



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2011152724/02**, **22.12.2011**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.12.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **22.12.2011**(45) Опубликовано: **10.08.2013** Бюл. № 22(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2349424 C1**, **20.03.2009**. **RU 2432231 C2**, **27.10.2011**. **RU 2397843 C2**, **27.08.2010**. **EP 1579936 A1**, **28.09.2005**. **US 7449044 B2**, **11.11.2008**.

Адрес для переписки:

**174411, Новгородская обл., г. Боровичи, м.
Перевалка, 9, ООО "НОРМИН", А.Н.
Новикову**

(72) Автор(ы):

Новиков Александр Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

**Общество с ограниченной
ответственностью "НОРМИН" (RU)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА МЕТАЛЛА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к производству металлических наноразмерных порошков. Может использоваться в химической промышленности и машиностроении. Исходный порошок оксидных соединений металлов с размерами частиц не более 50 мкм подают в реактор газоразрядной плазмы транспортирующим газом. Нагревают исходный материал выше температуры

сублимации оксидов, испаряют оксид металла и восстанавливают оксиды металлов в потоке водорода или его смеси с азотом или аргоном. Металлический порошок выделяют при охлаждении паров металла пульсирующим потоком инертного газа при его расходе $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ м³/с. Обеспечивается предотвращение или минимизация агломерации конденсированных наноразмерных частиц металлического порошка. 5 з.п. ф-лы, 3 пр.

RU
2
4
8
9
2
3
2
C
1

RU
2
4
8
9
2
3
2
C
1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B22F 9/28 (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011152724/02, 22.12.2011**(24) Effective date for property rights:
22.12.2011

Priority:

(22) Date of filing: **22.12.2011**(45) Date of publication: **10.08.2013 Bull. 22**

Mail address:

**174411, Novgorodskaja obl., g. Borovichi, m.
Perevalka, 9, OOO "NORMIN", A.N. Novikovu**

(72) Inventor(s):

Novikov Aleksandr Nikolaevich (RU)

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvenost'ju
"NORMIN" (RU)****(54) METHOD OF PRODUCING METAL NANO-SIZED POWDERS**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to power metallurgy, particularly, to production of metallic nano-sized powders. Initial powder of metal oxide compounds with particle size not exceeding 50 mcm is fed by carrier gas into reactor of gas discharge plasma. Initial material is heated to temperature

exceeding that of oxides sublimation to evaporate metal and to reduce metal oxides in hydrogen flow or its mix with nitrogen or by argon. Metallic powder is isolated on cooling metal vapors by pulsating inert gas flow at gas flow rate of $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ m³/s.

EFFECT: ruled out or minimised agglomeration of condensed nano-sized particles.

7 cl, 3 ex

Изобретение относится к технологиям производства металлических наноразмерных порошков, и может быть использовано для производства порошков чистых металлов, а также металлических сплавов в химической промышленности, порошковой металлургии, машиностроении и других областях промышленности.

Известны два основных способа получения металлических наноразмерных порошков: химический и физический. Химический способ включает в себя осаждение в водных растворах и восстановление порошка из оксидов и гидроксидов металлов. Физический - это высокотемпературное испарение металла и последующая его конденсация, или способ получения порошков механическим измельчением (механоактивация). Последний способ из-за низкой производительности используется исключительно в специальных производствах порошков.

Известен способ получения порошка никеля /1/ путем восстановления основного карбоната никеля в водной среде при температуре 80-90°C, в соответствии с которым восстановление осуществляют водным раствором гидразингидрата с концентрацией гидразина не менее 4 моль/л при мольном отношении гидразина к никелю не менее 1,3.

Известен способ получения нанодисперсного порошка меди /2/ восстановлением, который включает смешение соли меди с раствором глюкозы, растворение соли при нагревании, введение гидроксида натрия, выдержку в изотермическом режиме и последующее выделение металлической меди в виде нанодисперсного порошка. В качестве соли меди используют сульфат меди. Авторы изобретения считают, что этот способ упрощает и снижает себестоимость технологии получения наноразмерных порошков меди за счет сокращения количества технологических операций синтеза.

Способ получения наноразмерного металлического порошка, описанный в патенте /3/ заключается в измельчении трудно деформируемого материала с аморфной структурой в высокоскоростном дезинтеграторе за счет относительного движения ударных элементов с регламентируемой скоростью и частотой ударов.

Предварительно отбирают материал с исходным размером частиц не более 80 мкм, подвергают его термообработке, при которой формируют нанокристаллические включения в аморфной матрице. Измельчают при скоростях относительного движения ударных элементов 410-450 м/с и частоте ударов 5000-8000 уд./с. Технический результат заключается в получении более мелкого порошка.

Известен способ получения наноразмерных порошков железа, меди, никеля, кобальта, вольфрама, молибдена и металлических сплавов, который включает химическое осаждение, по меньшей мере, одного гидроксида металла раствором щелочи с образованием суспензии, диафильтрацию полученной суспензии с отделением раствора по меньшей мере одного гидроксида металла, его дегидратацию, предварительный нагрев по меньшей мере одного гидроксида металла и его восстановление с получением металлического порошка и последующую пассивацию указанного порошка, при этом одновременно с диафильтрацией осуществляют сорбционную очистку суспензии, а восстановление гидроксида металла и пассивацию металлического порошка осуществляют при активном перемешивании материала /4/. Указанный способ позволяет получить наноразмерный металлический порошок со структурой частиц, обладающих низким уровнем искажений и отсутствием протяженных дефектов, а также высокочистый металлический порошок, состоящий из частиц монодисперсного состояния при сохранении узкого фракционного состава и заданной морфологии, и обеспечивает возможность регулирования дисперсности на всех стадиях технологического процесса.

Способы испарения (конденсации), или газофазный синтез получения

нанопорошков металлов, основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой. Фазовые переходы пар - жидкость - твердое тело или пар - твердое тело происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок.

5 Сущность способа состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным
10 способом, пропусканием электрического тока через проволоку.

В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта, испарение и конденсацию проводят в вакууме, в инертном газе, в потоке газа или плазмы. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. В атмосфере гелия частицы будут иметь меньший размер,
15 чем в атмосфере аргона - более плотного газа. Таким методом получают порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al. Размер частиц при этом - десятки нанометров. В свое время появился, а в дальнейшем утвердился способ получения наноматериалов путем электрического взрыва проволок (проводников). В этом случае в реакторе между электродами
20 помещают проволоки металла, из которого намечается получение нанопорошка, диаметром 0,1-1,0 мм. На электроды подают импульс тока большой силы (104-106 А/мм²). При этом происходит мгновенный разогрев и испарение проволок. Пары металла разлетаются, охлаждаются и конденсируются. Процесс идет в атмосфере гелия или аргона. Наночастицы оседают в реакторе. Таким способом получают
25 металлические (Ti, Co, W, Fe, Mo) и оксидные (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) нанопорошки с крупностью частиц до 100 нм.

Известен способ получения металлических наноразмерных порошков /5/, который включает в себя нагревание исходного металла в потоке инертного газа до
30 температуры испарения исходного металла с образованием паров металла в потоке инертного газа и выделение из названного потока инертного газа металлического порошка при температуре ниже температуры плавления исходного металла. Нагревание исходного металла осуществляют пучком электронов, обладающим
35 энергией 0,4-3 МэВ и мощностью не более 200 кВт, при давлении, близком к атмосферному, и расходе потока инертного газа 0,5-25000 л/мин. Инертным газом является аргон, или гелий, или неон, или криптон, или углекислый газ, или их смесь. Исходным металлом может быть практически любой известный металл или два металла, которые нагревают совместно.

40 В изобретении /6/ металлические нанопорошки получают разложением карбонила металла при использовании индукционной плазменной горелки при температуре 3000-11000 К. Карбонилы металлов отличаются низкой температурой разложения и сублимации металлов, в результате чего при охлаждении образуется мелкодисперсные сферические частицы металлов. Карбонил металла является, по крайней мере, одним
45 карбонилем, выбранным из группы, состоящей из карбонила никеля, карбонила железа, карбонила меди, карбонила кобальта, карбонила хрома, карбонила молибдена, карбонила вольфрама и карбонила рутения. Наноразмерные частицы быстро охлаждают в реакторе, расположенном с выходной стороны плазменной
50 горелки. Газ-носитель является, по меньшей мере, одним газом, выбранным из группы, состоящей из гелия, аргона, азота, водорода и монооксида углерода. Для образования плазмы пользуются, по меньшей мере, одним газом, выбранным из группы, состоящей из гелия, аргона, азота и водорода. Экранирующим газом может

быть один из газов: гелий, аргон, азот или водород. Газ для быстрого охлаждения может быть одним из газов: аргон, азот, кислород, аммиак или метан. Время нахождения карбонила в факеле плазмы - 0,001-10 секунд. Частицы металлических нанопорошков имеют типичный средний размер от 1 до 100 нм.

5 Способ получения нанопорошков описан в патентах США /7/. Плазменная установка устроена таким образом, что направление потоков плазмообразующего газа, реакционного газа и газа, тормозящего скорость частиц металла, изменяется в зависимости от требуемого времени нахождения материала в реакционной зоне и
10 времени охлаждения частиц металла. В плазменный реактор могут вводиться легирующие компоненты.

Способ получения наноразмерного порошка вольфрама описан в патенте /8/. В результате сублимации вольфрам содержащего соединения, выделяют вольфрам в атмосфере инертного газа при давлении ниже атмосферного. В качестве исходного
15 материала используют этилат вольфрама, хлорид вольфрама и гексакарбонил вольфрама. Аналогичным способом возможно получение нанопорошков карбида вольфрама, как следует из патента /9/.

Известен способ получения порошков на основе карбида вольфрама,
20 предложенный в патенте /10/. В плазменном реакторе восстанавливают кислородсодержащие соединения углеводородами с использованием плазмы электрического разряда с получением смеси нанопорошков, состоящей из WC, WC₂, вольфрама и свободного углерода, с содержанием общего углерода 5,5-7,0 мас.% и удельной поверхностью 15-60 м²/г. После усреднения полученная смесь порошков
25 подвергается термообработке в присутствии водорода при температуре 850-1300°C с получением порошка на основе WC. Полученный порошок имеет гексагональную структуру и широкий диапазон среднего размера частиц от 0,03 до 1 мкм. В реактор дополнительно подают соединения металлов, выбранных из групп V, Cr, Nb, Ta, в
30 количестве 0,1-3,0 мас.%, с получением соответствующих карбидов, являющихся ингибиторами роста зерен при компактировании твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

Авторами патента предложено устройство для получения нанопорошков оксидов металлов /11/. Устройство отличается возможностью варьирования направлениями
35 газовых потоков, что позволяет изменять характеристики получаемых нанопорошков оксидов металлов.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является патент (прототип), в котором описано получение наноразмерных порошков в
40 плазменной установке, конструкция которой позволяет удалять осаждаемый нанопорошок металлов с различных поверхностей реактора /12/. Реактор имеет определенное соотношение геометрических размеров, связывающие выходной диаметр сопла плазмотрона, диаметр и длину реактора. Поверхности реактора, на
45 которых осаждается получаемый нанопорошок, имеют специальные очистители для удаления нанопорошка. Реактор позволяет повысить температуру плазмы для осуществления процессов, не допуская при этом спекания получаемых нанопорошков, получить нанопорошок без загрязнения грубодисперсными включениями спеков.

Недостатками прототипа, как и других цитируемых изобретений, является
50 невозможность предупреждения образования спеков и агломератов сконденсированных порошков и сложность конструкции удаления отложений нанопорошка с разных поверхностей реактора.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является получение

металлических наноразмерных порошков с минимальным содержанием спеков и агломератов.

Технический результат достигается тем, что в способе получения наноразмерных порошков металлов, включающем подачу исходного порошка оксидных соединений металлов с размерами частиц не более 50 мкм в реактор газоразрядной плазмы транспортирующим газом, нагревание исходного оксидного материала выше температуры сублимации исходных оксидов металла, испарение оксида металла и восстановление оксидных соединений металлов в потоке водорода или его смеси с азотом или аргоном, выделение металлического порошка при охлаждении паров металла инертным газом до температуры ниже температуры плавления металла, при этом инертный газ для охлаждения подают форсункой с пульсирующим вводом газа.

Пульсирующий ввод инертного газа обеспечивают использованием форсунки с импеллером. Применение более крупных исходных порошков оксидных соединений металлов нежелательно, т.к. при этом не будет обеспечиваться полная переработка исходного сырья в плазменном потоке.

Общим свойством всех малых металлических частиц является их агломерированность. Металлические нанопорошки обладают повышенной реакционной способностью, в частности они спекаются при относительно низких температурах. Высокая химическая активность нанопорошков связана с их метастабильностью и энергонасыщенностью, т.к. их образование происходит в сильно неравновесных условиях. Средняя скорость охлаждения частиц составляет 10^9 К/сек. Спекание нанопорошков металлов приводит к образованию в нанопорошке объемных агломератов из прочносвязанных частиц - фрактальных кластеров. Наночастицы объединяются между собой, образуя агломераты или цепочные структуры. Как правило, цепочные структуры из мелких частиц группируются вокруг крупных частиц. Согласно теории взаимного заряжения /13/ крупные частицы заряжены противоположно мелким частицам. Это явление негативно сказывается на формировании изделий из нанодисперсных порошков. Поэтому решение проблемы получения металлических порошков с минимальным содержанием агломератов является очень актуальным.

Среди многочисленных методов борьбы с образованием агломератов и спеков из нанопорошков используются такие методы, как уменьшение контакта между частицами путем их покрытия (капсулирования), которое затем, перед компактированием, удаляется. Этот способ приводит к дополнительным технологическим операциям и, поэтому, малоэффективен.

Механические способы вибрации поверхности приемных камер, где происходит конденсация наноразмерных порошков, малоэффективны, т.к. не влияют на поведение частиц в объеме камеры. Также неэффективно использование ультразвуковой энергии для предотвращения агломерации наночастиц, т.к. этот метод эффективен для сплошных сред.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом. Исходный порошок оксидных соединений металлов, с размерами частиц не более 50 мкм подают в реактор газоразрядной плазмы транспортирующим газом - азотом или аргоном. Плазмообразующим газом служит водород или его смесь с азотом или аргоном. При температуре, выше температуры сублимации исходного оксида металла, происходит испарение оксида металла и восстановление оксидных соединений металлов в потоке водорода или его смеси с азотом или аргоном, с образованием в газовой фазе паров металла, которые на выходе из плазменного реактора подхватываются потоком

охлаждаемого инертного газа и осаждаются в водоохлаждаемом приемнике при температуре ниже температуры плавления металла и частично выносятся газовым потоком в фильтр. Для предотвращения или минимизации агломерации конденсированных наноразмерных частиц металлического порошка поток охлаждаемого инертного газа подается форсункой, с пульсирующим вводом газа. Таким образом, вместо равномерного ламинарного потока создается турбулентность. Ламинарный поток охлаждаемого газа при соприкосновении со стенками водоохлаждаемого приемника образует так называемый «пограничный слой», который способствует агломерации наноразмерного металлического порошка. Пульсирующий турбулентный поток позволяет избежать образования «пограничного слоя». Кроме того, вибрация плотного газового потока создает дополнительные колебания металлических наночастиц, что также уменьшает вероятность образования агломератов конденсируемого металлического порошка. Пульсирующий ввод охлаждаемого инертного газа осуществляется форсункой с прерывателем подачи газа, выполненным в виде импеллера. Изменением скорости потока инертного охлаждаемого газа (расхода инертного газа) изменяют скорость вращения импеллера, т.е. частоту импульса газового потока. Расход инертного газа варьировали в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ м³/сек. Такой расход инертного газа обеспечивал скорость вращения импеллера, при которой импульсный поток газа позволял получать металлические порошки с типовыми размерами 0,5-100 нм и удельной поверхностью 10-55 м²/г.

Способ реализуется следующим способом.

Пример 1.

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в плазменном генераторе смеси водорода (70 об.%) и азота (30 об%), транспортирующим газом азотом вводится порошок оксида меди с размером частиц <50 мкм. В результате сублимации исходного оксида меди и восстановления водородом в газовой фазе образуется металлическая медь, которая на выходе из плазменного реактора подхватывается пульсирующим потоком инертного газа аргона при его расходе $5 \cdot 10^{-4}$ м³/сек. Сконденсированный в водоохлаждаемой приемной камере порошок меди имел средний размер частиц 30 нм и удельную поверхность 35 м²/г.

Пример 2.

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в плазменном генераторе водорода (100 об.%), транспортирующим газом аргоном вводится порошок триоксида вольфрама с размером частиц <50 мкм. В результате сублимации исходного триоксида вольфрама и восстановления водородом в газовой фазе образуется металлический вольфрам, который на выходе из плазменного реактора подхватывается пульсирующим потоком инертного газа криптона при его расходе $2 \cdot 10^{-5}$ м³/сек. Сконденсированный в водоохлаждаемой приемной камере порошок вольфрама имел средний размер частиц 20 нм и удельную поверхность 45 м²/г.

Пример 3.

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в плазменном генераторе смеси водорода (50 об.%) и аргона (50 об.%), транспортирующим газом азотом вводится порошок оксида алюминия с размером частиц <50 мкм. В результате сублимации исходного оксида алюминия и восстановления водородом в газовой фазе образуется металлический алюминий, который на выходе из плазменного реактора подхватывается пульсирующим потоком инертного газа гелия при его расходе $1 \cdot 10^{-3}$

м²/сек. Сконденсированный в водоохлаждаемой приемной камере порошок алюминия имел средний размер частиц 40 нм и удельную поверхность 30 м²/г.

Гранулометрический анализ наноразмерных порошков металлов, полученных в приведенных примерах, показал, что металлические порошки имели однородную структуру без агломератов. Предложенный способ получения наноразмерных порошков металлов отличается высокой эффективностью и надежностью его реализации и может быть использован для производства порошков чистых металлов, а также металлических сплавов в химической промышленности, порошковой металлургии, машиностроении и других областях промышленности.

Список цитируемых источников:

1. Чапайкина Р.А., Сафин Б.Р., Стародумов В.П., Крутовская Л.А. Способ получения порошка никеля. Патент РФ 2102191, 20.01.1998

2. Сименюк Г.Ю., Образцова И.И., Еременко Н.К. Способ получения нанодисперсного порошка меди. Патент РФ 2426805, 21.12.2009.

3. Коркина М.А., Земляницын Е.Ю., Фармаковский Б.В., Самоделкин Е.А., Васильев А.Ф., Тараканова Т.А., Маренников Н.В. Способ получения наноразмерного металлического порошка. Патент РФ 2397024. 20.08.2010.

4. Новиков А.В., Новиков С.А., Гуреев А.К. Способ получения ультрадисперсного металлического порошка. Патент РФ 2170647, 20.07.2001.

5. Бардаханов С.П. Способ получения металлических наноразмерных порошков. Патент РФ 2432231, 27.01.2011.

6. Paserin V., Adams R.S., Boulos M.I., Jurewicz J., Guo J. Способ получения металлических нанопорошков разложением карбонила металла при использовании индукционной плазменной горелки. US Patent 7,967,891, 28.06.2011.

7. Boulos M.I., Jurewicz J.W., Nessim C.A., Получение нанопорошков оксидов металлов и устройство для их получения. US Patent 6,994,837. 07.02.2006. Boulos M.I., Jurewicz J.W., Nessim C.A., Устройство для синтеза в плазме нанопорошков оксидов металлов. US Patent 7,501,599, 10.03.2009.

8. Kim B.K., Kim J.C. Способ получения нанопорошков W из паровой фазы низкого давления. US Patent 7,208,028 24.04.2007.

9. Kim B.K., Kim J.C. На Gook H., Choi C.J. Способ получения нанопорошков WC из паровой фазы низкого давления. US Patent 7,118,724. 10.10.2006.

10. Благовещенский Ю.В., Алексеев Н.В., Самохин А.В., Мельник Ю.И., Цветков Ю.В., Корнев С.А. Способ получения порошков на основе карбида вольфрама. Патент РФ 2349424. 20.03.2007.

11. Plischke J.K., De La Veaux S.C., Frerichs S.R., Witt J.L., Normand C. Устройство для получения нанопорошков оксидов металлов. US Patent 7,465,430. 16.12.2008.

12. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков. Патент РФ 2 331 225. 27.11.2007.

13. Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Н.С. и др. ЖЭТФ. - 1986. - Т.91. - С.1050 - 1062.

Формула изобретения

1. Способ получения наноразмерных порошков металлов, включающий подачу исходного порошка оксидных соединений металлов с размерами частиц не более 50 мкм в реактор газоразрядной плазмы транспортирующим газом, нагревание исходного оксидного материала выше температуры сублимации исходных оксидов металла, испарение оксида металла, восстановление оксидных соединений металлов в

потоке водорода или его смеси с азотом или аргоном, выделение металлического порошка при охлаждении паров металла инертным газом до температуры ниже температуры плавления металла, отличающийся тем, что охлаждение паров металла осуществляют пульсирующим потоком инертного газа при его расходе $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ м³/с.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходным оксидным материалом может быть один из оксидов следующих металлов: Ti, Zr, Hf, Cr, Cu, Mo, W, V, Ta, Nb, Al, Si, Pb, Sn, Na, K, Mg, Ca, Zn, Fe, Co, Ni.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве транспортирующего газа применяют аргон или азот.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве плазмообразующего газа используют водород или его смесь с азотом или аргоном.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве инертного газа для охлаждения применяют один из следующих газов: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что пульсирующий ввод инертного газа для охлаждения осуществляют с помощью форсунки с импеллером.