



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01K 7/02 (2021.05); C01B 21/076 (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2021103466, 12.02.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.02.2021

Дата регистрации:
18.11.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.02.2021

(45) Опубликовано: 18.11.2021 Бюл. № 32

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49, ФГБУН
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, Патентный отдел

(72) Автор(ы):

Ковалев Иван Александрович (RU),
Кочанов Герман Петрович (RU),
Рубцов Иван Дмитриевич (RU),
Шокодько Александр Владимирович (RU),
Чернявский Андрей Станиславович (RU),
Солнцев Константин Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2114404 C1, 27.06.1998. RU
2337058 C2, 27.10.2008. ШОКОДЬКО А. В.
"ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ
КОНСТРУИРОВАНИЕ КОМПАКТНЫХ
КЕРАМИК НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ V,
Nb, Ta и Ti", ДИССЕРТАЦИЯ на соискание
учёной степени кандидата технических наук,
Москва 2018, с.9-10, 30-31, 35, 39-40. SU 1313000
A1, 20.11.1999. SU 934251 A1, 07.06.1982. CN
1406704 A, 02.04.2003, реферат.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ТЕРМОМЕТРИИ ИЗ НИТРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУПП ТИТАНА И ВАНАДИЯ МЕТОДОМ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к термометрии и может быть использовано для изготовления высокотемпературных термопар из электропроводящей керамики на основе нитридов металлов подгруппы титана и ванадия (Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb) методом прямой нитридации для определения высоких температур до 3000°C. Предложенный способ, используя подход окислительного конструирования, позволяет получить керамический монолитный

теплоэлектрический преобразователь из нитридов соответствующих металлов во всех возможных комбинациях. Предварительно производили спай фольг/проволок пары металлов с помощью аргоновой, диффузионной, лазерной или иной сварки и придавали заданную форму получаемого изделия. Далее заготовку спаянных металлов переводили в нитриды путем нагрева в среде азота (ОСЧ, 99,999%) в диапазоне температур 1500-2500°C в течение времени, достаточного для

завершения процесса нитридации и получения монолитного керамического изделия. Техническим результатом является получение керамических термоэлектрических преобразователей комбинацией пар нитридов

металлов подгрупп титана и ванадия, определение их термо э.д.с. (термоэлектрического коэффициента) в диапазоне температур от -196,15 до 970°С. 5 ил., 1 табл.

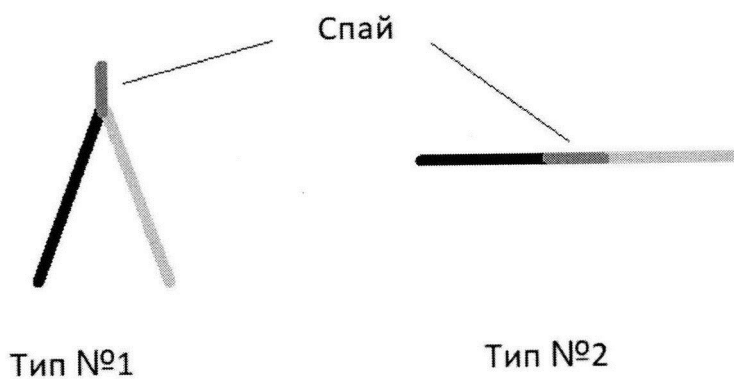


Рис. 1

RU 2759827 C1

RU 2759827 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G01K 7/02 (2006.01)
C01B 21/076 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01K 7/02 (2021.05); C01B 21/076 (2021.05)

(21)(22) Application: **2021103466, 12.02.2021**

(24) Effective date for property rights:
12.02.2021

Registration date:
18.11.2021

Priority:

(22) Date of filing: **12.02.2021**

(45) Date of publication: **18.11.2021 Bull. № 32**

Mail address:

**119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, FGBUN
Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A.
Bajkova RAN, Patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Kovalev Ivan Aleksandrovich (RU),
Kochanov German Petrovich (RU),
Rubtsov Ivan Dmitrievich (RU),
Shokodko Aleksandr Vladimirovich (RU),
Chernyavskij Andrej Stanislavovich (RU),
Solntsev Konstantin Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i
materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj
akademii nauk (IMET RAN) (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING HIGH-TEMPERATURE CERAMIC THERMOELECTRIC CONVERTERS FOR HIGH-TEMPERATURE THERMOMETRY FROM NITRIDES OF ELEMENTS OF TITANIUM AND VANADIUM SUBGROUPS USING METHOD FOR OXIDATIVE ENGINEERING**

(57) Abstract:

FIELD: thermometry.

SUBSTANCE: invention relates to thermometry and can be used for the manufacture of high-temperature thermocouples from electrically conductive ceramics based on metal nitrides of the titanium and vanadium subgroup (Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb) by direct nitridation to determine high temperatures up to 3000°C. The proposed method, using the approach of oxidative design, makes it possible to obtain a ceramic monolithic thermoelectric converter from nitrides of the corresponding metals in all possible combinations. Metal pairs of foils/wires were pre-bonded using argon, diffusion, laser or other welding and given a

predetermined shape of the resulting product. Further, the workpiece of soldered metals was converted to nitrides by heating in nitrogen (ultrahigh purity, 99.999%) in the temperature range 1500-2500°C for a time sufficient to complete the nitridation process and obtain a monolithic ceramic product.

EFFECT: production of ceramic thermoelectric converters by a combination of pairs of metal nitrides of the titanium and vanadium subgroups, the determination of their thermoelectrical coefficient in the temperature range from -196.15 to 970°C.

1 cl, 5 dwg, 1 tbl

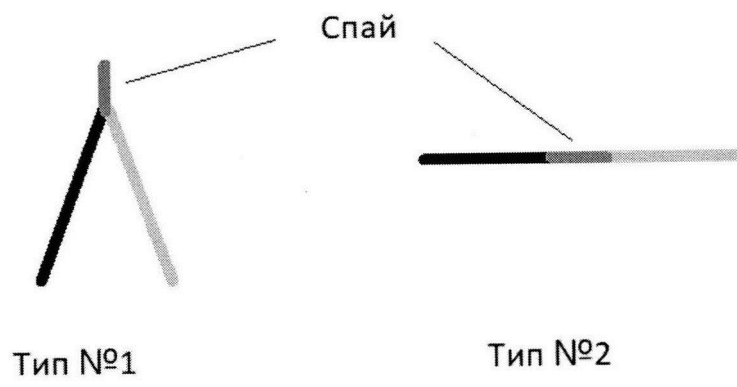


Рис. 1

RU 2759827 C1

RU 2759827 C1

Способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования.

Изобретение относится к термометрии и может быть использовано для изготовления высокотемпературных термопар из электропроводящей керамики на основе нитридов металлов подгруппы титана и ванадия методом прямой нитридации для определения высоких температур до 3000°C.

Известен способ (см. патент СССР №SU 1712797 G01K 7/2 4685875/10 от 15.02.1992 г. Бюл. №6), согласно которому на держатель, выполненный в виде цилиндрического стержня из высокотемпературной керамики, один из торцов которого заострен на конус, наносят по образующим стержня и конуса пленочные термоэлектроды, а рабочий слой термоэлектродов образуют на острие конуса. Термопара, полученная этим способом, позволяет измерять высокотемпературные высокоскоростные газовые потоки до $T=2000^{\circ}\text{C}$, обладает малой тепловой инерционностью, а ее форма не искажает течения исследуемого потока. В основании в виде керамического стержня выполняют сквозные каналы. На стенки каждого канала наносят соответствующую термоэлектродную пасту путем введения порции ее под избыточным давлением с одной стороны канала. Полученную заготовку отжигают для формирования пленочных термоэлектродов и рабочего спая термопары. В термопаре имеется только одна несущая деталь, благодаря чему обеспечивается большая виброустойчивость термопары.

Недостатком известного способа является то, что полученные термопары ограничены рабочей температурой измерения до 2000°C.

Известен способ (см. патент СССР №1647282 G01K 7/2 4661246/10 от 07.05.1991 г. Бюл. №17), согласно которому термоэлектроды, скрученные с зазором, размещают в кварцевой оболочке, заполняемой защитным газом. После герметизации оболочки и укладки ее на отражатель осуществляют сварку термоэлектродов между собой и с оболочкой расфокусированным лазерным излучением, направленным перпендикулярно в зазор скрутки. Наличие двух светоловушек (за счет отражения части лазерного излучения от боковых поверхностей термоэлектродов и зеркальной поверхности) и двустороннего одновременного образования объемов расплавления. Жесткие режимы сварки и влияние светоловушек способствует высокой интенсивности сварки.

Недостатком известного способа является невозможность использовать данные термопары выше температуры размягчения кварца.

Известен способ (см. патент РФ 2539999 С1, МПК G01K 7/02 (2006.01) 2013127914/28 от 18.03.2013), перед изготовлением термопары готовят два проводника из разных сплавов диаметром 0,3 мм. Далее осуществляют проковку термоэлектродов, которые сплющивают до толщины 9-10 мкм на месте спая и соединяют с помощью точечной сварки. Технический результат - повышение чувствительности термопары и уменьшение инерционности.

Известен способ изготовления коаксиальные термопары для измерения высокой (более 1000°C) температуры (см. патент СССР №564546 G01K 7/06 2330457/10 от 05.07.1977 г. Бюл. №25), согласно которому термопара состоит из трубки, являющейся внешним отрицательным термоэлектродом, изготовленной из карборунда типа КЭНА (ГОСТ 6139-70). Внутри которой находится молибденовый положительный термоэлектрод, помещенный в электроизоляционную глиноземную трубку (или бусы). Натяг молибденового термоэлектрода, обеспечивающий плотность соединения в горячем спае, осуществляется с помощью стальной спиральной пружины, которая находится между опорными текстолитовыми прокладками. Для создания надежного

контакта на горячем конце термопары конец молибденового электрода скручен в 3-4 витка или осажен до утроенной толщины. Диапазон измеряемых температур до 2200°C.

К недостаткам данного способа относится ограничение измеряемой температуры до 2200°C, кроме того невозможно получить сложную форму термопары.

5 Известен способ (см. патент РФ 2399893 C1, МПК G01K 7/02 (2006.01) 2009128467/28 от 23.07.2009), согласно которому изготавливают горячий спай термопары из тугоплавких металлов. Предлагаемый способ изготовления горячего спаи термопары из тугоплавких металлов включает сборку термоэлектродов на медном холодильнике с помощью втулки из тугоплавкого металла и последующую их сварку, при этом
10 термоэлектроды собирают с зазором, в котором располагают присадочный материал в виде проволоки, температура плавления $T_{п.п}$ которого связана с температурой плавления термоэлектродов $T_{т.э}$ зависимостью:

$$T_{т.э}-(50...80^{\circ}\text{C})\leq T_{п.п}\leq T_{т.э}+(50...80^{\circ}\text{C}),$$

15 при этом высоту вылета термоэлектродов над поверхностью медного холодильника устанавливают в пределах 2...4 диаметра термоэлектродов, высоту вылета присадочного материала над торцами термоэлектродов устанавливают в пределах не более 3 вылетов термоэлектродов над поверхностью медного холодильника, а сварку осуществляют лазерным или электронным лучом кратковременными импульсами в вакууме или
20 инертной среде при продолжительности каждого импульса 0,5...2,0 сек. Технический результат - повышение точности измерения температур, увеличение механической прочности термоспая.

К недостаткам данного способа относится ограничение работы термопары в температурном диапазоне до $T_{п.п}$ соответствующих тугоплавких металлов.

25 Известен способ [Фиалков А.С., Кучинская О.Ф., Куприкова Т.Д. и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1969, т.5, №12, с. 76-79], который применим в высокотемпературной технике, где используются углеродистые и графитовые волокна в термопаре в качестве обоих термоэлектродов полученные путем пиролитического разложения вискозы, полиакрилонитрида и других искусственных и синтетических
30 материалов. Углеродистые волокна содержат 92-99% углерода и могут быть изготовлены в виде войлока, шнуров, ленты и тканей. Преимуществом таких термопар из углеродного волокна по сравнению с платинородий-платиновыми, кроме способности длительно работать в углеродсодержащих средах без искажения статистической характеристики, является низкая стоимость термоэлектродного материала.

35 Недостатком данного способа является возникающая трудность в создании сложной формы термопары.

Описаны способы [Куритный И.П., Бурханов Г.С., Стадник Б.И. Материалы высокотемпературной термометрии. Москва «Металлургия», 1986, с. 4-71] изготовления ряда термопар из металлов на основе графита, карбида кремния, карбида бора, оксидов.
40 Для ряда определенных условий работы преимущества этих термопар по сравнению с металлическими бесспорны. Они позволяют измерять температуру окислительных сред до 1600-1850°C, восстановительных и науглероживающих сред до 2500°C, в то время как металлические термопары, кроме очень дорогих и дефицитных термопар из благородных металлов, можно эксплуатировать только до 1800°C, причем в
45 нейтральных газовых средах и вакууме.

Недостатком данных способов получения термопар из неметаллических материалов является сложная технология изготовления и ограниченность разнообразных форм, которое ограничивает их применение.

Существует способ (см. патент RU 2337058, МПК C01 B 21/076, заявка №20061427558/15 от 14.12.2006 г.), который включает получение нитридов металлов подгруппы титана, используя подход окислительного конструирования. Преформу изделия, содержащую не менее 99,9% тугоплавкого металла, выбранного из группы, включающей титан, цирконий, гафний нагревают в среде азота до 2000-2600°C. Нагрев осуществляют электрическим током, и процесс азотирования ведут в течение времени, достаточного для получения монолитного изделия из нитрида указанного металла.

Недостатком известного способа является то, что способ не описывает получение композитных изделий из сочетания разных нитридов металлов, а также не описывает значимые операции по диффузионной спайке пар соответствующих металлов для последующей их нитридизации, и получении керамических термоэлектрических преобразователей.

Наиболее близким по технологической сущности является способ (см. патент RU 2114404 C1, МПК G01K7/02, от 27.06.1998 г.), в котором раскрыт способ, включающий диффузионную спайку фольги из двух разнородных металлов.

К недостаткам данного способа относится ограничение работы термодпары, полученную таким способом, в температурном диапазоне до $T_{п.п.}$, соответствующих металлов.

Исходя из вышеизложенного, в основу настоящего изобретения была положена задача, предложить способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии до 3000°C из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия нитридизацией готовых пар заготовок соответствующих металлов методом окислительного конструирования.

Техническим результатом является получение керамических термоэлектрических преобразователей комбинацией пар нитридов металлов подгрупп титана и ванадия, определение их термо э.д.с. (термоэлектрического коэффициента) в диапазоне температур от -196,15 до 970°C.

Технический результат достигается посредством способа получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования, включающий на первом этапе диффузионную спайку пары соответствующих металлов и на втором этапе размещение обрабатываемой заготовки изделия в азотсодержащую среду, согласно изобретению используют заготовку получаемого изделия из пары металлов, выбранных из группы, включающей титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, процесс нитридизации проводят в одну стадию при температурах от 1500 до 2500°C в течение времени, достаточного для завершения процесса нитридизации и получения монолитного керамического изделия.

В связи с тем, что в основе метода окислительного конструирования лежит получение изделий из оксидной керамики, основанное на контролируемом окислении тонкостенных металлических заготовок до компактных керамических изделий многообразных форм, изготовление которых традиционными технологиями затруднительно. Этот подход применителен в том числе и для получения изделий из нитридной керамики металлов подгрупп титана и ванадия. В том числе, для получения бикомпонетного керамического термоэлектрического преобразователя из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия (Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb), используя подход окислительного конструирования, предложен настоящий способ получения пары нитридов соответствующих металлов во всех возможных комбинациях. Предварительно производили спай с помощью аргоновой, диффузионной, лазерной или иной сварки фольг/проволок пары

соответствующих металлов и придавали заданную форму получаемого изделия. На второй стадии заготовки, спаянных металлов переводили в нитриды путем нагрева в среде азота (ОСЧ, 99,999%) в диапазоне температур 1500-2500°C в течение времени, достаточного для завершения процесса нитридации и получения монолитного

5 керамического термоэлектрического преобразователя.

Фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре XRD-6000, Shimadzu. Диффрактограммы получали с поверхностного слоя (5-7 мкм) синтезированных образцов и с порошковых проб, приготовленных посредством измельчения фрагментов керамики.

10 Морфологию поверхности поперечных сколов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп LEO 1420, Carl Zeiss).

Пример 1. В качестве примера, иллюстрирующего настоящее изобретение, предлагается описание получения горячего спая металлической заготовки с помощью сварки лент фольг соответствующих металлов V и Ta длиной 60 мм и сечением 3.0×0.3 мм. Сварка фольг производилась методом ручной дуговой сварки не плавящимся

15 электродом (TIG) в среде защитного газа (Ar), использовался высокочастотный бесконтактный поджог дуги (осциллятор). Для сварки использовались вольфрамовые электроды марки WY-20 легированные иттрием, учитывая особенности, предъявляемые к шву (спаю) термопары, использовался тупой угол заточки электродов с углами от 60 до 90°.

20 В таблице 1 представлены марки исходных металлов подгрупп Ti и V, которые использовались для получения соответствующих заготовок.

На рисунке 1 представлены типы спая после сварки лент фольг, соответствующих металлов.

На рисунке 2 представлен РЭМ изображение горячего спая заготовки после аргонной сварки лент фольг на примере металлов V и Ta для которого в различных областях

25 определен элементный состав (таблица 2). Из которого видно, что в процессе образования горячего спая произошла частичная диффузия одного металла в другой.

Пример 2. В качестве примера, иллюстрирующего настоящее изобретение, предлагается описание получения керамического термоэлектрического преобразователя

30 на основе нитридов ванадия и тантала. Процесс нитридации заготовки, спаянных металлов V и Ta, осуществляли путем резистивного нагрева под действием тока в среде азота (ОСЧ, 99,999%) в течение 150 мин при температуре 1950°C. Перед установкой заготовки в реактор, ее протравливали в растворе плавиковой кислоты для снятия оксидных пленок и отмывали в ацетоне. В ходе процесса нитридации давление азота

35 в реакторе поддерживали на уровне $(1.2 \pm 0.1) \times 10^5$ Па. Температуру регулировали с помощью термоконтроллера, подключенного к пирометру IMPAC ISR 50-LO спектрального соотношения и тиристорному регулятору мощности 3000 Вт. Процесс вели до полной нитридации. Глубину протекания процесса азотирования контролировали по изменению силы тока.

40 На рисунке 3 представлена схема установки окислительного конструирования, где 1 - заготовка, 1а - спай двух металлов, 2 - колба-реактор, 3 - пирометр, 4 - термоконтроллер, 5 - общий блок управления, 6 - прецизионный редуктор с датчиками давления, 7 - вымораживатель, 8 - баллон с газообразным азотом, 9 - датчик давления, 10 - токовводы, 11 - вольтметр, 12 - амперметр, 13 - трансформатор, 14 - тиристорный

45 регулятор, 15 - водное охлаждение.

На рисунке 4 представлены данные рентгенофазового анализа (РФА), которые подтверждают, что в процессе изготовления данного керамического термопреобразователя один термоэлектрод полностью состоит из нитрида тантала

(карточка 26-0985), а второй из нитрида ванадия (карточка 35-0768). На рисунке 5 представлены РЭМ изображения по отдельности каждого из термоэлектродов керамического термоэлектрического преобразователя, состоящего из нитридов Ta и V.

5 Пример 3. В качестве примера, иллюстрирующего настоящее изобретение, предлагается испытание полученных нитридных керамических термопреобразователей подгруппы титана и ванадия в диапазоне температур от -196,15 до 970°C. Керамический термопреобразователь на основе нитридов пары металлов V-Ta имеет термоэлектрический коэффициент 13,89 мкВ/К при температуре 970°C и 15,14 мкВ/К
10 при -196,15°C.

Таблица 1

Металл	Марка	Толщина	Нормативный документ
Титан	BT1-0	0,3 — 0,5 мм	ГОСТ 19807-91
Цирконий	Э-110	0,3 — 0,5 мм	ТУ 95.166-83
Гафний	ГФИ1	0,3 — 0,5 мм	ГОСТ 22517-77
Ванадий	ВнПл-1	0,3 — 0,5 мм	ТУ48-4-373-76
Ниобий	Нб-1Пл	0,3 — 0,5 мм	ГОСТ 16099-80
Тантал	ТВЧ	0,3 — 0,5 мм	ТУ647РК30054230- 435-2000

(57) Формула изобретения

25 Способ изготовления термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия, включающий диффузионную спайку фольги или проволок соответствующих металлов с последующей их нитридизацией, отличающийся тем, что изготовление высокотемпературного термоэлектрического преобразователя осуществляется в два
30 этапа, на первом этапе проводят диффузионную спайку фольги или проволок пары металлов, выбранных из группы, включающей титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, на втором этапе размещают спаянную металлическую заготовку в азотосодержащую среду и осуществляют процесс нитридизации в одну стадию при температурах от 1500 до 2500°C в течение времени, достаточного для завершения
35 процесса нитридизации и получения монолитного керамического термоэлектрического преобразователя.

40

45

1

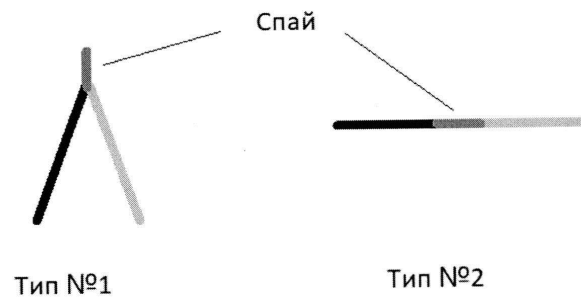


Рисунок 1

2

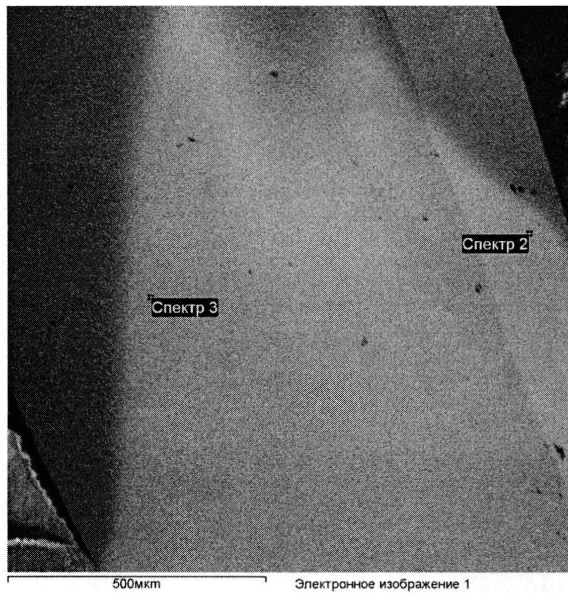


Таблица 2

Спектр	V	Ta	Total
Спектр 2	0,71	99,29	100,00
Спектр 3	81,33	18,64	100,00

*% атомные

Рисунок 2

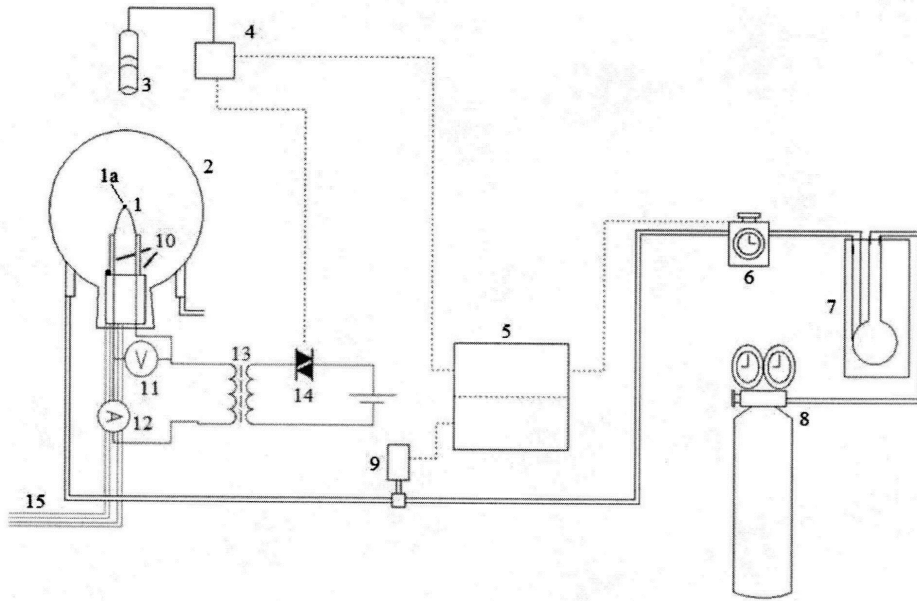


Рисунок 3

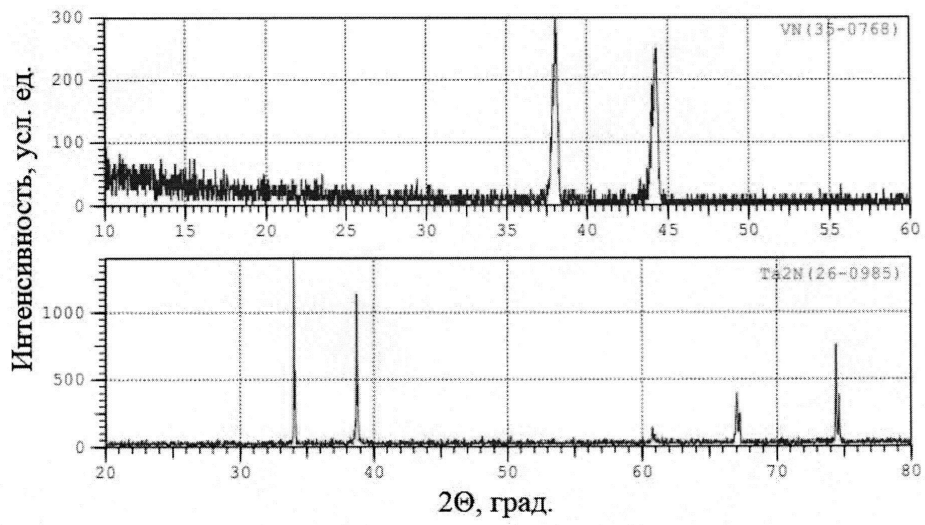


Рисунок 4

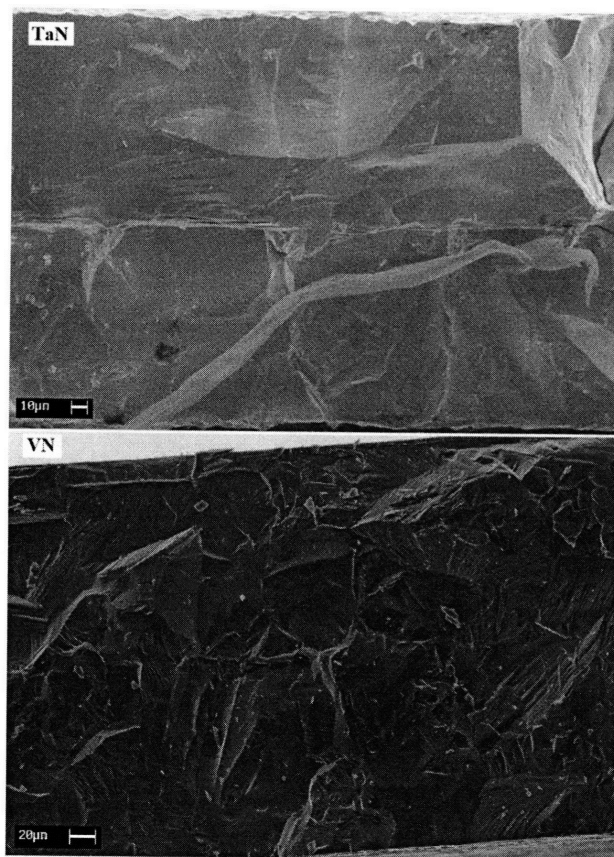


Рисунок 5