

Винахід належить до галузі матеріалознавства, зокрема, до нових інтерметалічних термоелектричних сплавів і може бути використаний як термоелектричний матеріал при виготовленні термоелектричних генераторів або термоелектричних охолоджуючих пристроїв.

Відомий термоелектричний сплав (Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Romaka V.V., Rogl P., Davydov V.M., Gorelenko Yu.K., Goryn A.M. Investigation of the mechanisms of local amorphization in a heavily doped crystalline semiconductor n-TiNiSn // Ukr. J. Phys. 53(1) (2008) 42-49), що містить титан, нікель і олово за такого співвідношення компонентів (у мас. %):

титан	21,25-21,27
нікель	26,14-26,00
олово	решта.

Недоліком цього термоелектричного сплаву є невелике значення величини силового фактора 13,8 мкВт/(К²·см) при температурі 300 К.

Відомий термоелектричний сплав Sc_{1-x}Tm_xNiSb, де x=0÷1 (Wolańska I., Synoradzki K., Ciesielski K., Załęski K., Skokowski P., Kaczorowski D. Enhanced thermoelectric power factor of half-Heusler solid solution prepared by high-pressure high-temperature sintering method // Mater. Chem. Phys. 227 (2019) 29-35), що містить скандій, тулій, нікель і стибій за такого вмісту компонентів у мас. %, відповідно:

скандій	0-19,95
тулій	0-48,35
нікель	16,80-26,04
стибій	34,85-54,02.

Недоліком цього термоелектричного матеріалу є невелике значення величини силового фактора, максимальна величина якого становить 4,2 мкВт/(К²·см) при x=0,25 і температурі 300 К. Крім того, недоліком цього матеріалу є те, що його одержують за складним багатоступеневим синтезом - це підвищує собівартість матеріалу.

Відомий термоелектричний матеріал (Патент UA № 50790, Ромака В.В., Стадник Ю.В., Горинь А.М., Гореленко Ю.К. Термоелектричний матеріал; МПК C22C 13/00; опубл. 25.06.10, Бюл. № 12), що 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.

Недоліком термоелектричного матеріалу є невелике значення величини силового фактора 20,7 мкВт/(К²·см) при температурі 300 К.

Найближчим аналогом за технічними характеристиками - прототипом є термоелектричний сплав на основі олова (Патент UA № 127468, Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Демченко П.Ю., Горинь А.М., Пашкевич В.З. Термоелектричний сплав на основі олова; МПК C22C 13/00; опубл. 30.08.2023, Бюл. № 35), що містить титан, ніобій, нікель і олово за такого вмісту компонентів (мас. %):

титан	21,00-18,75
ніобій	0,41-4,06
нікель	26,00-25,54
олово	решта.

Цей термоелектричний сплав на основі олова характеризується максимальним силовим фактором 25,70 мкВт/(К²·см) при температурі 300 К.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалити термоелектричний матеріал шляхом додаткового введення стибію, що дасть змогу підвищити значення силового фактора за температури 300 К.

Поставлена задача вирішується тим, що у термоелектричний сплав на основі олова, який містить титан, ніобій, нікель і олово, додатково введений стибій, за такого співвідношення компонентів (мас. %):

титан	21,00-19,99
ніобій	2,04-0,41
нікель	26,00-25,79
стибій	1,62-0,54
олово	решта.

Авторами запропоновано термоелектричний сплав, що містить титан, ніобій, нікель і олово, але на відміну від прототипу додатково введений стибій. Рівень Фермі вихідної сполуки TiNiSn, яка є напівпровідником п-типу, зі збільшенням вмісту ніобію і стибію переходить із забороненої зони до краю зони провідності. При цьому питомий електроопір матеріалу суттєво зменшується, а диференціальна термоерс лише незначно спадає. Це дає змогу значно збільшити силовий фактор за температури 300 К.

З літературних джерел невідомі ознаки, які відрізняють заявлений термоелектричний сплав від

прототипу і забезпечують досягнення технічного результату тим, що у сплав додатково уведений стибій.

Заявлене технічне рішення не впливає явно з рівня техніки, що дає змогу зробити висновок про його відповідність критерію "винахідницький рівень".

Винахід може використовуватись для виготовлення термоелектричних генераторів або термоелектричних охолоджуючих пристроїв. Уведення у сплав стибію дає змогу підвищити значення коефіцієнта термоелектричної потужності за температури 300 К.

Заявлене технічне рішення є новим, промислово придатним, має винахідницький рівень, тобто відповідає усім умовам патентоспроможності винаходу.

Зразки для дослідження одержують сплавлянням вихідної шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Як вихідні компоненти використовують: титан йодидний (99,97 % Ti), ніобій електронно-променевої плавки (99,9 % Nb), нікель (99,93 % Ni), олово (99,99 % Sn), стибій (99,99 % Sb). Наважки компонентів сплавляють в електродуговій печі. Одержані злитки відпалюють при температурі 800 ± 10 °C у вакуумованих ампулах з кварцового скла впродовж 700 ± 5 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 ДРОН 4-07 (Fe K α -випромінювання). Після рентгенофазового аналізу, який підтвердив, що зразки є однофазними і кристалізуються у структурі типу MgAgAs, електроіскровою різкою формують зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів для вимірювання термоерс відносно міді і питомого електроопору в діапазоні температур 80÷380 К. З отриманих величин питомого електроопору та термоерс розраховують величину силового фактору Z^* ($Z^* = S^2/\rho$, мкВт/(K²·см), де S - термоерс, ρ - питомий електроопір).

Одержання сплавів і вибір граничного вмісту компонентів можна проілюструвати прикладом.

Наважки титану йодидного, ніобію електронно-променевої плавки, нікелю, олова і стибію у кількості 20,74, 0,82, 25,94, 51,95, 0,54 мас. %, відповідно, сплавляють в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддають гомогенізуючому відпалу при температурі 800 ± 10 °C у вакуумованій кварцовій ампулі упродовж 700 ± 5 годин. Після відпалу зразок гартують у холодній воді, без розбивання ампули. Для проведення фазового аналізу із порошку сплаву на дифрактометрі ДРОН 4-07 (Fe K α -випромінювання) отримують масив дифрактометричних даних, розрахунок яких підтверджує, що сплав є однофазним і кристалізується у структурі типу MgAgAs. Потім електроіскровою різкою вирізають зразок у формі прямокутного паралелепіпеда $1,17 \times 1,21 \times 6,38$ мм³ для вимірювання термоерс відносно міді і питомого електроопору в діапазоні температур 80÷380 К. Значення силового фактора за температури 300 К становить 35,06 мкВт/(K²·см).

Результати отриманих величин силового фактора за температури 300 К і приклади масових складів сплавів.

Таблиця

Приклад	Склад матеріалу, % мас.					Силовий фактор, мкВт/(K ² ·см) (при 300 К)
	титан	ніобій	нікель	олово	стибій	
Прототип	20,49	1,23	25,89	52,39	-	25,70
1	20,99	0,41	25,99	50,99	1,62	26,41
2	19,99	2,04	25,79	51,64	0,54	27,28
3	20,48	1,23	25,89	50,79	1,61	27,85
4	20,49	1,23	25,89	51,32	1,07	28,31
5	19,99	2,04	25,79	51,11	1,07	28,90
6	20,74	0,82	25,94	51,42	1,08	29,05
7	21,00	0,41	26,00	52,05	0,54	29,29
8	20,99	0,41	25,99	51,53	1,08	31,20
9	20,74	0,82	25,94	51,96	0,54	35,06

Отримані результати підтверджують, що високе значення силового фактора досягається за певного співвідношення компонентів у твердому розчині. За відхилення складу сплавів від запропонованого (збільшенні вмісту стибію) твердий розчин перестає існувати, сплави стають неодноразними і не забезпечують стабільної величини силового фактору.

Наведені приклади підтверджують одержання передбачуваного технічного результату.