

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 248291 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443143**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.13**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.17 BUP 25/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.11.24 WUP 47/2025**

(51) MKP:

B22F 1/00 (2022.01)

B22F 9/20 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL
KGHM POLSKA MIEDŹ SPÓŁKA AKCYJNA, Lubin, PL
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – GÓRNOŚLĄSKI INSTYTUT TECHNOLOGICZNY, Gliwice, PL
UNIwersytet Mikołaja Kopernika W TORUNIU, Toruń, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT TECHNOLOGII EKSPLOATACJI, Radom, PL
PLASMA SYSTEM SPÓŁKA AKCYJNA W RESTRUKTURYZACJI, Siemianowice Śląskie, PL
POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KINGA CZECHOWSKA, Gliwice, PL
ADRIANA WRONA, Gliwice, PL
JACEK MAZUR, Gliwice, PL
MARCIN LIS, Gliwice, PL
PIOTR TOMCZYK, Gliwice, PL
MARIUSZ FRANKIEWICZ, Gajków, PL
KATARZYNA BILEWSKA, Gliwice, PL
MAŁGORZATA OSADNIK, Gliwice, PL
MAREK WĘGŁOWSKI, Zbrostawice, PL
ROBERT DZIEDZIC, Kamieniec Wrocławski, PL
TOMASZ KURZYNOWSKI, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Duda, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób przygotowania proszku kompozytowego dla materiałów objętościowych i powłok wytwarzanych w procesach natryskiwania ciepłego

PL 248291 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania proszku kompozytowego dla materiałów obciążeniowych i powłok wytwarzanych w procesach natryskiwania cieplnego.

Znana jest publikacja pt.: „Microwave-assisted preparation and characterization of nanoscale rhenium diboride” opisana przez R. Mnatsakanyan i współautorów [R. Mnatsakanyan, D. Davtyan, A. Zurnachyan, S. Kharatyan, E. Karakhanov, A. Akopyan, K. Manukyan, Ceramic International, 44 (2018) 22339], którzy donoszą o wspomaganej mikrofalami syntezie proszku kompozytowego $\text{ReB}_2 - \text{B}_4\text{C}$, przy wykorzystaniu reagentów w postaci nadrenianu amonu (NH_4ReO_4) i borku magnezu (MgB_{12}), nanoproszku węgla użytego jako absorbera promieniowania mikrofalowego, żeby przyspieszyć redukcję nadrenianu i tworzeniu się ReB_2 . Proszek otrzymywano z mieszaniny proszków zawierającą odpowiednio 2,3 g MgB_{12} , 1,1 g NH_4ReO_4 i 0,5 g C, które mieszano (mieszadło magnetyczne) przez 1 h. Następnie mieszkankę umieszczano do przepływowego reaktora kwarcowego o długości 35 cm i średnicy 4 cm. Reaktor przepłukiwano helem o wysokiej czystości w temperaturze pokojowej przez 2 h. Do syntezy zastosowano piec mikrofalowy o częstotliwości 2.45 GHz i maksymalnej mocy mikrofal 900 W. Rura kwarcowa była umieszczona pionowo w piecu. Celem uniknięcia gwałtownej reakcji i silnego uwalniania gazu, reaktor z mieszaniną był napromieniowany w czterech kolejnych etapach z mocą mikrofal: 180 W, 450 W, 600 W i 900 W przez 80 s (każdy etap). W końcowym etapie na mieszaninę oddziaływano mocą 900 W przez 600 s. Zastosowano ciągły przepływ helu z prędkością 50 ml/min podczas procesu, celem ochrony materiałów przed utlenianiem. Po syntezie przepływ gazu utrzymywano przez 2 h. Produkt po syntezie wspomaganej mikrofalami był oczyszczany roztworem kwasu solnego (HCl, 2,5%) i roztworem zasady sodowej (NaOH, 5%). W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymano po raz pierwszy gram kompozytu proszkowego w nanoskali, który głównie składał się z fazy ReB_2 oraz fazy B_4C i mniejszej ilości fazy węglowej.

Znany jest wynalazek opisany w patencie US 20140170312A1 pt. „Method of making rhenium coating”, dotyczący wytwarzania pokrytych renem cząstek metalu: wolframu, cząstek azotku boru oraz cząstek diamentu. Proces pokrywania obejmował bezpośrednio mieszanie nadrenianu amonu (NH_4ReCO_4) z cząstkami metodą mechaniczną (młyn kulowy, moździerz) i przekształcenie nadrenianu amonu w powłokę renu na cząstkach pokrywanych, w procesie redukcji nadrenianu amonu w atmosferze redukcyjnej np. atmosferze wodoru. Nadrenian amonu przed zmieszaniem poddawany był mieleniu do wielkości cząstek z zakresu $5 \mu\text{m} - 1000 \mu\text{m}$, celem uzyskania jednorodności mieszaniny nadrenianu amonu i cząstek pokrywanych oraz jednorodności wytwarzanych powłok renu na cząstkach. Redukcję nadrenianu przeprowadzano w piecu w temperaturze co najmniej 350°C , w temperaturach wyższych w zakresie od około 350°C do około 750°C celem zapewnienia: zakończenia reakcji redukcji nadrenianu i otrzymanie renu, przyspieszenia reakcji redukcji, ułatwienie wyżarzenia i/lub rekrytalizację produktu reakcji. Proszki np. azotku boru pokryte renem mogą być łączone z mieszaniną cząstek wolframu i renu i następnie poddawane spiekaniu w wysokiej temperaturze pod wysokim ciśnieniem.

Znany jest wynalazek US 7090893B1 pt. „Rhenium composite” dotyczący wytwarzania powłoki/filmu/warstwy renu (o różnej grubości) na podłożach węglowych (grafit poco, pirografit, kompozyt węgiel-węgiel) z wykorzystaniem jako źródła renu stałych związków renu np. soli – ReCl_4 lub tlenku – ReO_2 . Powłoka/warstwa/film nakładane są na określone obszary podłoża z odpowiednio przygotowanych zawiesin, które stanowią zawieszony materiał renu (ReCl_4 lub ReO_2) w cieczy. Przy zastosowaniu odpowiedniego stosunku renu do cieczy 10:1, otrzymuje się odpowiednią pastę do nakładania powłok. W przypadku stosowania soli renu (ReCl_4) stosowaną cieczą jest stężony kwas HCl, w przypadku tlenku ReO_2 , cieczą zawieszającą jest nadtlenek wodoru H_2O_2 . Powłoki poddawane są redukcji w wodorze, powyżej temperatury otoczenia, z zakresu od około 550°C do 950°C , przez okres 2 do 3 godzin. Warstwy wg wynalazku są odporne na warunki korozyjne, erozyjne w wysokich temperaturach.

Znany jest sposób in-situ otrzymywania kompozytu proszkowego $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$, gdzie faza TiB_2 ma rozmiar nanometryczny, opisywany przez H.R. Baharvandi i współautorów w pracy pt. „Synthesis of $\text{B}_4\text{C-Nano TiB}_2$ Composite Powder by Sol-Gel Method” [H.R. Baharvandi, N. Talebzadeh, N. Ehsani F. Aghand, Journal of Materials Engineering and Performance, 18 (3) (2009) 273]. Faza TiB_2 wytwarzana jest z wodorotlenku $\text{Ti}(\text{OH})_4$ w postaci powłoki, syntezowanej chemicznie na powierzchniach cząstek B_4C metodą zol-żel, a następnie poddawana obróbce termicznej w atmosferze argonu w temperaturze z zakresu od 100 do 850°C . Podczas obróbki termicznej następuje przekształcenie: $\text{Ti}(\text{OH})_4$ do TiO_2 zgodnie z reakcją: $\text{Ti}(\text{OH})_4 = \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. TiO_2 w obecności B_4C i węgla (C) przekształca się w fazę TiB_2 zgodnie z reakcją: $\text{B}_4\text{C} + \text{TiO}_2 + 3\text{C} \Rightarrow 2\text{TiB}_2 + 4\text{CO}$. W pracy autorzy donoszą, że minimalną temperaturą

potrzebną do tworzenia fazy TiB_2 jest temperatura $650^\circ C$. Odpowiednie warunki tj. czas i temperatura potrzebne do zakończenia przemiany fazowej TiB_2 to 2 godziny i $650^\circ C$. Rozwiązanie materiałowe opisane w pracy umożliwia otrzymanie proszku kompozytowego B_4C-TiB_2 , w którym faza TiB_2 spełnia funkcję dodatku spiekającego dla cząstek B_4C .

Węglik boru (B_4C) zaliczany jest do twardych materiałów, w kategorii twardości znajduje się za takimi materiałami jak diament (C) i sześcienny azotek boru (c-BN). Charakteryzuje niską gęstością, wysoką temperaturą topnienia, wysoką siłą termoelektryczną, wysoką absorpcją neutronów, wysokim modułem sprężystości oraz obojętnością chemiczną. Węglik boru B_4C jest materiałem ceramicznym o zawartości węgla (C) w zakresie od 8,8% at. do 20% at. Znajduje zastosowanie w postaci proszku, spieku i powłok. Twardość B_4C wpływa na to, że jest odpowiednim proszkiem ściernym do docierania, polerowania i cięcia strumieniem wody metali i materiałów ceramicznych. Narzędzia z powłoką z węglika boru służą do cięcia różnych stopów metali, takich jak mosiądz, stal nierdzewna, stopy tytanu, stopy aluminium, żeliwo. Stosowany jest w łożyskach ceramicznych i ciągnakach, dyszach do piaskowania. Węglik boru jest materiałem strategicznym, znajduje zastosowanie również w przemyśle jądrowym, pancerzach ochronnych personelu i pojazdów [praca: A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, International Materials Reviews 55 (2010) 4, praca: W. Zhang, S. Yamashita, H. Kita, Progress in pressureless sintering of boron carbide ceramics – a review, Advances in Applied Ceramics, 118 (2019) 222].

A. K. Suri i współautorzy w opracowaniu pt. „Synthesis and consolidation of boron carbide: a review”, wskazują na wady materiału B_4C , które związane są z trudnościami w zagęszczaniu, niską odpornością na kruche pękanie oraz niską odpornością na utlenianie powyżej $1000^\circ C$. Do zagęszczenia potrzebne są wysokie temperatury spiekania $>2000^\circ C$. Autorzy wnioskują, że polepszenie zagęszczania węglika boru bez pogorszenia właściwości mechanicznych można zrealizować poprzez stosowanie dodatków ułatwiających spiekanie i/lub stosując ciśnienie zewnętrzne podczas spiekania np. zastosowanie prasowania na gorąco. Wybór dodatku ułatwiającego spiekanie jak i metody zagęszczania są uzależnione od końcowego zastosowania produktu i wymagań co do jego własności. Według autorów pracy spiekanie bezciśnieniowe ceramiki B_4C czystej bez dodatków do wysokich gęstości nie jest możliwe. Autorzy pracy skupili się na roli dodatków spiekających ceramiki B_4C tj. węgiel, węgliki, borki, azotki. W pracy stwierdzono, że dodatki oparte na węglkach, borkach i azotkach są skuteczne w uzyskiwaniu drobnoziarnistej struktury o wyższej odporności na pękanie i wytrzymałości na zginanie. Dodatek wymienionych faz ceramicznych wpływa na odporność na pękanie B_4C poprzez mechanizmy takie jak: ugięcie pęknięć, interakcja mikropęknięć i utrudnianie pękania.

Fazy ceramiczne w postaci węglików/borków można dodawać bezpośrednio do B_4C lub można je formować przez reakcję in-situ podczas spiekania B_4C , według schematów: $B_4C+2MeO_2+3C \Rightarrow 2MeB_2+4CO$ lub $B_4C+2MeC \Rightarrow 3C+2MeB_2$, gdzie: Me – metal.

W. Zhang i współautorzy w swojej pracy pt. „Progress in pressureless sintering of boron carbide ceramics – a review”, zebrali z literatury opisy stosowania takich dodatków spiekających dla B_4C jak:

- dodatki węglowe: węgiel pochodzący z organizmów, węgiel amorficzny, węgiel pochodzący z reakcji in-situ, z węglika metalu, płytki grafenowe,
- dodatki metaliczne: aluminium (Al), krzem (Si), Al-Si, tytan (Ti), bor (B),
- dodatki tlenkowe: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , talk wysokoglinowy, $Al_2O_3+Y_2O_3$,
- dodatki nietlenkowe: borki CrB_2 , TiB_2 , węgliki: WC, Be_2C , Cr_3C_2 , fluor,
- dodatki łączone: dwa organiczne prekursorzy, niemetal + metal: $TiB_2 + Al$, $TiB_2 + Fe$, niemetal + niemetal,
- dodatki tlenków metali ziem rzadkich: La_2O_3 i Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Eu_2O_3 i Sm_2O_3 , Gd_2O_3 .

W pracy opisano trendy w stosowaniu metod zagęszczania materiałów z B_4C były to: iskrowe spiekanie (SPS), impulsowe spiekanie prądem elektrycznym (PECS), zagęszczanie plazmowe (P^2C). Autorzy w oparciu o dane literaturowe wskazali, że metody te pozytywnie mogą wpływać na spiekanie B_4C z dodatkami, w kontekście uzyskania lepszej gęstości materiału i właściwości mechanicznych w porównaniu z ceramiką B_4C otrzymywaną przez klasyczne spiekanie bezciśnieniowe lub przez prasowanie na gorąco. Autorzy wnioskują w pracy, że te technologie spiekania nie są odpowiednie do zastosowań przemysłowych z powodu na ograniczenia tych metod w przypadku formowania skomplikowanych kształtów lub związane z tymi technologiami wyższe koszty produkcji ceramiki z B_4C . Autorzy wnioskują w związku z tym, że badania nad dodatkami do spiekania bezciśnieniowego mają znaczenie praktyczne.

Znany jest wynalazek opisany w dokumencie US5720910A pt. „Process for the production of dense boron carbide and transition metal carbides”, który dotyczy wytwarzania spiekanych gęstych wyrobów kompozytowych z B_4C (węglika boru) i węglików metali przejściowych, które w swoim składzie zawierają fazy borkowe, w ilości od 1–50% objętościowych. Wyroby według wynalazku charakteryzują się wysoką gęstością, wysoką wytrzymałością na zginanie (co najmniej 450 MPa), wysoką odpornością na kruche pękanie ($8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Proces wytwarzania spiekanych gęstych wyrobów kompozytowych obejmował etapy: mieszania składników takich jak: węglika boru (B_4C), tlenku tytanu (1%–50% wag.) i proszków węgla (C, 0,1%–10% wag.) lub węglika metalu przejściowego z jego tlenkiem (0%–30% wag.), węglika boru (B_4C , 0%–40% wag.) i węgla (C, 0,1%–10% w przeliczeniu na zawartość węglika metalu), formowania mieszanin proszkach oraz bezciśnieniowe spiekanie w kontrolowanej atmosferze redukcyjnej, obojętnej (w przypadku węglików) lub w próżni w temperaturach w zakresie od 1800°C do 2100°C. W trakcie prowadzonego procesu spiekania następowała częściowa konwersja węglików metali przejściowych w borki oraz pełna konwersja tlenków metali przejściowych w borki. Węgliki metali przejściowych, wymienione w cytowanym wynalazku, to węgliki następujących pierwiastków: Sc, Ac, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Os, Zr, Nb, Ru, Mo, Hf, Ta, W, Re, B i La. W ramach wynalazku opisano procesy, w którym TiO_2 i węgiel lub składnik zawierający tytan i węgiel dodaje się do proszku węglika boru (B_4C), w wyniku procesu zostanie wytworzony dwuborek tytanu (TiB_2) zgodnie z reakcją: $x B_4C + 2 TiO_2 + 4 C \Rightarrow (x-1) B_4C + 2 TiB_2 + 4 CO$ oraz proces kiedy TiO_2 i węgiel boru (B_4C) jest dodany do proszku węglika tytanu (TiC), w wyniku procesu utworzy się dwuborek tytanu (TiB_2) zgodnie z reakcją: $x TiC + TiO_2 + B_4C \Rightarrow (x-1) TiC + 2 TiB_2 + 2 CO$.

Znana jest również praca Guanqi Liu i współautorów pt. „The Effects of Transition Metal Oxides (Me = Ti, Zr, Nb, and Ta) on the Mechanical Properties and Interfaces of B_4C Ceramics Fabricated via Pressureless Sintering” [G. Liu, S. Chen, Y. Zhao, Y. Fu 1, Y. Wang, Coatings 10 (2020) 1253] dotycząca badań wpływu dodatku tlenków metali przejściowych: Ti, Zr, Nb i Ta na zachowanie ceramiki B_4C . W pracy wytworzono wielofazowe materiały ceramiczne z układu B_4C - MeB_2 (Me = Ti, Zr, Nb i Ta), poprzez bezciśnieniowe spiekanie in situ w temperaturze 2250°C, następujących mieszanek proszkowych: B_4C i MeO_x , gdzie MeO_x : TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 i Ta_2O_5 . W wyniku procesu spiekania głównymi fazami końcowymi materiału ceramicznego były węgiel boru i borki metali. W pracy wykazano, że spiekana próbka kompozytowa B_4C z dodatkiem Ta_2O_5 (5% wag.) charakteryzowała się najwyższą, odpornością na pękanie i gęstością w stosunku do czystego materiału B_4C spiekanego bezciśnieniowo.

Dwuborek renu, który jest przedmiotem niniejszego wynalazku stanowi rozwiązanie w zagadnieniu polepszania właściwości mechanicznych węglika boru.

Dwuborek renu (ReB_2) zaliczany jest również do twardych. Autorzy H.Y. Chung, M.B. Weinberger i współautorzy, w publikacji pt. „Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure”. [H.Y. Chung, M.B. Weinberger, J.B. Levine, R.W. Cumberland, A. Kavner, J.M. Yang, S.H. Tolbert, R.B. Kaner, Science 316 (2007) 436] donoszą o materiale objętościowym otrzymanym metodą topienia łukowego z materiałów wyjściowych: renu (Re) i boru (B), w temperaturze powyżej 2500°C, który charakteryzował się twardością ponad 40 GPa, a w teście zarysowania diamentu pozostawił zarysowanie na jego powierzchni.

W publikacji pt. „Computational discovery of hard and superhard materials”, A. G. Kvashnin i współ. [A. G. Kvashnin, Z. Allahyari, A. R. Oganov, J. Appl. Phys. 126 (2019) 040901] zaprezentowali na „mapie skarbów” – wykresie Ashby’ego (wykres twardości Vickersa w funkcji odporności na pękanie dla różnych materiałów), że wśród materiałów tzw. low-pressure, najlepszą kombinację twardości i odporności na pękanie posiadały materiały: TiB_2 , ZrB_2 , VB, V_3B_4 , VB_2 , VB_{12} , CrB_4 , WB_5 , MnB_4 , WC i wśród nich został wymieniony również ReB_2 (dwuborek renu). Wartości twardości Vickersa (Hv w GPa) i odporności na pękanie (K_{IC} w $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$) odczytane z wykresu dla ReB_2 (dwuborku renu) wynoszą odpowiednio: ok. 40 GPa oraz 4,5 $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$. Dla porównania twardości i odporności na pękanie dla węglika boru (B_4C) wynosiły odpowiednio: ok. 35 GPa oraz ok. 3 $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$. Wyniki prezentowane w pracy wskazują, że ReB_2 może stanowić dobry dodatek poprawiający odporność na pękanie materiału z węglika boru.

Znany jest wynalazek opisany w patencie US8431102B2 pt. „Rhenium boride compounds and uses thereof”, w opisano związki borku renu o formułach: $Re_y M'_y B_x$ gdzie M' – iryd (Ir), rod (Rh), ruten (Ru), wolfram (W), molibden (Mo) oraz $Re_y M'_y M''_y B_x$ gdzie: M' i M'' są wybrane spośród metali przejściowych innych niż ren, co najmniej jeden z M' i M'' jest wybrany spośród rutenu (Ru), wolframu (W) i molibdenu (Mo). Związki można wytwarzać metodami: topienia łukowego, reakcji w fazie stałej w re-

akcji metatezy gdzie materiałami wyjściowymi mogą być: ReCl_3 i MgB_2 , reakcji z elementarnych składników Re i B, z wykorzystaniem strumienia aluminium („aluminium flux”), oraz spiekania metodą Spark Plasma Sintering (SPS) i metody Tri-arc, pod ciśnieniem atmosferycznym lub ciśnieniem niższym niż wytwarzane inne materiały twarde. Materiały opisane w wynalazku przeznaczone są do wytwarzania materiałów ściernych i narzędzi tnących jak również przeznaczone są do zastosowań na powłoki ochronne. Autorzy wynalazku stwierdzają że związki borków renu mogą być stosowane w połączeniu z diamentem lub innymi twardymi i super twardymi materiałami i mogą je zastępować. Po zsyntezowaniu związki borków renu można rozpraszać w odpowiednich środkach wiążących oraz umieszczać na powierzchniach różnymi technikami przeznaczonymi do nakładania twardych i super twardych materiałów.

Znana jest publikacja pt.: „Superhard B_4C - ReB_2 composite by SPS of microwave synthesized nanopowders” opisana przez R. Mnatsakanyan, D. Davtyan, T. Minasyan i współautorów [R. Mnatsakanyan, D. Davtyan, T. Minasyan, S. Aydinyan, I. Hussainova, Materials Letters 285 (2021) 129163], w której opisano opracowanie lekkiego super twardego o wysokiej gęstości kompozytu ceramicznego B_4C o zawartości 27% wag. ReB_2 , z wykorzystaniem techniki iskrowego spiekania SPS (Spark Plasma Sintering) i proszku syntezowanego z wykorzystaniem mikrofal. Proszek syntezowano przy zastosowaniu mocy mikrofal 900 W (w pięciu krokach nagrzewania, trwających: 5, 10, 20, 30 s każdy krok), gdzie średnia temperatura podczas ogrzewania mikrofalowego wynosiła 1100°C , z mieszaniny nadrenianu amonu (NH_4ReO_4), amorficznego MgB_{12} , węgla, według reakcji: $2\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 7\text{MgB}_{12} + 20\text{C} \Rightarrow 2\text{ReB}_2 + 20\text{B}_4\text{C} + 7\text{MgO} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Materiał spiekany z wykorzystaniem proszku w temperaturze 1900°C , w próżni, przez 10 minut, pod ciśnieniem 50 MPa, charakteryzował się mikrotwardością 50 GPa (przy obciążeniu 40 N). Otrzymany materiał kwalifikuje się do materiałów super twardych.

Istotą wynalazku jest sposób wytworzenia proszku kompozytowego poprzez obróbkę termiczną z użyciem materiału wyjściowego w postaci nadrenianu amonu charakteryzujący się tym, że materiał wyjściowy stanowi dodatkowo węgiel boru, przy czym materiały wyjściowe w postaci nadrenianu amonu NH_4ReO_4 w ilości 1% wag. do 60% wag i węgla boru B_4C w ilości 99% wag. do 40% wag. po homogenizacji poddaje się dwuetapowej obróbce termicznej, w której w pierwszym etapie mieszaninę proszków nagrzewa się w temperaturze $600\text{--}850^\circ\text{C}$ przez 1–2 h, po czym studzi do temperatury pokojowej, a następnie w drugim etapie mieszaninę nagrzewa się w temperaturze $950\text{--}1100^\circ\text{C}$ w czasie 1–2 h, po czym studzi. Materiał wyjściowy w postaci nadrenianu amonu NH_4ReO_4 wprowadzany jest w postaci stałej. Materiał wyjściowy w postaci nadrenianu amonu NH_4ReO_4 wprowadzany jest w postaci roztworu. Faza ReB_2 otacza ziarna twardej fazy węgla boru. W sposobie obróbkę termiczną w pierwszym i drugim etapie prowadzi się w piecu elektrycznym, z regulowanym przepływem gazów. Obróbkę termiczną prowadzi się w atmosferze wodoru lub argonu. Chłodzenie prowadzi się w atmosferze argonu.

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania in situ kompozytu proszkowego składającego się z twardych faz: węgiel boru – dwuborek renu (ReB_2) metodą termiczną z mieszanki nadrenianu amonu i węgla boru (B_4C), w atmosferze przepływu wodoru i/lub argonu, w dwuetapowym procesie termicznym.

W procesie otrzymywania kompozytu proszkowego możliwe jest powstawanie innych faz węgla boru zaliczane do również twardych faz np. B_{13}C_2 .

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania proszku kompozytowego, przeznaczonego na materiał objętościowy i na powłoki, którego składnikami są twarde fazy węgla boru i ReB_2 , przy czym faza twarda faza ReB_2 otacza ziarna twardej fazy węgla boru.

Proces wytworzenia proszku kompozytowego składającego się z dwóch twardych: faz węgla boru – dwuborek renu (ReB_2), zakłada dwuetapowe wygrzewanie mieszaniny proszku B_4C i nadrenianu amonu, gdzie w pierwszym przykładzie nadrenian amonu jako prekursor renu dla fazy ReB_2 , wprowadzany jest w postaci stałej na powierzchnię ziaren B_4C poprzez wzajemnie rozcieranie i mieszanie w obecności cieczy, która nie rozpuszcza nadrenianu, a w drugim przykładzie nadrenian amonu wprowadzany jest w postaci roztworu wodnego i łączony jest z proszkiem B_4C , po czym woda z roztworu jest wolno odparowywana, żeby na ziarnach B_4C nastąpiło wykrystalizowanie drobnych cząstek nadrenianu amonu. Zastosowanie dwuetapowego wygrzewania pozwala na uzyskanie jednorodnego, pozbawionego aglomeratów proszku kompozytowego, gdyż pomiędzy pierwszą a drugą obróbką termiczną uzyskany materiał jest odpowiednio rozdrobniony.

Proponowane rozwiązanie daje możliwość wytworzenia proszku kompozytowego węgla boru – dwuborek renu (ReB_2) w większych ilościach bez konieczności dodatkowego oczyszczania. Dodatkowo w kompozycie proszkowym faza ReB_2 , wytworzona jest in – situ na powierzchniach cząstek węgla

boru, co może stanowić fazę ułatwiającą spiekanie, dla cząstek węgliku boru, w przypadku spiekania materiałów objętościowych. Ponadto faza ReB_2 według doniesień jest fazą zaliczaną do materiałów twardych i o zwiększonej odporności na pękanie, w związku z czym dodanie jej do węgliku boru umożliwi otrzymanie spiekanych wyrobów o nie pogorszonej lub większej twardości oraz polepszonej odporności na pękanie. Dodatkowo przez odpowiedni sposób wygrzewania w argonie lub wodorze możliwe jest wytworzenie się faz węgliku boru: z nadmiarem boru B_{13}C_2 w stosunku do fazy B_{12}C_3 (B_4C) co może skutkować: uzyskaniem zwiększonej twardości i lepszym zagęszczeniem materiału spiekane go, wytworzonego na bazie proszku kompozytowego.

Fig. 1 przedstawia przykładowy elektronowy obraz mikrostruktury ziarna węgliku boru oraz mapy rozkładu pierwiastków renu (Re) i boru (B), które wykonano dla ziaren węgliku boru po obróbce termicznej, na powierzchni, których wytworzyła się in-situ warstwa dwuborku renu (ReB_2).

Na fig. 2 przedstawiono przykładowy dyfraktogram dla proszku kompozytowego węglik boru – dwuborek renu (ReB_2), otrzymany po obróbce termicznej dwuetapowej, w którym powstała faza węgliku boru bogata w bor: B_{13}C_2 .

Wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład 1

Skład wejściowy dla przykładu nr 1, w procentach wagowych:

B_4C – 95,7% wag.

NH_4ReO_4 – 4,3% wag.

Proces wytwarzania proszku kompozytowego, którego składnikami są twarde fazy węglik boru + ReB_2 , polega na homogenizowaniu proszku B_4C i proszku nadrenianu amonu (NH_4ReC_4), wprowadzonego w postaci stałej, w obecności 10% acetonu, w moździerzu. Po zhomogenizowaniu mieszanek proszków, proszki poddaje się suszeniu w suszarce w temperaturze 60°C przez 30 minut celem odparowania acetonu a następnie mieszanek proszków poddaje się obróbce termicznej dwuetapowej w atmosferze redukcyjnej wodoru.

Obróbka termiczna:

Etap 1. Proces obróbki termicznej przeprowadza się w piecu rurowym w przepływie wodoru z prędkością 1 L/min (mierzone wg przepływomierza dla powietrza). Materiał mieszaniny proszków nagrzewano z piecem do temperatury w zakresie 850°C , w której przetrzymywano przez jedną godzinę. Następnie materiał studzono w chłodnicy w piecu do temperatury pokojowej w atmosferze przepływającego argonu z prędkością 1 L/min (mierzone wg przepływomierza dla powietrza).

Etap 2. Proces prowadzono w piecu elektrycznym, rurowym w przepływie wodoru z prędkością 1 L/min (mierzone wg przepływomierza dla powietrza). Materiał nagrzewano z piecem do temperatury 1050°C , w której przetrzymywano przez jedną godzinę. Następnie materiał studzono w chłodnicy w piecu do temperatury pokojowej w atmosferze argonu z prędkością 1 L/min (mierzone wg przepływomierza dla powietrza).

Przykład 2

Skład wejściowy dla przykładu nr 2, w procentach wagowych:

B_4C – 40,5% wag.

NH_4ReO_4 – 59,5% wag.

Do zlewki szklanej z odmierzoną ilością PVP (poliwinylpirolidon) w ilości 4,64 g i wody dejonizowanej w ilości 40 g wsypywano proszek nadrenianu amonu (NH_4ReO_4) w ilości 3,676 g i mieszano na mieszadle magnetycznym do rozpuszczenia się nadrenianu amonu. Następnie do roztworu dodano proszek B_4C w ilości 2,5 g. Całość mieszano przez minimum 1 h i 40 minut utrzymując temperaturę 50°C do momentu odparowania nadmiaru wody z zawiesiny. Po wskazanym czasie układ ze zlewką przeniesiono do suszarki, po czym dalsze suszenie przebiegało bez mieszania w temperaturze 50°C z nadmuchem powietrza, w komorze przez minimum 6 godzin, a następnie w temperaturze 110°C przez minimum 12 godzin do momentu wysuszenia produktu znajdującego się w zlewce. Wysuszony produkt zalewano alkoholem etylowym do pokrycia całej powierzchni próbki i umieszczano w łaźni ultradźwiękowej po czym poddawano oddziaływaniu ultradźwięków przez 15 minut, celem upłynnienia produktu. Produkt płynny przelewano do tygla korundowego, po czym tygiel z zawartością umieszczano w suszarce i odparowywano alkohol. Po odparowaniu tygiel z zawartością umieszczano w piecu rurowym i poddawano obróbce termicznej dwuetapowej.

Obróbka termiczna:

Etap 1. Proces obróbki termicznej prowadzono w piecu elektrycznym, rurowym w przepływie wodoru z prędkością 1 L/min (mierzone wg przepływomierza dla powietrza). Materiał w tyglu nagrzewano

z piecem do temperatury 700°C, w której przetrzymywano przez jedną godzinę. Następnie piec studzono do temperatury pokojowej w atmosferze przepływającego argonu oraz wyciągano tygiel. Produkt – zawartość tygla przemieszano celem uzyskania drobnego proszku po czym poddano drugiemu etapowi obróbki termicznej.

Etap 2. Proces prowadzono w piecu elektrycznym rurowym w przepływie argonu z prędkością 2 L/min (mierzone wg przepływomierza dla powietrza). Materiał nagrzewano z piecem do temperatury 1050°C, w której przetrzymywano przez jedną godzinę. Następnie materiał studzono w chłodnicy w piecu do temperatury pokojowej w atmosferze argonu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytworzenia proszku kompozytowego poprzez obróbkę termiczną z użyciem materiału wejściowego w postaci nadrenianu amonu, **znamienny tym**, że materiał wejściowy stanowi dodatkowo węgiel boru, przy czym materiały wejściowe w postaci nadrenianu amonu NH_4ReO_4 w ilości 1% wag. do 60% wag. i węgliku boru B_4C w ilości 99% wag. do 40% wag. po homogenizacji poddaje się dwuetapowej obróbce termicznej, w której w pierwszym etapie mieszaninę proszków nagrzewa się w temperaturze 600–850°C przez 1–2 h, po czym studzi do temperatury pokojowej, a następnie w drugim etapie, mieszaninę nagrzewa się w temperaturze 950–1100°C w czasie 1–2 h, po czym studzi.
2. Sposób wytworzenia proszku kompozytowego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że materiał wejściowy w postaci nadrenianu amonu NH_4ReO_4 wprowadzany jest w postaci stałej.
3. Sposób wytworzenia proszku kompozytowego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że materiał wejściowy w postaci nadrenianu amonu NH_4ReO_4 wprowadzany jest w postaci roztworu.
4. Sposób wytworzenia proszku kompozytowego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że faza ReB_2 otacza ziarna twardej fazy węgliku boru.
5. Sposób wytworzenia proszku kompozytowego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną w pierwszym i drugim etapie prowadzi się w piecu elektrycznym, z regulowanym przepływem gazów.
6. Sposób wytworzenia proszku kompozytowego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną prowadzi się w atmosferze wodoru.
7. Sposób wytworzenia proszku kompozytowego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną prowadzi się w atmosferze argonu.
8. Sposób wytworzenia proszku kompozytowego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że chłodzenie prowadzi się w atmosferze argonu.

Rysunki

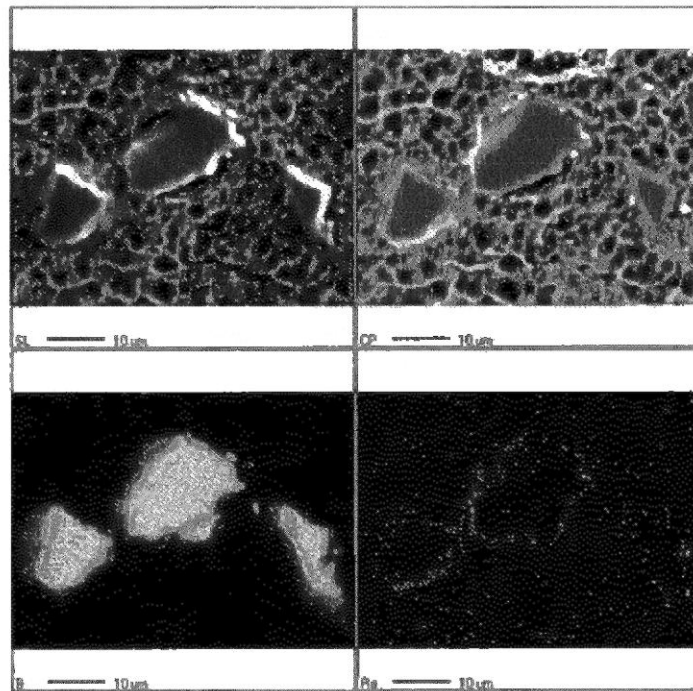


Fig. 1.

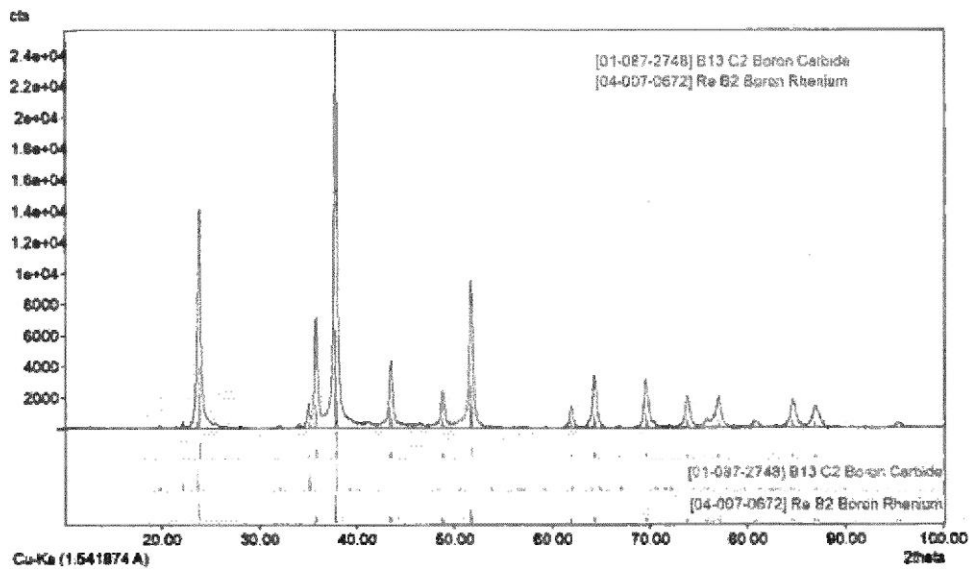


Fig. 2.