA

J.O./Phys. Rev. B. 1983. V.27. №4. P.1955-1958], які містять цирконій та нікель при такому співвідношенні компонентів, ваг.%:

нікель 17,66 ÷ 60,02
цирконій решта.

Відомі аморфні сплави мають низьке значення термоерс, що у температурній області 4,2 ÷ 300 K дорівнює 0,5 ÷ 2,0 мкВ/К.

Відомий термоелектричний сплав на основі сурми [патент України №17952 С22С19/00, 1997р.], який містить цирконій, кобальт, олово, сурму при наступному співвідношенні компонентів (у ваг.%):

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

Цей термоелектричний сплав має значення термоерс 90 ÷ 124 мкВ/К при температурі 400К.

Відомий термоелектричний сплав [а. с. СССР №1689416, С22С 19/00, 1991р.], що містить лютетій, сурму і нікель при такому співвідношенні компонентів, мас.%:

лютецій 48,71 ÷ 49,71
сурма 33,76 ÷ 34,76
нікель решта.

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

Найбільш близьким за технічними характеристиками прототипом є сплав на основі цирконію [а.с. СССР №1492750, С22С16/00, 1989р.], який містить нікель, кобальт, олово, цирконій, при такому співвідношенні компонентів (у ваг.%):

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

Цей сплав на основі цирконію має значення термоерс 11,2 ÷ 99,5 мкВ/К при температурі 400К, та досягає максимального значення термоерс 144,3 мкВ/К при 700К.

В основу корисної моделі поставлено завдання вдосконалити сплав на основі цирконію шляхом підбору нового складу компонентів, що дозволило би підвищити значення термоерс при температурі 400К.

Поставлене завдання досягається тим, що сплав на основі цирконію, що включає нікель, олово, і додатково містить диспрозій при такому співвідношенні компонентів (мас.%):

диспрозій 0,60 ÷ 3,57
нікель 21,51 ÷ 21,80
олово 43,49 ÷ 44,07
цирконій решта.

Авторами запропоновано сплав, який містить цирконій, олово і нікель, але на відміну від прототипу додатково введено диспрозій. 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: диспрозій ДиМ-1 (99,98% Dy), нікель марки Н0 (99,99% Ni), олово ОВЧ-000 (99,999% Sn) і цирконій йодидний (99,97% Zr). Наважки компонентів сплавили в електродуговій печі. Одержані злитки відпалювали при температурі 800°C у вакуумованих кварцових ампулах протягом 700 годин. Після відпалу зразки гартували у холодній воді. Після цього електроіскровою різкою вирізали зразки правильної геометричної форми для вимірювання термоерс відносно міді у діапазоні температур 80 ÷ 400 К. Одержання сплавів і вибір граничних концентрацій компонентів можна проілюструвати прикладом.

Приклад

Наважки диспрозійу ДиМ-1, нікелю марки Н0, олова ОВЧ-000 і цирконію йодидного, у кількості 3,57, 21,51, 43,49, 31,43 мас.% відповідно сплавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддавався гомогенізуючому відпалу при температурі 800°C у вакуумованій кварцовій ампулі протягом 700 годин. Після відпалу зразок гартувався у холодній воді. Потім електроіскровою різкою вирізали зразок правильної геометричної форми (1,24×1,24×5,92 мм) для вимірювання термоерс відносно міді у діапазоні температур 80 ÷ 400К. Значення термоерс у даному випадку при температурі 400К дорівнює - 293,3 мкВ/К.

Результати вимірювань термоерс відносно міді та приклади масових складів сплавів зведено у Таблицю.

Таблица

Приклад	Склад матеріалу, мас. %					Термоерс, мкВ/К (при 400 К)
	диспрозій	нікель	олово	цирконій	кобальт	
1	4,74	21,40	43,27	30,59	-	50,6
2	3,57	21,51	43,49	31,43	-	-293,3
3	1,20	21,74	43,95	33,11	-	-114,2
4	0,60	21,80	44,07	33,53	-	-137,5
5	0,30	21,82	44,13	33,75	-	57,7
6	5,89	21,29	43,05	29,77	-	43,4
Прототип	-	16,4 ÷ 20,4	43,8 ÷ 44,5	решта	1,4 ÷ 5,4	11,2 ÷ 99,5

Наведені приклади підтверджують одержання передбачуваного технічного результату.

