(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 440310 A1**

(12) # Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **440310**
(22) Data zgłoszenia: **2022.02.07**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.08.14 BUP 33/2023**

(51) MKP:
C01B 32/991 *(2017.01)*
C01B 32/914 *(2017.01)*
C01B 35/00 *(2006.01)*

(71) Zgłaszający:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM.STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(-y):
DAWID KOZIEŃ, Kraków, PL
ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL
PIOTR JELEŃ, Skawina, PL

(74) Pełnomocnik:
Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania nanocząstek węglika boru

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania nanocząstek węglika boru, w procesie syntezy bezpośredniej z proszków boru i węgla, które ogrzewa się w temperaturze 1400 - 1700°C, a następnie rozdrabnia. Sposób charakteryzuje się tym, że w tyglu grafitowym, na podkładce grafitowej, umieszcza się kolejno: warstwę proszku boru amorficznego, a następnie warstwę węgla w postaci amorficznej sadzy, przy czym stosunek boru amorficznego do amorficznej sadzy wynosi 4:1 i całość ogrzewa się przez 10 minut do 4 godzin. Z otrzymanego złoża produktu warstwę znajdującą się najniżej przy dnie tygla, wyróżniającą się jasnoszarą barwą i wykazującą największą zwięzłość i twardość, poddaje się intensywnemu mieleniu elementami stalowymi w środowisku izopropanolu przez okres 6 do 24 godzin, a następnie poddaje trawieniu chemicznemu, stosując kolejno: stężony HCl, następnie stężony HNO_3 i po-nownie stężony HCl. Otrzymany proszek pod-daje się wielokrotnemu przepłukiwaniu wodą destylowaną, aż do uzyskania pH zawiesiny wynoszącego od 6,5 – 7,5, a w końcowym etapie zawiesinę poddaje się intensywnemu wirowaniu przy ilości obrotów od 5000 do 12000 obr./min, z czasem wirowania wynoszącym od 5 minut do 4 godzin, uzyskując zaokrąglone ziarna węglika boru o wielkości od 50 do 200 nm.

PL 440310 A1

Sposób otrzymywania nanocząstek węglika boru

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanocząstek węglika boru, przeznaczonego zwłaszcza do wytwarzania części maszyn i urządzeń odpornych na zużycie.

Jak wiadomo z publikacji naukowych, m.in. F. Thévenot, pt.: „Boron carbide - A comprehensive review", Journal of the European Ceramic Society, 1990, vol.6 (4), węglik boru występuje w postaci licznych faz krystalicznych. Ogólny wzór węglika boru przedstawia się jako B_nC_m, gdzie n obejmuje zakresy: 24-2,57, 11,5-4, 6,5-4, 9-4 i 10,1-4, m przyjmuje wartości 1-3, a najczęściej występujące fazy to B_6C, B_2C_2, BC, B_3C, B_7C, $B_{12}C$, $B_{50}C_2$, $B_{13}C_3$ i $B_{13}C_2$. Z proszków węglika boru wytwarza się m.in. gęste, polikrystaliczne spieki, które ze względu na swoje specyficzne właściwości, takie jak ekstremalna twardość (28-35 GPa), stosunkowo niska gęstość (~2,52 g/cm^3), wysoki moduł Younga (450-470 GPA) oraz wysoka odporność chemiczna, znalazły szereg zastosowań w przemyśle.

Proszki węglika boru są obecnie syntetyzowane wieloma metodami: między innymi poprzez redukcję karbotermiczną, redukcję magnezotermiczną, syntezę z pierwiastków, syntezę w fazie gazowej, syntezę z prekursorów polimerowych, reakcję w fazie ciekłej, syntezę przy użyciu wiązki jonowej, metodą VLS (z ang. Vapour-Liquid-Solid Growth). Powszechnie stosowaną metodą syntezy węglika boru jest synteza poprzez redukcję karbotermiczną, w której jako prekursor boru wykorzystuje się kwas borowy H_3BO_3, a jako prekursor węgla koks naftowy. Optymalny stosunek kwasu borowego do koksu naftowego wynosi od 1:8. Przy wyższych stosunkach boru do węgla uzyskanie czystego proszku, bez dodatku wolnego węgla jest możliwe, jednak ze względu na zbyt dużą zawartość boru i temperaturę jego topnienia, odzyskanie z pieca uzyskanego proszku węglika boru jest niemożliwe, ze względu na wtapianie się proszków w tygle grafitowe Stosowany jest wtedy zwykle dodatek niewielkiej ilości chlorku sodu: 1-5% wagowych, który znacząco poprawia

wydajność procesu poprzez obniżenie zawartości pozostałości wolnego węgla i jednocześnie zmniejsza zapotrzebowanie energii o 20%. Niestety, jednocześnie w czasie syntezy bezpośredniej wzbogaconego w bor węglika boru dochodzi do utraty boru w piecu, co powoduje zanieczyszczenie reaktora i utratę surowca. Z tego powodu proces ten nie znalazł szerszego zastosowania w komercyjnej syntezie węglika boru. Otrzymane tym sposobem proszki węglika boru charakteryzują się wielkością cząstek powyżej 1 μm i bardzo często zawierają nieprzereagowany bor.

Znany jest z opisu patentowego US4804525 A sposób wytwarzania proszku węglika boru o submikronowej wielkości, z kwasu borowego H_3BO_3 lub tlenku boru B_2O_3, a źródłem węgla przydatnym do syntezy B_4C jest dowolny materiał zawierający węgiel, który po podgrzaniu utworzy węgiel. Źródło węgla stosowane w czasie syntezy musi charakteryzować się wysoką czystością i nie zawierać metali ciężkich (Fe, Cr, Ni), ich zawartość wynosi maksymalnie 500 ppm, a najbardziej korzystne jest stężenie poniżej 200 ppm. Podniesienie czystości chemicznej węglika boru wymaga usunięcia resztek węgla pozostałego po syntezie. W celu wyeliminowania węgla w produktach syntezy stosuje się nadmiar B_2O_3 w reakcji, aby zminimalizować zawartość węgla do 1% w uzyskanym proszku. Po syntezie B_2O_3 poddaje się recyklingowi lub ponownie używa do syntezy węglika boru.

Innym znanym sposobem, jest synteza węglika boru z proszków boru i węgla, które ogrzewa się, a następnie rozdrabnia. Przykładowo w opisie patentowym US3914371A ujawniono sposób wytwarzania węglika boru o różnych konfiguracjach stechiometrycznych. Sposób syntezy charakteryzuje się zmieszaniem 78% wagowych cząstek boru i 22% wagowych węgla, w zakresie temperatur od 1250 do 1700°C, z szybkością grzania od 100 do 200°C, w czasie 1 godziny. Tak otrzymane cząstki węglika boru mogą być użyte do wytworzenia gęstych spieków poprzez prasowanie na gorąco w temperaturze w zakresie od 1800 do 2000°C.

Mimo że znane jest i stosowane wiele metod syntezy węglika boru, w większości nie pozwalają one na uzyskanie proszku o wysokiej czystości. Ogromnym problemem obecnie stosowanych metod syntezy jest zwłaszcza duża aglomeracja i agregacja otrzymanych produktów po syntezie o wielkości cząstek powyżej 3-5 μm. Z tego powodu konieczna jest intensywna obróbka mechaniczna uzyskanych proszków, co z kolei powoduje ich istotne zanieczyszczenie drobinami żelaza, związane z użyciem stalowych mielników do mielenia twardych aglomeratów. Komercyjnie uzyskane proszki węglika boru charakteryzują się czystością na poziomie 96-98% i wielkością cząstek powyżej 1 μm. Długotrwałe metody oczyszczania, generują zwiększenie kosztów produkcji i uniemożliwiają uzyskanie cząstek węglika boru o wielkości poniżej 1 μm, mimo zwiększonego czasu mielenia. Wyroby uzyskiwane z takich proszków mają niską gęstość i są porowate, co przekłada się na ich niską wytrzymałość i słabą odporność na kruche pękanie.

Celem wynalazku jest uzyskanie cząstek węglika boru o wielkości submikronowej (poniżej 1 μm) i dużej czystości, nieuzyskiwanej dotąd w powszechnie stosowanych metodach, co wpłynie na poprawę właściwości wyrobów otrzymywanych z tych proszków i zwiększy możliwości jego zastosowania.

Istota sposobu otrzymywania nanocząstek węglika boru, w procesie syntezy bezpośredniej z proszków boru i węgla, które ogrzewa się w temperaturze 1400-1700°C, a następnie rozdrabnia, charakteryzuje się tym, że w tyglu grafitowym, na podkładce grafitowej, umieszcza się kolejno: warstwę proszku boru amorficznego, a następnie warstwę węgla w postaci amorficznej sadzy, przy czym stosunek boru amorficznego do amorficznej sadzy wynosi 4:1 i całość ogrzewa się przez 10 minut do 4 godzin. Z otrzymanego, zgodnie z kinetyką reakcji, złoża produktu, w postaci trzech wyraźnie odróżniających się warstw, dwie wierzchnie warstwy zsypuje się i poddaje się recyklingowi i/lub zawraca jako surowiec do ponownej syntezy węglika boru, a warstwę znajdującą się najniżej, przy dnie tygla,

wyróżniającą się jasno-szarą barwą i wykazującą największą zwięzłość i twardość, poddaje się intensywnemu mieleniu elementami stalowymi w środowisku izopropanolu przez okres 6 do 24 godzin, a następnie poddaje trawieniu chemicznemu w celu wypłukania zanieczyszczeń w postaci jonów żelaza pochodzących z mielenia, stosując kolejno: stężony HCl, następnie stężony HNO_3 i ponownie stężony HCl. Otrzymany proszek poddaje się wielokrotnemu przepłukiwaniu wodą destylowaną, aż do uzyskania pH zawiesiny wynoszącego od 6,5-7,5, a w końcowym etapie zawiesinę poddaje się intensywnemu wirowaniu przy ilości obrotów od 5000 do 12000 obr./min, z czasem wirowania wynoszącym od 5 minut do 4 godzin, uzyskując zaokrąglone ziarna węglika boru o wielkości od 50 do 200 nm.

Sposób, według wynalazku, pozwala na uzyskanie proszku węglika boru bogatego w bor, o wysokiej czystości i niewielkim rozmiarze ziaren (poniżej 1 μm), o obłych kształtach. Zaletą proponowanego rozwiązania jest możliwość precyzyjnego sterowania morfologią otrzymanych cząstek poprzez równoległe zastosowanie mielenia oraz trawienia chemicznego. Otrzymany proszek ze względu na rozmiar kształt ziaren może znacząco poprawić spiekalność kompozytów na bazie węglika boru przeznaczonych do wytwarzania części maszyn i urządzeń odpornych na zużycie. Cechy te są również korzystne dla zastosowań medycznych, np. jako nośniki leków. Ponadto konfiguracja złoża substratów umożliwia całkowite wykorzystanie boru w trakcie syntezy i nie powoduje zanieczyszczenia pieca powstającego w wyniku zwiększonej prężności par boru, gdyż cały bor reaguje z tlenkiem węgla w czasie syntezy, co zapewnia warstwa sadzy nad warstwą boru i jest to widoczne jako efekt syntezy.

Sposób otrzymywania nanocząstek węglika boru według wynalazku, objaśniono poniżej w praktycznych przykładach realizacji oraz na rysunku, na którym na fig. 1 pokazano analizę fazową XRD węglika boru otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie 1, na fig. 2 - obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) proszku węglika boru otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie 1, na fig. 3 analizę fazową

XRD węglika boru otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie 2, a na fig. 4 obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) proszku węglika boru otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie 2.

Przykład 1

Przygotowano następujące proszki: amorficzny bor (Sigma Aldrich cz.d.a) oraz sadzę techniczną P-803 (Tujmazy). Przeprowadzona analiza składu fazowego wykazała, że komercyjny proszek boru składał się z 3 faz: boru beta (numer karty wg bazy ISCD-98-004-3431), kwasu borowego (numer karty wg bazy ICSD 98-002-4711) oraz boru (numer karty wg bazy ICSD 98-002-2300), zaś sadza była w pełni amorficzna. Do wytworzenia węglika boru zastosowano syntezę bezpośrednią z ww. proszków. Na dnie tygla grafitowego umieszczono podkładkę grafitową, na niej warstwę proszku boru amorficznego w ilości 12 g, a następnie po wyrównaniu powierzchni warstwę amorficznej sadzy w ilości 3 g. Zabieg ten ogranicza jednocześnie dyfuzję boru w złożu i jego stratę w trakcie syntezy w piecu. Wpływa on również znacząco na morfologię uzyskanego proszku ponieważ zastosowanie takiego sposobu syntezy ogranicza aglomerację i agregację powstających ziaren węglika boru i umożliwia uzyskanie proszku o dużej czystości. Tygiel umieszczono w piecu grafitowym i ogrzewano w temperaturze 1650°C w atmosferze argonu przez 1 godzinę. Uzyskano złoże zawierające trzy warstwy. Warstwa I znajdująca się najniżej, przy dnie tygla, wyróżniała się jasno-szarą barwą i wykazywała wyraźnie większą zwięzłość i twardość niż pozostałe warstwy. Dwie wierzchnie warstwy (warstwa II i warstwa III) wykazywały zabarwienie od ciemnoszarej do czarnej oraz charakteryzowały się luźniejszą konsystencją w porównaniu do warstwy I. Jak wykazały badania, warstwa III była złożona z sypkiego proszku, w całości składającego się z sadzy. Warstwę II poddano recyklingowi, a warstwę III zawrócono jako surowiec do ponownej syntezy węglika boru. Warstwę I w postaci proszku o średniej wielkości cząstek 500

nm, poddano intensywnemu mieleniu elementami stalowymi w młynie rotacyjno-wibracyjnym, w środowisku izopropanolu, przez okres 24 godzin. Następnie proszek poddano trawieniu chemicznemu w celu wypłukania zanieczyszczeń w postaci jonów żelaza pochodzących z mielenia, stosując kolejno: stężony HCl (38%) przez 3 godziny, następnie stężony HNO_3 (65%) przez 3 godziny i ponownie stężony HCl (38%) przez 3 godziny. Uzyskany produkt, jak potwierdza analiza fazowa XRD (fig. 1), składał się wyłącznie z fazy $B_{13}C_2$, uważanej za najbardziej stabilną i o wysokiej rozpuszczalności węgla w strukturze, co jest szczególnie istotne w potencjalnym zastosowaniu w medycynie oraz nie posiadał żadnych zanieczyszczeń wykrywalnych metodą dyfrakcji rentgenowskiej i fluorescencji rentgenowskiej. Następnie produkt przemywano 7-krotnie wodą destylowaną do uzyskania pH = 7, po czym otrzymana zawiesina została poddana intensywnemu wirowaniu przez 45 minut, przy ilości obrotów 5000 obr./min (wirówka MPW-341, MPW Med. Instruments). Uzyskano proszek węglika boru o czystości wynoszącej prawie 100%, o zaokrąglonych ziarnach, średniej wielkości cząstek poniżej 150 nm, którego obraz TEM przedstawiono na fig. 2.

Przykład 2

Do wytworzenia węglika boru zastosowano syntezę bezpośrednią z proszków opisanych w przykładzie 1. Na dnie tygla grafitowego umieszczono podkładkę grafitową, na niej warstwę proszku boru amorficznego w ilości 12 g, a następnie po wyrównaniu powierzchni warstwę amorficznej sadzy w ilości 3 g. Tygiel umieszczono w piecu grafitowym i ogrzewano w temperaturze 1600°C w atmosferze argonu przez 3 godziny. Uzyskano złoże zawierające trzy warstwy, analogiczne jak opisane w przykładzie 1. Warstwę II poddano recyklingowi, a warstwę III zawrócono jako surowiec do ponownej syntezy węglika boru. Warstwę I w postaci proszku o średniej wielkości cząstek 500 nm, poddano intensywnemu mieleniu elementami stalowymi w młynie rotacyjno-

wibracyjnym, w środowisku izopropanolu, przez okres 24 godzin. Następnie proszek poddano trawieniu chemicznemu w celu wypłukania zanieczyszczeń, w postaci jonów żelaza pochodzących z mielenia, stosując kolejno: stężony HCl (38%) przez 3 godziny, następnie stężony HNO_3 (65%) przez 3 godziny i ponownie stężony HCl (38%) przez 3 godziny. Analiza fazowa XRD uzyskanego produktu (fig. 3), wykazała występowanie 3 faz: romboedrycznej fazy węglika boru $B_{13}C_2$ w ilości 87,3% mas., tetragonalnej fazy węglika boru o stechiometrii $B_{48}(B_2C_2)$ w ilości 11,4% mas. i niewielkiej ilość (1,3% mas.) fazy grafitopodobnej. Następnie produkt przemywano 7-krotnie wodą destylowaną do uzyskania pH = 7, po czym otrzymana zawiesina została poddana intensywnemu wirowaniu przez 1,5 godziny, przy ilości obrotów 10000 obr./min (wirówka MPW-341, MPW Med. Instruments). Uzyskano proszek węglika boru o czystości wynoszącej powyżej 99%, o zaokrąglonych ziarnach, średniej wielkości cząstek poniżej 85 nm, którego obraz TEM przedstawiono na fig. 4.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nanocząstek węglika boru, w procesie syntezy bezpośredniej z proszków boru i węgla, które ogrzewa się w temperaturze 1400-1700ºC, a następnie rozdrabnia, znamienny tym, że w tyglu grafitowym, na podkładce grafitowej, umieszcza się kolejno: warstwę proszku boru amorficznego, a następnie warstwę węgla w postaci amorficznej sadzy, przy czym stosunek boru amorficznego do amorficznej sadzy wynosi 4:1 i całość ogrzewa się przez 10 minut do 4 godzin, po czym z otrzymanego złoża produktu, w postaci trzech wyraźnie odróżniających się warstw, dwie wierzchnie warstwy zsypuje się i poddaje się recyklingowi i/lub zawraca jako surowiec do ponownej syntezy węglika boru, a warstwę znajdującą się najniżej, przy dnie tygla, wyróżniającą się jasno-szarą barwą i wykazującą największą zwięzłość i twardość, poddaje się intensywnemu mieleniu elementami stalowymi w środowisku izopropanolu przez okres 6 do 24 godzin, a następnie poddaje trawieniu chemicznemu w celu wypłukania zanieczyszczeń w postaci jonów żelaza pochodzących z mielenia, stosując kolejno: stężony HCl, następnie stężony HNO_3 i ponownie stężony HCl, po czym otrzymany proszek poddaje się wielokrotnemu przepłukiwaniu wodą destylowaną, aż do uzyskania pH zawiesiny wynoszącego od 6,5-7,5, a w końcowym etapie zawiesinę poddaje się intensywnemu wirowaniu przy ilości obrotów od 5000 do 12000 obr./min, z czasem wirowania wynoszącym od 5 minut do 4 godzin, uzyskując zaokrąglone ziarna węglika boru o wielkości od 50 do 200 nm.

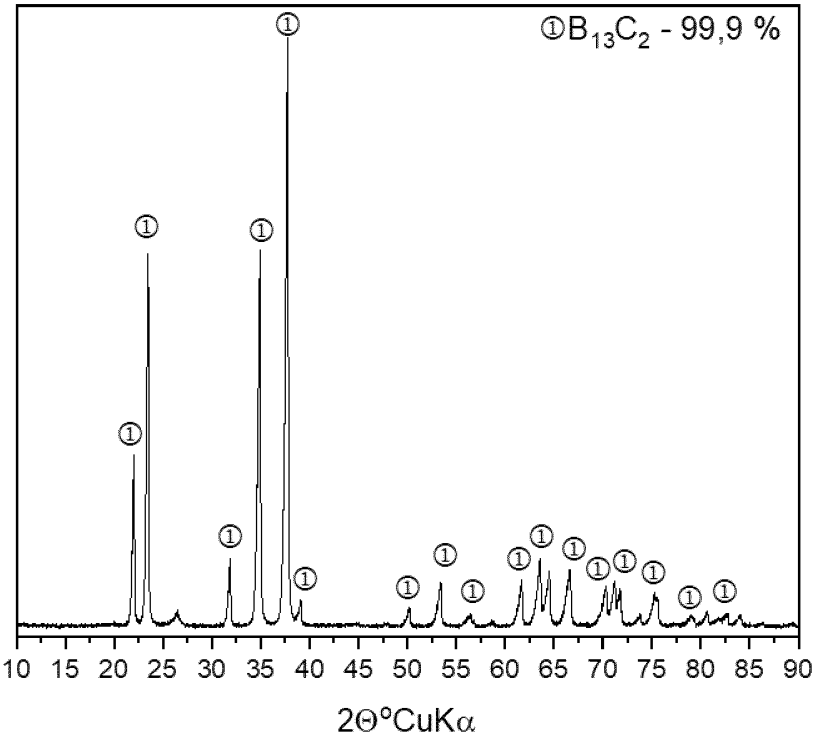
①$B_{13}C_2$ - 99,9 %
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90
2ΘºCuKα

Fig. 1

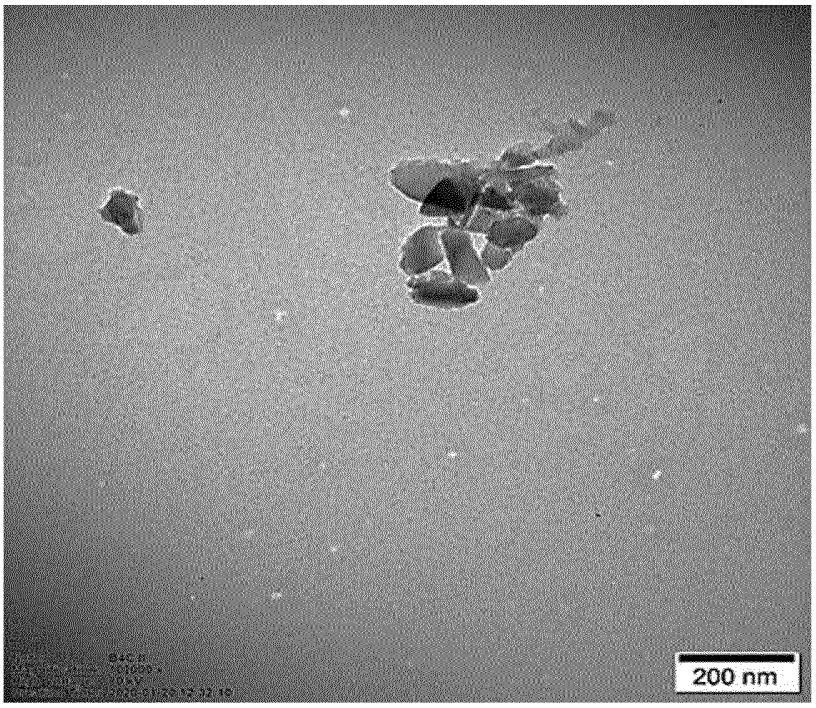
200 nm

Fig.2

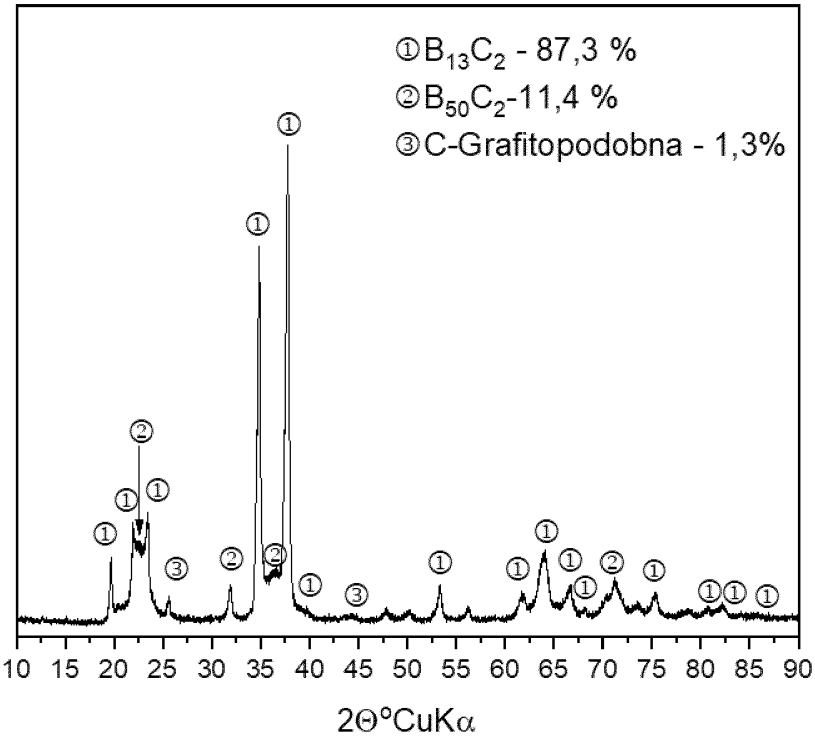
①$B_{13}C_2$ - 87,3 %
②$B_{50}C_2$-11,4 %
③C-Grafitopodobna - 1,3%
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90
2ΘºCuKα

Fig. 3

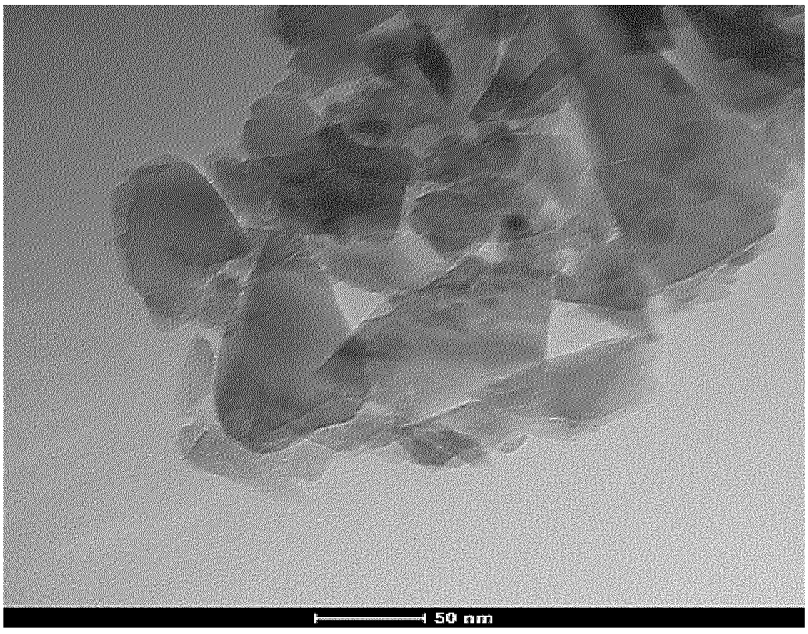
50 nm

Fig. 4

URZĄD PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

al. Niepodległości 188/192
00-950 Warszawa, skr. poczt. 203
tel.: (+48) 22 579 05 55 | fax: (+48) 22 579 00 01
e-mail: kontakt@uprp.gov.pl | www.uprp.gov.pl

Departament Elektroniki i Mechaniki

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR **P.440310**

Klasyfikacja zgłoszenia: C01B32/991 (2017.01); C01B32/914 (2017.01); C01B35/00 (2006.01);

Poszukiwania prowadzone w klasach: C01B32/991 (2017.01); C01B32/914 (2017.01); C01B35/00 (2006.01);

Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: UPRP, ESPACENET,

Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	„Otrzymywanie drobnych proszków węglika boru z wykorzystaniem mechanicznej aktywacji prekursorów"; Ł. Naróg, T. Pawlik, M. Sopicka-Lizer, M.M. Bućko, Z. Pędzich,; Materiały Ceramiczne 2018, T. 70, nr 3; str. 251-256	1
A	CN107758670 A; QINGHAI INST SALT LAKES CAS; QINGHAI HAOCHENG BORON TECH CO LTD; 2018-03-06	1
A	CN212315550 U; ZHENGZHOU SONGSHAN BORON TECH CO LTD; 2021-01-08	1

A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,
E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,
L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,
O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,
P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,
T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,
X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,
Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,
& – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.

Sprawozdanie wykonał: mgr inż. Mikołaj Aptacy data: 04.08.2022 r.

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/

Uwagi do zgłoszenia

Mikołaj Aptacy
aplikant ekspercki
tel. 22 579 06 97 lub 789 026 942
Mikolaj.Aptacy@uprp.gov.pl

Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego