



(51) МПК
B22F 9/28 (2006.01)
C01B 31/30 (2006.01)
C01B 21/06 (2006.01)
C01B 21/076 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C22B 34/12 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016114851, 18.04.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.04.2016Дата регистрации:
13.12.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.04.2016

(43) Дата публикации заявки: 23.10.2017 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 13.12.2017 Бюл. № 35

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49, ФГБУН
Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ
РАН)

(72) Автор(ы):

Алексеев Николай Васильевич (RU),
Самохин Андрей Владимирович (RU),
Цветков Юрий Владимирович (RU),
Кирпичев Дмитрий Евгеньевич (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 3979500 A, 07.09.1976. RU
2311225 C1, 27.11.2007. US 4022872 A1,
10.05.1977. US 5147831 A1, 15.09.1992. US
3812239 A1, 21.05.1974.

(54) Способ получения порошка карбонитрида титана

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению порошка карбонитрида титана. Способ включает генерирование потока термической плазмы в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением, подачу в поток термической плазмы паров тетрахлорида титана, газообразного углеводорода и азота с обеспечением их

взаимодействия, осаждение порошка карбонитрида титана на стенки реактора с температурой в диапазоне 300-700°C и последующее его удаление. Обеспечивается снижение содержания примесей хлора в порошке.
1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B22F 9/28 (2006.01)
C01B 31/30 (2006.01)
C01B 21/06 (2006.01)
C01B 21/076 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C22B 34/12 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016114851, 18.04.2016**(24) Effective date for property rights:
18.04.2016Registration date:
13.12.2017

Priority:

(22) Date of filing: **18.04.2016**(43) Application published: **23.10.2017 Bull. № 30**(45) Date of publication: **13.12.2017 Bull. № 35**

Mail address:

119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, FGBUN Institut
metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova
Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):

**Alekseev Nikolaj Vasilevich (RU),
Samokhin Andrej Vladimirovich (RU),
Tsvetkov Yuriy Vladimirovich (RU),
Kirpichev Dmitrij Evgenevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD FOR PRODUCING POWDER OF TITANIUM CARBONITRIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes generating a thermal plasma stream in a plasma reactor with a limited jet stream, feeding titanium tetrachloride vapour, a gaseous hydrocarbon and nitrogen to the thermal plasma stream, ensuring their interaction, depositing the

titanium carbonitride powder onto the walls of the reactor at a temperature in the range of 300-700°C and then deleting it.

EFFECT: decreasing the content of chlorine impurities in the powder.

1 ex

RU 2 638 471 1 C2

RU 2 638 471 C2

Изобретение относится к области порошковой металлургии. Карбонитрид титана обладает уникальной совокупностью физико-химических и физико-механических характеристик: высокими значениями температуры плавления, теплопроводности, химической стабильности, твердости, прочности, в том числе и при высоких температурах [Hugh O. Pierson. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications. William Andrew Publ., 1997, 362 pp.]. Эти свойства обуславливают широкое применение материалов на основе карбонитрида титана в различных технических приложениях, в частности в производстве режущего инструмента, износостойких деталей и покрытий, модификаторов металлов и сплавов и др. Для получения материалов и изделий на основе карбонитрида титана используются методы порошковой металлургии (за исключением нанесения покрытий осаждением из газовой фазы).

Известны способы получения порошков карбонитрида титана, в том числе в потоках термической плазмы электрических разрядов при использовании в качестве сырья тетраоксида титана.

Известен способ получения нанопорошка карбонитрида титана в потоке азотной плазмы, генерируемой СВЧ-плазмотроном, из реакционной парогазовой смеси, содержащей пары тетраоксида титана, водород и углеводороды. Способ обеспечивает получение нанопорошка карбонитрида титана состава $TiC_{0,5-0,7}N_{0,5-0,3}$ с размером частиц до 50 нм. [Батенин В.М., Климовский И.И., Лысов Г.В., Троицкий В.Н. Получение ультрадисперсных нитридов в плазме СВЧ-разряда. В кн. СВЧ-генераторы плазмы: Физика, техника, применение. Энергоатомиздат, 1988, с. 197-202].

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения субмикронного порошка карбида титана (патент США №3812239, 1974 г.), в котором синтез карбида титана осуществляется при взаимодействии галогенида титана (в частности, тетраоксидом титана) с углеводородом в потоке водородсодержащей термической плазмы. Выделение частиц полученного карбида титана происходит на фильтре после охлаждения газодисперсного потока.

Общим недостатком приведенных выше способов является неизбежное присутствие в получаемом порошке карбонитрида и карбида титана примесей хлора, связанных с сорбцией субмикронными частицами карбида титана молекул хлористого водорода, который является продуктом реакции восстановления исходного тетраоксида титана водородом. Помимо хлористого водорода частицы карбида титана могут сорбировать молекулы хлоридов титана в случае неполного превращения исходного галогенида титана в целевой продукт.

Техническим результатом изобретения является снижение содержания примесей общего хлора в порошках карбонитрида титана, получаемых из тетраоксида титана в термической плазме электрических разрядов.

Для достижения технического результата известный способ получения предлагается проводить в реакторе с ограниченным струйным течением (например, патент РФ №2311225, 2007 г.), в котором стенки, на которые осаждается порошок, имеют температуру в диапазоне 300-700°C и процесс состоит из последовательности циклов, включающих следующие стадии: 1 - проведение процесса с участием всех реагентов; 2 - выдержка осажденного в реакторе порошка в газовой среде при работающем плазмотроне без подачи тетраоксида титана и углеводорода; 3 - удаление порошка со стенок реактора, проводимое также при отсутствии подачи тетраоксида титана и углеводорода.

Отличительной особенностью и преимуществом предложенного способа является

повышенная температура поверхности осаждения порошка в реакторе и цикличность процесса, воспроизводящего стадии, включающие синтез порошка целевого продукта, его осаждение на стенках реактора, термообработку порошкообразного продукта в атмосфере, не содержащей соединений хлора и обеспечивающей десорбцию соединений хлора с поверхности частиц и тем самым очистку целевого продукта, который затем удаляется со стенок в емкость-сборник.

Температура стенок реактора, на которую осаждается получаемый порошковый продукт, должна находиться в диапазоне 300-700°C, при более низких температурах уменьшается скорость десорбции, что требует увеличения времени соответствующей стадии процесса и, соответственно, снижает эффективность процесса в целом. При температурах выше 700°C будет происходить спекание частиц порошка, снижающее его качество. Эффект спекания может особенно проявляться при получении наноразмерных порошков.

Предлагаемый процесс реализуется следующим образом. В электроразрядный генератор термической плазмы (электродуговой, высокочастотный, сверхвысокочастотный, комбинированный) при синтезе карбида титана подается смесь водорода с азотом, при этом в смеси может присутствовать и инертный газ. В плазменном генераторе при прохождении через электрический разряд газы нагреваются и формируется поток термической плазмы. На выходе из плазмотрона в этот поток вводятся пары тетрахлорида титана и углеводорода с возможными добавками азота, водорода и инертных газов. В результате химического взаимодействия указанных компонентов в высокотемпературном потоке происходит образование частиц карбонитрида титана, которые осаждаются на стенке реактора и образуют слой порошка. По истечении определенного времени прекращается подача паров тетрахлорида титана, одновременно прекращается и подача углеводорода. Газовая среда в реакторе при этом состоит из смеси водорода с азотом при возможном присутствии инертного газа, что обеспечивает при указанных выше температурах в слое порошка (300-700°C) десорбцию хлорсодержащих соединений - хлористого водорода и хлоридов титана с поверхности частиц, снижая тем самым содержание примесей общего хлора в целевом продукте. Прекращение подачи тетрахлорида титана и углеводорода происходит в течение некоторого определенного времени, по истечении которого полученный порошок удаляется со стенок реактора механическим или газодинамическим методом в сборник целевого продукта. После завершения стадии очистки реактора возобновляется подача тетрахлорида титана и углеводорода. Указанный цикл повторяется до остановки процесса в целом.

Реализация способа представлена следующим примером.

Пример.

Процесс получения нанопорошка карбонитрида титана проводится в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением при соотношении (диаметр реактора)/ (диаметр сопла электродугового плазмотрона) = 20. Поток термической плазмы генерируется в электродуговом плазменном генераторе при нагреве смеси водорода, азота и аргона (35 об. % H₂, 28 об. % N₂, 37 об. % Ar), подаваемой с расходом 2.4 м³/ч (норм. усл.). Полезная энтальпия плазменного потока составляет 4.6 кВтч/м³ (норм. усл.). В плазменный поток подаются пары тетрахлорида титана с расходом 0.2 кг/ч, метан с расходом 0.014 м³/ч (норм. усл.) и азот с расходом 0.57 м³/ч (норм. усл.) при температуре 160°C. В результате реакции происходит образование наночастиц карбонитрида титана, которые осаждаются на стенке реактора, имеющей среднюю

температуру 650°C. По истечении 30 минут подача тетрахлорида прекращается и в течение последующих 10 минут в реактор поступает только смесь водорода, азота и аргона, нагретая в плазмотроне, а затем в течение 1 минуты проводится очистка стенок реактора от нанопорошка, который поступает в сборник целевого продукта.

5 Полученный нанопорошок является карбонитридом титана (содержание углерода - 7.8 мас. %, содержание азота 12.8 мас. %) с удельной поверхностью 15 м²/г, содержание общего хлора в целевом продукте по результатам химического анализа составляет менее 0.1 массовых процента.

10 (57) Формула изобретения

Способ получения порошка карбонитрида титана, включающий генерирование потока термической плазмы в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением, подачу в поток термической плазмы паров тетрахлорида титана, газообразного углеводорода и азота с обеспечением их взаимодействия и осаждение порошка

15 карбонитрида титана на стенки реактора с последующим его удалением, отличающийся тем, что порошок карбонитрида титана осаждают на стенки реактора с температурой в диапазоне 300-700°C.

20

25

30

35

40

45