



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B22F 9/14 (2020.02); B22F 1/02 (2020.02); C23C 16/513 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019124745, 01.08.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.08.2019Дата регистрации:
21.07.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.08.2019

(45) Опубликовано: 21.07.2020 Бюл. № 21

Адрес для переписки:

660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.
38, ИФ СО РАН, отдел патентной и
изобретательной работы

(72) Автор(ы):

Чурилов Григорий Николаевич (RU),
Николаев Никита Сергеевич (RU),
Внукова Наталья Григорьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение "Федеральный
исследовательский центр "Красноярский
научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ЧУРИЛОВ Г.Н. и др. Генератор
плазмы с магнитно-вихревой стабилизацией
и возможности его применения. Письма в
ЖТФ, 2019, т. 45, вып. 1. RU 2412784 C2,
27.02.2011. RU 2537678 C1, 10.01.2015. ВУ 7993
C1, 30.04.2006. WO 1993002787 A1, 18.02.1993.

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности, к плазменному синтезу порошка со структурой ядро-оболочка. Частицы, поверхность которых покрывается оболочкой, подают в реакционную камеру посредством вихревого плазменного потока, материал оболочки вводят в виде термически нестабильного металлокомплекса вместе с вихревым потоком стабилизирующего газа, насыщенного его парами, частота вращения которого больше, чем у плазменного потока. Поток стабилизирующего газа и плазменный поток движутся в реакционной камере между

нижним и верхним электродами. Синтез осуществляют в потоке стабилизирующего газа посредством термического разложения металлокомплекса на нагретой поверхности частиц исходного порошка, поверхность которых покрывается оболочкой, и формирования на ней сплошной металлической оболочки. Частицы со структурой ядро-оболочка выводят из реакционной камеры потоком стабилизирующего газа, а непокрытые - плазменным потоком. Обеспечивается увеличение в порошке количества частиц со структурой ядро-оболочка до 80 вес. % от всех попадающих в плазму частиц. 3 ил.

RU 2 727 436 C1

RU 2 727 436 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B22F 9/14 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)
C23C 16/513 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B22F 9/14 (2020.02); B22F 1/02 (2020.02); C23C 16/513 (2020.02)(21)(22) Application: **2019124745, 01.08.2019**(24) Effective date for property rights:
01.08.2019Registration date:
21.07.2020

Priority:

(22) Date of filing: **01.08.2019**(45) Date of publication: **21.07.2020** Bull. № 21

Mail address:

**660036, g. Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50, str.
38, IF SO RAN, otdel patentnoj i izobretatelnoj
raboty**

(72) Inventor(s):

**Churilov Grigorij Nikolaevich (RU),
Nikolaev Nikita Sergeevich (RU),
Vnukova Natalya Grigorevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj
issledovatel'skij tsentr "Krasnoyarskij nauchnyj
tsentr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii
nauk" (RU)**(54) **METHOD FOR SYNTHESIS OF POWDERS WITH CORE-SHELL STRUCTURE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to powder metallurgy, particularly, to plasma synthesis of powder with core-shell structure. Particles coated with a shell are fed into the reaction chamber by means of a vortex plasma flow; the cladding material is introduced in the form of a thermally unstable metal complex together with a vortex flow of stabilizing gas saturated with its vapours, the rotation frequency of which is higher than that of the plasma flow. Stabilizing gas flow and plasma flow move in reaction chamber between lower and upper electrodes. Synthesis is carried out in stabilizing

gas flow by thermal decomposition of metal complex on heated surface of particles of initial powder, surface of which is coated with shell, and formation of solid metal shell on it. Particles with core-cladding structure are removed from reaction chamber by flow of stabilizing gas, and uncovered particles - by plasma flow.

EFFECT: increased amount of particles with core-cladding structure up to 80 wt % of all particles falling into plasma.

1 cl, 3 dwg

Изобретение относится к области плазменного синтеза наноматериалов и может быть использовано для производства частиц со структурой ядро-оболочка.

Известен способ синтеза частиц, в котором получают ультрадисперсный порошок путем воздействия на сырье плазмой высокочастотного индукционного разряда атмосферного давления Н-формы при напряжении на индукторе 100-200 В и температуре разряда 2000-10000°С, а затем модифицируют полученный на первой стадии порошок, воздействуя на него плазмой высокочастотного индукционного разряда атмосферного давления Е-формы при напряжении на индукторе 3,0-3,5 кВ и температуре в разряде 300-1000°С и при одновременной подаче в плазму модифицирующего реагента [RU 2492027 C1 МПК В22F 9/02 В01J 19/08 С23С 4/00, опубл.].

Недостатком данного способа синтеза является то, что при одностадийном способе синтеза часть сырья из зоны синтеза неизбежно будет поступать в область модификации порошка, что приводит к образованию нежелательных примесей в порошке. Так же одновременный нагрев, как частиц, так и модифицирующих агентов в плазме не позволяет проводить нанесения оболочек более тугоплавких материалов на частицы менее тугоплавких материалов. Кроме того при проведении данных операций необходимо учитывать процессы агрегации, в которых участвуют ультрадисперсные порошки из-за их развитой поверхности и реакционной способности. Поэтому данный метод не позволяет получать порошки со структурой частиц ядро-оболочка, где ядро и оболочка выполнены из различных металлов.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению, является выбранной в виде прототипа устройство и способ синтеза частиц в плазме дугового разряда переменного тока в струе плазмообразующего инертного газа, осуществляемый между охлаждаемыми водой металлическими электродами [Письма в ЖТФ 2019, том 45, вып. 1. стр. 42-45 Генератор плазмы с магнитно-вихревой стабилизацией и возможности его применения / Чурилов Г.Н., Николаев Н.С., Шичалин К.В., Лопатин В.А. (прототип)]. Порошки со структурой ядро-оболочка получают в дуговом высокочастотном разряде, стабилизированном потоком газа (гелия, азота, воздуха) тангенциально поданным к оси разряда, и осевым магнитным полем, генерируемым катушкой. Катушка включается в цепь последовательно с дуговым разрядом и геометрически расположена так, что ось магнитного поля в любой полупериод тока совпадает по направлению с направлением тока в плазменном потоке. Благодаря этому со стороны магнитного поля на разряд действует постоянная по направлению сила Лоренца, возникающая в результате взаимодействия радиальной компоненты тока разряда и осевой компоненты поля стабилизирующей катушки. Стабилизирующий поток газа подается в камеру тангенциально, и направление его движения совпадает с направлением действия силы Лоренца.

Недостатком прототипа является малое количество частиц со структурой ядро-оболочка в синтезируемых порошках.

Техническим результатом изобретения является повышение в порошке количества частиц со структурой ядро-оболочка, имеющих сплошное покрытие, до 80 вес. % относительно всех введенных в плазму частиц.

Способ синтеза порошка со структурой ядро-оболочка из газовой фазы с использованием генератора плазмы кГц-диапазона частот, с магнитной и газовой вихревой стабилизациями плазменного потока, характеризующийся тем, что частицы, поверхность которых покрывается оболочкой, подают в реакционную камеру посредством вихревого плазменного потока, материал оболочки вводят в виде термически нестабильного металлокомплекса вместе с вихревым потоком

стабилизирующего газа, насыщенного его парами, частота вращения которого больше, чем у плазменного потока, при этом поток стабилизирующего газа и плазменный поток движутся в реакционной камере между нижним и верхним электродами, а синтез осуществляют в потоке стабилизирующего газа посредством термического разложения металлокомплекса на нагретой поверхности частиц исходного порошка, поверхность которых покрывается оболочкой, и формирования на ней сплошной металлической оболочки, после чего частицы со структурой ядро-оболочка выводят из реакционной камеры потоком стабилизирующего газа, а непокрытые - плазменным потоком.

Отличия заявляемого способа синтеза частиц со структурой ядро-оболочка от прототипа заключаются в том, что материал оболочки поступает в зону разряда с вихревым потоком стабилизирующего газа в виде термически нестабильных металлокомплексов, верхний электрод помещен в торец реакционной камеры, в сочетании с магнитной и газовой вихревой стабилизацией, что позволяет удержать поток плазмы вдали от стенок реакционной камеры, а добавление внешней и разделительной труб, приводит к разделению продуктов синтеза на покрытые частицы со структурой ядро-оболочка, покидающие зону реакции с вихревым потоком стабилизирующего газа, и непокрытые частицы, выходящие с плазменным потоком.

Перечисленные выше признаки позволяют сделать вывод о соответствии заявляемого технического решения критерию «новизна».

При изучении других известных технических решений в данной области техники, признаки, отличающие заявляемое изобретение от прототипа, не выявлены и потому они обеспечивают заявляемому техническому решению соответствие критерию «изобретательский уровень».

Изобретение поясняется чертежами.

На фиг. 1 представлена конструкция устройства для синтеза порошков со структурой ядро-оболочка.

На фиг. 2 представлена схема подачи стабилизирующего газа.

На фиг. 3 представлена схема процесса синтеза частиц ядро-оболочка.

Устройство для синтеза порошков со структурой ядро-оболочка, состоит из камера для формирования вихревого газового потока 1, нижнего электрода 2, направляющей для стабилизирующего газа 3, реакционной камеры 4, верхнего электрода 5, разделительной трубы 6, стабилизирующей катушки 7 и внешней трубы 8.

На фиг. 3 представлена схема процесса синтеза частиц ядро-оболочка в устройстве, где 9 - это плазменный поток, 10 - поток стабилизирующего газа насыщенного парами термически не стабильных металлокомплексов, 11 - стенки реакционной камеры.

Для получения частиц со структурой ядро-оболочка используется устройство, в состав которого входит камера для формирования вихревого газового потока 1 (фиг. 1), в которой расположен нижний электрод 2. Через направляющие 3 подают струи стабилизирующего газа вместе с веществом, содержащим материал оболочки. В реакционной камере 4 осуществляется дуговой разряд между нижним электродом 2 и верхним электродом 5. Верхний электрод 5 выполнен в виде витка металлической водоохлаждаемой трубки, по внутреннему диаметру которой впаян металлический цилиндр с разрезом, на который надевается разделительная труба 6, выполненная из керамики. На разделительной трубе 6 размещен керамический диск, по диаметру соответствующий внешней трубе. Стабилизирующая катушка 7 размещена поверх реакционной камеры 4, в которой под воздействием центробежной силы, нагретые частицы порошка для покрытия покидают плазменный поток дугового разряда, где на их нагретой поверхности происходит осаждение оболочки. С потоком

стабилизирующего газа покрытые частицы покидают реакционную камеру 4, осаждаюсь на внутренней стенке внешней трубы 8. Непокрытые частицы попадают в разделительную трубу 6.

Синтез частиц ядро-оболочка осуществляется согласно смехе (фиг. 3). Частицы, поверхность которых покрывается оболочкой, поступают в плазменный поток 9 вращающийся с частотой ω_2 , где нагреваются за счет температуры плазмы. Далее под действием центробежной силы они попадают в поток стабилизирующего газа 10, который имеет частоту вращения ω_1 большую, чем ω_2 . За счет большей скорости движения, захваченные стабилизирующим потоком частицы, не оседают на стенках реакционной камеры 11, а покидают ее с потоком стабилизирующего газа. Нагретые частицы порошка, поверхность которых покрывается оболочкой, попадают в стабилизирующий поток, насыщенный парами нестабильных металлокомплексов фиг. 3(а). Из-за столкновений с нагретой поверхностью пары разлагаются (фиг. 3(б)) и летучие соединений уносятся с потоком газа, а на поверхности частиц формируется сплошная металлическая оболочка фиг. 3(в).

Нагрев частиц порошка, поверхность которых покрывается оболочкой, для синтеза частиц со структурой ядро-оболочка происходит в плазме дугового разряда переменного тока кГц-диапазона. Разряд осуществляется между металлическими водоохлаждаемыми электродами. Через осевое отверстие нижнего электрода подаются частицы из материала ядра. Материал оболочки в виде термически нестабильных металлокомплексов подается вместе со стабилизирующим газом по касательной к внутренней стенке камеры. Дуговой разряд осуществляется в камере стабилизации. Стабилизирующая катушка, помещенная поверх камеры, обеспечивает осевую локализацию разряда, а вихревой поток стабилизирующего газа выносит частицы, покрытые оболочкой и откинутые центробежной силой, из зоны разряда.

Процесс ведут в высокочастотной дуге при атмосферном давлении, используют камеры плазмохимического реактора, в которых установлены верхний и нижний электроды, обеспечивающие разряд. Оба электрода изготовлены из металла и охлаждаются водой. Верхний электрод, изготовленный в виде кольца, помещен в плоскость верхнего торца реакционной камеры, вокруг которой размещена катушка, создающая магнитное поле, что обеспечивает осевую локализацию дугового разряда и удержание потока плазмы вдали от стенок реакционной камеры. Порошок подается через осевое отверстие нижнего электрода потоком плазмообразующего газа. Подача стабилизирующего газа осуществляется в нижней камере по касательной к внутренней стенке камеры. Вместе с потоком стабилизирующего газа в камеру подается термически нестабильный металлокомплекс, содержащий материал оболочки. В реакционной камере под воздействием центробежной силы нагретые частицы покидают плазменный поток дугового разряда, где на их нагретой поверхности происходит осаждение сплошной металлической оболочки. С потоком стабилизирующего газа покрытые частицы удаляются из плазменного потока, осаждаюсь на внутренней стенке внешней трубы, а частицы, не покрытые оболочкой, покидают плазменный поток и попадают в разделительную трубу.

Синтез частиц происходит в потоке стабилизирующего газа, насыщенного парами термически нестабильных металлокомплексов и имеющего температуру 300°C , и этот поток отделен от потока плазмы с температурой 6000°C благодаря магнитной и газовой вихревой стабилизации. За счет действия центробежной силы частицы, поверхность которых покрывается оболочкой порошка покидают плазменный поток, захватываясь вращающимся потоком стабилизирующего газа, где на их поверхности, нагретой в

плазме до температур 1000-2000°C происходит термическое разложение металлокомплексов с образованием оболочек из металла. Частицы ядро-оболочка уносятся из реакционной камеры потоком стабилизирующего газа, а частицы, которые не участвовали в синтезе, продолжают двигаться с потоком плазмы и покидают реакционную камеру через разделительную трубу.

Разделение потоков внутри реакционной камеры происходит из-за отсутствия теплообмена между потоком плазмы и потоком стабилизирующего газа. Данный эффект возникает благодаря сочетанию магнитной и газовой вихревой стабилизаций, а кольцевой электрод погруженный в торец реакционной камеры, обеспечивает его действие по всей длине реакционной камеры. С одной стороны взаимодействия собственного магнитного поля плазмы и внешнего магнитного поля препятствует распространения границы плазма-газ к стенкам реакционной камеры. С другой стороны, подача стабилизирующего потока газа по касательной к внутренней стенке нижней камеры создает вихревой поток, вращающейся вокруг плазменного потока. За счет этого в потоке стабилизирующего газа образуется радиальный градиент давления с минимумом статического давления на оси потока, имеющий осевую симметрию вдоль движения потока. Это способствует размещению и стабилизации столба дуги на оси вихревого потока. Двигающиеся через плазменный поток частицы под действием центробежной силы, приобретают импульс, позволяющий им нагретыми покидать плазменный поток. Эти частицы выступают как поверхности для роста пленок. На их раскаленной поверхности термически нестабильные металлокомплексы разлагаются и формируют сплошные металлические оболочки. Частицы подхватываются потоком стабилизирующего газа и покидают реакционную камеру. Частицы же, которым не хватило кинетической энергии для преодоления границы плазма-газ, продолжают двигаться вместе с потоком плазмы и попадают в транспортную камеру.

Преимущество данного способа заключается в том, что происходит разделение частиц со структурой ядро-оболочка от непокрытых частиц, благодаря магнитной и газовой вихревой стабилизациям разряда, действующей по всей длине реакционной камеры за счет погруженного в ее торец кольцевого электрода в сочетании с разделительной и внешней трубой. Благодаря подаче материала оболочки в виде термически нестабильных металлокомплексов, разлагающихся на поверхности частиц, поверхность которых покрывается оболочкой, основные продукты данного способа синтеза имеют сплошные оболочки.

(57) Формула изобретения

Способ синтеза порошка со структурой ядро-оболочка из газовой фазы с использованием генератора плазмы кГц-диапазона частот, с магнитной и газовой вихревой стабилизациями плазменного потока, отличающийся тем, что частицы, поверхность которых покрывается оболочкой, подают в реакционную камеру посредством вихревого плазменного потока, материал оболочки вводят в виде термически нестабильного металлокомплекса вместе с вихревым потоком стабилизирующего газа, насыщенного его парами, частота вращения которого больше, чем у плазменного потока, при этом поток стабилизирующего газа и плазменный поток движутся в реакционной камере между нижним и верхним электродами, а синтез осуществляют в потоке стабилизирующего газа посредством термического разложения металлокомплекса на нагретой поверхности частиц исходного порошка, поверхность которых покрывается оболочкой, и формирования на ней сплошной металлической оболочки, после чего частицы со структурой ядро-оболочка выводят из реакционной

камеры потоком стабилизирующего газа, а непокрытые - плазменным потоком.

5

10

15

20

25

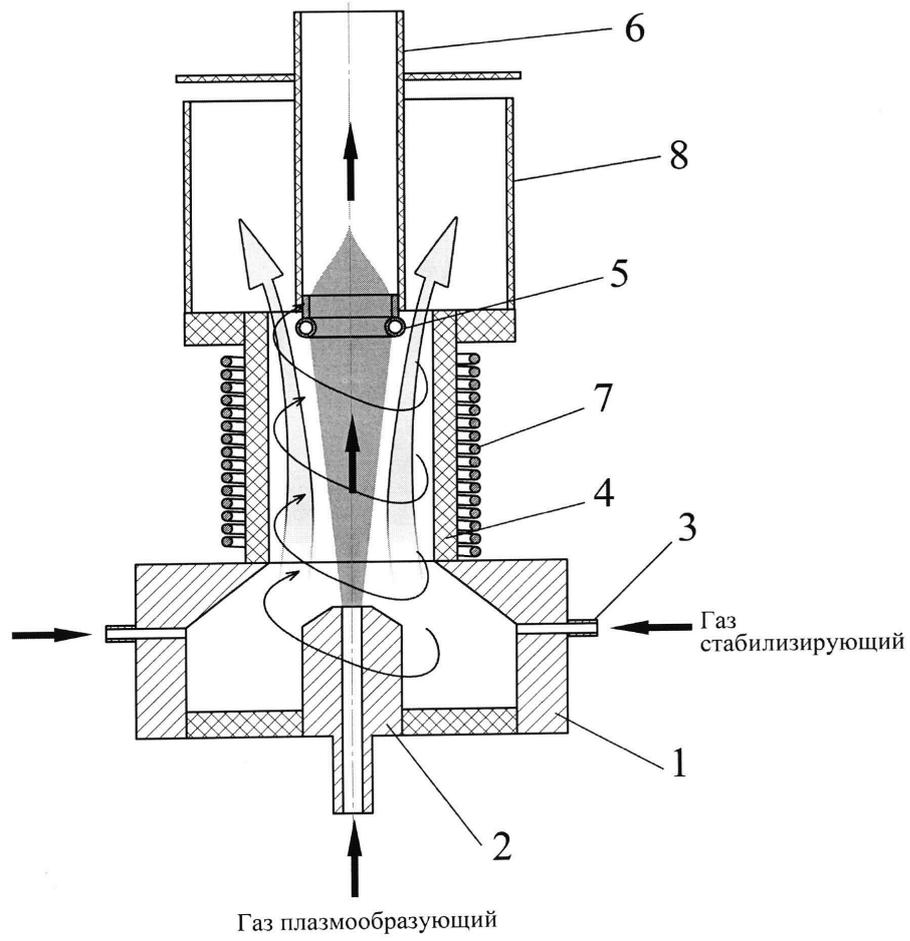
30

35

40

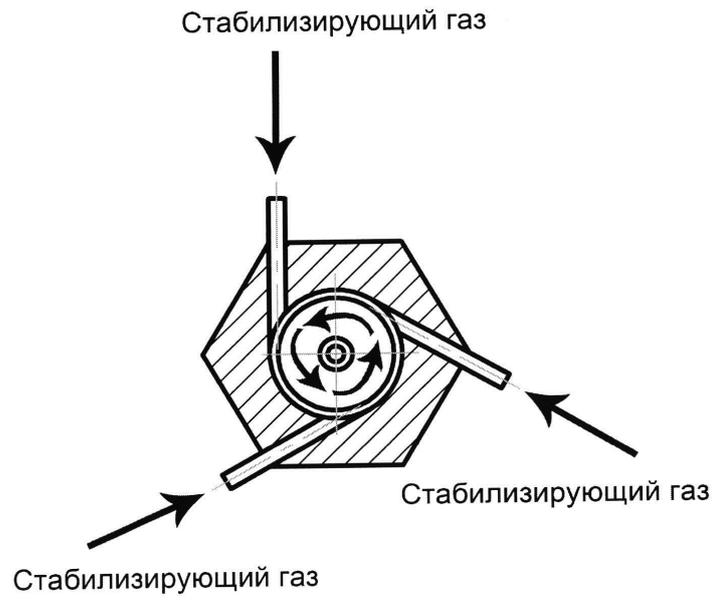
45

1

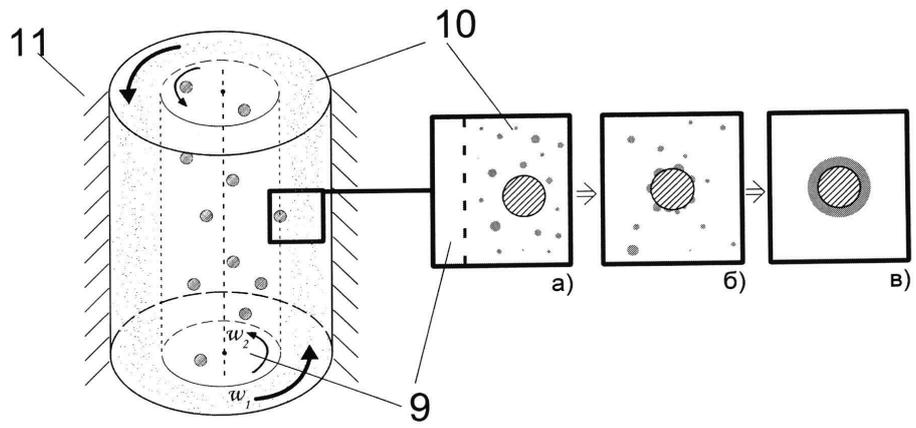


Фиг. 1.

2



Фиг.2



Фиг. 3