

(19)

URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 450054 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **450054**(22) Data zgłoszenia: **2024.10.17**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2026.04.20 BUP 16/2026**

(51) MKP:

C22C 9/00 (2006.01)**C22C 5/08** (2006.01)**B22F 1/00** (2022.01)

(71) Zgłaszający:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y):

**MAREK WOJNICKI, Kraków, PL
TOMASZ MICHAŁEK, Bolesław, PL
KONRAD WOJTASZEK, Bolechowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania proszku stopowego Ag-Cu

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania proszku stopowego Ag-Cu, który charakteryzuje się tym, że w I etapie miesza się roztwór zawierający jony Cu^{2+} o stężeniu 0,1 – 5,0 mol/L z roztworem zawierającym jony Ag^+ o stężeniu 0,1 – 5,0 mol/L w takiej ilości, aby stosunek masowy Cu do Ag wynosił od 1:99 do 99:1. Roztwory miesza się przez co najmniej 1 minutę, po czym dodaje się roztwór zawierający jony CO_3^{2-} do uzyskania odczynu obojętnego, korzystnie $\text{pH}=6,9 - 7,1$ i kontynuuje się mieszanie przez co najmniej 3 minuty, aby uzyskać pełne strącenie węglanów metali. Następnie uzyskany osad poddaje się filtracji, korzystnie sączeniu próżniowemu przy użyciu filtra o retencji cząstek 8 – 12 μm , co zapewnia odpowiednią czystość osadu. Osad suszy się w temperaturze 65°C – 75°C do uzyskania stałej masy i rozdrabnia do uzyskania jednorodnego proszku o wielkości ziaren poniżej 0,5 mm. W II etapie, proszek poddaje się redukcji w temperaturze 200°C – 350°C, przy przepływie gazu zawierającego H_2 , korzystnie w postaci mieszaniny zawierającej 5% H_2 i 95% Ar, utrzymując go w tej temperaturze do uzyskania stałej masy lub braku obecności CO_2 i H_2O w gazach odlotowych. Gotowy proszek stopowy Ag-Cu wyjmuje się z pieca dopiero po całkowitym jego wystygnięciu do temperatury nie większej niż 30°C, co ogranicza jego wtórne utlenienie.

Sposób wytwarzania proszku stopowego Ag-Cu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania proszku stopowego Ag-Cu, przeznaczonego do stosowania w branży fotowoltaicznej np. na ścieżki przewodzące, w branży jubilerskiej oraz przy produkcji powłok o właściwościach antybakteryjnych.

Znane są z praktyki przemysłowej metody wytwarzania proszków stopowych metali, które polegają na stopieniu ze sobą poszczególnych metali, a następnie rozdrobnieniu powstałego stopu. Rozdrobnienie stopu może odbywać się metodą mechaniczną np. w młynach kulowych lub rozpyleniu strumieniem gazu, wody lub fizyko-chemiczną np. na drodze elektrolizy lub poprzez wykorzystanie zjawiska korozji międzykrystalicznej.

Znane metody otrzymywania proszków stopowych wymagają dużego nakładu energii i kosztów. Zwłaszcza topienie metali, jak i rozdrabnianie powstałego stopu są etapami wiążącymi się z wysokimi kosztami energetycznymi, co wpływa niekorzystnie na ich opłacalność. W związku z tym podejmowane są próby rozwiązania tego problemu.

Przykładem może być rozwiązanie przedstawione w opisie patentowym PL104579 B1, w którym ujawniono sposób wytwarzania proszków ze stopów żelaza z aluminium oraz proszków ze stopów żelaza z aluminium z dodatkami stopowymi. Sposób polegał na wytopieniu w piecu składników stopów z dodatkiem węgla i odlaniu ich do form, w których następował ich samorzutny rozpad pod wpływem wilgoci zawartej w powietrzu. Można było ten rozpad przyspieszyć działając na stop wodą lub parą wodną. Sposób według wynalazku pozwalał na wyeliminowanie procesu rozdrabniania.

Inny przykład wytwarzania proszku stopowego o mniejszej energochłonności, został przedstawiony w opisie patentowym US2622063 A. Przedstawiono tam sposób elektrochemicznej produkcji żelaza i stopów żelaza, który polegał na formowaniu zawiesiny bezwodnych tlenków żelaza (np. magnetytu, hematytu) w roztworze alkalicznym. Zawiesina była poddawana intensywnemu mieszaniu oraz elektrolizie przy wysokiej temperaturze, wynoszącej około 100°C. W wyniku procesu, żelazo lub stop

żelaza z dodatkowymi metalami, takimi jak mangan, nikiel, molibden lub wolfram, były osadzane na katodzie.

W opisie patentowym JP6855292 B2, opisano sposób wytwarzania proszku stopowego Ag-Cu o małej średnicy cząstek od 1 do 20 μm , niskiej zawartości tlenu - 0,1% mas. lub mniej i niskim współczynnikiem skurczu: w temperaturze 400°C - 6% lub mniej. W sposobie po stopieniu metali i uzyskaniu ciekłego stopu był on następnie poddawany działaniu wody pod wysokim ciśnieniem od 20 do 160 MPa w atmosferze nieutleniającej, takiej jak atmosfera azotu, co prowadziło do powstania proszku stopowego, bez konieczności rozdrabniania stopu w fazie stałej.

Problemem wynalazczym jaki rozwiązuje wynalazek jest zmniejszenie nakładu energii i kosztów procesu produkcji proszku stopowego Ag-Cu, przy równoczesnym zachowaniu wysokiej jakości produktu.

Istota sposobu wytwarzania proszku stopowego Ag-Cu, charakteryzuje się tym, że w I etapie miesza się roztwór zawierający jony Cu^{2+} o stężeniu 0,1-5,0 mol/L z roztworem zawierającym jony Ag^+ o stężeniu 0,1-5,0 mol/L w takiej ilości, aby stosunek masowy Cu do Ag wynosił od 1:99 do 99:1. Roztwory miesza się przez co najmniej 1 minutę, po czym dodaje się roztwór zawierający jony CO_3^{2-} do uzyskania odczynu obojętnego, korzystnie $\text{pH} = 6,9-7,1$ i kontynuuje się mieszanie przez co najmniej 3 minuty, aby uzyskać pełne strącenie węglanów metali. Następnie uzyskany osad poddaje się filtracji, korzystnie sączeniu próżniowemu, przy użyciu filtra o retencji cząstek 8-12 μm , po czym suszy się w temperaturze 65-75°C do uzyskania stałej masy i rozdrabnia do uzyskania jednorodnego proszku o wielkości ziaren poniżej 0,5 mm. W II etapie, proszek poddaje się redukcji w temperaturze 200-350°C, przy przepływie gazu zawierającego H_2 , korzystnie w postaci mieszaniny zawierającej 5% H_2 i 95% Ar, utrzymując go w tej temperaturze do uzyskania stałej masy lub braku obecności CO_2 i H_2O w gazach odlotowych. Gotowy proszek stopowy Ag-Cu wyjmuje się z pieca dopiero po całkowitym jego wystygnięciu do temperatury nie większej niż 30°C, co ogranicza jego wtórne utlenienie.

Korzystnie roztwór zawierający jony Cu^{2+} jest w postaci $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, roztwór zawierający jony Ag^+ jest w postaci AgNO_3 , a roztwór zawierający jony CO_3^{2-} jest w postaci Na_2CO_3 .

Zaletą sposobu wytwarzania proszku stopowego Ag-Cu, jest niski nakład energetyczny procesu poprzez wyeliminowanie zarówno etapu topienia metali, jak i rozdrabniania stałego stopu, przy równoczesnym zachowaniu wysokiej jakości produktu. Mielenie węglanów uzyskanych w sposobie, według wynalazku, wymaga znacznie mniejszego nakładu energetycznego, niż w przypadku znanego z praktyki przemysłowej rozdrabniania stopu w fazie stałej. Dodatkowo redukcja zmielonych węglanów również wymaga mniejszej temperatury w porównaniu do temperatury topienia metali. Podczas gdy temperatura topnienia srebra wynosi około 962°C , a miedzi około 1085°C , optymalna temperatura redukcji węglanów to około 300°C .

Wynalazek objaśniono poniżej w praktycznych przykładach jego realizacji, z odniesieniem do rysunku, na którym na fig. 1-3 przedstawiono dyfraktogramy uzyskanych proszków stopowych Ag-Cu, a na fig. 4 a i b morfologię proszku otrzymanego w przykładzie 3.

Przykład 1

Proszek stopowy Ag-Cu wytworzono w procesie dwuetapowym, najpierw przez współstrącanie węglanów miedzi oraz srebra z mieszaniny roztworów azotanów tych metali, a następnie redukcję do metalicznego proszku stopowego. W I etapie procesu wymieszano 2,12 ml roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu 4,08 mol/L oraz 24,3 ml roztworu AgNO_3 o stężeniu 1,88 mol/L, a następnie dodano wodę destylowaną w ilości 55 ml. Dodatek wody zwiększył objętość roztworu w jakiej będą mogły następnie strącać się węglany. Stosunek masowy Cu do Ag wynosił 10:90. Całość mieszano mieszadłem mechanicznym przez 1 minutę przy szybkości mieszania 150 obr./min, w celu uzyskania dobrej dyspersji kationów miedzi oraz srebra. Następnie dodano 16 ml roztworu Na_2CO_3 o stężeniu 2 mol/L, uzyskując $\text{pH}=6,9$ i kontynuowano mieszanie przez 3 min. Osad poddano sączeniu

próżniowemu przy użyciu papieru filtracyjnego o retencji cząstek 8-12 μm i w trakcie filtracji przepłukano go wodą destylowaną w ilości 100 ml wody na 10 g osadu, aby zapewnić odpowiednią czystość osadu. Osad suszono w zamkniętej suszarce w temperaturze 70°C przez 36 godzin, do uzyskania stałej masy. Po wysuszeniu osad rozdrabniano przez 30 sekund w młynku laboratoryjnym przeznaczonym do suchych, kruchych materiałów, przy prędkości obrotowej 10000 obr/min, do uzyskania jednorodnego proszku o wielkości ziaren w zakresie 10-30 μm .

Proszek współstrąconych węglanów otrzymany w I etapie jest trwały i mało reaktywny. Składowano go w zamkniętym pojemniku przez 7 dni, a po tym czasie poddano II etapowi procesu tj. redukcji w piecu rurowym w temperaturze 300°C, utrzymując go w tej temperaturze przez 3 h, przy przepływie gazu w postaci mieszaniny 5% H_2 i 95% Ar o natężeniu przepływu 20 ml/min, po tym czasie stwierdzono brak obecności CO_2 i H_2O w gazach odlotowych. Proszek stopowy Ag-Cu wyjęto z pieca dopiero po całkowitym jego wystygnięciu do temperatury 30°C, celem ograniczenia jego utlenienia.

Otrzymano produkt o wysokiej jakości, przy niskim nakładzie energetycznym procesu, uzyskanym poprzez wyeliminowanie zarówno etapu topienia metali, jak i rozdrabniania stałego stopu. Wyniki analizy XRD otrzymanego proszku stopowego Ag-Cu pokazano na fig. 1.

Przykład 2

W I etapie procesu wymieszano 44,2 ml roztworu $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ o stężeniu 1 mol/L oraz 8,3 ml roztworu AgClO_4 o stężeniu 1 mol/L, a następnie dodano wodę destylowaną w ilości 30 ml. Dodatek wody zwiększył objętość roztworu w jakiej będą mogły następnie strącać się węglany. Stosunek masowy Cu do Ag wynosił 90:10. Całość mieszano mieszadłem mechanicznym przez 1 minutę przy szybkości mieszania 160 obr/min. Następnie dodawano roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ o stężeniu 1 mol/L (cały czas mieszając), aż do uzyskania $\text{pH}=7,0$ i kontynuowano mieszanie przez 3 min. Osad poddano sączeniu próżniowemu przy użyciu papieru filtracyjnego o retencji cząstek 8-12 μm i w trakcie filtracji

przepłukano go wodą destylowaną w ilości 100 ml wody na 10 g osadu. Osad suszono w zamkniętej suszarce w temperaturze 65°C przez 40 godzin, do uzyskania stałej masy. Po wysuszeniu osad rozdrabniano przez 30 sekund w młynku laboratoryjnym, przy prędkości obrotowej 10000 obr/min, do uzyskania jednorodnego proszku o wielkości ziaren w zakresie 10-30 μm . Następnie proszek współstrąconych węglanów poddano redukcji w piecu rurowym w temperaturze 250°C, utrzymując go w tej temperaturze przez 3 h, przy przepływie gazu w postaci czystego H_2 o natężeniu przepływu 20 ml/min, do uzyskania stałej masy. Uzyskany proszek stopowy Ag-Cu wyjęto z pieca dopiero po całkowitym jego wystygnięciu do temperatury 30°C, celem ograniczenia jego wtórnego utlenienia. Wyniki analizy XRD otrzymanego proszku stopowego Ag-Cu pokazano na fig. 2.

Przykład 3

W I etapie procesu wymieszano 50 ml roztworu CuSO_4 o stężeniu 0,2 mol/L oraz 58,91 ml roztworu AgNO_3 o stężeniu 0,1 mol/L. Stosunek masowy Cu do Ag wynosił 1:1. Całość mieszano mieszadłem mechanicznym przez 1 minutę przy szybkości mieszania 150 obr./min, w celu uzyskania dobrej dyspersji kationów miedzi oraz srebra. Następnie dodano 5,8 ml roztworu K_2CO_3 o stężeniu 2 mol/L, aż do uzyskania $\text{pH}=7,1$ i kontynuowano mieszanie przez 3 minuty. Osad poddano sączeniu próżniowemu przy użyciu papieru filtracyjnego o retencji cząstek 8-12 μm i w trakcie filtracji przepłukano go wodą destylowaną w ilości 100 ml wody na 10 g osadu. Osad suszono w zamkniętej suszarce w temperaturze 70°C przez 36 godzin, dalsze suszenie nie prowadziło już do zmian masy osadu. Po wysuszeniu, osad rozdrabniano przez 30 sekund w młynku laboratoryjnym przeznaczonym do suchych, kruchych materiałów, przy prędkości obrotowej 10000 obr/min, do uzyskania jednorodnego proszku o wielkości ziaren w zakresie 10-30 μm . Uzyskany proszek poddano następnie redukcji w piecu rurowym w temperaturze 295°C, utrzymując go w tej temperaturze przez 3 godziny, przy przepływie gazu w postaci mieszaniny 5% H_2 i 95% Ar o natężeniu przepływu 20 ml/min. Po tym

czasie stwierdzono brak obecności CO_2 i H_2O w gazach odlotowych. Proszek stopowy Ag-Cu wyjęto z pieca dopiero po całkowitym jego wystygnięciu do temperatury 30°C , celem ograniczenia jego wtórnego utlenienia. Otrzymany proszek poddano badaniu techniką dyfrakcji rentgenowskiej XRD (fig. 3), która potwierdziła wytworzenie stopu Ag-Cu. Morfologię proszku przedstawiono na zdjęciach wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym, na którym fig. 4 a obrazuje proszek stopowy Ag-Cu, a na fig. 4 b pokazano pojedyncze ziarna tego proszku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania proszku stopowego Ag-Cu, znamienny tym, że w I etapie miesza się roztwór zawierający jony Cu^{2+} o stężeniu 0,1-5,0 mol/L z roztworem zawierającym jony Ag^+ o stężeniu 0,1-5,0 mol/L w takiej ilości, aby stosunek masowy Cu do Ag wynosił od 1:99 do 99:1 i miesza się roztwory przez co najmniej 1 minutę, po czym dodaje się roztwór zawierający jony CO_3^{2-} do uzyskania odczynu obojętnego i kontynuuje się mieszanie przez co najmniej 3 minuty, a następnie uzyskany osad poddaje się filtracji, po czym suszy w temperaturze 65-75°C do uzyskania stałej masy i rozdrabnia do uzyskania jednorodnego proszku o wielkości ziaren poniżej 0,5 mm, zaś w II etapie proszek poddaje się redukcji w temperaturze 200-350°C, przy przepływie gazu zawierającego H_2 , utrzymując go w tej temperaturze do uzyskania stałej masy lub braku obecności CO_2 i H_2O w gazach odlotowych, przy czym gotowy proszek stopowy Ag-Cu wyjmuje się z pieca dopiero po całkowitym jego wystygnięciu do temperatury nie większej niż 30°C.
2. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwór zawierający jony Cu^{2+} jest w postaci $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
3. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwór zawierający jony Ag^+ jest w postaci AgNO_3 .
4. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwór zawierający jony CO_3^{2-} jest w postaci Na_2CO_3 .
5. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwór zawierający jony CO_3^{2-} dodaje się do uzyskania pH = 6,9 - 7,1.
6. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że osad uzyskany w I etapie poddaje się sączeniu próżniowemu przy użyciu filtra o retencji cząstek 8-12 μm .
7. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że w II etapie proszek poddaje się redukcji przy przepływie gazu w postaci mieszaniny zawierającej 5% H_2 i 95% Ar.

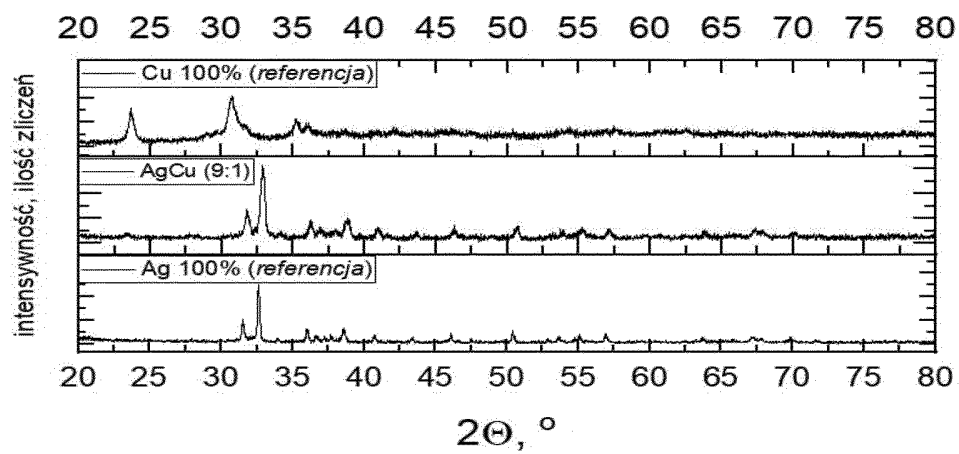


Fig. 1

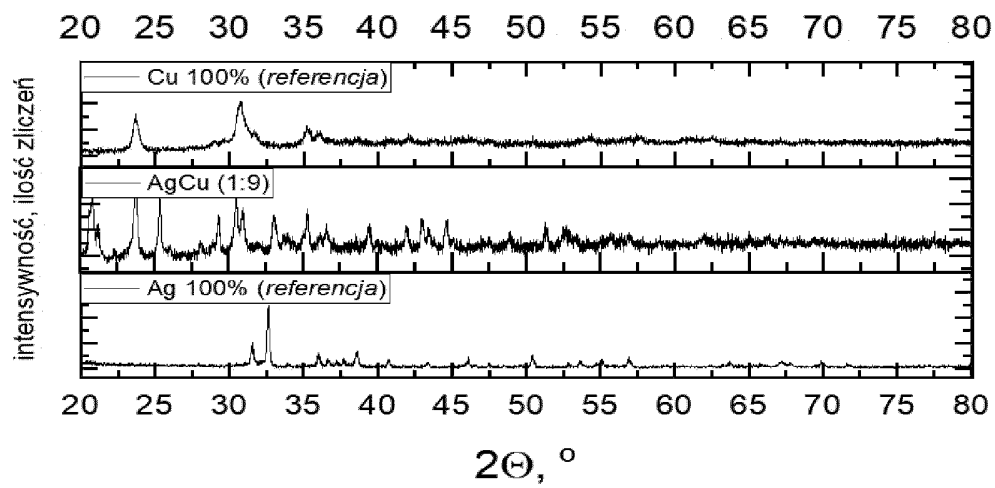


Fig. 2

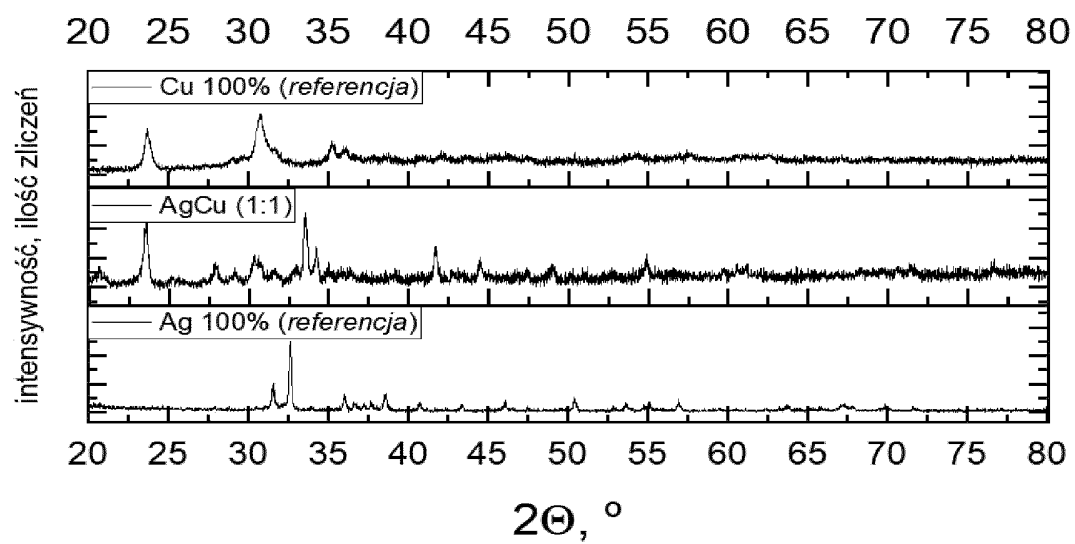
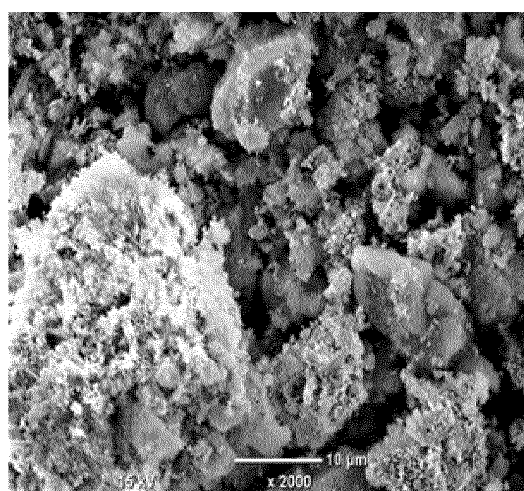
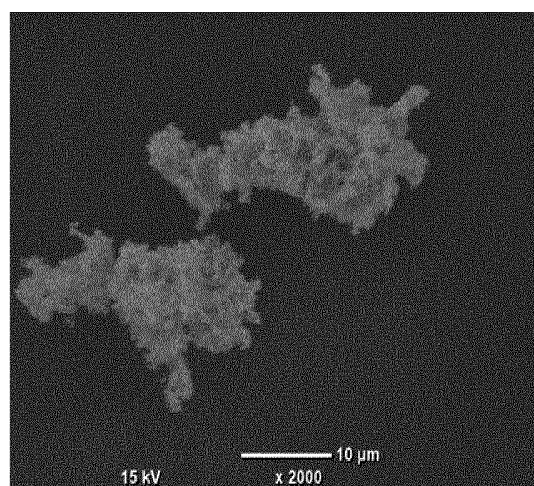


Fig. 3

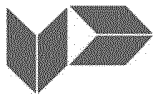


(a)



(b)

Fig. 4


SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.450054

Klasyfikacja zgłoszenia: C22C 9/00, C22C 5/08, B22F 1/00		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C22C9 C22C5 B22F1		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: Bazy EPO AbS bazy UPRP Google		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	CN107312945 A (UNIV HEFEI TECHNOLOGY) 03-11-2017	1-7
A	WO2007040195 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO; SASAKI TAKUYA) 12-04-2007	1-7
A	WO2011136284 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES; KUSAKARI MISATO) 03-11-2011	1-7
A	JP2017201062 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO LTD) 09-11-2017	1-7
☒ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
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/-a:

Jolanta Frydlewicz
Ekspert

Data:

27.03.2025

Podpis:

 /podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
 Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 17.10.2024 r.

Kontynuacja wykazu dokumentów

Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	A. Abdul Salam et al., „Electrochemical fabrication of Ag–Cu nano alloy and its characterization: an investigation”, J Nanostruct Chem (2015) 5:383–392 DOI 10.1007/s40097-015-0170-1,	1-7
A	Munevver Koroglu et al., „One Step Production of Silver-Copper (AgCu) Nanoparticles”, Metals 2021, 11, 1466. https://doi.org/10.3390/met11091466 ,	1-7