RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **217574** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **389587**

(22) Data zgłoszenia: **16.11.2009**

(51) Int.Cl.
C01B 33/06 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
B22F 3/12 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania krzemku magnezu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.09.2010 BUP 20/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.07.2014 WUP 07/14

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ELŻBIETA GODLEWSKA, Kraków, PL
RYSZARD MANIA, Kraków, PL
KRZYSZTOF MARS, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Barbara Kopta
rzecz. pat. Elżbieta Postołek

PL 217574 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania krzemku magnezu, który ze względu na właściwości może służyć jako materiał konstrukcyjny, jako powłoka do ochrony różnych powierzchni przed nadmiernym zużyciem, a także jako materiał do produkcji modułów Peltiera oraz generatorów termoelektrycznych.

Do najczęściej stosowanych metod otrzymywania krzemku magnezu Mg_2Si należą metoda przetapiania indukcyjnego oraz metoda stopowania mechanicznego.

Przetapianie indukcyjne polega na tym, że zhomogenizowaną mieszaninę reagentów umieszcza się w tyglu i przetapia się uzyskując polikrystaliczny materiał. Konieczna jest jednak dodatkowa obróbka cieplna w celu ujednorodnienia składu. Przejście reagentów przez fazę ciekłą wymaga podgrzania układu do temperatury około 1100ºC. W tej temperaturze prężność par magnezu jest wielokrotnie wyższa niż krzemu ($T_{wrzenia}$ dla Mg wynosi 1091ºC). Powoduje to silne parowanie i znaczący ubytek tego pierwiastka ze strefy reakcji. W związku z tym, syntezę prowadzi się przy nadmiarze Mg lub w szczelnie zamkniętych tyglach.

Synteza Mg_2Si metodą stopowania mechanicznego polega na tym, że stechiometryczną mieszaninę reagentów (Mg i Si) w formie proszków o starannie dobranym uziarnieniu umieszcza się w wibracyjnym młynie kulowym i miele się w celu uzyskania jak największego stopnia przereagowania, przy czym stosunek wagowy elementów mielących do mieszaniny reakcyjnej wynosi około 20:1. Wadą tej metody jest możliwość zanieczyszczenia produktu reakcji tlenem lub materiałem, z którego wykonany jest młyn i mielniki.

Ze zgłoszenia nr CN 101 264 890 znany jest sposób wytwarzania proszku Mg_2Si na drodze będącej w pewnym sensie połączeniem w/w metod. W tej nowej metodzie proszki magnezu i krzemu po zmieszaniu w odpowiednich proporcjach, miele się w celu uzyskania odpowiedniej aktywacji powierzchni ziaren. Otrzymaną w pierwszym etapie mieszaninę substratów umieszcza się w tyglu, który zostaje zamknięty w szczelnym reaktorze. Tak przygotowany układ jest podgrzewany do temperatury 700-900ºC, a następnie chłodzony do temperatury otoczenia. Metoda ta nadaje się do otrzymywania Mg_2Si o wysokiej czystości.

Z międzynarodowego zgłoszenia nr WO 02 083 561 znany jest sposób wytwarzania Mg_2Si, a także materiałów trójskładnikowych $Mg_2(Si, E)$, E = Sn, Ge, Pb z wodorku magnezu, krzemu i wybranego trzeciego składnika. Opisana synteza odbywa się w złożu proszkowym, przez które impulsowo przepływa prąd elektryczny o dużym natężeniu.

Istota wynalazku polega na tym, że stechiometryczną mieszaninę proszków krzemu, o uziarnieniu poniżej 45 pm oraz magnezu o uziarnieniu poniżej 850 pm z ewentualnym dodatkiem modyfikatorów w postaci proszków korzystnie pierwiastków grup I (a, b), lll (a, b), IV a i V (a, b) w postaci czystej lub związków chemicznych, ulegających rozkładowi w podwyższonych temperaturach, w ilości od 1 do 40% at (pojedynczo lub w kombinacji) homogenizuje się, a następnie zagęszcza się na zimno pod ciśnieniem 200-500 MPa. Mieszaninę umieszcza się w reaktorze w atmosferze ochronnej pod ciśnieniem od 1-10 Pa, po czym inicjuje się wysokotemperaturową, samorozwijającą się syntezę w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia magnezu, tj. około 660°C. Reakcja zapoczątkowana lokalnie lub globalnie rozprzestrzenia się w kilkanaście sekund w całej objętości złoża i przebiega w warunkach adiabatycznych aż do wyczerpania reagentów. Produkt samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej w postaci proszku poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 500-1000ºC. Otrzymany proszek krzemku magnezu można zagęszczać metodą prasowania na gorąco w temperaturze 800-1000ºC pod ciśnieniem 25-50 MPa, zależnie od składu chemicznego, rodzaju i ilości modyfikatora.

Do zalet sposobu otrzymywania krzemku magnezu według wynalazku można zaliczyć: krótki czas reakcji, wysoki stopień przereagowania oraz stosunkowo niską temperaturę reakcji zbliżoną do temperatury topnienia magnezu. Pozwala to ograniczyć straty magnezu, którego szybkość parowania istotnie wzrasta z temperaturą. Produkt syntezy ma skład ściśle stechiometryczny, a uzyskiwane wydajności są przynajmniej o rząd wielkości wyższe w porównaniu do innych metod. Ze względu na bardzo krótki czas trwania syntezy, ilość tlenkowych zanieczyszczeń, które mogłyby się pojawić z powodu znacznego powinowactwa magnezu do tlenu jest niewielka. Ponadto, proszek Mg_2Si otrzymany opisaną metodą nie wymaga dodatkowego rozdrabniania i nadaje się do zagęszczania przez prasowanie na gorąco. Zastosowany do syntezy tygiel ceramiczny nie wymaga szczelnego zamknięcia.

P r z y k ł a d 1

Proszek krzemu o uziarnieniu 45 pm miesza się z proszkiem magnezu o uziarnieniu 800 pm w stosunku molowym 1:2 i poddaje procesowi homogenizacji. Jednorodną mieszaninę zagęszcza się na zimno pod ciśnieniem 300 MPa, a otrzymane wypraski umieszcza się w reaktorze w atmosferze ochronnej. Reakcja rozpoczyna się w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia magnezu, tj. ok. 660°C i przebiega do końca w ciągu kilkunastu sekund. Produkt syntezy (Mg_2Si) poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 600ºC przez 2 godziny. Tak otrzymany proszek przesiewa się przez sito 63 pm i prasuje się w matrycy grafitowej przez 2 godziny w temperaturze 1000ºC pod ciśnieniem 25 MPa. Materiał finalny ma gęstość równą gęstości teoretycznej Mg_2Si, która wynosi 1,99 g/cm^3.

P r z y k ł a d 2

Do proszku krzemu o uziarnieniu 45 pm dodaje się proszek magnezu o uziarnieniu 800 pm w stosunku molowym 1:2 i proszek szczawianu srebra w ilości takiej, aby stężenie srebra w Mg_2Si wynosiło do 2% at, a następnie złoże proszkowe poddaje się procesowi homogenizacji. Jednorodną mieszaninę wstępnie zagęszcza się na zimno pod ciśnieniem 300 MPa. Otrzymane wypraski umieszcza się w reaktorze z atmosferą ochronną. Reakcja rozpoczyna się w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia magnezu, tj. ok. 660°C i przebiega w warunkach adiabatycznych. Produkt syntezy, proszek Mg_2Si modyfikowany srebrem, poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 600ºC przez 2 godziny, a następnie przesiewa się przez sito 63 pm i prasuje się w matrycy grafitowej przez 2 godziny w temperaturze 1000ºC pod ciśnieniem 25 MPa. Produkt finalny ma gęstość bliską gęstości teoretycznej Mg_2Si oraz równomierny rozkład srebra w całej objętości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania krzemku magnezu wykorzystujący samorozwijajacą się reakcję syntezy, **znamienny tym**, że stechiometryczną mieszaninę proszków krzemu, o uziarnieniu poniżej 45 pm oraz magnezu o uziarnieniu poniżej 850 pm homogenizuje się, a następnie zagęszcza się na zimno pod ciśnieniem 200-500 MPa, mieszaninę umieszcza się w reaktorze w atmosferze ochronnej pod ciśnieniem od 1-10 Pa, po czym inicjuje się wysokotemperaturową, samorozwijającą się syntezę ogrzewając złoże do temperatury zbliżonej do temperatury topnienia magnezu, tj. 660°C, reakcja zapoczątkowana lokalnie lub globalnie rozprzestrzenia się w kilkanaście sekund w całej objętości złoża i przebiega w warunkach adiabatycznych, aż do wyczerpania reagentów j powstały produkt samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej w postaci proszku poddaje się następnie obróbce cieplnej w temperaturze 500-1000ºC.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej proszków magnezu i krzemu wprowadza się modyfikatory w postaci proszków pierwiastków grup I (a, b), III (a, b), IV a i V (a, b) w postaci czystej lub związków chemicznych, ulegających rozkładowi w podwyższonych temperaturach, w ilości od 1 do 40 % at, pojedynczo lub w kombinacji.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymany proszek zagęszcza się na gorąco w temperaturze 800-1000ºC pod ciśnieniem 25-50 MPa, zależnie od składu chemicznego

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)