



(51) МПК
C01B 31/30 (2006.01)
B22F 9/14 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2010114765/05**, **14.04.2010**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.04.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **14.04.2010**

(45) Опубликовано: **27.11.2011** Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 7615097 B2**, **10.11.2009**. **RU 2327638 C1**, **27.06.2008**. **UA 82066 C2**, **11.03.2008**. **JP 01-115810 A**, **09.05.1989**. **JP 60-175537 A**, **09.09.1985**.

Адрес для переписки:

**119991, Москва, Ленинский пр-кт, 49,
 Учреждение Российской академии наук
 Институт металлургии и материаловедения
 им. А.А. Байкова РАН**

(72) Автор(ы):

**Алексеев Николай Васильевич (RU),
 Корнев Сергей Александрович (RU),
 Самохин Андрей Владимирович (RU),
 Цветков Юрий Владимирович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Учреждение Российской академии наук
 Институт металлургии и материаловедения
 им. А.А. Байкова РАН (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМ ЭЛЕМЕНТ-УГЛЕРОД

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности. Получение нанопорошков систем элемент-углерод из элементов и их соединений проводится в термической плазме смеси углеводорода с одним из компонентов или смесью компонентов из группы: водяной пар, диоксид углерода. В реагирующей системе поддерживается суммарное атомное содержание элементов углерода $C_{общ}$,

кислорода $O_{общ}$ и элемента $E_{1общ}$, образующего систему элемент-углерод, отвечающее условию $(C_{общ}-O_{общ})/E_{1общ} > K$, где K - число атомов углерода, приходящееся на один атом элемента в брутто-формуле получаемого нанопорошка систем элемент-углерод. Изобретение позволяет получать системы элемент-углерод без дополнительных технологических газов, предназначенных для получения плазмы, исключает образование токсичных цианистых соединений.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C01B 31/30 (2006.01)
B22F 9/14 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010114765/05, 14.04.2010**

(24) Effective date for property rights:
14.04.2010

Priority:

(22) Date of filing: **14.04.2010**

(45) Date of publication: **27.11.2011 Bull. 33**

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Uchrezhdenie
Rossijskoj akademii nauk Institut metallurgii i
materialovedenija im. A.A. Bajkova RAN**

(72) Inventor(s):

**Alekseev Nikolaj Vasil'evich (RU),
Kornev Sergej Aleksandrovich (RU),
Samokhin Andrej Vladimirovich (RU),
Tsvetkov Jurij Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
metallurgii i materialovedenija im. A.A. Bajkova
RAN (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING NANOPOWDER OF CARBON-ELEMENT SYSTEMS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in chemical industry. Obtaining nanopowder of carbon-element systems from elements and compounds thereof takes place in thermal plasma of a mixture of hydrocarbons with one component or mixture of components selected from water vapour or carbon dioxide. In the reacting system, total atomic content of carbon C_{total} , oxygen O_{total} and element $E1_{total}$, which

forms a carbon-element system, which satisfies the condition $(C_{total}-O_{total})/E1_{total} > K$ is maintained, where K is the number of carbon atoms per atom of the element in the gross formula of the obtained nanopowder of carbon-element systems.

EFFECT: invention enables to obtain carbon-element systems without additional process gases for producing plasma and prevents formation of toxic cyanide compounds.

3 ex

Изобретение относится к порошковой металлургии и может быть использовано для получения нанопорошков систем элемент-углерод, т.е. карбидов элементов, элемент-углеродных и элемент-карбид-углеродных композиций, используемых в производстве материалов различного назначения, в том числе твердых, антифрикционных, электроконтактных и других материалов и покрытий.

Предложены различные способы получения порошков карбидов элементов в потоках термической плазмы электрических разрядов, в которых в результате конденсации целевого продукта из газовой фазы обеспечивается получение нанопорошков с размерами частиц менее 100 нм.

Известен способ получения нанопорошка карбида кремния при взаимодействии порошка диоксида кремния с пропаном и аммиаком в потоке азотной плазмы, имеющей температуру выше 5500 К [патент РФ 2327638]. Использование азотной плазмы может приводить к внесению примесей азота в получаемый карбид.

Мелкозернистый порошок карбида бора предложено получать при взаимодействии трихлорида бора, метана и водорода в азотной плазме [патент Украины 82066]. Как и в рассмотренном выше способе, использование азотной плазмы может являться причиной внесения примесей азота в получаемый карбид.

Ультрадисперсный порошок карбида вольфрама предложено получать при взаимодействии порошка оксида или карбонила вольфрама с размером частиц 1-20 мкм со смесью водорода и углеводорода в потоке аргоновой высокочастотной плазмы [патент Японии, JP 1115810]. Недостатком способа является использование дорогостоящего аргона в качестве плазмообразующего газа.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения нанопорошков с использованием плазменной техники [патент США 7615097], включающий следующие стадии: 1) генерацию плазменной струи с температурой выше 2000 К; 2) ввод соединения металла в плазменную струю; 3) испарение введенного соединения в струе плазмы; 4) ввод газообразного реагента для осуществления химических реакций с испаренным соединением; 5) быструю конденсацию газообразных продуктов реакции с получением нанопорошка.

Указанным способом могут быть получены нанопорошки металлов, их карбидов и других соединений из исходных металлов, оксидов, хлоридов и других соединений металлов в плазме аргона, гелия, азота, водорода.

К принципиальным недостаткам способа относится следующее.

1. Необходимость использования газов, которые должны быть получены в дополнительных технологических процессах (например, азот и аргон при разделении воздуха, водород - электролизом воды или переработкой углеводородов) или должны доставляться в сжатом или сжиженном виде. Получение и транспортировка газов для использования в технологическом процессе вызывает увеличение производственных затрат и соответственно повышает себестоимость целевого продукта.

2. При синтезе карбидов металлов в азотной плазме с участием углеводородов неизбежно образование сильно токсичных цианистого водорода и дициана в газовой фазе. Присутствие токсичных соединений требует тщательной утилизации отходящих газов, а также очистки полученных целевых продуктов от цианидов, сорбированных на развитой поверхности нанопорошков.

3. При синтезе карбидов металлов в азотной плазме целевой продукт - карбид - может загрязняться примесями азота, растворенного в карбиде или образующего фазы нитридов.

Техническая задача, решаемая изобретением, обеспечивает использование в качестве плазмообразующих газов смесей на основе природного сырья или сырья, имеющего развитую инфраструктуру доставки смесей углеводородов (природный, сжиженный газ, жидкое топливо) с водяным паром или диоксидом углерода.

Использование указанных смесей не требует дополнительного производства технологических газов - водорода, азота и др., применяемых в плазменных процессах получения нанопорошков систем элемент-углерод, т.е. карбидов элементов, элемент-углеродных и элемент-карбид-углеродных композиций. Исключение азота из состава реакционной системы предотвращает образование токсичных цианистых компонентов в плазменном процессе.

Для решения поставленной технической задачи известный способ получения нанопорошков систем элемент-углерод (карбидов элементов, элемент-углеродных и элемент-карбид-углеродных композиций) из соединений элементов в плазме электрического разряда предлагается осуществлять с использованием в качестве плазмообразующих газов смесей углеводород-водяной пар, углеводород-диоксид углерода, углеводород-водяной пар-диоксид углерода.

Указанные смеси подаются в плазменный генератор, где при прохождении через электрический разряд они нагреваются до температуры 2500-8000 К.

Перерабатываемые элементы или их соединения вводятся в полученный высокотемпературный плазменный поток. При этом атомное соотношение общего содержания углерода ($C_{общ}$), кислорода ($O_{общ}$) и элемента ($E_{1общ}$), образующего карбид или композицию с углеродом, в реагирующей системе должно удовлетворять соотношению

$$(C_{общ} - O_{общ}) / E_{1общ} > K, \quad (1)$$

где K - число атомов углерода, приходящееся на один атом элемента в брутто-формуле получаемой системы элемент-углерод.

Превышение содержания углерода в реагирующей системе по отношению к стехиометрически необходимому для образования карбидов или композиций элемент-углерод (соотношение 1) вызвано тем, что часть углерода связывается в углеводороды, которые образуются в газообразных продуктах реакции. Необходимый избыток углерода зависит от совокупности параметров конкретного плазменного процесса и определяется экспериментально.

Углеводород может подаваться в плазменный генератор в полном количестве в составе плазмообразующей газовой смеси, возможна также подача части углеводорода в составе плазмообразующей смеси и ввод оставшейся части от общего необходимого количества в полученный плазменный поток.

При условии $(C_{общ} - O_{общ}) > 0$, вытекающем из соотношения (1), в плазменном потоке исходные смеси углеводорода с водяным паром или диоксидом углерода образуют восстановительную среду, в составе которой присутствуют молекулярный и атомарный водород, монооксид углерода и углеводородные радикалы. Именно присутствие углеводородных радикалов обеспечивает в реакциях с исходным сырьем - элементами или их соединениями - как восстановление оксидных соединений элементов, так и образование карбидов элементов или металлоуглеродных композиций. Атомарный и молекулярный водород и монооксид углерода также могут участвовать в восстановлении оксидных соединений. При использовании в качестве сырья галогенидов элементов основным восстановителем будет являться водород.

Отличительными особенностями и преимуществами процесса являются: использование в качестве плазмообразующего газа смесей углеводород-водяной

пар, углеводород-диоксид углерода, углеводород-водяной пар-диоксид углерода, состав которых удовлетворяет условию $(C_{общ}-O_{общ})/E_{I_{общ}}>K$, что исключает необходимость дополнительного производства или наличия технологических газов, предназначенных для получения потока плазмы при нагреве в электрическом разряде; в составе реагирующей системы отсутствует азот, что исключает образование токсичных цианистых компонентов в плазменном процессе.

Предлагаемый процесс реализуется следующим образом.

В качестве исходного сырья могут использоваться элементы и их различные соединения - оксиды, галогениды, оксигалогениды, элементарноорганические соединения в порошкообразном, жидком или газообразном состоянии, при этом вид сырья не ограничивается указанными группами. В состав исходного сырья могут входить соединения различных элементов.

Смесь углеводорода с водяным паром или углеводорода с диоксидом углерода или углеводорода с водяным паром и диоксидом углерода подается в плазменный генератор, где при прохождении через электрический разряд - дуговой, высокочастотный или сверхвысокочастотный - нагревается до температуры не менее 2500 К для обеспечения целевых физико-химических превращений с образованием высокотемпературной восстановительной среды. Исходное сырье вводится в плазменный поток при соблюдении условия в реагирующей системе $(C_{общ}-O_{общ})/E_{I_{общ}}>K$. Углеводород может подаваться в разряд в полном количестве или частично, в последнем варианте оставшаяся часть от необходимого количества углеводорода подается в плазменный поток, полученный в плазменном генераторе. В качестве углеводородов могут использоваться как индивидуальные углеводороды, так и их смеси. В потоке термической плазмы с введенным исходным соединением осуществляется совокупность процессов тепло-массопереноса, фазовых и химических превращений, в результате которых при конденсации из газовой фазы образуется нанопорошок целевого продукта - карбидов элементов, элемент-углеродных и элемент-карбид-углеродных композиций.

Реализация способа представлена следующими примерами.

Пример 1.

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в электродуговом плазменном генераторе смеси диоксид углерода (40 мол.%) - метан (60 мол.%) с суммарным расходом 1.1 нм³/ч, вводится порошок триоксида вольфрама с размером частиц <40 мкм с расходом 0.2 кг/ч, что отвечает соотношениям элементов $C_{пл}/O_{пл}=1.25$ и $(C_{общ}-O_{общ})/W=8.4$. Среднемассовая энтальпия плазменной струи на выходе из плазменного генератора составляет 3.8 кВт·ч/нм³.

В результате химических реакций в плазме и последующей конденсации из газовой фазы происходит образование многокомпонентного нанопорошка с размерами частиц менее 30 нм, преобладающими компонентами в котором являются W_2C , WC_{1-x} , кроме того, в полученном нанопорошке присутствуют металлический вольфрам и свободный углерод.

Пример 2.

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в электродуговом плазменном генераторе смеси водяной пар (75 мол.%) - пропан (25 мол.%) с суммарным расходом 0.9 нм³/ч, вводится порошок хлорида меди $CuCl_2$ с расходом 0.15 кг/ч и пропан с расходом 0.18 нм³/ч, что соответствует соотношению элементов $(C_{общ}-O_{общ})/Cu=10.2$.

Полученный продукт представляет собой композицию из наночастиц металлической меди с размером менее 50 нм и углерода с содержанием 14 мас.%.
 Пример 3.

5 В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в электродуговом плазменном генераторе смеси диоксид углерода (45 мол.%) - метан (55 мол.%) с суммарным расходом 1.2 нм³/ч, вводятся пары тетрахлорида титана TiCl₄ с расходом 0.25 кг/ч, что отвечает соотношению элементов (C_{общ}-O_{общ})/Ti=4.07. Среднемассовая энтальпия плазменной струи на выходе из плазменного генератора
 10 составляет 3.8 кВт·ч/нм³.

Полученный продукт - нанопорошок карбида титана TiC_{1-x} с содержанием углерода 17.4 мас.% и удельной поверхностью 16 м²/г, что соответствует среднему
 15 размеру частиц 80 нм.

Формула изобретения

Способ получения нанопорошков систем элемент-углерод из элементов и их соединений в термической плазме, отличающийся тем, что процесс проводится в
 20 плазме смеси углеводорода с одним из компонентов или смесью компонентов из группы водяной пар - диоксид углерода, при этом в реагирующей системе поддерживается суммарное атомное содержание элементов - углерода C_{общ}, кислорода O_{общ} и элемента E_{1общ}, образующего систему элемент-углерод, отвечающее условию (C_{общ}-O_{общ})/E_{1общ}>K, где K - число атомов углерода,
 25 приходящееся на один атом элемента в брутто-формуле получаемого нанопорошка систем элемент-углерод.

30

35

40

45

50