



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103008** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C22C 12/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 05948	(72) Винахідник(и): Мельниченко Наталія Олексіївна (UA), Горинь Андрій Маркіянович (UA), Ромака Любов Петрівна (UA), Стадник Юрій Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки: 16.06.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.11.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2015, Бюл.№ 22	(73) Власник(и): ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA)

(54) СПЛАВ НА ОСНОВІ СТИБІЮ

(57) Реферат:

Сплав на основі стибію містить кобальт, стибій та ванадій.

UA 103008 U

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

- 5 Згідно ДСТУ 2439-94 "Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення". К.: Держспоживстандарт України, 1994. 19 с. та Посібника "Вступ до хімічної номенклатури. Для викладачів і вчителів хімії та учнів середніх навчальних закладів освіти." Білодід О.І., Голуб О.А., Корнілов А.М. та ін. К.: Школяр, 1997. 48 с. рекомендують термін сурма вилучати з української хімічної термінології і вживати замість нього міжнародну, латинську за походженням назву стибій (Sb).

Відомий термоелектричний сплав твердих розчинів $TiCo_{1-x}Ni_xSn_xSb_{1-x}$ (J. Barth, M. Schoop, A. Gloskovskii, A. Skabko, A. Weidenkaff, C. Felser. Investigation of the thermoelectric properties of the series $TiCo_{1-x}Ni_xSn_xSb_{1-x}$ //Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. 636. 132-136), що містить, ваг. %:

титан	21,1-21,24
кобальт	1,31-20,69
нікель	5,15-24,73
стибій	2,70-42,74
олово	решта.

- 15 Сплав має термоерс, яка не перевищує 99 мкВ/К при 400 К. Недоліком даного термоелектричного сплаву є невелике значення термоерс.

Відомий термоелектричний сплав твердих розчинів

$Ti_x(ZrHf)_{0,99-x}V_{0,01}Ni_{0,9}Pd_{0,1}Sn_{0,99}Sb_{0,01}$ (P.-J. Leea, S.C. Tsend, L.-S. Chaoa. High temperature thermoelectric properties of $Ti_x(ZrHf)_{0,99-x}V_{0,01}Ni_{0,9}Pd_{0,1}Sn_{0,99}Sb_{0,01}$ half-Heusler alloys //J. Alloys Compds. 496 (2010) 620-623), що містить, ваг. %:

титан	0-8,78
цирконій	14,28-8,20
гафній	27,94-16,03
ванадій	0,19-0,16
нікель	19,37-16,71
паладій	3,90-3,36
стибій	0,45-0,39
олово	решта.

- 20 Сплав має термоерс, яка не перевищує - 152 мкВ/К при 400 К. Недоліком цього термоелектричного сплаву є наявність великої кількості складових компонентів та вміст дорогоцінного металу паладію.

Відомий термоелектричний сплав (а.с. СССР № 1689416, С22С 5/04, 1990 р.), що містить лютетій, стибій і нікель за наступного співвідношення компонентів, ваг. %:

лютецій	48,71-49,71
стибій	33,76-34,76
нікель	решта.

- 25 Термоерс сплаву не перевищує 134,4 мкВ/К при температурі 400 К. Недоліком термоелектричного сплаву є наявність великої кількості, майже 50 %, дуже дорогого металу лютетію.

Відомий скутерудит $(Ca, Mm)_{0,1}Co_4Sb_{12}$, де Mm "мішметал" (Ce, La, Nd, Pr), (L. Zhanga, N. Melnychenko-Koblyuk, E. Royanian, A. Grytsiv, P. Rogl, E. Bauer. Influence of filler element and Ni-substitution on thermoelectric properties of multi-filled skutterudites //J. Alloys Compds. 504 (2010) 53-59), що містить, ваг. %:

кальцій	0,23
мішметал	0,32
кобальт	13,82
стибій	решта.

- 35 Цей сплав має значення термоерс - 173мкВ/К при температурі 380 К і досягає максимального значення 208 мкВ/К за температури 700 К. Недоліком є те, що до складу компонентів цього сплаву входить "мішметал", який є сумішшю рідкісноземельних металів, співвідношення яких є не завжди однозначним і як наслідок неоднозначними будуть і властивості таких сплавів.

Найближчим за технічними характеристиками - прототипом є сплав на основі стибію $CoSb_3$ (Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka. Thermoelectric properties of $CoSb_3$ //J. Alloys Compds. 315 (2001) 193-197), що містить, ваг. %:

кобальт	13,89
---------	-------

стибій решта.

Сплав має значення термоерс - 228 мкВ/К при температурі 380 К. Недоліком цього сплаву на основі стибію є відсутність області гомогенності сполуки CoSb_3 і складна методика синтезу.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалити сплав на основі стибію шляхом підбору нового складу компонентів, який дасть змогу підвищити значення термоерс при температурі 380 К.

Поставлена задача вирішується так, що у сплав, який містить кобальт і стибій, додатково введено ванадій при наступному співвідношенні компонентів, ваг. %:

ванадій 0,12-0,60

кобальт 13,88-13,81

стибій решта.

Авторами запропоновано сплав, який містить, кобальт і стибій, але на відміну від прототипу додатково введено ванадій. Це дало змогу значно збільшити термоерс при температурі 380 К.

Композицію сплаву для дослідження одержують сплавлянням вихідної шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Як вихідні компоненти використовують: ванадій марки ВЭЛ-1 (99,85 % V), кобальт електролітичний КО (99,99 % Co), стибій марки Су000 (99,99 % Sb). Одержані після сплавляння злитки відпалюють при температурі 870 К у вакуумованих кварцевих ампулах протягом 900 годин. Після відпалу зразки гартують у холодній воді без розбивання ампул. Після цього електроіскровою різкою вирізають зразки правильної геометричної форми для вимірювання термоерс відносно міді в діапазоні температур 80÷380 К. Одержання сплаву і вибір граничних меж компонентів можна проілюструвати прикладом.

Приклад

Наважки ванадію марки ВЭЛ-1, кобальту електролітичного марки КО, стибію марки Су000 в кількості 0,60, 13,81, 85,59 відповідно, сплавляють в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Одержаний злиток піддають гомогенізуючому відпалу при температурі 870 К 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 1,03×0,98×3,05 мм для вимірювання термоерс відносно міді в діапазоні температур 80÷380 К. Значення термоерс у даному випадку при температурі 380 К дорівнює -392,6 мкВ/К.

Результати отриманих величин термоерс при температурі 380 К і приклади вагових складів сплавів зведено у таблицю.

Таблиця

Приклад	Склад матеріалу, ваг. %			Термоерс, мкВ/К (при 380 К)
	ванадій	кобальт	стибій	
1	0,06	13,89	86,05	-148,0
2	0,12	13,88	86,00	-232,3
3	0,24	13,86	85,90	-333,5
4	0,36	13,84	85,80	-229,1
5	0,60	13,81	85,59	-392,6
Прототип	-	13,89	86,11	-216,4

Наведені приклади підтверджують одержання передбачуваного технічного результату.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Сплав на основі стибію, що містить кобальт і стибій, який **відрізняється** тим, що додатково введено ванадій при такому вмісту компонентів (ваг. %):

ванадій 0,12-0,60

кобальт 13,88-13,81

стибій решта.

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

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