



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015137006, 01.09.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.09.2015Дата регистрации:
12.04.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.09.2015

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2017 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 12.04.2017 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49, ИМЕТ
РАН

(72) Автор(ы):

Алексеев Николай Васильевич (RU),
Самохин Андрей Владимирович (RU),
Кирпичев Дмитрий Евгеньевич (RU),
Цветков Юрий Владимирович (RU),
Шиман Михаил Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 7615097 B2 (PLASMA
PROCESSES, INC), 10.11.2009. US 7547431 B2
(PPG INDUSTRIES OHIO, INC), 16.06.2009.
RU 2434807 C1 (УЧРЕЖДЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А.
БАЙКОВА РАН), 27.11.2011.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ И КОМПОЗИЦИЙ ЭЛЕМЕНТ-УГЛЕРОД

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии. Описан способ получения нанопорошков систем металл-углерод, состоящих из карбидов металлов и композиций металл-углерод, из хлоридных и оксидных соединений металлов и углеводородов в термической плазме электрических разрядов, в котором процесс проводится в плазме смеси насыщенных углеводородов с кислородом при атомном

соотношении элементов в смеси - углерода (С плазм) и кислорода (О плазм), отвечающем условию С плазм / О плазм = 1. Технический результат: разработан способ формирования нанопорошков систем металл-углерод, позволяющий снизить затраты энергии на генерацию потока термической плазмы. 2 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

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

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015137006, 01.09.2015**(24) Effective date for property rights:
01.09.2015Registration date:
12.04.2017

Priority:

(22) Date of filing: **01.09.2015**(43) Application published: **10.03.2017** Bull. № 7(45) Date of publication: **12.04.2017** Bull. № 11

Mail address:

119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, IMET RAN

(72) Inventor(s):

**Alekseev Nikolaj Vasilevich (RU),
Samokhin Andrej Vladimirovich (RU),
Kirpichev Dmitrij Evgenevich (RU),
Tsvetkov Yurij Vladimirovich (RU),
Shiman Mikhail Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i
materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj
akademii nauk (IMET RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF ELEMENTS CARBIDES AND ELEMENT-CARBON COMPOSITIONS OBTAINING**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method of producing of metal-carbon systems nanopowders consisting of metal carbides and metal-carbon compositions from chloride and oxide metals and hydrocarbons compounds in a thermal electrical discharges plasma, in which the process is carried out in a mixture plasma of saturated hydrocarbons with oxygen at the atomic ratio of

elements in the mixture - carbon (C plasmas) and oxygen (O plasmas), which corresponds to the condition of C plasmas/O plasmas = 1.

EFFECT: developed method for the formation of metal-carbon systems nanopowders makes it possible to reduce the energy expenditure on the generation of a thermal plasma flow.

2 tbl, 4 ex

Изобретение относится к порошковой металлургии. Карбиды металлов и композиции металл-углерод находят широкое применение для создания твердых, антифрикционных, электроконтактных и других материалов и покрытий.

Известны многочисленные способы получения порошков карбидов элементов и элемент-углеродных композиций, в том числе в потоках термической плазмы электрических разрядов, в виде нанопорошков с размерами частиц менее 100 нм.

Синтез карбида титана осуществлен в трехструйном плазменном реакторе при восстановлении оксида титана TiO_2 метаном и карбидизации метаном металлического титана в потоке азотной плазмы (А.К. Гарбузова и др. Плазменный синтез карбида титана: научное обоснование, технология, экономическая оценка. Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. Выпуск 32, с. 122-136, 2014 г.). Получен нанопорошок карбида титана состоящий из частиц кубической формы со средним размером 35 нм. В карбиде титана присутствуют примеси свободного углерода (1.2-1.6 мас. %), а также диоксида титана (6.5 мас. %) или титана (5.5 мас. %) в зависимости от вида используемого сырья. Наличие значительного количества примесей в получаемом карбиде титана является серьезным недостатком процесса.

Карбид вольфрама WC_{1-x} с размером частиц менее 20 нм получен при взаимодействии паравольфрамата аммония с метаном в потоке водородно-аргоновой плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне (Taegong Ryu et al, Plasma Synthesis of Tungsten Carbide Nanopowder from Ammonium Paratungstate, J. Am. Ceram. Soc., 2009, 92, 3, pp. 655-660). К недостаткам процесса относится использование инертного газа аргона для генерации термической плазмы, что приводит к повышению себестоимости получаемого продукта из-за необходимости нагрева аргона до высоких температур и, соответственно, увеличению энергозатрат.

Нанопорошки карбида кремния SiC получены в термической плазме смеси аргон-водород, генерируемой в ВЧ-плазмотроне, при взаимодействии тетрахлорида кремния $SiCl_4$ и этилена C_2H_4 (KlotzH.-D., MachR., OleszakF., SzulzewskyK., KramerW., SchierhornE. Nanocrystalline Ceramic SiC, TiC and SiC-TiC Powders Produced in an RF Induction Plasma, ISPC-12, Minneapolis, USA, 1995, pp. 1147-1152). Синтезированные в этих условиях порошки состояли из наночастиц преимущественно β -SiC со средним размером 20-50 нм, Как и в предыдущем варианте получения карбида вольфрама недостатком процесса является использование аргона, приводящее к увеличению затрат электроэнергии.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения нанопорошков систем элемент-углерод (патент РФ №2434807, 2010 г.), в котором процесс 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 E1 общ, образующего систему элемент-углерод, отвечающее условию $(C_{общ}-O_{общ})/E1_{общ} > K$, где K - число атомов углерода, приходящееся на один атом элемента в брутто-формуле получаемого нанопорошка систем элемент-углерод. Изобретение позволяет получать целевые нанопорошки без использования для получения плазмы дополнительных газов, не участвующих в химических реакциях.

Недостатком способа является использование для генерации плазмы смесей водяной пар (диоксид углерода) - углеводород, при нагреве которых до высоких температур происходят сильно выраженные эндотермические реакции, увеличивающие затраты

энергии на проведение процесса при требуемой температуре.

Технический результат достигается тем, что в способе получения нанопорошков системы металл-углерод, состоящих из карбидов металлов и композиций металл-углерод, из хлоридных и оксидных соединений металлов и углеводородов в термической плазме электрических разрядов, согласно изобретению процесс проводится в плазме смеси насыщенных углеводородов с кислородом при атомном соотношении элементов в смеси углерода (С плазм) и кислорода (О плазм), отвечающем условию $C \text{ плазм} / O \text{ плазм} = 1$.

Для реализации способа известный способ получения нанопорошков систем элемент-углерод (карбидов элементов, элемент-углеродных и элемент-карбид-углеродных композиций) из элементов и их соединений в плазме электрического разряда предлагается осуществлять с использованием в качестве плазмообразующих газов смесей углеводородов (природный, сжиженный газ, пары жидкого топлива) с кислородом при определенном атомном соотношении общего углерода (С) и общего кислорода (О) в смеси, отвечающем условию $C/O=1$. Для реализации способа к наиболее предпочтительным следует отнести насыщенные углеводороды, являющиеся основой природного газообразного углеводородного сырья (природный и сжиженный газ), а также бензина.

Указанные газообразные реагенты подаются в плазменный генератор при атомном соотношении $C/O=1$, где при прохождении через электрический разряд нагреваются до температуры 2500-6000 К и образуют высокотемпературный поток, состоящий из диссоциированного водорода и монооксида углерода. Перерабатываемое сырье, а также углеводороды вводятся в полученный высокотемпературный плазменный поток. Соотношение элементов C/O в составе плазмообразующего газа должно быть равно единице. При соотношении $C/O>1$ в плазменном генераторе возможно образование отложений углерода на стенках разрядного канала, приводящее к нарушению режима его работы, при соотношении $C/O<1$ в составе высокотемпературного потока будут присутствовать окислительные компоненты в виде продуктов диссоциации молекул диоксида углерода и водяного пара (О, ОН), препятствующие образованию целевых продуктов.

Для генерации плазмы могут использовать электродуговой, высокочастотный или сверхвысокочастотные плазмотроны, а также комбинированные схемы на их основе.

Отличительной особенностью и преимуществом предложенного процесса является использование в качестве плазмообразующего газа смесей углеводород-кислород, атомное соотношение элементов в которых удовлетворяет условию $C/O=1$, при этом для генерации термической плазмы не требуется использования дополнительных инертных или нейтральных компонентов, приводящее к увеличению затрат электроэнергии на их нагрев до высоких температур.

Достижение минимальных затрат энергии при использовании углеводород-кислородных смесей как плазмообразующего газа подтверждается результатами расчетов равновесных составов и энергетических характеристик взаимодействия метана и пропана с кислородом, воздухом, диоксидом углерода и водяным паром при атомном соотношении элементов $C/O=1$. В таблице 1 и 2 представлены затраты энергии (кДж), необходимые для получения 1 моля смеси восстановителей ($CO+H_2+H$) из метана (таблица 1) и пропана (таблица 2) в интервале температур 2000-6000 К. Указанные компоненты являются преобладающими в равновесной системе С-Н-О при атомном соотношении элементов $C/O=1$ в рассматриваемом диапазоне температур.

Как следует из приведенных таблиц, минимальные затраты энергии на получение

смеси восстановительных компонентов во всем рассмотренном диапазоне температур обеспечиваются для исходных смесей метан (пропан) - кислород. Аналогичные результаты характерны и для других углеводородов.

Предлагаемый процесс реализуется следующим образом.

5 В качестве исходного сырья могут использоваться различные соединения металлов - оксиды, галогениды, оксигалогениды, элементарноорганические соединения в порошкообразном, жидком или газообразном состоянии, при этом вид сырья не ограничивается указанными группами, однако наиболее предпочтительным является оксидное или хлоридное сырье, используемое в настоящее время в промышленном
10 масштабе. В состав исходного сырья могут входить соединения различных металлов.

Углеводороды в газообразном состоянии и кислород подается в плазменный генератор, где при прохождении через электрический разряд - дуговой, высокочастотный, сверхвысокочастотный, комбинированный - нагревается до температуры не менее 2500 К для обеспечения целевых физико-химических превращений,
15 приводящих к образованию водорода и монооксида углерода. Углеводороды и кислород должны подаваться в плазменный генератор отдельными потоками для исключения образования взрывоопасных смесей.

Исходное сырье и углеводород вводятся в плазменный поток в количествах, обеспечивающих образование целевых продуктов - нанопорошков систем металл-
20 углерод (карбидов элементов, металл-углеродных композиций). Полученный газодисперсный поток охлаждается и далее поступает в узел сепарации, например фильтр, где происходит разделение газообразных и дисперсных продуктов реакции.

Реализация способа представлена следующими примерами.

Пример №1

25 В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в электродуговом плазменном генераторе смеси метана (67.7 мольных %) и кислорода (33.3 мольных %) с суммарным расходом $1.3 \text{ м}^3/\text{ч}$ (норм. условия), вводится порошок триоксида вольфрама WO_3 с расходом 0.15 кг/ч и метан с расходом $0.3 \text{ м}^3/\text{ч}$ (норм. условия).

30 Атомное соотношение C/O в составе плазмообразующих газов равно единице, среднемолекулярная энтальпия плазменной струи на выходе из плазменного генератора составляет 4.7 кВтч/нм^3 .

Получаемый нанопорошок состоит из частиц с размерами менее 30 нм, преобладающими фазами в нем являются карбиды вольфрама W_2C , WC_{1-x} с
35 присутствием металлического вольфрама и свободного углерода.

Среднемолекулярная энтальпия плазменной струи 4.7 кВтч/нм^3 соответствует равновесной температуре 3500 К, и при этой температуре, исходя из таблицы 1, затраты энергии на получение 1 моля восстановителей ($\text{H}_2 + \text{H} + \text{CO}$) из смеси ($\text{CH}_4 + 0.5 \text{ O}_2$) составляют 163
40 кДж, для смесей ($\text{CH}_4 + 0.5 \text{ O}_2 + 1.88 \text{ N}_2$), ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) и ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) эта величина выше на 40%, 68% и 34% соответственно. На столько же увеличались бы и затраты энергии на получение целевых продуктов, т.е. нанопорошка, если бы метан - кислородная плазма с температурой 3500 К была заменена на другие указанные выше смеси с такой же температурой.

45 Пример №2

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в электродуговом плазменном генераторе смеси пропан (40 мольных %) - кислород (60 мольных %) с суммарным

расходом $1.2 \text{ м}^3/\text{ч}$ (норм. условия), вводится порошок меди CuCl_2 с расходом 0.1 кг/ч и пропан с расходом $0.2 \text{ нм}^3/\text{ч}$ (норм. условия). Атомное соотношение C/O в составе плазмообразующих газов равно единице, среднемассовая энтальпия плазменной струи на выходе из плазменного генератора составляет 1.7 кВтч/м^3 (норм. условия). Полученный продукт представляет собой композицию из наночастиц металлической меди с размером менее 40 нм и углерода с содержанием 9 массовых \% .

Среднемассовая энтальпия плазменной струи 1.7 кВтч/нм^3 соответствует равновесной температуре 3000 К , и при этой температуре затраты энергии на получение 1 моля восстановителей ($\text{H}_2+\text{H}+\text{CO}$) из смеси ($\text{C}_3\text{H}_8+1.5 \text{ O}_2$) составляют 80.4 кДж , для смесей ($\text{C}_3\text{H}_8+1.5 \text{ O}_2+5.62 \text{ N}_2$), ($\text{C}_3\text{H}_8+3 \text{ CO}_2$) и ($\text{C}_3\text{H}_8+3 \text{ H}_2\text{O}$) эта величина выше на 128% , 53% и 42% соответственно. На столько же увеличились бы и затраты энергии на получение целевых продуктов, т.е. нанопорошка, если бы пропан - кислородная плазма с температурой 3000 К была заменена на другие указанные выше смеси с такой же температурой.

Пример №3

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в электродуговом плазменном генераторе смеси метана (67.7 мольных \%) и кислорода (33.3 мольных \%) с суммарным расходом $1.3 \text{ м}^3/\text{ч}$ (норм. условия), вводится смесь паров тетрахлорида титана TiCl_4 с расходом 0.3 кг/ч и гексана C_6H_{14} с расходом 0.81 кг/ч . Атомное соотношение C/O в составе плазмообразующих газов равно единице, среднемассовая энтальпия плазменной струи на выходе из плазменного генератора составляет 2.7 кВтч/м^3 (норм. условия).

Полученный продукт представляет собой нанопорошок карбида титана TiC с удельной поверхностью $17 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднеповерхностному размеру частиц $d_{32}=72 \text{ нм}$.

Среднемассовая энтальпия плазменной струи 2.7 кВтч/нм^3 соответствует равновесной температуре 3000 К , и при этой температуре, исходя из таблицы 1, затраты энергии на получение 1 моля восстановителей ($\text{H}_2+\text{H}+\text{CO}$) из смеси ($\text{CH}_4+0.5 \text{ O}_2$) составляют 101 кДж , для смесей ($\text{CH}_4+0.5 \text{ O}_2+1.88 \text{ N}_2$), (CH_4+CO_2) и ($\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$) эта величина выше на 58% , 130% и 60% соответственно. На столько же увеличились бы и затраты энергии на получение целевых продуктов, т.е. нанопорошка, если бы метан - кислородная плазма с температурой 3500 К была заменена на другие указанные выше смеси с такой же температурой.

Пример №4

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в плазменном генераторе смеси паров бензина с брутто-формулой $\text{C}_{7.95}\text{H}_{17.9}$ (47 массовых \%) и кислорода (53 массовых \%) с суммарным расходом 2.26 кг/ч , вводится порошок парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ с расходом 0.2 кг/ч и пары бензина с расходом 0.15 кг/ч .

Атомное соотношение C/O в составе плазмообразующих газов - смеси бензина и кислорода - равно единице, среднемассовая энтальпия плазменной струи на выходе из плазменного генератора составляет 15.5 МДж/кг , что соответствует равновесной среднемассовой температуре 3900 К .

Получаемый нанопорошок состоит из карбидов молибдена Mo_2C и MoC_{1-x} , размер частиц которых составляет менее 40 нм .

Таблица 1.

Температура, К	$\text{CH}_4 + 0.5 \text{O}_2$	$\text{CH}_4 + 0.5 \text{O}_2 + 1.88 \text{N}_2$	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2000	43	78	185	106
2500	64	111	205	127
3000	101	160	233	162
3500	163	228	274	218
4000	224	286	312	273
4500	260	324	338	306
5000	283	362	361	328
5500	312	424	396	354
6000	361	538	462	396

Таблица 2.

Температура, К	$\text{C}_3\text{H}_8 + 1.5 \text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8 + 1.5 \text{O}_2 + 5.64 \text{N}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8 + 3 \text{CO}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8 + 3 \text{H}_2\text{O}$
2000	22	93	47	56
2500	44	130	71	77
3000	80	180	123	114
3500	141	245	177	175
4000	200	300	234	236
4500	235	338	281	271
5000	260	382	311	294
5500	292	458	336	322
6000	349	602	392	368

(57) Формула изобретения

Способ получения нанопорошков систем металл-углерод, состоящих из карбидов металлов и композиций металл-углерод, из хлоридных и оксидных соединений металлов и углеводородов в термической плазме электрических разрядов, отличающийся тем, что процесс проводится в плазме смеси насыщенных углеводородов с кислородом при атомном соотношении элементов в смеси углерода (С плазм) и кислорода (О плазм), отвечающем условию $\text{С плазм} / \text{О плазм} = 1$.