



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **67866** (13) **U**  
(51) МПК (2012.01)  
**C22C 13/00**  
**C22C 30/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2011 09267</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Стадник Юрій Володимирович (UA),</b> <b>Ромака Любов Петрівна (UA),</b> <b>Лях Олег Іванович (UA),</b> <b>Ромака Віталій Володимирович (UA),</b> <b>Горинь Андрій Маркіянович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>25.07.2011</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>12.03.2012</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>12.03.2012, Бюл.№ 5</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ</b> <b>УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА,</b> вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA)

**(54) ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ СПЛАВ**

**(57) Реферат:**

Термоелектричний сплав містить цирконій, нікель і олово. Додатково вводять вісмут за такого співвідношення компонентів (мас. %):

цирконій	33,85-32,86
нікель	21,78-21,14
вісмут	0,78-7,53
олово	решта.

**U**  
**UA 67866**



Корисна модель належить до галузі матеріалознавства, а саме нових інтерметалічних термоелектричних сплавів і може бути використана при виготовленні термоелектричних приладів як термоелектричний матеріал або у термоелектричних генераторах для прямого перетворення теплової енергії в електричну.

- 5 Відомий термоелектричний матеріал для термогенераторів - твердий розчин заміщення на базі інтерметалічного напівпровідника  $ZrNiSn$  зі структурою типу  $MgAgAs$  складу  $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$  (Y. Kawaharada, H. Uneda, K. Kurosaki, S. Yamanaka. High temperature properties of  $NiZrSn$  half-Heusler compounds // Journal of Alloys and Compounds 364 (2004) P. 59-63), що містить олово, цирконій, нікель і сурму за такого вмісту компонентів у мас. %, відповідно:

нікель	21,85-21,79
цирконій	33,96-33,87
сурма	0-10,85
олово	решта.

- 10 Максимальна величина силового фактора ( $Z^* = \alpha^2/\rho$ , мкВт/(К<sup>2</sup>·см), де  $\alpha$  - коефіцієнт термоерс,  $\rho$  - питомий електроопір), що є одним з найважливіших параметрів, які визначають придатність термоелектричних сплавів до практичного застосування, для цих сплавів складає 8,3 мкВт/(К<sup>2</sup>·см) при  $x = 0,01$ , що є невисоким і обмежує можливість використання матеріалу.

- 15 Відомий термоелектричний матеріал для термогенераторів - твердий розчин заміщення на базі інтерметалічного напівпровідника  $(Hf, Zr)Co(Sb, Sn)$  зі структурою типу  $MgAgAs$  складу  $Hf_{0,50}Zr_{0,50}CoSb_{1-x}Sn_x$ , де  $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$ . (S.R. Culp, J.W. Simonson, S.J. Poon, V. Ponnambalam, J. Edwards, T.M. Tritt.  $(Hf, Zr)Co(Sb, Sn)$  half-Heusler phases as high-temperature (>700 °C) p-type thermoelectric materials // Applied Physics Letters 93, 022105 (2008)), що містить гафній, цирконій, кобальт, олово і сурму за такого вмісту компонентів у мас. %, відповідно:

гафній	28,28-28,42
цирконій	14,46-14,53
кобальт	18,68-18,77
сурма	38,58-19,39
олово	решта.

- 20 Максимальна величина силового фактора для цих сплавів становить 18,7 мкВт/(К<sup>2</sup>·см) при  $x=0,5$ , але велика кількість компонентів знижує ефективність застосування даного матеріалу.

- 25 Відомий термоелектричний матеріал для термогенераторів - твердий розчин заміщення на базі напівпровідника  $(Ti, Zr, Hf)(Co, Ni)Sb$  зі структурою типу  $MgAgAs$  складу  $Ti_{0,5}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Co_{1-x}Ni_xSb$ , де  $x=0; 0,01; 0,03; 0,05$  (W. Xie, Q. Jin, X. Tang. The preparation and thermoelectric properties of  $Ti_{0,5}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Co_{1-x}Ni_xSb$  half-Heusler compounds // Journal of Applied Physics 103, 043711 (2008)), що містить титан, цирконій, гафній, кобальт, нікель і сурму за такого вмісту компонентів у мас. %, відповідно:

титан	8,80
цирконій	8,38
гафній	16,40
кобальт	21,66-20,58
нікель	0-1,08
сурма	44,75.

Недоліком цього матеріалу є велика кількість складових компонентів. Максимальне значення силового фактора для цих сплавів становить 16,3 мкВт/(К<sup>2</sup>·см) при  $x = 0,05$ .

- 30 Відомий термоелектричний матеріал для термогенераторів - твердий розчин заміщення на базі напівпровідника  $(Zr, Hf)(Co, Rh)(Sb, Sn)$  зі структурою типу  $MgAgAs$  складу  $Zr_{0,5}Hf_{0,5}Co_{1-x}Rh_xSb_{0,99}Sn_{0,01}$  де  $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,6; 0,9; 1,0$  (P. Maji, N. J. Takas, D. K. Misra, H. Gabrisch, K. Stokes, P.F.P. Poudeu. Effects of Rh on the thermoelectric performance of the/ p-type  $Zr_{0,5}Hf_{0,5}Co_{1-x}Rh_xSb_{0,99}Sn_{0,01}$  half-Heusler alloys // Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 1120-1126), що містить цирконій, гафній, кобальт, родій, сурму і олово за такого вмісту компонентів у мас. %, відповідно:

цирконій	14,46-14,26
гафній	28,29-27,90
кобальт	18,68-16,58
родій	0-3,22
сурма	38,20-37,68
олово	решта.

Велика кількість компонентів ускладнює одержання, а наявність благородного металу родію збільшує собівартість цього матеріалу. Максимальна величина силового фактора для цих сплавів складає 12,0 мкВт/(К<sup>2</sup>·см) при  $x = 0,6$ .

Відомий термоелектричний матеріал для термогенераторів - твердий розчин заміщення на базі напівпровідника (Zr, Hf)(Co, Ir)(Sb, Sn) зі структурою типу MgAgAs складу

$Zr_{0,5}Hf_{0,5}Co_{1-x}Ir_xSb_{0,99}Sn_{0,01}$ , де  $x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$  (N.J. Takas, P. Sahoo, D. Misra, H. Zhao, N.L. Henderson, K. Stokes, and P.F.P. Poudeu. Effects of Ir Substitution and Processing Conditions on

- 5 Thermoelectric Performance of p-Type  $Zr_{0,5}Hf_{0,5}Co_{1-x}Ir_xSb_{0,99}Sn_{0,01}$  Half-Heusler Alloys // Journal of Electronic Materials. DOI: 10.1007/s 11664-010-1501-0 (2011) TMS), що містить цирконій, гафній, кобальт, іридій, сурму і олово за такого вмісту компонентів у мас. %, відповідно:

цирконій	14,46-14,04
гафній	28,29-27,47
кобальт	18,68-16,87
іридій	0-4,14
сурма	38,20-37,11
олово	решта.

Багатокомпонентний склад, вміст високовартісного іридію, а також невисокі значення силового фактора, максимальна величина якого для цих сплавів складає  $\sim 5$  мкВт/(K<sup>2</sup>·см) при  $x = 0,7$ , знижує практичну придатність цього матеріалу.

- 10 Найближчим за складом та технічними характеристиками - прототипом є термоелектричний матеріал на основі олова  $ZrNi_{1-y}Cu_ySn$ , де  $y = 0; 0,005; 0,02; 0,04$  (S. Katsuyama, H. Matsushima, M. Ito. Effect of substitution for Ni by Co and/or Cu on the thermoelectric properties of half-Heusler  $ZrNiSn$  // Journal of Alloys and Compounds 385 (2004) P. 232-237), що містить цирконій, нікель,

- 15 мідь і олово за такого вмісту компонентів у мас. %, відповідно:

цирконій	33,96-33,94
нікель	21,85-20,96
мідь	0-0,94
олово	решта.

Максимальна величина силового фактора для цих сплавів складає  $16,5$  мкВт/(K<sup>2</sup>·см) при  $y=0,02$ , але такі зразки вимагають складного багатоступеневого синтезу (сплавлення шихти в електродуговій печі, подрібнення отриманих зразків, пресування в таблетки, повторне сплавлення, знову подрібнення до дрібнопорошкового стану і плазмо-розрядне спікання під високим тиском у вакуумі з наступним відпалом у вакуумованих кварцових ампулах), що підвищує собівартість матеріалу.

- 20 В основу корисної моделі поставлена задача вдосконалити термоелектричний сплав шляхом вибору нового складу компонентів, що дасть змогу підвищити значення силового фактора.

- 25 Поставлена задача вирішується тим, що термоелектричний сплав на основі олова, цирконію і нікелю додатково містить вісмут за такого вмісту компонентів у мас. %:

цирконій	33,85-32,86
нікель	21,78-21,14
вісмут	0,78-7,53
олово	решта.

Авторами запропоновано сплав, який містить олово, цирконій, нікель, але на відміну від прототипу додатково введено вісмут. Введення вісмуту як елемента з більшою кількістю валентних електронів порівняно з оловом, яке заміщається, значно зменшує величину питомого електроопору. Це у свою чергу дає змогу збільшити силовий фактор при температурі 380 K за однакової з прототипом кількості компонентів, але простому методі синтезу, який передбачає лише електродугове сплавлення компонентів з наступним гомогенізуючим відпалом.

- 30 Композиції сплавів для дослідження одержували сплавленням вихідної шихти компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Як вихідні компоненти використовували: цирконій йодидний (99,86 % Zr), нікель (99,99 % Ni), олово (99,999 % Sn), вісмут (99,999 % Bi). Наважки компонентів сплавили в електродуговій печі. Одержані злитки відпалювали при температурі 800 °C у вакуумованих ампулах з кварцового скла протягом 1000 годин. Після відпалу зразки гартували у холодній воді без розбивання ампул. Чистоту отриманих зразків сплавів контролювали рентгенівським методом за

- 35 дифрактометричними даними, отриманими на порошковому дифрактометрі ДРОН 4-07 (Fe K<sub>α</sub>-випромінювання). Після рентгенофазового аналізу, який підтвердив, що зразки є однофазними і кристалізуються у структурному типі MgAgAs, електроіскровою різкою вирізали зразки правильної геометричної форми для вимірювання термоерс відносно міді і питомого електроопору у діапазоні температур 80÷400 K. З отриманих величин питомого електроопору та термоерс розраховували величину силового фактора  $Z^*$  ( $Z^* = \alpha^2/\rho$ , мкВт/(K<sup>2</sup>·см), де  $\alpha$  -
- 45

термоерс,  $\rho$  - питомий електроопір). Одержання сплавів і вибір граничних меж компонентів можна проілюструвати прикладом.

#### Приклад

Наважки цирконію йодидного, нікелю, олова і вісмуту у кількості 33,73, 21,70, 43,02, 1,55, відповідно, сплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддавали гомогенізуючому відпалу при температурі 800 °C у вакуумованій ампулі з кварцового скла протягом 1000 годин. Після відпалу зразок гартували у холодній воді. Для проведення фазового аналізу із порошку сплаву отримали масив дифрактометричних даних (дифрактометр ДРОН 4-07 (Fe  $K_{\alpha}$  - випромінювання), розрахунок яких показав, що сплав є однофазним і кристалізується у структурному типі MgAgAs. Потім електроіскровою різкою вирізали зразок правильної геометричної форми (1,21 × 1,21 × 5,63 мм) для вимірювання термоерс відносно міді і питомого електроопору у діапазоні температур 80÷400 К. Значення силового фактора у даному випадку при температурі 380 К дорівнює 24,67 мкВт/(К<sup>2</sup>·см).

Результати отриманих величин силового фактора при температурі 380 К та приклади вагових складів сплавів зведено в таблицю.

Таблиця

Приклад	Склад матеріалу, мас. %					Силовий фактор мкВт/(К <sup>2</sup> ·см) (при 380 К)
	цирконій	нікель	мідь	олово	вісмут	
Прототип	33,95	21,40	0,47	44,18	-	16,5
1	33,90	21,81	-	43,90	0,39	15,23
2	33,85	21,78	-	43,60	0,78	18,37
3	33,73	21,70	-	43,02	1,55	24,67
4	33,62	21,63	-	42,44	2,31	21,86
5	33,40	21,49	-	41,29	3,83	21,89
6	33,07	21,28	-	39,59	6,06	19,61
7	32,86	21,14	-	38,48	7,53	18,91

Наведені приклади підтверджують одержання технічного результату.

20

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Термоелектричний сплав, що містить цирконій, нікель і олово, який **відрізняється** тим, що додатково вводять вісмут за такого співвідношення компонентів (мас. %):

цирконій 33,85-32,86  
 нікель 21,78-21,14  
 вісмут 0,78-7,53  
 олово решта.

25

Комп'ютерна верстка Л.Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601