



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **78463** (13) **U**
(51) МПК (2013.01)
C22C 30/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 08593	(72) Винахідник(и): Стадник Юрій Володимирович (UA), Ромака Любов Петрівна (UA), Горинь Андрій Маркіянович (UA), Ромака Віталій Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки: 11.07.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.03.2013	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.03.2013, Бюл.№ 6	(73) Власник(и): ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA), НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. С. Бандери 12, м. Львів, 79013 (UA)

(54) МАТЕРІАЛ ДЛЯ ТЕРМОПАР І ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ

(57) Реферат:

Матеріал для термопар і термоелементів, до складу якого входить цирконій і нікель, причому додатково матеріал містить олово і церій.

U
78463
UA

Корисна модель стосується матеріалознавства, а саме нових інтерметалічних матеріалів для термопар і термоелементів, і може бути використана при виготовленні електродів термопар або термоелементів у термоелектрогенераторах для прямого перетворення теплової енергії в електричну.

- 5 Відомий аморфний сплав нікель - цирконій (Altounlan Z., Folles C.L., Muir W.B., Strom-Olsen J.O. // Phys. Rev. B.-1983. V.27, №4. -P.1955-1958), який містить цирконій та нікель за наступного співвідношення компонентів (мас. %):

нікель	17,66-60,02
цирконій	решта.

- 10 Вказаний аморфний сплав має невелике значення термоелектрорушійної сили в області температур 4,2-300 K, яка складає +0,05 мкВ/К - +2 мкВ/К.

Відомий матеріал для термопар і термоелементів (а.с. СССР № 1797423, H01L35/14, 1992 р.), що містить нікель, гафній, олово, кобальт за наступного співвідношення компонентів (мас. %):

- 15
- | | |
|---------|-------------|
| гафній | 49,64÷50,64 |
| олово | 32,84÷33,84 |
| кобальт | 6,12÷7,12 |
| нікель | решта. |

Термоерс вказаного матеріалу не перевищує 67 мкВ/К у всій області існування.

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

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

- 25 Термоелектричний сплав має значення термоерс 90-124 мкВ/К при температурі 400 K. Максимальне значення термоерс цього сплаву складає не більше 124 мкВ/К при температурі 400 K.

Відомий матеріал для термопар і термоелементів (патент UA № 32948 C22C 13/00, 2008 р.), що містить титан, нікель, кобальт і олово за наступного співвідношення компонентів (мас. %):

титан	21,24	21,26
нікель	25,55	23,45
кобальт	0,50	2,60
олово	решта.	

- 30 Для даного матеріалу для термопар і термоелементів максимальне значення термоерс при 400 K складає -229,0 мкВ/К.

Відомий матеріал для термопар (патент UA № 51071, C22C 13/00, G01K 7/02 2010 р.), що містить титан, олово, ванадій і нікель за наступного співвідношення компонентів (мас. %):

титан	21,19	21,12
олово	52,69	52,69
ванадій	0,07	0,14
нікель	решта.	

- 35 Для даного термоелектричного сплаву максимальне значення термоерс при 400 K складає 218 мкВ/К.

Відомий сплав на основі цирконію (а.с. СССР № 1492750, C22C 16/00, 1987 р.), що містить нікель, кобальт, олово і цирконій за наступного співвідношення компонентів, мас. %:

- 40
- | | |
|---------|-----------|
| нікель | 16,4÷20,4 |
| кобальт | 1,4÷5,4 |

олово 43,8÷44,5
цирконій решта.

Термоерс матеріалу не перевищує 99,5 мкВ/К при 400 К і 144,3 мкВ/К при 700 К.

Найближчим за технічними характеристиками - прототипом є матеріал для термопар і термоелементів (патент UA № 49806 C01F 17/00, C22C 28/00, 2010 р.), що містить нікель, сурму, ербій і цирконій за наступного співвідношення компонентів (мас. %):

нікель	16,92	16,99
сурма	35,09	35,25
ербій	47,73	46,97
цирконій	решта.	

Для матеріалу для термопар і термоелементів максимальне значення термоерс при 400 К складає -145,5 мкВ/К.

Однак у вказаному матеріалі є значний вміст до 46,97 мас. % дорогого металу - ербію - та токсичної сурми до 35,25 мас. % і низьке значення термоерс.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалити матеріал для термопар та термоелементів шляхом підбору нового складу компонентів, що дасть змогу підвищити значення термоерс при температурі 400 К, здешевити матеріал та виключити зі складу матеріалу токсичну сурму.

Поставлена задача вирішується тим, що матеріал для термопар і термоелементів, до складу якого входить нікель і цирконій, додатково містить олово та церій за наступного співвідношення компонентів (мас. %):

цирконій 33,56÷31,58
нікель 21,81÷21,61
церій 0,52÷3,10
олово решта.

Запропонований матеріал для термопар і термоелементів містить нікель і цирконій, але на відміну від прототипу додатково введено олово і церій. Це дало змогу значно збільшити термоерс при температурі 400 К, здешевити сплав із виключенням токсичного компонента.

Композиції сплавів для дослідження одержують сплавленням вихідної шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Як вихідні компоненти використовують: цирконій йодидний (99,97 % Zr), нікель НО (99,99 % Ni), церій ЦеМ-1 (99,9 % Ce), олово ОВЧ-000 (99,999 % Sn). Наважки компонентів сплавають в електродуговій печі. Одержані злитки відпалюють при температурі 800±10 °С у вакуумованих кварцових ампулах упродовж 1000±5 годин. Після відпалу зразки гартують у холодній воді. Однофазність сплавів підтверджують за масивами рентгенівських даних, отриманих на порошковому дифрактометрі STOE STADI P (Cu K α_1 - випромінювання, Ge - монохроматор). Після цього за допомогою електроіскрової різки вирізають зразки у формі прямокутного паралелепіпеда (0,80-1,30) ± 0,01 x (0,80-1,30) ± 0,01 x (4,00-9,00) ± 0,01 мм для вимірювання термоерс відносно міді у діапазоні температур 80 4-400 К з використанням цифрового мікровольтметра МВЦ-109. Вибір розмірів зразка обумовлений технічними характеристиками приладу та способом вимірювання.

Одержання сплавів і вибір граничних меж компонентів можна проілюструвати прикладом.

Приклад

Наважки цирконію йодидного, нікелю НО, церію ЦеМ - 1, олова ОВЧ-000 у кількості (мас. %) 33,56, 21,81, 0,52, 44,11 відповідно сплавають в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддають гомогенізуючому відпалу при температурі 800±10 °С у вакуумованій кварцовій ампулі протягом 1000±5 годин. Після відпалу зразок гартують у холодній воді. Потім електроіскровою різкою вирізають зразок у вигляді прямокутного паралелепіпеда з наступною обробкою шліфуванням із розмірами 1,20 × 1,20 × 4,80 мм для вимірювання термоерс відносно міді у діапазоні температур 80÷400 К. Значення термоерс за температури 400 К дорівнює -309,5 мкВ/К.

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

Таблиця

Приклад	Склад матеріалу (мас. %):						Термоерс, мкВ/К (при 400 К)
	цирконій	нікель	церій	олово	сурма	ербій	
1	33,56	21,81	0,52	44,11	-	-	-309,5
2	33,16	21,77	1,04	44,03	-	-	-277,2
3	32,37	21,69	2,07	43,87	-	-	-232,2
4	31,58	21,61	3,10	43,71	-	-	-322,2
5	30,79	21,53	4,11	43,56	-	-	-134,4
Прототип	решта	16,92÷16,99			35,09÷35,25	47,73÷46,97	-145,5

- 5 Наведені приклади підтверджують одержання передбачуваного технічного результату, а саме збільшення термоерс, здешевлення матеріалу через заміну дорогого ербію на значно дешевше олово та виключення зі складу матеріалу токсичної сурми.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 10 Матеріал для термопар і термоелементів, до складу якого входить цирконій і нікель, який **відрізняється** тим, що додатково містить олово і церій за наступного співвідношення компонентів (мас. %):
- | | |
|----------|-------------|
| цирконій | 33,56÷31,58 |
| нікель | 21,81÷21,61 |
| церій | 0,52÷3,10 |
| олово | решта. |

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

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