

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

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 В.А. Зонная структура и физические свойства моносилцидов 3d-переходных металлов. - Л.: ФТИ АН СССР. - Препр. №890. - 1984. - 67с.), що містять кобальт, нікель і кремній при наступному вмісті компонентів, мас. %:

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 термоелектрорушійної сили (-20 - -80 мкВ/К).

Відомі сплави 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 проэктн. ин-т сплавов и обработки цветн. мет. - 1976. - Вып.51. - С.16 - 35), термоелектрорушійна сила яких досліджена в області температур 77 - 1200 К, при наступному вмісті компонентів (у мас. %):

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

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

Відомі подвійні сплави нікелю з титаном (Бейлин В.М., Зейналов Т.Н., Рогельберг И.Л., Черенков В.А. Низкотемпературная термо-ЭДС двойных сплавов никеля с переходными металлами // Физ. мет. и металовед. - 1974. - Т.38. - №6. - С.1315 - 1318), термоелектрорушійна сила яких досліджена в температурному інтервалі 4,2 - 300 К, що містять, мас. %:

Титан	2,3 - 8,2
Нікель	Решта

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

Відомі антимоніди рідкісноземельних елементів складу Ln_5Sb_3 (Абдусаломова М.Н., Абдулхасв В.Д., Гончарова Е.В., и др. Электрические свойства антимонидов РЗЭ состава Ln_5Sb_3 (Ln-Wd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) // ФТТ. - 1982. - Т.24. - В.3. - С.752 - 756), що містять один із елементів групи лантану (неодим, самарій, гадоліній, тербій, диспрозій або гольмій) і сурму при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

Один з елементів-лантанодів (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. H01L35/14), 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 термоелектрорушійної сили, що складає, максимально, 67 мкВ/К.

Відомий сплав системи галій - нікель - сурма (Леонов В.В., Кравцов Н.Н. Свойства сплавов тройной системы InSb-GaSb-NiSb // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. - 1983. - Т.19. - №9. - С.1583 - 1584), що містить, мас. %:

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.И., Кузьма И.М. Исследование удельного электросопротивления и абсолютной термо-ЭДС 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, мас. %:

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

Недоліком відомого сплаву є те, що у всьому досліджуваному інтервалі температур (-196 - 800 °С) термоелектрорушійна сила не перевищує -14 мкВ/град.

Відомий сплав (Новиков В.Н., Харьков Е.И., Кузьма И.М. Исследование удельного электросопротивления и абсолютной термо-ЭДС 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, кремній та бор у наступному співвідношенні, мас. %:

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

Недоліком відомого сплаву є те, що у всьому досліджуваному інтервалі температур (-196 - 800 °С) термоелектрорушійна сила не перевищує -27 мкВ/град (максимум при 300 - 400 °С).

Відомий сплав для термоелементів на основі цирконію (Авт. св. СССР №1492750, кл. С22С19/03), що містить нікель, кобальт, олово і цирконій при наступному вмісті компонентів, мас. %:

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

Недоліком відомого сплаву є те, що максимальна величина термоелектрорушійної сили у всьому досліджуваному інтервалі не

перевищує 144мкВ/град (при 700К).

Відомий термоелектричний сплав (Авт. св. СССР №1689416, кл. С22С19/03), що містить лютецій, сурму і нікель при наступному вмісті компонентів, мас. %:

Лютецій	48,71 - 49,71
Сурма	33,76 - 34,76
Нікель	Решта

Недоліком відомого сплаву є те, що максимальна величина термоелектрорушійної сили у всьому досліджуваному інтервалі не перевищує 134,4мкВ/К (при 400К).

Відомий термоелектричний сплав (Патент України №17952 А, кл. С22С19/00), що містить цирконій, кобальт, олово і сурму при наступному вмісті компонентів, мас. %:

Цирконій	33,60 - 33,80
Кобальт	21,70 - 21,85
Олово	3,90 - 29,05
Сурма	Решта

Недоліком відомого термоелектричного сплаву є те, що величина термоелектрорушійної сили у всьому досліджуваному інтервалі не перевищує 124мкВ/К (при 400К).

Відомий термоелектричний сплав (Патент України №17822 А, кл. С22С19/00), що містить нікель, сурму, залізо і титан при наступному вмісті компонентів, мас. %:

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

Недоліком відомого термоелектричного сплаву є те, що величина термоелектрорушійної сили у всьому досліджуваному інтервалі не перевищує 118мкВ/К (при 400К).

Найбільш близьким за технічними характеристиками, прототипом, є сплав на основі родію, що використовується в якості термоелектричного матеріалу в різних пристроях (Авт. св. СССР №1585365, кл. С22С5/04) 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 термоелектрорушійна сила, максимальне значення якої складає -68,9мкВ/К при температурі 400К.

В основу винаходу поставлено задачу створити термоелектричний сплав шляхом вибору нового складу компонентів, який дозволив би забезпечити більшу від'ємну термоелектрорушійну силу.

Поставлена задача досягається тим, що в термоелектричний сплав, що містить титан додатково введено кобальт і сурму при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

Титан	20,0 - 21,0
Кобальт	23,0 - 26,0
Сурма	Решта

Збільшення величини термоелектрорушійної сили відбувається завдяки додатковому введенню у запропонований сплав кобальту 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 800°С 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 очищеного аргону. У якості вихідних компонентів використовувались, титан йодидний (99,9% Ti), кобальт електролітичний (99,9% Co), і сурма марки Су 000 (99,99% Sb). Наважки компонентів сплавливали в електродуговій печі. Одержані злитки відпалювали при температурі 800°С в евакуйованих кварцових ампулах на протязі 240 годин. Після відпалу зразки гартувались у холодній воді. Сплави ідентифікувались з допомогою рентгеноструктурного аналізу (використовувався дифрактометр ДРОН-2,0, Fe K α випромінювання). Після чого на електроіскровій різці вирізались зразки правильної геометричної форми для вимірювання термоелектрорушійної сили відносно міді.

Приклад 1. Наважки титану йодидного, кобальту електролітичного, сурми марки Су 000, у кількості 0,42г, 0,52г і 1,06г, відповідно, сплавливали в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддавався гомогенізуючому відпалу при температурі 800°С у вакуумованій кварцовій ампулі, на протязі 240 годин. Фазовий аналіз сплаву проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-2,0 (Fe K α випромінювання). Параметр ґратки $a = 0,5866$ нм. Зразок правильної геометричної форми, у вигляді паралелепіпеда, для вимірювання термоелектрорушійної сили відносно міді вирізали на електроіскровій різці. Значення термоелектрорушійної сили у даному випадку при 380К дорівнює -375мкВ/К.

Приклад 2. Наважки титану йодидного, кобальту електролітичного і сурми марки Су 000 у кількості 0,40г, 0,46г і 1,14г, відповідно, сплавливались у дуговій печі. Після плавки злиток піддавався гомогенізуючому відпалу у вакуумі на протязі 240 годин при температурі 800°С. Із ідентифікованого з допомогою рентгеноструктурного аналізу злитка ($a = 0,5900(3)$ нм) вирізали на електроіскровій установці зразок на якому вимірювалась термоелектрорушійна сила відносно міді, значення якої при 380К у даному випадку дорівнює -167,0мкВ/К.

Приклад 3. Наважки титану йодидного, кобальту електролітичного і сурми марки Су 000 у кількості 0,41г, 0,48г і 1,11г, відповідно, сплавливались у дуговій печі. Після плавки злиток піддавався гомогенізуючому відпалу у вакуумі на протязі 240 годин при температурі 800°С. Із ідентифікованого з допомогою рентгеноструктурного аналізу злитка ($a = 0,5894(2)$ нм) вирізали на електроіскровій установці зразок на якому вимірювалась термоелектрорушійна сила відносно міді, значення якої при 380К у даному випадку дорівнює -94,0мкВ/К.

Приклад 4. Наважки титану йодидного, кобальту електролітичного, сурми марки Су 000, у кількості 0,40г, 0,42г і 1,18г, відповідно, сплавливали в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддавався гомогенізуючому відпалу при температурі 800°С у вакуумованій кварцовій ампулі, на протязі 240 годин. Фазовий аналіз

Приклад 8. Наважки титану йодидного, кобальту електролітичного, сурми марки Су 000, у кількості 0,38г, 0,56г і 1,06г, відповідно, сплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддавався гомогенізуючому відпалу при температурі 800°C у вакуумованій кварцовій ампулі, на протязі 240 годин. Фазовий аналіз сплаву проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-2,0 (Fe, K α випромінювання). Параметр ґратки $a =$

Приклад 12. Наважки титану йодидного, кобальту електролітичного, сурми марки Су 000, у кількості 0,34г, 0,49г і 1,17г, відповідно, сплавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддавався гомогенізуючому відпалу при температурі 800°C у вакуумованій кварцовій ампулі, на протязі 240 годин. Фазовий аналіз сплаву проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-2,0 (Fe K α випромінювання). Параметр ґратки $a = 0,5900(3)\text{нм}$. Зразок правильної геометричної форми, у вигляді паралелепіпеда, для вимірювання термоелектрорушійної сили відносно міді вирізали на електроіскровій різці. Значення термоелектрорушійної сили у даному випадку при 380К дорівнює -67,5мкВ/К.

Результати вимірів термоелектрорушійної сили відносно міді та приклади вагових складів сплавів зведено у таблицю.

Як видно з таблиці велике від'ємне значення термоелектрорушійної сили досягається за рахунок того, що у сплав, на основі титану додатково ввели кобальт і сурму при певному співвідношенні компонентів (приклади 1, 2, 3). При відхиленні складу сплавів від запропонованого (приклади 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12) термоелектрорушійна сила стає незначною, що не відповідає передбачуваному технічному результату.

Таблиця

Приклад	Склад матеріалу, мас. %					Величина термоелектрорушійної сили при 380 К, мкВ/К
	Титан	Кобальт	Сурма	Галій	Родій	
1	21,0	26,0	53,0	–	–	–375,0
2	20,0	23,0	57,0	–	–	–167,0
3	20,5	24,0	55,5	–	–	–94,0
4	20,0	21,0	59,0	–	–	–44,0
5	22,0	24,5	53,5	–	–	–57,5
6	23,0	23,5	53,5	–	–	–66,5
7	20,0	27,0	53,0	–	–	–51,5
8	19,0	28,0	53,0	–	–	–47,0
9	17,5	29,5	53,0	–	–	–23,0
10	19,5	25,5	55,0	–	–	–57,5
11	18,5	25,0	56,5	–	–	–22,0
12	17,0	24,5	58,5	–	–	–67,0
Прото-тип	19,96–23,01	–	–	29,02–35,59	Решта	–68,9