



(21) Numer zgłoszenia: **359567**

(22) Data zgłoszenia: **07.04.2003**

(51) Int.Cl.  
**C04B 41/87 (2006.01)**  
**C04B 41/50 (2006.01)**  
**C23C 16/00 (2006.01)**  
**B82B 3/00 (2006.01)**

(54) **Sposób wytwarzania kompozytów zwłaszcza o strukturze nanometrycznej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**18.10.2004 BUP 21/04**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.01.2011 WUP 01/11**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. ST. STASZICA, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**STANISŁAWA JONAS, Kraków, PL**  
**EDWARD WALASEK, Kraków, PL**  
**STANISŁAWA KLUSKA, Kraków, PL**  
**ANDRZEJ KAMIŃSKI, Kraków, PL**  
**TADEUSZ HABDANK-WOJEWÓDZKI,  
Kraków, PL**

**STANISŁAW HODOROWICZ, Kraków, PL**  
**SEWERYN HABDANK-WOJEWÓDZKI,  
Oświęcim, PL**  
**MIKOŁAJ HABDANK-WOJEWÓDZKI,  
Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Barbara Kopta**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytów zwłaszcza o strukturze nanometrycznej, które znajdują zastosowanie np. w sensorowych parach trących milisystemów współpracujących ze sztuczną inteligencją.

Z polskiego opisu patentowego nr 110 580 znany jest sposób wytwarzania powłok z azotków metali na węglkach spiekanych polegający na pokrywaniu węglików spiekanych azotkami metali na drodze chemicznej krystalizacji z fazy gazowej, zawierającej wodór azot i pary halogenków metali grup przejściowych w temperaturze 950 - 1350°C. W stosowanej mieszaninie gazowej natężenie przepływu wodoru wynosi 0,3-0,5 mol·min<sup>-1</sup>, azotu 0,05-0,15 mol·min<sup>-1</sup> a par halogenku metalu 4·10<sup>-4</sup>-2·10<sup>-3</sup> mol·min<sup>-1</sup>. Proces krystalizacji prowadzi się korzystnie przez 5-10 minut, stosując grzanie indukcyjne pokrywanych wyrobów, nadając im ruch obrotowy w czasie syntezy.

Z amerykańskiego opisu patentowego nr 5973050 znany jest kompozytowy materiał termoelektryczny zawierający nanometryczne ziarna metali (Ag, Cu, Pt, Al, Sb) rozproszone w osnowie polimerowej z grupy polianiliny, polipirydyny i in. Powstaje on poprzez zmieszanie proszku o nanometrycznych ziarnach z wybranym polimerem.

Z polskiego zgłoszenia patentowego nr 342 907 znany jest nanostrukturalny materiał termoelektryczny oraz sposób jego wytwarzania (BUP 02/08).

Sposób wytwarzania nanostrukturalnego materiału termoelektrycznego polega na tym, że z prekursorów, których pierwiastki wchodzi w skład materiału termoelektrycznego korzystnie: Bi, Te, Sb, Se, Sn, Pb, As, Co, Fe, Ir, Rh, Ru, Si, Ge, La, Ce, Nd., przygotowuje się roztwór wyjściowy, przy czym stężenie pierwiastków i ich stosunki molowe w roztworze dobiera się tak, aby końcowy materiał posiadał wymagany skład chemiczny, następnie do roztworu dodaje się korzystnie inne składniki takie jak środki regulujące lepkość, napięcie powierzchniowe roztworu, topniki oraz substancje stabilizujące aerosol. Z otrzymanego roztworu wytwarza się aerosol o średnicy kropeł mniejszej od 20 μm, zawierający składniki potrzebne do syntezy materiału termoelektrycznego. Aerosol transportuje się z mieszanką gazu nośnego do komory reakcyjnej, gdzie w wysokiej temperaturze 300 - 2500°C przy ciśnieniu 10<sup>-6</sup>-10<sup>-3</sup> MPa i w atmosferze redukującej, utleniającej lub obojętnej syntezuje się proszki rozmiarów nanometrycznych o sferycznym kształcie ziaren średnicy  $\phi < 5000$  nm i grubości ścianek  $d < 500$  nm, które następnie odseparowuje się od fazy gazowej.

Celem wynalazku jest opracowanie technologii otrzymywania kompozytu zwłaszcza o strukturze nanometrycznej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że metaliczne, lub niemetaliczne mikro- lub nanoproszki zwłaszcza niklu, miedzi, wolframu, molibdenu, żelaza, kobaltu, tytanu, antymonu, tantalum, chromu, niobu, indu, renu, cyny, cynku lub ich stopy lub tlenki, a także mikro- lub nanoproszki grafitu i krzemu modyfikuje się pokrywając powierzchnię ziaren co najmniej jedną nanowarstwą ceramiczną: węglików, azotków, borków, krzemków, aluminków, tlenków, fosforków, germanków, tellurków, arsenków, siarczków, selenków, wodorków, magnezków lub ich kombinacjami, metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej, również ze wspomaganie np. ultrafioletem. W tym celu do reaktora wprowadza się taką mieszaninę gazową, aby powstająca warstwa miała żądany skład chemiczny, natomiast temperaturę procesu osadzania warstw ustala się tak aby była niższa od temperatury topienia pokrywanej warstwą proszku oraz jej kolejnej warstwy. Z powstałych proszków o mikro- lub nanometrycznych ziarnach pokrytych nanowarstwą sporządza się kompozyt o składzie; 10%-98% wagowych proszku pokrytego warstwą ceramiczną 1%-70% wagowych polimeru lub zmielonej fryty szklanej (stanowiących matrycę kompozytu) oraz 0%-50% modyfikatorów.

Kompozyt według wynalazku pozwala na modyfikację właściwości co pozwala na jego zastosowanie zwłaszcza jako sensory dla elektrotribologii, gdzie istotne są ich właściwości mechaniczne i cieplne. W porównaniu z kompozytami typu MEMS opartymi na proszkach w skali mikrometrycznej kompozyty według wynalazku wykazują lepsze własności użytkowe. Ponadto pokrycie proszków ciągłą warstwą o odpowiednim składzie chemicznym powoduje poprawę jego odporności na ścieranie, gdyż na warstwę o niższej twardości nanosi się warstwę z materiału o twardości wyższej, co w konsekwencji wpływa na właściwości kompozytu. Ponadto dzięki zastosowaniu proszków pokrytych warstwą tworzy się efekt tunelowania, wywołujący właściwości sensorowe, których nie wykazują pojedyncze proszki bez warstw. Układ taki tworzy nową jakość dla materiałów sensorowych. Rezystancja materiału powstałego sposobem według wynalazku wynosi od 10 Ω do 1 G Ω.

Kompozyt wg wynalazku znajduje zastosowanie np. w sensorowych parach trących milisyte-mów współpracujących ze sztuczną inteligencją gdzie pełni rolę czujników parametrycznych w ukła-dach automatyki i mikroelektroniki.

#### Przykład 1

Sposobem według wynalazku pokryto proszki grafitu i krzemu warstwą węgliku krzemu.

Proces osadzania warstwy węgliku krzemu na powierzchni proszków prowadzi się w układzie otwarto-przepływowym w reaktorze kwarcowym. Reaktor stanowi rurę kwarcową o średnicy 50 mm i długości 500 mm, umieszczoną w piecu rurowym i obracaną przy pomocy silnika elektrycznego z szybkością około 10 obrotów na minutę. Do reaktora wprowadza się mieszaninę reaktywnych gazów zawierających: trójchlorometylosilan ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_4$ ), wodór i argon. Mieszaninę taką otrzymuje się w wyni-ku nasycenia parami ciekłego trójchlorometylosilanu gazu nośnego ( $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$ ), który jest prze-puszczany przez tą ciecz z szybkością 10 l/h. Reaktor ogrzewa się w piecu rurowym do temperatury  $1360^\circ\text{K}$  przez około 1,5 godziny. W tych warunkach podczas osadzania z fazy gazowej (CVD) na po-wierzchni nanoproszków powstaje warstwa węgliku krzemu o grubości nanometrycznej.

Następnie z powstałego proszku o nanometrycznych ziarnach pokrytych nanowarstwą wytwa-rza się kompozyt o następującym składzie

50% wag. nanoproszku grafitu pokrytego nanowarstwą SiC

5% wag. nanoproszku krzemu pokrytego nanowarstwą SiC

5% wag. cementu fosforowego

20% wag. żywicy silikatowej

20% wag. węgla wapnia

#### Przykład 2

Sposobem według wynalazku pokryto proszki  $\text{MoO}_3$ , krzemu i grafitu pokrytego węglikiem krzemu (jak w przykładzie pierwszym), warstwą azotku krzemu. Proces osadzania warstwy azotku krzemu na powierzchni proszków prowadzi się w układzie otwarto-przepływowym w reaktorze kwarcowym. Reaktor stanowi rurę kwarcową o średnicy 50 mm i długości 500 mm, umieszczoną w piecu rurowym i obracaną przy pomocy silnika elektrycznego z szybkością około 10 obrotów na minutę. Do reaktora wprowadza się mieszaninę reaktywnych gazów zawierających argon, silan  $\text{SiH}_4$  oraz amoniak  $\text{NH}_3$ . Mieszaninę taką otrzymuje się w szklanym pojemniku, do którego doprowadza się wymie-nione gazy o szybkości przepływu odpowiednio Ar- 22,0 l/h,  $\text{SiH}_4$  - 0,7 l/h,  $\text{NH}_3$  - 2,2 l/h. Reaktor ogrzewa się do temperatury 1020 K przez okres 1,5 godziny. W tych warunkach podczas procesu osadzania z fazy gazowej azotek krzemu tworzy się w postaci nanometrycznej warstwy na powierzch-ni proszków.

Następnie z powstałego proszku wytwarza się kompozyt poprzez zmieszanie i homogenizację o następującym składzie

70% wag. nanoproszku Si pokrytego nanowarstwą  $\text{Si}_3\text{N}_4$

10% wag. grafitu pokrytego kolejno nanowarstwą SiC i  $\text{Si}_3\text{N}_4$

5% wag.  $\text{MoO}_3$  pokryty nanowarstwą  $\text{Si}_3\text{N}_4$

10% wag. zmielonej fryty szklanej

5% wag. etylocelulozy

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kompozytów zwłaszcza o strukturze nanometrycznej wykorzystujący me-todę chemicznego osadzania z fazy gazowej, **znamienny tym**, że mikro- lub nanoproszki niklu, mie-dzi, wolframu, molibdenu, żelaza, kobaltu, tytanu, antymonu, tantal, chromu, niobu, indu, renu, cyny, cynku oraz ich stopy, tlenki, a także mikro- lub nanoproszki grafitu i krzemu, modyfikuje się pokrywa-jąc, znanym sposobem osadzania z fazy gazowej, powierzchnię tych ziaren co najmniej jedną nano-warstwą węglików, azotków, borków, krzemków, aluminków, germanków, fosforków, tlenków, tellur-ków, arsenków, siarczków, selenków, wodorków, magnezków lub ich kombinacjami, po czym z po-wstałych proszków sporządza się kompozyt o składzie 10%-98% wagowych proszku pokrytego nano-warstwą ceramiczną 1%-70% wagowych polimeru lub zmielonej fryty szklanej oraz 0%-50% modyfika-torów.

