



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **95784** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C22C 12/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2014 07055	(72) Винахідник(и): Горинь Андрій Маркіянович (UA), Стадник Юрій Володимирович (UA), Ромака Любов Петрівна (UA), Ромака Віталій Володимирович (UA), Корж Роман Орестович (UA)
(22) Дата подання заявки: 23.06.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.01.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.01.2015, Бюл.№ 1	(73) Власник(и): ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA)

(54) ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ

(57) Реферат:

Термоелектричний матеріал на основі сплаву титану і ванадію. Додатково містить залізо і сурму.

UA 95784 U

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

- 5 Відомий термоелектричний матеріал для термогенераторів - твердий розчин заміщення на основі інтерметалічного напівпровідника ZrNiSn зі структурою типу MgAgAs складу $\text{NiZrSn}_{1-x}\text{Sb}_x$, де $x = 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,24$. (Y. Kawaharada, H. Uneda, K. Kurosaki, S. Yamanaka. High temperature properties of NiZrSn half-Heusler compounds // J. Alloys Compd. 364 (2004) P. 59-63), що містить нікель, цирконій, олово і сурму за такого вмісту компонентів у мас. %, відповідно:

нікель	21,79-21,85
цирконій	33,87-33,96
олово	33,49-44,19
сурма	0-10,85.

- 10 Максимальна величина силового фактора ($Z^* = \alpha^2 / \rho$, $\text{мкВт}/(\text{K}^2 \cdot \text{см})$), що є одним з найважливіших параметрів, які визначають придатність термоелектричних сплавів до практичного застосування, для цих сплавів складає $8,3 \text{ мкВт}/(\text{K}^2 \cdot \text{см})$ при $x = 0,01$.

Відомий термоелектричний матеріал для термогенераторів - твердий розчин заміщення на основі інтерметалічного напівпровідника $(\text{Hf}, \text{Zr})\text{Co}(\text{Sb}, \text{Sn})$ зі структурою типу MgAgAs складу $\text{Hf}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{CoSb}_{1-x}\text{Sn}_x$, 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. $(\text{Hf}, \text{Zr})\text{Co}(\text{Sb}, \text{Sn})$ half-Heusler phases as high-temperature ($>700^\circ\text{C}$) p-type thermo-electric materials // Appl. Phys. Let. 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	19,39-38,58
олово	0-18,9.

- 20 Максимальна величина силового фактора для цих сплавів складає $18,7 \text{ мкВт}/(\text{K}^2 \cdot \text{см})$ при $x = 0,5$.

Відомий термоелектричний матеріал для термогенераторів твердий розчин заміщення на основі напівпровідника $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}) (\text{Co}, \text{Ni})\text{Sb}$ зі структурою типу MgAgAs складу $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$, де $x=0; 0,01; 0,03; 0,05$ (W. Xie, Q. Jin, X. Tang. The preparation and thermoelectric properties of $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ half-Heusler compounds // J. Appl. Phys. 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

Максимальне значення силового фактора для цих сплавів становить $16,3 \text{ мкВт}/(\text{K}^2 \cdot \text{см})$ при $x = 0,05$. Недоліком цього матеріалу є велика кількість складових компонентів.

- 30 Відомий термоелектричний матеріал для термогенераторів - твердий розчин заміщення на основі напівпровідника $(\text{Zr}, \text{Hf}) (\text{Co}, \text{Ir})(\text{Sb}, \text{Sn})$ зі структурою типу MgAgAs складу $\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}$, де $x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ (N.J. Takes, P. Sahoo, D. Misra, H. Zhao, N.L. Henderson, K. Stokes, P.F.P. Poudeu. Effects of Ir substitution and processing conditions on thermoelectric performance of p-type $\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}$ half-Heusler alloys // J. Electronic Mater. 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 $\sim 5 \text{ мкВт}/(\text{K}^2 \cdot \text{см})$ при $x = 0,7$, знижує практичну придатність цього матеріалу.

Найближчим за технічними характеристиками - прототипом є термоелектричний матеріал (патент України на корисну модель № 50790, C22C 13/00), який містить нікель, олово, ванадій і титан за такого вмісту компонентів (мас. %):

нікель	25,80-25,67
олово	52,71-52,72
ванадій	0,23-0,34
титан	решта.

Даний термоелектричний сплав має значення величини силового фактора 20,7 мкВт/(К²•см) при температурі 300 К.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалити термоелектричний сплав шляхом підбору нового складу компонентів, який дозволив би підвищити значення силового фактора при температурі 300 К.

Поставлена задача вирішується тим, що термоелектричний сплав на основі ванадію і титану додатково містить сурму і залізо за такого вмісту компонентів (мас. %):

ванадій	22,18-21,85
титан	0,10-0,42
залізо	24,44-24,45
сурма	решта.

Авторами запропоновано сплав, який містить ванадій і титан, але на відміну від прототипу додатково введено залізо і сурму. Це дало змогу значно збільшити силовий фактор при температурі 300 К.

Композиції сплавів для дослідження одержують сплавленням вихідної шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Як вихідні компоненти використовують: титан йодидний (99,97 % Ti), ванадій марки ВЭЛ-1 (99,85 % V), залізо карбонільне (99,99 % Fe), сурма марки Су000 (99,99 % Sb). Наважки компонентів сплавляють в електродуговій печі. Одержані злитки відпалюють при температурі 600 °С у вакуумованих кварцових ампулах упродовж 900 годин. Після відпалу зразки гартують у холодній воді, без розбивання ампул. Чистоту отриманих зразків сплавів контролюють рентгенівським способом за дифрактометричними даними, отриманими на порошковому дифрактометрі HZG-4a (Cu Kα -випромінювання). Після рентгенофазового аналізу, який підтвердив, що зразки є однофазними і кристалізуються у структурному типі MgAgAs, електроіскровою різкою вирізають зразки правильної геометричної форми для вимірювання термоерс відносно міді і питомого електроопору у діапазоні температур 80 ч-400 К. З отриманих величин питомого електроопору та термоерс розраховують величину силового фактора Z^* ($Z^* = \alpha^2 / \rho$, $\mu\text{W}/(\text{K}^2 \text{ m})$), де α - термоерс, ρ - питомий електроопір). Одержання сплавів і вибір граничних меж компонентів можна проілюструвати прикладом.

Приклад

Наважки титану йодидного, ванадію марки ВЭЛ-1, заліза карбонільного, сурми марки Су000 у кількості 0,10, 22,18, 24,44, 53,28, відповідно, сплавляють в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в захисній атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддають гомогенізуючому відпалу при температурі 600 °С у вакуумованій кварцовій ампулі протягом 900 годин. Після відпалу зразок гартують у холодній воді, без розбивання ампули. Потім електроіскровою різкою вирізають зразок правильної геометричної форми 1,20 × 1,21 × 9,14 мм для вимірювання термоерс відносно міді і питомого електроопору в діапазоні температур 80 ÷ 400 К. Значення силового фактора у даному випадку при температурі 300 К дорівнює 31,46 мкВт/(К²•см).

Результати отриманих величин силового фактора при температурі 300 К та приклади вагових складів сплавів зведено в таблицю.

Таблиця

Приклад	Склад матеріалу, мас. %						Силовий фактор, мкВт/(К ² •см) (при 300 К)
	нікель	олово	ванадій	титан	залізо	сурма	
Прототип	25,80	52,71	0,23	21,26	-	-	20,70
1	-	-	22,18	0,10	24,44	53,28	31,46
2	-	-	22,07	0,21	24,44	53,28	28,39
3	-	-	21,84	0,42	24,45	53,29	24,56

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Термоелектричний матеріал на основі сплаву титану і ванадію, який **відрізняється** тим, що додатково містить залізо і сурму за такого вмісту компонентів (мас. %):

ванадій	22,18-21,85
титан	0,10-0,42
залізо	24,44-24,45
сурма	решта.

5

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

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