



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **99466** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C22C 12/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2014 12466	(72) Винахідник(и): Стадник Юрій Володимирович (UA), Ромака Любов Петрівна (UA), Горинь Андрій Маркіянович (UA), Ромака Віталій Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки: 20.11.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.06.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.06.2015, Бюл.№ 11	(73) Власник(и): ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA)

(54) СПЛАВ НА ОСНОВІ СУРМИ

(57) Реферат:

Сплав на основі сурми включає ванадій, залізо, титан, за такого вмісту компонентів (мас. %):

ванадій	22,29-22,31
титан	0,10-0,43
залізо	23,96-24,32
сурма	решта.

UA 99466 U

Корисна модель належить до матеріалознавства, а саме нових інтерметалічних термоелектричних сплавів, і може бути використана як термоелектричний матеріал при виготовленні термоелектричних генераторів або термоелектричних охолоджуючих пристроїв.

- 5 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 ваг. %, відповідно:

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

- 10 Максимальне значення силового фактора для цих сплавів становить $16,3 \text{ мкВт}/(K^2 \cdot \text{см})$ при $x=0,05$.

Відомий термоелектричний матеріал (патент України на корисну модель № 50790, C22C 13/00), який містить нікель, олово, ванадій і титан за такого вмісту компонентів (ваг. %):

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

- 15 Даний термоелектричний сплав має значення величини силового фактора $20,7 \text{ мкВт}/(K^2 \cdot \text{см})$ при температурі 300 K.

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 et al. (Hf, Zr)Co(Sb, Sn) half Heusler phases as high-temperature ($>700^\circ\text{C}$) 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	19,39-38,58
олово	0-18,9.

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

- 25 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. Takes, P. Sahoo, D. Misra et al. Effects of Ir substitution and processing conditions on thermoelectric performance of p-type $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Co_{1-x}Ir_xSb_{0.99}Sn_{0.01}$ half-Heusler alloys // I. Electron. 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 ваг. %, 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.

Максимальна величина силового фактора для цих сплавів складає $\sim 5 \text{ мкВт}/(K^2 \cdot \text{см})$ при $x=0,7$, проте вміст високовартісного іридію знижує практичне використання цього матеріалу.

- 35 Відомий термоелектричний матеріал на основі сполуки $TiCoSb$ зі структурою типу MgAgAs складу $Ti_{0.6}Zr_{0.4}Co_{1-y}Ni_ySb$ і $Ti_{0.6}Hf_{0.4}Co_{1-z}Ni_zSb$, де $y=0; 0.1; 0.3; 0.7$, $z=0.08; 0.13$ (Pengfei Qiu, Xiangyang Huang, Xihong Chen, and Lidong Chen. Enhanced thermoelectric performance by the combination of alloying and doping in $TiCoSb$ -based half-Heusler compounds // Journal Applied of Physics 106, 103703 (2009)), що містить титан, цирконій, кобальт, нікель і сурму за такого вмісту компонентів, у ваг. %, відповідно:

титан	11,68
-------	-------

цирконій	14,84
кобальт	23,73-22,29
нікель	0,24-1,67
сурма	49,51
або	
титан	10,23
гафній	25,43
кобальт	19,31-18,26
нікель	1,67-2,72
сурма	43,36.

Максимальна величина силового фактора для цих сплавів складає не більше 12,7 мкВт/(K²·см) при 300 К.

- 5 Найближчим за технічними характеристиками найближчим аналогом є сплав VFeSb зі структурою типу MgAgAs (Stadnyk Yu., Romaka L., Gorelenko Yu... Tkachuk A., Pierre J. Crystal structure and electrokinetic properties of VFeSb compound // International Conference on Thermoelectrics / Proceedings. 8-1 1 June 2001-Beijing, China, 2001. P. 251-253), що містить ванадій, залізо і сурму за такого вмісту компонентів, у ваг. %, відповідно:

ванадій	22,29
залізо	24,44
сурма	53,27.

- 10 Даний термоелектричний сплав має значення величини силового фактора 18,6 мкВт/(K²·см) при температурі 300 К.

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

- 15 Поставлена задача вирішується тим, що термоелектричний сплав на основі сурми додатково містить титан, за такого вмісту компонентів (ваг. %):

ванадій	22,29-22,31
титан	0,10-0,43
залізо	23,96-24,32
сурма	решта.

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

- 20 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 протягом 1000 годин. Після відпалу зразки гартують у
- 25 холодній воді, без розбивання ампул. Чистоту отриманих зразків сплавів контролюють рентгенівським методом 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
- 30 термоерс відносно міді і питомого електроопору у діапазоні температур 80÷400 К. З отриманих величин питомого електроопору та термоерс розраховують величину силового фактора Z* (Z* = α²/ρ, мкВт/(K²·см), де α - термоерс, ρ - питомий електроопір). Одержання сплавів і вибір граничних меж компонентів можна проілюструвати прикладом.

Приклад

- 35 Наважки титану йодидного, ванадію марки ВЭЛ-1, заліза карбонільного, сурми марки Су000 кількості 0,42, 22,31, 23,96, 53,31, відповідно, сплавляють в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддають гомогенізуючому підпалу при температурі 600 °С у вакуумованій кварцовій ампулі протягом 1000 годин. Після відпалу зразок гартують у холодній воді, без розбивання ампули.
- 40 Потім електроіскровою різкою вирізають зразок правильної геометричної форми (1,24 × 1,21 × 9,68 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 30,4 мкВт/(K²·см).

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

Таблиця

Приклад	Склад матеріалу, мас. %				Силовий фактор, мкВт/(К ² ·см) (при 300 К)
	ванадій	титан	залізо	сурма	
Прототип	22,29	-	24,44	53,27	18,6
1	22,29	0,10	24,32	53,28	28,6
2	22,30	0,21	24,20	53,29	29,9
3	22,3 1	0,42	23,96	53,3 1	30,6
4	22,31	0,63	23,73	53,33	5,7

5 Наведені приклади підтверджують одержання передбачуваного технічного результату.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

10 Сплав на основі сурми, що включає ванадій, залізо, який **відрізняється** тим, що додатково уведено титан, за такого вмісту компонентів (мас. %):

ванадій 22,29-22,31
титан 0,10-0,43
залізо 23,96-24,32
сурма решта.

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

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

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