

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **230417**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413627**

(51) Int.Cl.
B22F 7/00 (2006.01)
B22F 9/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(22) Data zgłoszenia: **24.08.2015**

(54) **Materiał w formie proszku o właściwościach magnetycznych
i sposób wytwarzania materiału w formie proszku o właściwościach magnetycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.06.2016 BUP 13/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.10.2018 WUP 10/18

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANNA BIEDUNKIEWICZ, Szczecin, PL
MARTA KRAWCZYK, Szczecin, PL
PAWEŁ FIGIEL, Szczecin, PL
**URSZULA GABRIEL-PÓŁROLNICZAK,
Szczecin, PL**
TOMASZ BODZIONY, Szczecin, PL
TOMASZ SKIBIŃSKI, Dolice, PL
**SŁAWOMIR MAKSYMILIAN KACZMAREK,
Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 230417 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał w formie proszku o właściwościach magnetycznych i sposób wytwarzania materiału w formie proszku o właściwościach magnetycznych, który ma zastosowanie do wytwarzania wyrobów kompozytowych, takich jak kompozyty polimerowe, ceramiczne i cermetaliczne w zastosowaniach na alternatywne w stosunku do metali szlachetnych katalizatory do realizacji reakcjach tj. redukcja CO₂, reakcje uwodorniania, odsiarczania i odazotowania (usuwania związków siarki, azotu z odpadów przemysłowych i ciekłych paliw tj. benzyna, ropa naftowa), izomeryzacja węglowodorów, reformingu parowego, hydrodeoksygenacji (HDO) procesach utylizacji odpadów przemysłowych w przemyśle papierniczym, produkcji wodoru, w biomedycynie do obrazowania rezonansu magnetycznego, procesach adsorpcji.

Znany jest z WO2005053881 magnetyczny proszek na bazie żelaza, który zawiera niob, krzem, wapń, mangan, magnez, węgiel, bor, glin, tytan, molibden, chrom, miedź, złoto, nikiel, wanad, fosforu lub ich mieszaniny. Materiał ten może być wykorzystany do wytwarzania tłumiki zawierające komorę, tłok poruszającemu się w komorze. Z opisu patentowego PL115937 znany jest stop magnetycznie miękkiej na bazie niklu, który zawiera wagowo 75,5–76,5% Ni, 0,3–0,6% Mn, max 0,015% C, max 0,008% S, 2,5–3,5% Mo, 4,8–5,8% Cu, 2,5–3,5% Nb, 1,7–2,3% Ti, max 0,01% Zr, 0,1–0,3% Si, max 0,008%P, max 0,01% O₂, a resztę stanowi Fe. Stop ten wytapia się indukcyjnie w piecu próżniowym. Z publikacji J. Zackrisson, A. Larsson, H.-O. Andren; Microstructure of the Ni binder phase in a TiC-Mo₂C-Ni cermet; *Micro*,32 (2001) 707–712 znany jest cermetaliczny kompozyt zawierający w osnowie niklowej węgiel tytanu TiC oraz Mo₂C, jako atrakcyjny materiał do zastosowania na narzędzia tnące, odporne na zużycie mechaniczne. Kompozyt ten wytwarza się z proszków Ti, Mo, C oraz Ni o składzie odpowiednio: 49, 15, 14 i 22% mas. metodą spiekania w próżni w temperaturze 1520°C przez 90 minut. Z publikacji Young Kwan Kim, Jae-HyeokShim, Young WhanCho, Hyo-Seung Yang, Jong-Ku Park; Mechanochemical synthesis of nanocomposite powder for ultrafine (Ti, Mo)C-Ni cermet without core-rim structure, *International Journal of Refractory Metals&Hard Materials* 22 (2004) 193–196 znany jest cermetaliczny kompozyt zawierający w osnowie niklowej ultradrobno krystaliczny węgiel tytanu i molibdenu typu (Ti,Mo)C, jako atrakcyjny materiał do zastosowania na narzędzia tnące, odporne na zużycie mechaniczne. Kompozyt ten o składzie 80% mas węgla i 20% mas. niklu wytwarza się z proszków Ti, Mo, grafitu oraz Ni w procesie mechanochemicznego mielenia w młynku wysokoenergetycznym i następnie spiekania w próżni w temperaturze 1420°C przez 2 godziny. Z publikacji Mogonye, Jon-Erik, Solid Lubrication Mechanisms in Laser Deposited Nickel-Titanium-Carbon Metal Matrix Composites. Master of Science, University of North Texas, December 2012 znany jest sposób otrzymywania kompozytów w układzie Ni-Ti-C przyrostową metodą laser engineered net shaping (LENS) należącą do rodziny technologii Rapid Prototyping. Otrzymany kompozyt Ni-TiC-Grafit charakteryzuje się niskim współczynnikiem tarcia (0,1) oraz wyższą twardością i odpornością na zużycie w porównaniu do otrzymanego w tych samych warunkach czystego niklu. Z publikacji Jasmine Imani Keene; Characterization of a Ti(Mo)C-Ni Cermet for Use in Impact Resistant Sandwich Panels, *A Thesis Presented to the faculty of the School of Engineering and Applied Science University of Virginia*, December 2013 znana jest metoda wytwarzania paneli z kompozytu Ti(Mo)C-Ni, o budowie komórkowej charakteryzujących się dużą wytrzymałością na ściskanie 2,7 GPa, modułem elastyczności 380 GPa, wytrzymałością na zginanie 520 GPa oraz odpornością na kruche pękanie 15MPa·m^{1/2}. Kompozyt składa się z ceramiki węglkowej w ilości 83% obj., osnowy niklowej 15% obj. i porów 1,6% obj... Z publikacji M. M. Kulaka and B. B. Khina; Selfpropagation high-temperature synthesis in the Ti-C-Ni-Mo system on application of powerful ultrasound, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 87(2) (2014) 333–343 znany jest sposób obniżenia temperatury syntezy cermetalicznego kompozytu z procesie Self-Propagating High Temperature Synthesis w układzie Ti-C-Ni-Mo w wyniku zastosowania dodatkowego źródła energii w postaci ultradźwięków. Z publikacji Y. F. Yang, S. B. Jinb and Q. C. Jiang; Effect of reactant C/Ti ratio on the stoichiometry, morphology of TiC_x and mechanical properties of TiC_x-Ni composite; *CrystEngCommunity*, 2013, 15, 852–855; DOI: 10.1039/c2ce26767e znana jest metoda wytwarzania kompozytu zawierającego TiC w osnowie niklowej. Zgodnie z metodą miesza się proszki niklu o wielkości 50 μm w ilości 30% mas., tytanu (25 μm) i wielościennych nanorurek o średnicy 20 nm. W pierwszym etapie proszki prasowano do gęstości odpowiadającej 75% teoretycznej, a w drugim ogrzewano w próżni z szybkością 40 deg/min do temperatury samozapłonu, w tej temperaturze przetrzymano przez 30 sekund, a następnie schłodzono do temperatury pokojowej. Najkorzystniejsze właściwości mechaniczne, tj. twardość (12,6 GPa), wytrzymałość na zginanie

(270 MPa) oraz odporność na kruche pękanie ($9,8 \text{ MPam}^{1/2}$) posiadały kompozyty o stechiometrycznym udziale molowym C/Ti. Z publikacji T. Viatte, T. Cutard, G. Feusier, W. Benoit, High Temperature Mechanical Properties of Ti(C, N)-Mo₂C-Ni Cermets Studied by Internal Friction Measurements, *Journal de Physique IV*, Colloque C8, supplment au Journal de Physique 111, Volume 6, 1996; *Stellram S.A., Rte de l'Etraz, 1260 Nyon, Switzerland* znany jest sposób otrzymywania kompozytu Ti(C,N)-Mo₂C-Ni o dobrej odporności mechanicznej i chemicznej w zastosowaniach na szybkoobrotowe narzędzia. Kompozyt otrzymano w procesie spiekania w temperaturze 1723 K przez 120 min, w tym 60 min metodą HIP (ciśnienie 30 bar, argon). Zawartość niklu wynosiła 10% mas. (ok. 6,4% obj.). Wykazano bardzo korzystny wpływ molibdenu na twardość osnowy w wysokiej temperaturze oraz korzystny wpływ na relaksację i ciągliwość kompozytu. Z publikacji MA Qian, L.C. Lim, On the disappearance of Mo₂C during low-temperature sintering of Ti(C,N)-Mo₂C-Ni cermets, *Journal of materials science*, 34 (1999) 3677–3684 znany jest mechanizm roztwarzania się w niklu węgla Mo₂C podczas procesu spiekania Ti(C,N) lub TiC z Mo₂C i niklem w próżni w temperaturze 1200°C. Z publikacji J.C. LaSalvia, D.K. Kim, R.A. Lipsett, M.A. Meyers, Combustion Synthesis in the Ti-C-Ni-Mo System: Part I., Micro-mechanisms, *Metallurgical and materials transactions A*, 26A (1995) 3001–3009 znany jest mechanizm syntezy kompozytów zawierających TiC w osnowie niklowej charakteryzujących się różną morfologią zależnie od warunków procesu SHS. Z publikacji Mart VILJUS, Jüri PIRSO, Kristjan JUHANI, Sergei LETUNOVITŠ, Structure Formation in Ti-C-Ni-Mo Composites during Reactive Sintering, *Materials science (MEDŽIAGOTYRA)*, 18(1) (2012) 62–65 znane są wytwarzane techniką reaktywnego spiekania nanostrukturalnych proszków Ti, Ni, Mo, C kompozyty o zróżnicowanym składzie fazowym i morfologicznym, zależnie od parametrów technologicznych, które posiadają lepszą mikrostrukturę oraz są tańsze w porównaniu do ich odpowiedników otrzymywanych metodą konwencjonalną. Z publikacji Hiroyuki Hosokawa, Kiyotaka Katou, Koji Shimojima, Ryoichi Furushima and Akihiro Matsumoto Effect of Ni Contents on Microstructures and Mechanical Properties for (Ti_{0,8}Mo_{0,2})C-Ni Cermets, *Materials Transactions*, 55(9) (2014) 1451–1454 znane są kompozyty ze zróżnicowaną zawartością (10–40% mas.) niklu wytwarzane metodą wysokoenergetycznego mielenia (Mechanical Alloying), w I etapie proszków Ti, Mo i C, a w drugim etapie razem z Ni przez 72 lub 96 godzin. Stwierdzono, że twardość kompozytu malała wraz ze spadkiem zawartości niklu, zaś odporność na kruche pękanie rosła wraz z czasem mielenia.

Właściwości mechaniczne kompozytów typu (Ti,Mo)C-(roztwór stały na bazie niklu Ni) są częściowo znane, lecz jak dotychczas brak jest doniesień o otrzymywaniu materiałów w układzie Ti-Mo-C-Ni, które wykazują atrakcyjne właściwości magnetyczne.

Materiał w formie proszku o właściwościach magnetycznych, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że ma postać nanostrukturalnego, cermetalicznego proszku w układzie Ti-Mo-C-Ni i składa się z 6–70% masowych niklu w stosunku do sumy mas składników zawierających węgliki molibdenu i tytanu, w których udziały Mo/Ti mieszczą się w granicach 0,1 do 0,4 g/g.

Sposób wytwarzania materiału w formie proszku o właściwościach magnetycznych, według wynalazku, polegający na mieszaniu proszków i wygrzewaniu, charakteryzuje się tym, że tworzy się mieszaninę nanostrukturalnych proszków tlenku molibdenu i tlenku tytanu o udziałach masowych MoO₃/TiO₂ w granicach 0,1÷0,4 oraz materiału węglowego w ilości powyżej 45% masowych. W kolejnym kroku dodaje się proszek niklu w ilości 3÷40% masowych w odniesieniu do masy mieszaniny, następnie całość mieli w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze otoczenia w celu homogenizacji, po czym otrzymany produkt mielenia wygrzewa się izotermicznie w zakresie temperatur 1050 do 1500°C w atmosferze gazu obojętnego (np. argonu), w czasie 2 do 5 godzin wytwarzając nanostrukturalny, cermetaliczny proszek w układzie Ti-Mo-C-Ni.

Jako materiał węglowy stosuje się węgiel aktywny i/lub czarny węgiel i/lub nanostrukturalny węgiel.

W temperaturze ok. 700°C zachodzi redukcja tlenków niklu, w temperaturze poniżej 900°C zachodzi karbotermiczna redukcja tlenku molibdenu, a powyżej 1050°C karbotermiczna redukcja tlenków tytanu do węgla tytanu. W trakcie tworzenia TiC dochodzi do powstawania cermetalicznego proszku zawierającego między innymi fazy typu (Ti,Mo)C, Ni stopowy oraz elementarny węgiel (C), łatwy do usunięcia.

Zaletą tego rozwiązania jest to, że tak otrzymany proszek wykazuje specyficzne właściwości magnetyczne, tj. paramagnetyzm, ferromagnetyzm, antyferromagnetyzm i superparamagnetyzm, łącząc je z atrakcyjnymi właściwościami mechanicznymi, tj. jak wysoka twardość. Rozwiązanie pozwala na to, że uzyskuje się na granicy faz, tj. na powierzchni cząstek ceramicznych i metalowych, tworzy się warstwa pośrednia wiążąca osnowę z umocnieniem, zapewniająca warunki umożliwiające konsoli-

dację składników kompozytu charakteryzującego się atrakcyjnymi właściwościami mechanicznymi i magnetycznymi.

Uzyskany zgodnie z wynalazkiem materiał ma różne źródła magnetyczne (potwierdzone przeprowadzonymi badaniami metodą EPR). W badanych próbkach wykryto obecność szeregu zjawisk magnetycznych, jak: paramagnetyzm, ferromagnetyzm, (anty)ferromagnetyzm i superparamagnetyzm. W materiale według rozwiązania powstają jony magnetyczne (jony Ti). Badane próbki zawierają takie fazy jak (Mo,Ti)C oraz Ni wykazujących odmienne własności magnetyczne.

Materiał proszkowy stanowi ośrodek magnetycznie gęsty, składa się z nanocząstek, dla których istotne są efekty powierzchniowe, a nanocząstki tworzą aglomeraty.

Wynalazek jest przedstawiony bliżej w poniższych przykładach wykonania i na rysunku, gdzie Fig. 1 przedstawia Widmo EPR próbki „A”, Fig. 2 przedstawia Wykresy integralnej intensywności oraz jej odwrotność dla próbki „A”, fig. 3 przedstawia całkowitą szerokość linii EPR (linia ta składa się z co najmniej dwóch linii) oraz czynnik spektroskopowy q w funkcji temperatury dla próbki „A”, Fig. 4 przedstawia Zależność podatności magnetycznej od temperatury, zmierzonej w warunkach obniżania temperatury z włączonym polem (Field Cooling) oraz bez pola (Zero Field Cooling) dla próbki „A”, Fig. 5 przedstawia pętle histerezy zdjęte w temperaturach 52 K oraz 150 K, odpowiednio, zarejestrowane dla próbki „A”, a Fig. 5a przedstawia powiększone części wykresów z Fig. 5, które pokazują wartość pola koercji i remanencji, Fig. 6 przedstawia podatność magnetyczną w funkcji temperatury dla próbki „B” w trybie FC i ZFC, w polu magnetycznym 1000 Oe; wstawka pokazuje punkty ZFC w zakresie temperatur od 5 do 55 K, wraz z dopasowaną krzywą Curie-Weissa; Fig. 7 przedstawia histerezę magnetyczną próbki „B” zarejestrowaną w temperaturze 160 K (niebieskie kwadraty, linie) i 290 K (czerwone kwadraty, linie), wstawka pokazuje powiększony obszar wokół zera; Fig. 8 przedstawia wartości pola koercji i remanencji dla próbki „B” (90 K); Fig. 9 przedstawia podatność magnetyczną w funkcji temperatury dla próbki „C” w trybie FC i ZFC, w polu magnetycznym 1000 Oe; Fig. 10 przedstawia histerezę magnetyczną próbki „C” zarejestrowana w temperaturze 75 K; Fig. 11 przedstawia wartości pola koercji i remanencji dla próbki „C” (75 K); Fig. 12 przedstawia widmo EPR próbki „C”, Fig. 12a widmo EPR próbki „B”, Fig. 13 przedstawia integralną intensywność w funkcji temperatury dla próbki „C” oraz jej odwrotność (wstawki), Fig. 13 a przedstawia integralną intensywność w funkcji temperatury dla próbki „B” oraz jej odwrotność (wstawki), Fig. 14 przedstawia szerokość linii EPR oraz położenie rezonansowe tej linii w funkcji temperatury dla próbki „C”, a Fig. 14 a przedstawia szerokość linii EPR oraz położenie rezonansowe tej linii w funkcji temperatury dla próbki „B”.

Omówienie właściwości materiałów według przykładów i- III: Fig. 1 przedstawia widmo EPR próbki próbki „A” z przykładu I. Badanie EPR przeprowadzono w zakresie temperaturowym 3.75 K – 290 K. Próbkę „A” charakteryzuje się asymetrycznym i szerokim widmem, w którego skład wchodzi sygnały od różnych faz. Do temperatury ~50 K widmo nie zmienia się w sposób znaczący, natomiast wraz ze wzrostem powyżej tej temperatury można zaobserwować przesunięcie jednej ze składowych widma oraz wyraźną zmianę w jej amplitudzie [wzrost] i szerokości linii [spadek]. Fig. 2 przedstawia zależność integralnej intensywności w funkcji temperatury, która odpowiada tzw. EPR-owskiej podatności magnetycznej. Do temperatury ~20 K obserwuje się typowe zachowanie charakterystyczne dla paramagnetyka (spadek intensywności z temperaturą). Z analizy wykresu odwrotności integralnej intensywności otrzymujemy przybliżoną wartość parametru Curie-Weissa $T_{cw} = -102$ K, która wskazuje na silne oddziaływanie antyferromagnetyczne w badanej próbce. Powyżej 20 K obserwujemy wzrost integralnej intensywności z temperaturą aż do 260 K oraz raptowny skok powyżej tej temperatury. Jak widać, całkowita szerokość linii EPR zmienia się nieznacznie do temperatury ~100 K, po czym obserwujemy jej spadek, charakterystyczny dla jonów, których szybkość relaksacji rośnie z temperaturą. Podobną zmianę w -100 K obserwujemy również dla zależności czynnika spektroskopowego od temperatury (parametr q) (Fig. 3). Fig. 4 przedstawia zależność podatności magnetycznej od temperatury, zmierzonej w warunkach obniżania temperatury z włączonym polem (Field Cooling) oraz bez pola (Zero Field Cooling) dla próbki „A” z przykładu I. Fig. 5 przedstawia pętle histerezy zdjęte w temperaturach 52 K oraz 150 K, odpowiednio, zarejestrowane dla próbki „A” z przykładu I. Badanie podatności magnetycznej próbki przeprowadzono w warunkach obniżania temperatury z włączonym polem magnetycznym (Field Cooling) oraz bez pola (Zero Field Cooling). Jak można zaobserwować na Fig. 1, schładzanie próbki z włączonym polem powoduje wzrost jej podatności magnetycznej. W widmie można wyodrębnić trzy przedziały temperatur:

- ~2 K – 50 K
- ~55 K – 120 K
- ~125 K – 300 K

Te trzy przedziały obrazują prawdopodobnie obecność w próbce trzech faz magnetycznych. Pierwsza z nich, wpływająca na kształt podatności magnetycznej w zakresie temperatur do 50 K ma charakter paramagnetyczny [jak wynika z badań EPR (Fig. 2) w tej fazie obserwuje się silne oddziaływania antyferromagnetyczne], dwie następne natomiast wykazują cechy superparamagnetyzmu. Prawdopodobnie faza o największym udziale procentowym i najmniejszym rozmiarze nanocząstek, daje mocny sygnał superparamagnetyczny z temperaturą blokowania ~ 240 K. Następna z nich daje sygnał superparamagnetyczny w przedziale temperatur 55 K – 120 K.

Poniżej na Fig 5 przedstawiono powiększone części wykresów, które pokazują wartość pola koercji i remanencji dla próbki „A” z przykładu I. Występowanie faz superparamagnetycznych potwierdza istnienie pola koercji i remanencji, obserwowanego w zdjętych dla tej próbki pętlach histerezy przy temperaturach 52 K i 150 K. Pola koercji wynoszą $H_c \sim -48$ Oe i $H_c \sim -35$ Oe, natomiast remanencja $B_r \sim -1.8 \times 10^{-3}$ emu i $B_r \sim -1.5 \times 10^{-3}$ emu, odpowiednio (Fig. 5). W zakresie temperatur między 52 K – 150 K następuje wysycenie magnetyzacji. Szybki wzrost magnetyzacji (zachodzący w wąskim obszarze pola – 2000 Oe) próbki może świadczyć o bardzo słabych oddziaływaniach dipolowych pomiędzy nanocząstkami.

Fig. 6 przedstawia podatność magnetyczną w funkcji temperatury dla próbki „B” z przykładu II, w trybie FC i ZFC, w polu magnetycznym 1000 Oe; wstawka pokazuje punkty ZFC w zakresie temperatur od 5 do 55 K, wraz z dopasowaną krzywą Curie-Weissa, Fig. 7 przedstawia histerezę magnetyczną próbki „B” z przykładu II zarejestrowaną w temperaturze 160 K (niebieskie kwadraty, linie) i 290 K (czerwone kwadraty, linie), wstawka pokazuje powiększony obszar wokół zera.

Na Fig. 9–11 przedstawiono Wyniki pomiarów uzyskane dla próbki „C” z przykładu III a na Fig. 12–14, dla porównania, zestawiono wyniki pomiarów dla próbek „C” i „B”. Występowanie faz superparamagnetycznych potwierdza istnienie pola koercji i remanencji, obserwowanego w zdjętych dla próbek „B” i „C” pętlach histerezy przy temperaturach 75 K i 90 K. Pola koercji wynoszą $H_c \sim -46$ Oe i $H_c \sim -37$ Oe, natomiast remanencja $B_r \sim -4.96 \times 10^{-3}$ emu i $B_r \sim -10 \times 10^{-3}$ emu, odpowiednio (Fig. 8 i 11).

Analiza podatności magnetycznej w temperaturach do 70 K wykazała, że temperatura Curie-Weissa dla próbki „C” w modach FC i ZFC wynosi odpowiednio: -5.12 K i -1.5 K, zaś dla próbki „B”: -21.8 K i -6.54 K czyli świadczy o słabych dla próbki „C” i silnych dla próbki „B” oddziaływaniach antyferromagnetycznych.

Właściwości magnetyczne próbek „B” i „C” są bardzo podobne do właściwości magnetycznych próbki „A”.

Wytworzone materiały poddano badaniom EPR, które były przeprowadzone na spektrometrze EPR firmy Bruker ELEXSYS E 500 CW (9.4 GHz, częstotliwość modulacji pola magnetycznego 100 kHz) pracującym w paśmie X. Pomiar EPR dla próbki „A” wykonano od temperatury helowej do pokojowej, a dla próbek „B” i „C” w temperaturach od azotowej do pokojowej. W badaniach tych wykorzystano kriostat helowo-azotowy firmy Oxford Instruments. Analizę zależności temperaturowych widm EPR przeprowadzono poprzez wyznaczenie całkowitej intensywności linii EPR, szerokości tej linii oraz wartości parametru spektroskopowego q - określającego położenie środka linii rezonansowej.

Pomiary magnetyczne zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu magnetometru SQUID MPMS-7, w zakresie temperatur 2 – 300 K, w różnych polach magnetycznych w trybach: a) z polem magnetycznym (FC - field cooling), b) bez pola magnetycznego (ZFC - zero field cooling).

Przykład I

otrzymywanie proszku Mo-Ti-C/Ni (oznaczonych kodem „A”)

Mieszaninę anatazu-TiO₂ (~30 nm), tlenku MoO₃ (~20 nm), węgla czarnego o udziałach masowych odpowiednio: 0,5; 0,05; 0,45 połączono z proszkiem mikrokryształicznego niklu Ni stanowiącego udział masowy 0,03 g/g. W celu homogenizacji proszku mieszaninę poddano mieleniu przez ok. 5 min, a następnie wygrzewaniu w atmosferze argonu w temperaturze 1500°C przez około 2 godziny. W trakcie wygrzewania powstaje cermetaliczny proszek. W trakcie wygrzewania powstaje cermetaliczny proszek typu (Ti, Mo)C-6% mas. Ni oraz nadmiar węgla.

Otrzymany materiał charakteryzuje się udziałem Mo/Ti = 0,10 [g/g].

Przykład II

otrzymywanie proszku Mo-Ti-C/Ni (oznaczonych kodem „B”)

Mieszaninę anatazu-TiO₂ (~30 nm), tlenku MoO₃ (~20 nm), węgla (~80 nm) o udziałach masowych odpowiednio: 0,2; 0,07; 0,73 połączono z proszkiem mikrokryształicznego niklu Ni stanowiącego udział masowy 0,4 g/g. W celu homogenizacji proszku mieszaninę poddano mieleniu przez ok. 5 min,

a następnie wygrzewaniu w atmosferze argonu w temperaturze 1050°C przez około 5 godzin. W trakcie wygrzewania powstaje cermetaliczny proszek typu (Ti,Mo)C–70% mas. Ni oraz nadmiar węgla.

Otrzymany materiał charakteryzuje się udziałem Mo/Ti = 0,40 [g/g].

Przykład III

otrzymywanie proszku Mo-Ti-C/Ni (oznaczonych kodem „C”)

Mieszaninę anatazu-TiC₂ (~30nm), tlenku MoO₃ (~20nm), węgla amorficznego o udziałach masowych odpowiednio: 0,35; 0,07; 0,58 połączono z proszkiem mikrokryształicznego niklu Ni stanowiącego udział masowy 0,2 g/g. W celu homogenizacji proszku mieszaninę poddano mieleniu przez ok. 5 min, a następnie wygrzewaniu w atmosferze argonu w temperaturze 1200°C przez około 3,5 godziny. W trakcie wygrzewania powstaje cermetaliczny proszek typu (Ti, Mo)C–40% mas. Ni oraz nadmiar węgla.

Otrzymany materiał charakteryzuje się udziałem Mo/Ti = 0,20 [g/g].

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał w formie proszku o właściwościach magnetycznych, **znamienny tym**, że ma postać nanostrukturalnego, cermetalicznego proszku w układzie Ti-Mo-C-Ni i składa się z 6–70% masowych niklu w stosunku do sumy mas składników zawierających węgliki molibdenu i tytanu, w których udziały Mo/Ti mieszczą się w granicach 0,1÷0,4 g/g.
2. Sposób wytwarzania materiału w formie proszku o właściwościach magnetycznych, polegający na mieszaniu proszków i wygrzewaniu, **znamienny tym**, że miesza się nanostrukturalne proszki tlenku molibdenu i tlenku tytanu o udziałach masowych MoO₃/TiO₂ w granicach 0,1÷0,4 oraz materiału węglowego w ilości powyżej 45% masowych, następnie dodaje proszek niklu w ilości 3÷40% masowych w odniesieniu do masy mieszaniny tlenków tytanu i molibdenu oraz węgla, następnie całość mieli w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze otoczenia, po czym otrzymany produkt mielenia wygrzewa się izotermicznie w zakresie temperatur 1050 do 1500°C w atmosferze gazu obojętnego, w czasie 2 do 5 godzin wytwarzając nanostrukturalny, cermetaliczny proszek w układzie Ti-Mo-C-Ni.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako materiał węglowy stosuje się węgiel aktywny i/lub nanostrukturalny węgiel i/lub czarny węgiel.

Rysunki

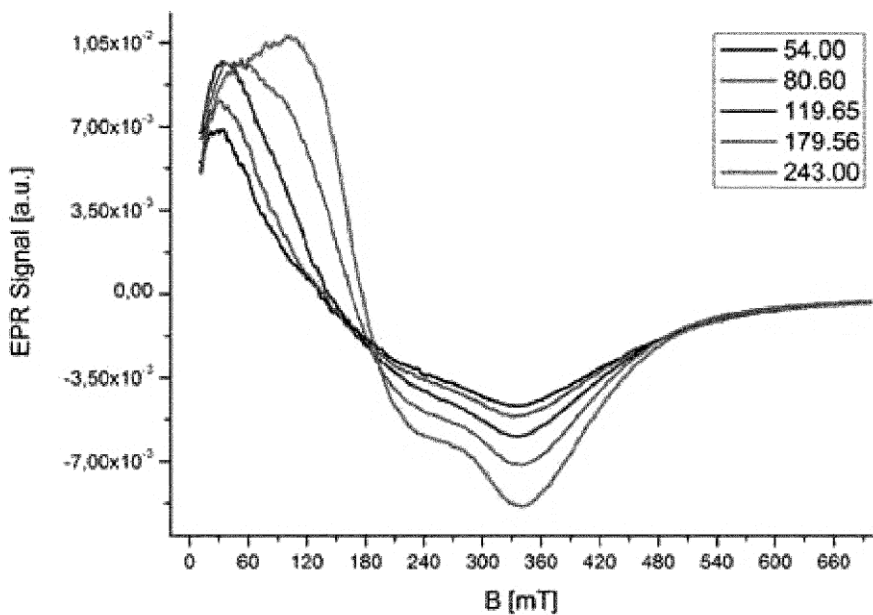


Fig. 1

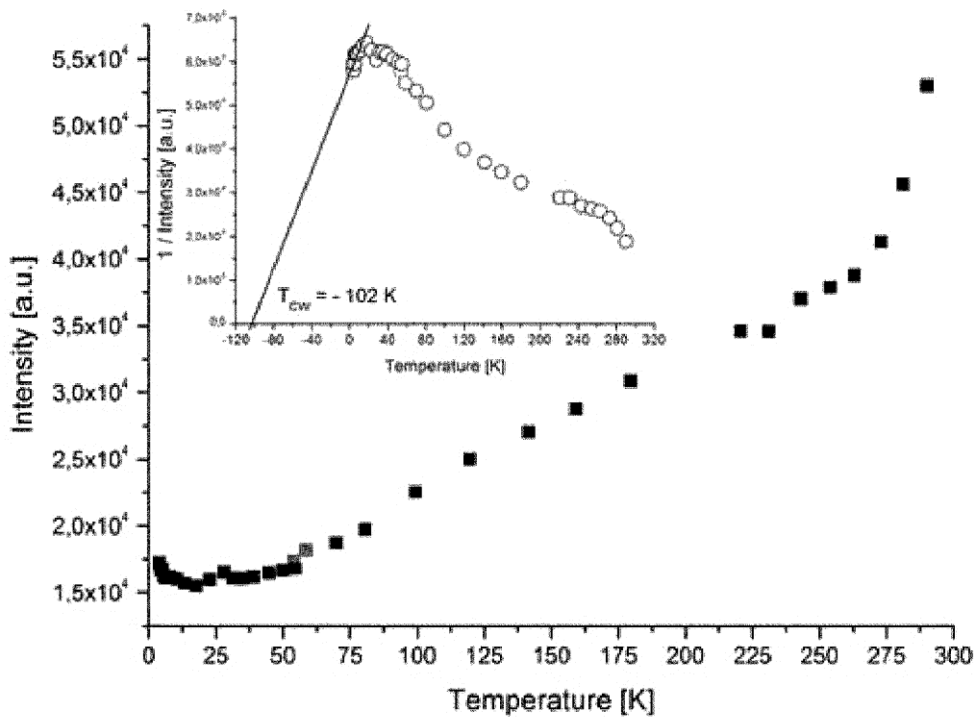


Fig. 2

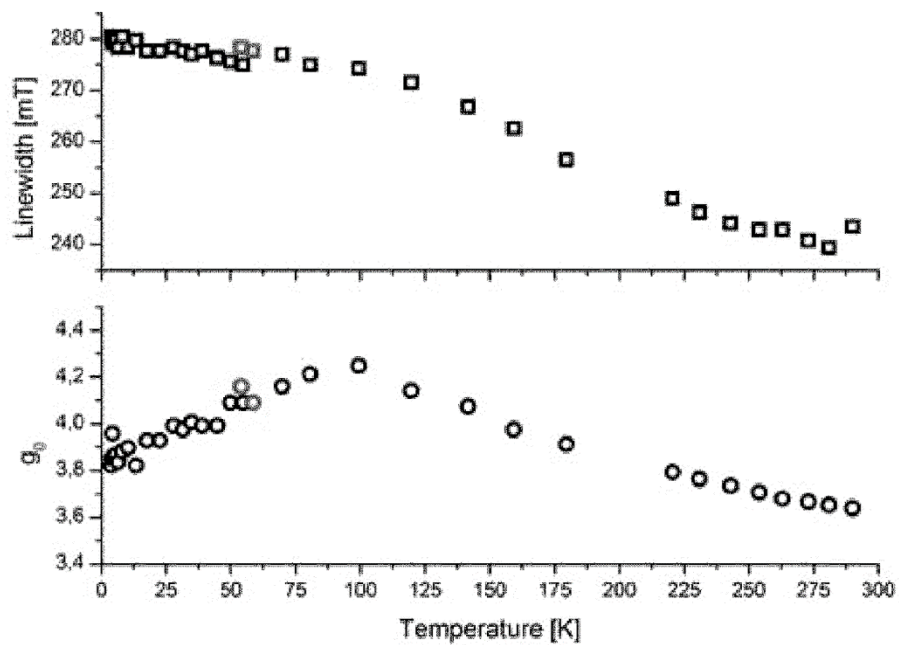


Fig.3

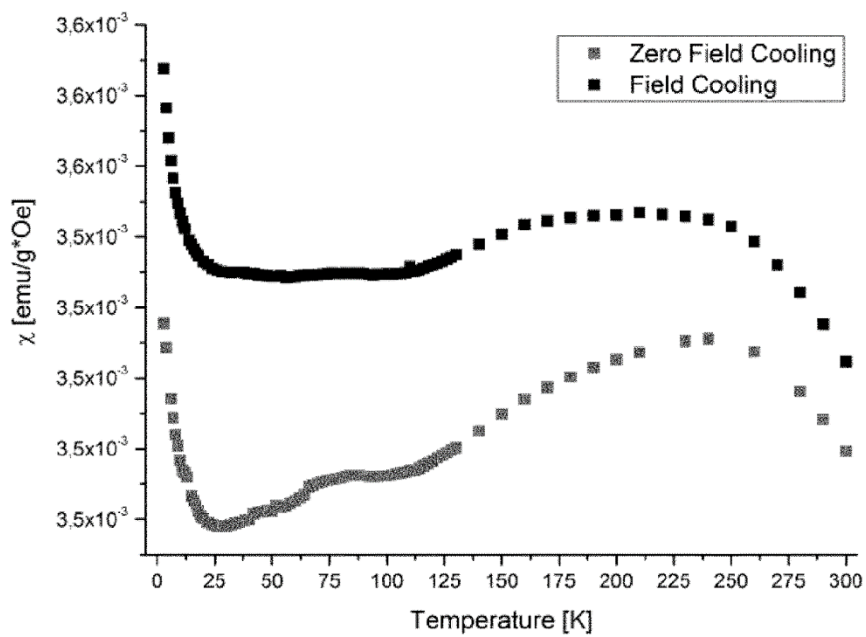


Fig.4

Fig.4

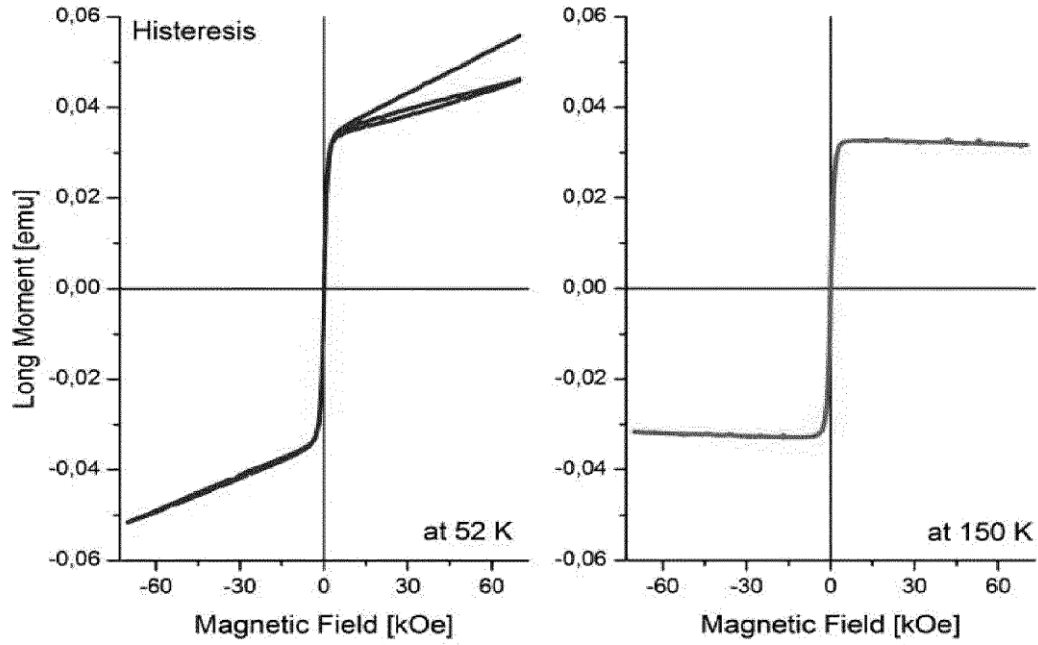


Fig. 5

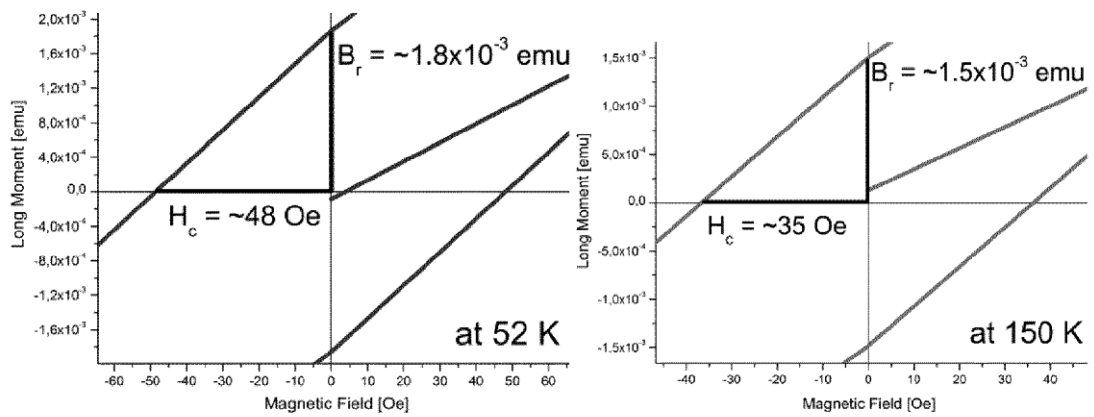


Fig.5a

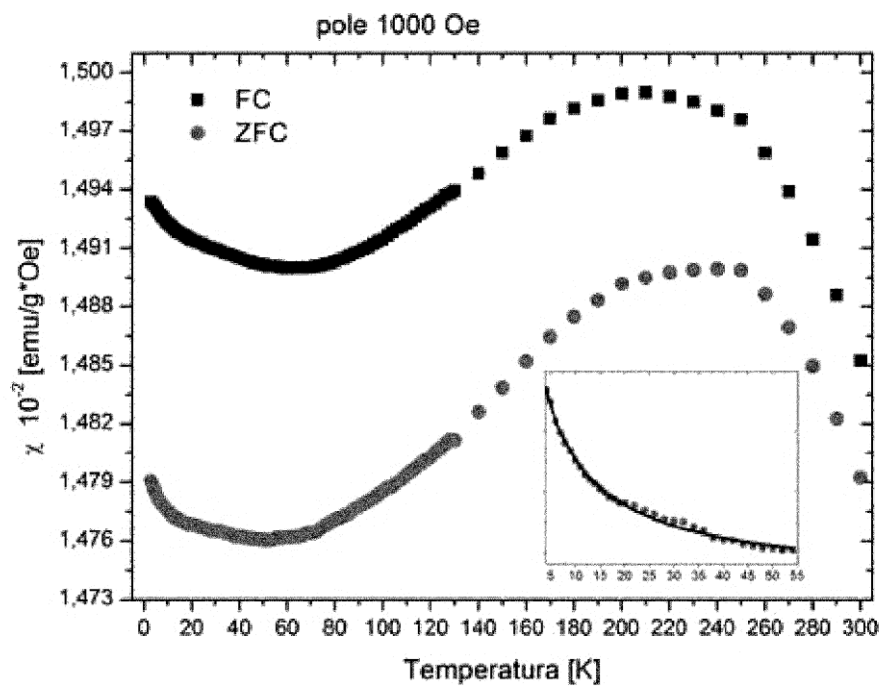


Fig. 6

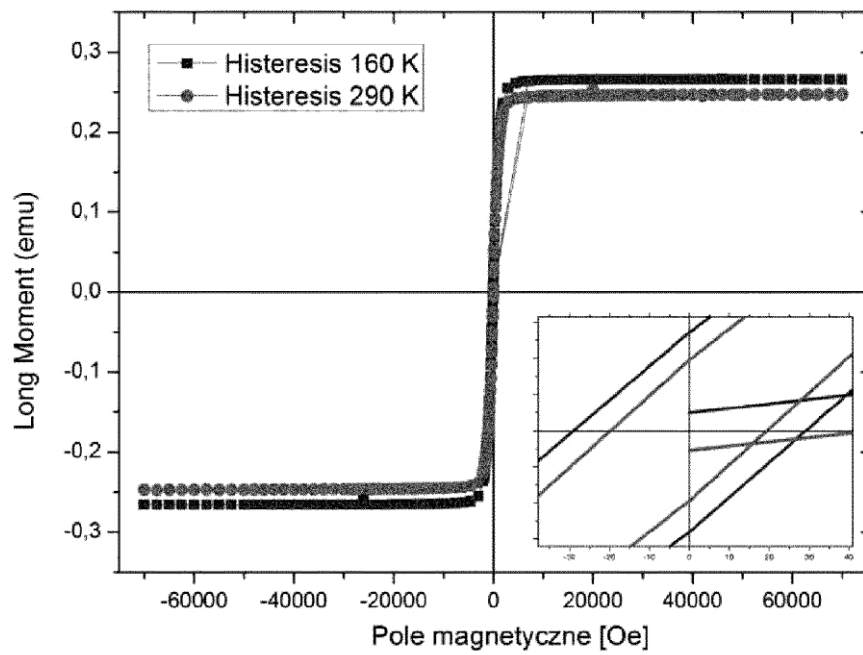


Fig. 7

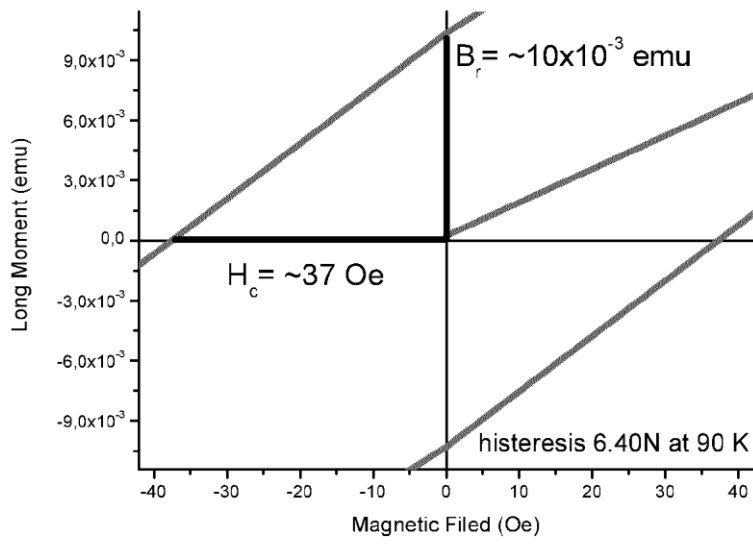


Fig.8

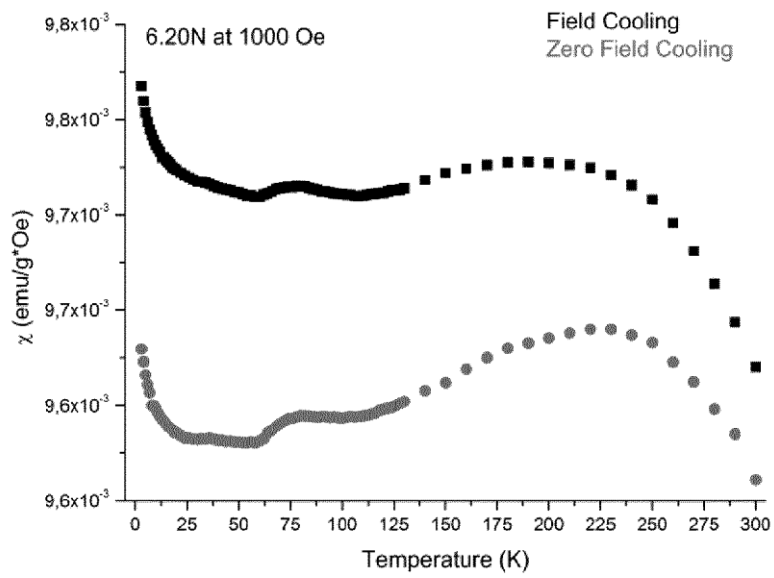


Fig.9

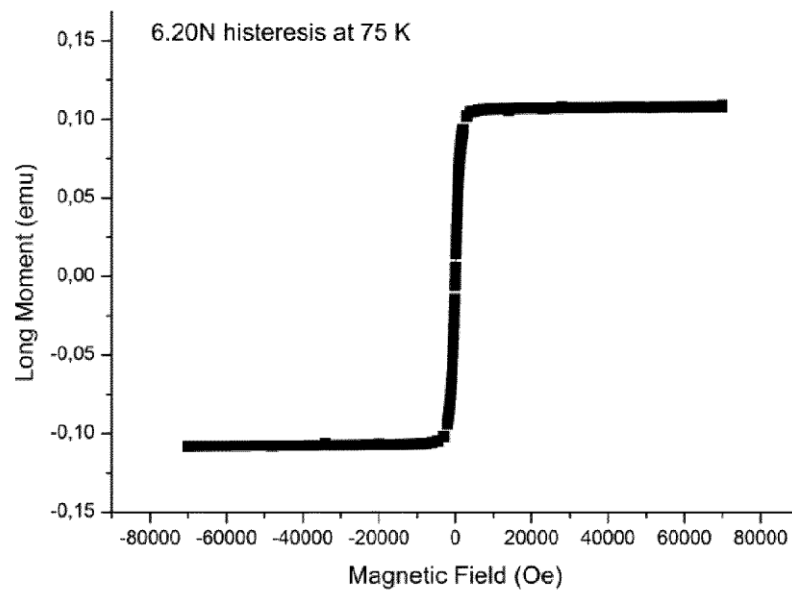


Fig.10

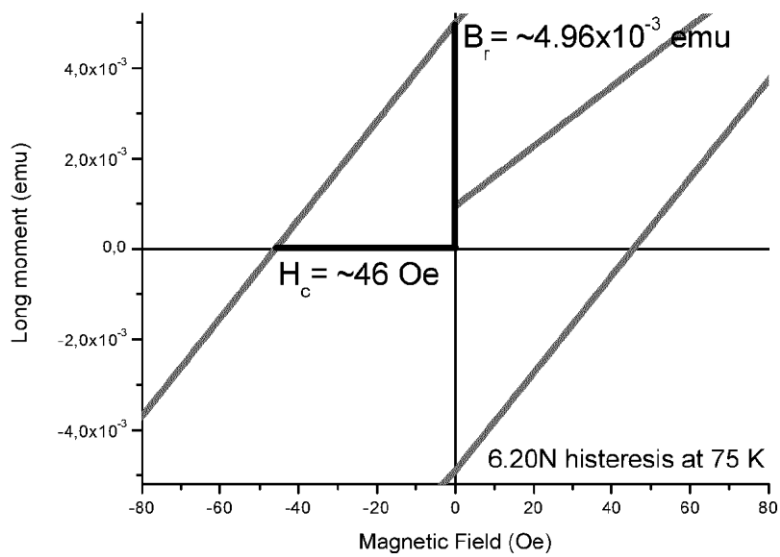


Fig.11

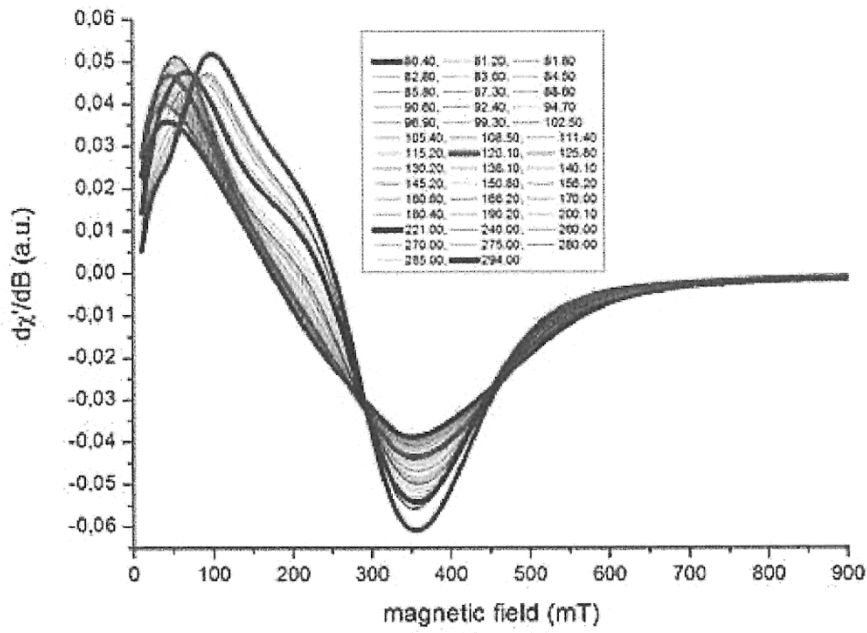


Fig. 12

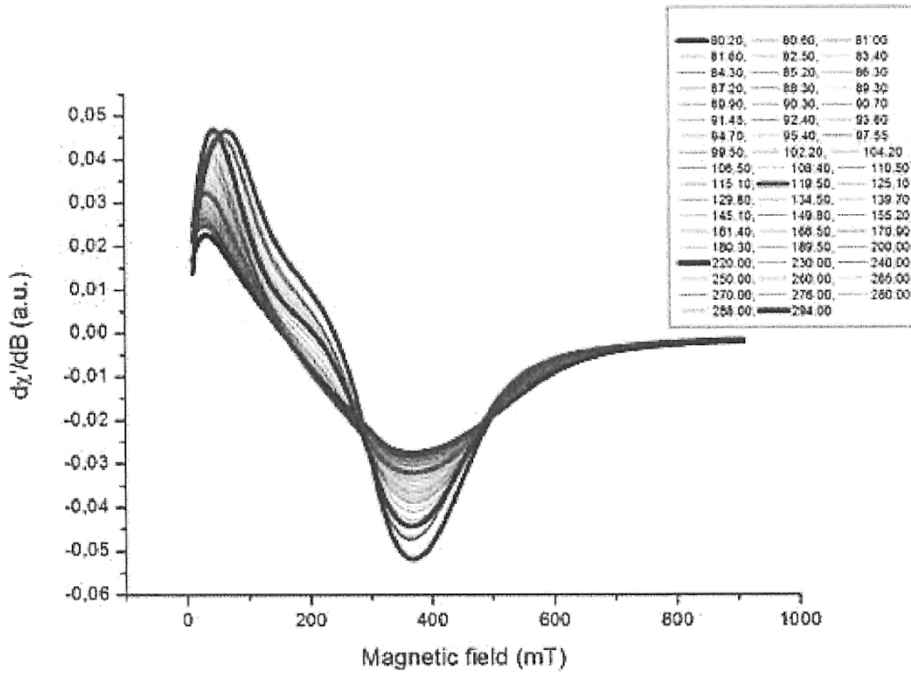


Fig.12a

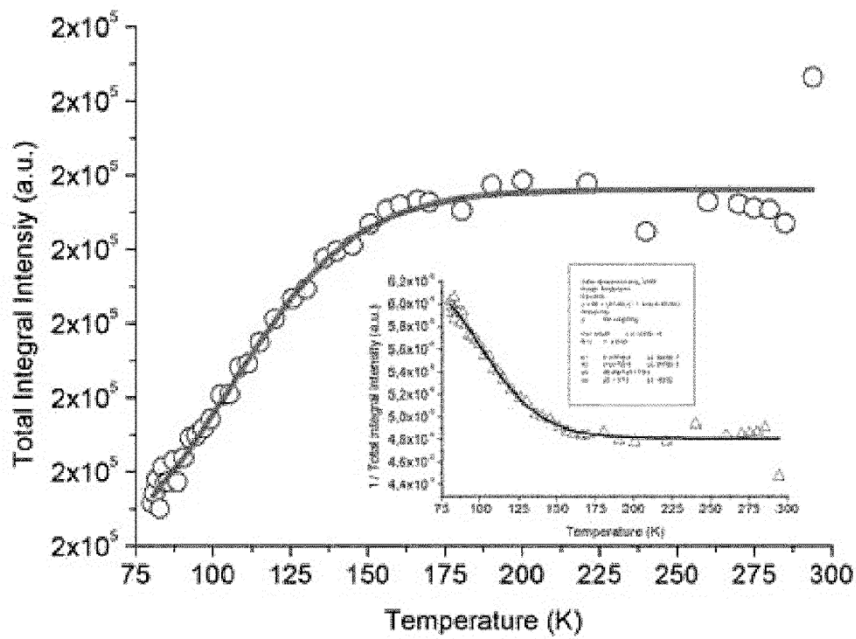
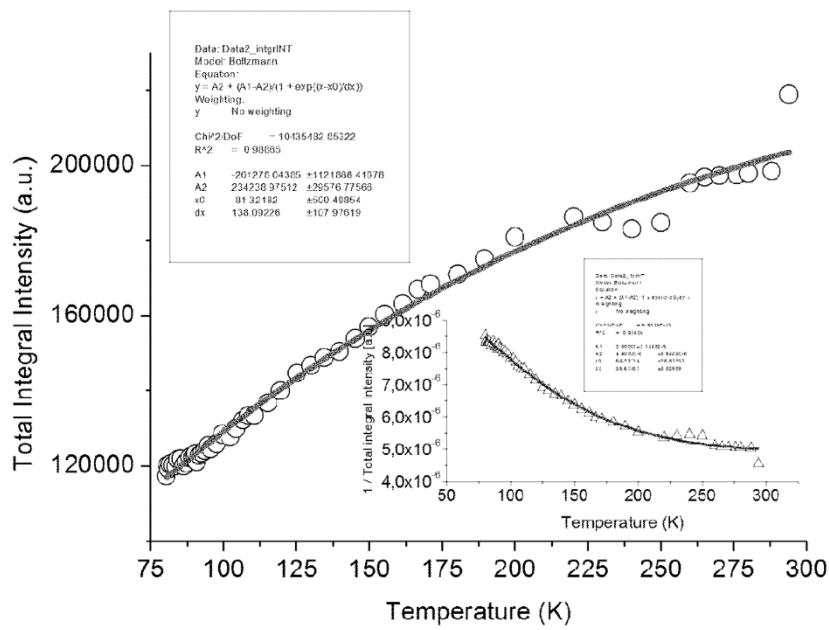


Fig. 13



Rys. 13a

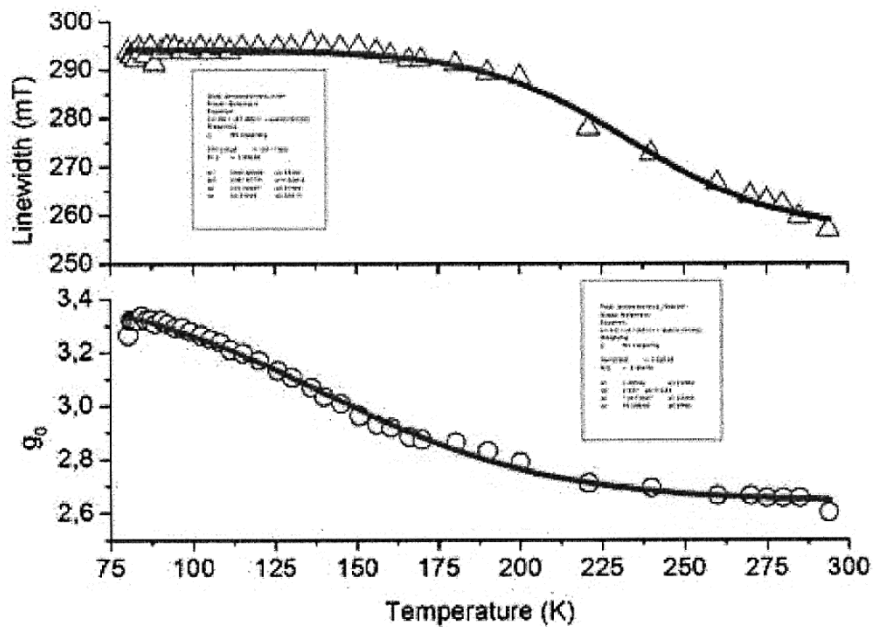


Fig. 14

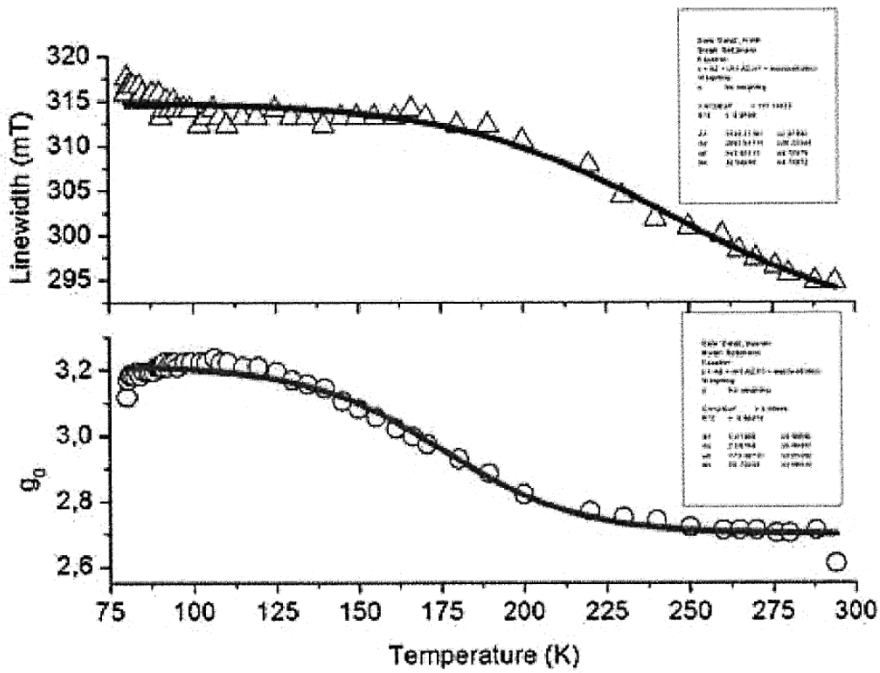


Fig. 14 a

