



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 91494

(13) C2

(51) МПК (2009)

C22B 34/00

B22F 9/16

C01B 6/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛЕВИХ ПОРОШКІВ АБО ПОРОШКІВ ГІДРИДІВ МЕТАЛІВ ЕЛЕМЕНТІВ  
TI, ZR, HF, V, NB, TA АБО CR

1

(21) a200601576

(22) 29.06.2004

(24) 10.08.2010

(86) PCT/EP2004/007032, 29.06.2004

(31) 103 32 033.4

(32) 15.07.2003

(33) DE

(46) 10.08.2010, Бюл.№ 15, 2010 р.

(72) БІКК МАНФРЕД, DE, ЗЕРМОНД БЕРНД, DE,  
ВІЛЬФІНГ ГЕРХАРД, DE

(73) ХЕМЕТАЛЛЬ ГМБХ, DE

(56) WO 00/67936, 16.11.2000, A1

US 2003/0110890, 19.06.2003, A1

(57) 1. Спосіб одержання металевих порошків елементів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та Cr, згідно з яким оксид вказаних елементів змішують з відновлювальним агентом, цю суміш нагрівають в печі до початку реакції відновлення, потім реакційний продукт вилугуюють, промивають та сушать, який **відрізняється** тим, що використовують оксид з середнім розміром частинок від 0,5 до 20 мкм, питомою площею поверхні, визначеною за методом БЕТ, від 0,5 до 20 м<sup>2</sup>/г, а його мінімальний вміст становить 94 мас. %.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що суміш в печі нагрівають до 800-1400 °С.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що використовують оксид з середнім розміром частинок від 1 до 6 мкм.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що використовують оксид з питомою площею поверхні, визначеною за методом БЕТ, від 1 до 12 м<sup>2</sup>/г, переважно від 1 до 8 м<sup>2</sup>/г.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що мінімальний вміст вказаного оксиду становить 96 мас. %, переважно 99 мас. %.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що вказаний оксид додатково містить домішки Fe та Al в кількості < 0,2 мас. % кожного (в перерахунку на оксид), переважно < 0,1 мас. % кожного (в перерахунку на оксид).

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що вказаний оксид додатково містить домішку Si в кількості < 1,5 мас. % (в перерахунку на SiO<sub>2</sub>), переважно < 0,3 мас. % (в перерахунку на

2

SiO<sub>2</sub>).

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що вказаний оксид додатково містить домішку Na в кількості < 0,05 мас. % (в перерахунку на Na<sub>2</sub>O) та/або домішку P в кількості < 0,2 мас. % (в перерахунку на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що втрата при прожарюванні оксиду при 1000 °С становить < 1 мас. %.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що щільність набивки оксиду згідно з EN ISO 787-11 становить від 800 до 1600 кг/м<sup>3</sup>.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що додатково використовують до 15 мас. % MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або CeO<sub>2</sub>, причому сумарна кількість використовуваного оксиду елементів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та Cr і зазначених додаткових оксидів становить 100 мас. %.

12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, який **відрізняється** тим, що як відновлювальний агент використовують лужноземельні та/або лужні метали та/або їх гідриди, переважно Mg, Ca, CaH<sub>2</sub> або Ba.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, який **відрізняється** тим, що мінімальний вміст відновлювального агента становить 99 мас. %.

14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, який **відрізняється** тим, що реакцію здійснюють в атмосфері захисного газу.

15. Спосіб за будь-яким з пп. 1-14, який **відрізняється** тим, що вилугування одержаного продукту здійснюють за допомогою соляної кислоти.

16. Спосіб одержання порошків гідридів металів елементів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та Cr, згідно з яким оксид вказаних елементів змішують з відновлювальним агентом, цю суміш нагрівають в печі в атмосфері водню до початку реакції відновлення, потім реакційний продукт вилугуюють, промивають та сушать, який **відрізняється** тим, що використовують оксид з середнім розміром частинок від 0,5 до 20 мкм, питомою площею поверхні, визначеною за методом БЕТ, від 0,5 до 20 м<sup>2</sup>/г, а його мінімальний вміст становить 94 мас. %.

17. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що суміш в печі нагрівають до 800-1400 °С.

18. Спосіб за п. 16 або 17, який **відрізняється**

(13) C2

(11) 91494

(19) UA

тим, що використовують оксид з середнім розміром частинок від 1 до 6 мкм.

19. Спосіб за будь-яким з пп. 16-18, який **відрізняється** тим, що використовують оксид з питомою площею поверхні, визначеною за методом БЕТ, від 1 до 12 м<sup>2</sup>/г, переважно від 1 до 8 м<sup>2</sup>/г.

20. Спосіб за будь-яким з пп. 16-19, який **відрізняється** тим, що мінімальний вміст вказаного оксиду становить 96 мас. %, переважно 99 мас. %.

21. Спосіб за будь-яким з пп. 16-20, який **відрізняється** тим, що вказаний оксид додатково містить домішки Fe та Al в кількості < 0,2 мас. % кожного (в перерахунку на оксид), переважно < 0,1 мас. % кожного (в перерахунку на оксид).

22. Спосіб за будь-яким з пп. 16-21, який **відрізняється** тим, що вказаний оксид додатково містить домішку Si в кількості < 1,5 мас. % (в перерахунку на SiO<sub>2</sub>), переважно < 0,3 мас. % (в перерахунку на SiO<sub>2</sub>).

23. Спосіб за будь-яким з пп. 16-22, який **відрізняється** тим, що вказаний оксид додатково містить домішку Na в кількості < 0,05 мас. % (в перерахунку на Na<sub>2</sub>O) та/або домішку P в кількості < 0,2 мас.

% (в перерахунку на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

24. Спосіб за будь-яким з пп. 16-23, який **відрізняється** тим, що втрата при прожарюванні оксиду при 1000 °C становить < 1 мас. %.

25. Спосіб за будь-яким з пп. 16-24, який **відрізняється** тим, що щільність набивки оксиду згідно з EN ISO 787-11 становить від 800 до 1600 кг/м<sup>3</sup>.

26. Спосіб за будь-яким з пп. 16-25, який **відрізняється** тим, що додатково використовують до 15 мас. % MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або CeO<sub>2</sub>, причому сумарна кількість використовуваного оксиду елементів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та Cr і вказаних додаткових оксидів становить 100 мас. %.

27. Спосіб за будь-яким з пп. 16-26, який **відрізняється** тим, що як відновлювальний агент використовують лужноземельні та/або лужні метали та/або їх гідриди, переважно Mg, Ca, CaH<sub>2</sub> або Ba.

28. Спосіб за будь-яким з пп. 16-27, який **відрізняється** тим, що мінімальний вміст відновлювального агента становить 99 мас. %.

29. Спосіб за будь-яким з пп. 16-28, який **відрізняється** тим, що вилугування одержаного продукту здійснюють за допомогою соляної кислоти.

Винахід стосується способу одержання металевих порошків або порошків гідридів металів елементів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та Cr.

Металеві порошки елементів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta і Cr та порошкові гідриди цих металів застосовують, наприклад, в таких сферах: титан - при одержанні титанових деталей для авіапромисловості та автомобілебудування, при одержанні титанових сплавів та спечених AlNiCo-магнітів; титан, цирконій та гафній - у піротехнічній промисловості, при одержанні електричних детонаторів (наприклад, в подушках безпеки) та елементів, що уповільнюють запалювання, у газопоглиначах для вакуумних труб, ламп, вакуумних апаратів та газоочисних установках; гафній - як легувальний елемент в сплавах ніобію, танталу, титану, молибдену та вольфраму; ванадій - як альтернативний матеріал електрода в нікельметалгідридних батареях та в TiAl<sub>6</sub>V<sub>4</sub>-сплавах; ніобій - для одержання апаратів для хімічної промисловості та як легувальний елемент для ZrNb-сплавів (ядерна промисловість) та NbHfTi-сплавів (високожаростійкий матеріал для реактивних двигунів або камер згорання); тантал - в конденсаторах.

Через дуже високі вимоги до надійності згаданих вище продуктів (наприклад, детонаторів для подушок безпеки) бажано одержувати металеві порошки або порошки гідридів металів, відтворені від порції до порції із стабільними властивостями (зокрема щодо тривалості згорання, точки запалювання, середнього розміру частинок, розподілу частинок за розміром та ступеню окислення).

Металеві порошки можна одержувати способом відновлення.

З цією метою оксиди металів (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та Cr) відновлюють, наприклад, кальцієм або

гідридом кальцію. Відновлення здійснюють у закритому резервуарі, в якому можна створити атмосферу інертного газу та вакуум. Відновлювальний агент або агенти здебільшого додають у надлишку. Після відновлення одержані оксиди відновлювального агента видаляють вилугуванням кислотою та подальшим промиванням водою. Вміст кисню у одержаному металевому порошку після здійснення цього способу становить від 1 до 5%.

В разі необхідності, металеві порошки можуть бути одержані із відповідного металу шляхом гідрування та дегідрування (HDH-спосіб). Відповідний метал гідрують, після чого його у цій крихкій формі можна подрібнювати до одержання порошку бажаної дисперсності. З метою уникнення пошкоджень шляхом поглинання кисню та азоту при гідруванні необхідно застосовувати водень високої чистоти. Подрібнення гідрованого металу до необхідного розміру частинок можна також здійснювати у чистій атмосфері захисного газу (наприклад, гелію або аргону). Для подальшого видалення водню гідрид металу розкладають у вакуумі при підвищеній температурі. Таким чином одержують також порошки гідридів металів. При цьому відмовляються лише від дегідрування.

Недоліком одержаних таким способом металевих порошків та гідридів є те, що вони не мають відтворюваної тривалості згорання, відтворюваної специфічної площі поверхні, відтворюваного розподілу частинок за розміром та відтворюваної точки запалювання.

Задача винаходу полягає у подоланні недоліків рівня техніки та одержанні порошків гідридів металів елементів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та Cr, тривалість згорання яких становить від 4с на 50см до 3000с на 50см, а точка запалювання - від 160°C до

400°C, а в деяких випадках навіть більше.

Тривалість згорання виражену в с/50см, визначають таким чином: досліджувану речовину спочатку просівають через два сита з розміром вічок 250мкм та 45мкм до для видалення небажаних агломератів. В разі необхідності, зразок можна обережно порухати пензлем. Для визначення тривалості згорання застосовують тонкоподрібнений матеріал, який пропустили крізь 45мкм сито. 15г зразку нещільно насилають на описаний нижче металевий жолобок, розгладжують картонною картою, а надлишок видаляють шляхом зняття. На металевий жолобок наносять дві позначки на відстані 500мм одна від одної. Перед першої позначкою додатково наносять незначну кількість речовини розміром з горошину та запалюють пальником. За допомогою хронометражу визначають час, необхідний для здійснення процесу горіння від першої до останньої позначки. Результат визначення тривалості згорання виражають в [с/50см].

При цьому точку запалювання визначають таким чином: 10г досліджуваної речовини поміщають у попередньо розігріту так звану "камеру згорання" та вимірюють температуру, при якій виникає самозапалювання. Камеру згорання являє собою залізний куб довжиною грані 70мм, який має отвори для матеріалу та термоелементу (діаметром 20мм та 8мм, кожен отвір глибиною 35мм, відстань між центрами отворів 18мм), після введення термометру або термоелементу у передбачений для цього отвір за допомогою паяльної горілки нагрівають до температури, трохи нижчої за температуру запалювання. Цю точку визначають за допомогою попередньої проби. У отвір для матеріалу нагрітої камери згорання вводять на кінчику шпателя (10г) досліджуваного металевого порошку або гідриду, та камеру при максимальному полум'ї до того часу, доки порошок сам не запалиться. Досягнута при цьому температура є точкою запалювання.

Крім того бажано, щоб металеві порошки або порошки гідридів металів містили щонайменше 75 ваг. % металу або гідриду металу, переважно щонайменше 88 ваг. %, особливо переважно щонайменше 90 ваг. %, із середнім діаметром частинок від 1 до 15мкм, переважним розподілом частинок за розміром  $d_{50}$  (виміряним лазерною дифракцією) від 1 до 20мкм та специфічною площею поверхні, виміряною за методом БЕТ, від 0,2 до 5м<sup>2</sup>/г.

Середній діаметр частинок визначають за допомогою приладу для визначення розміру частинок за Фішером (названий нижче як FSSS). Цей метод вимірювання описаний в "Instructions, Fisher Model 95 Sub-Sieve Sizer, Catalog No. 14-311, Part No.14579 (Rev. C), published 01-94" von Fisher Scientific. На цей метод тут існують численні посилання.

Задача вирішується за допомогою способу одержання металевих порошків або порошків гідридів металів елементів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та Cr, згідно з яким оксид цих елементів змішують з відновлювальним агентом, а цю суміш нагрівають в печі, в разі необхідності, в атмосфері водню (після чого утворюються гідриди металу) до початку реакції

відновлення, продукт реакції вилужують, після чого промивають та сушать, причому застосовуваний оксид має середній розмір частинок від 0,5 до 20мкм, переважно від 1 до 6мкм, специфічну площу поверхні за БЕТ від 0,5 до 20м<sup>2</sup>/г, переважно від 1 до 12м<sup>2</sup>/г та особливо переважно від 1 до 8м<sup>2</sup>/г, мінімальний вміст 94 ваг. %, переважно 96 ваг. % та особливо переважно 99 ваг. %.

Вміст домішок Al та Fe в оксиді становить переважно відповідно < 0,2 ваг. %, особливо переважно < 0,1 ваг. % (визначених як оксид). Вміст домішок Si в оксиді становить переважно < 1,5 ваг. %, особливо переважно < 0,3 ваг. % (як SiO<sub>2</sub>). Вміст домішок Na в оксиді становить переважно < 0,05 ваг. % (як Na<sub>2</sub>O). Вміст домішок P в оксиді становить переважно < 0,2 ваг. % (як P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Втрати при прокалюванні оксиду при 100°C (вагова постійна величина) становлять переважно < 1 ваг. %, особливо переважно < 0,5 ваг. %. Щільність набивки оксиду згідно з EN ISO 787-11 (раніше DIN 53194) становить переважно від 800 до 1600кг/м<sup>3</sup>. Оксид може містити до 15 ваг. % MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або CeO<sub>2</sub>.

З'ясували, що при цілеспрямованому виборі оксидної сировини, яка має описані вище властивості, та при належному здійсненні способу одержують продукти, тривалість згорання яких становить від 4с на 50см до 3000с на 50см, енергія, необхідна для запалення, - від 1мкДж до 1мДж, середній розмір частинок - від 1 до 8мкм, специфічна площа поверхні за БЕТ - від 0,2 до 5м<sup>2</sup>/г, точка запалювання від 160°C до 400°C, а в деяких випадках навіть більше, причому одержують відповідно відтворювані показники розподілу частинок за розміром. Комбінація середнього розміру гранул та специфічної площі поверхні у вказаних областях оксидних вихідних сполук співпадають із вказаним мінімальним вмістом бажаного продукту.

Як відновлювальний агент переважно можуть бути застосовані: лужноземельні та лужні метали, а також їх відповідні гідриди. Особливу перевагу надають магнію, кальцію, гідриду кальцію та барію або їх сумішей. Переважно мінімальний вміст відновлювального агента становить 99 ваг. %, особливо переважно 99,5 ваг. %.

Залежно від кількості водню, який додають, протягом реакції відновлення у печі одержують порошкові чисті метали, частково гідровані метали або гідриди металів. Чим вищим є вміст водню у продукті при здійсненні способу, тим більшою є тривалість згорання (тобто метал згорає повільніше) та тим більшою є точка запалювання і навпаки.

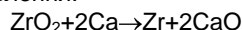
Вилужування реакційного продукту здійснюють переважно концентрованою соляною кислотою, яку особливо переважно застосовують у незначному надлишку. Наведені нижче приклади більш детально пояснюють винахід.

Приклад 1: одержання цирконієвого порошку  
43кг ZrO<sub>2</sub> (порошкоподібний оксид цирконію (природний бадделейт) із такими властивостями: ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> мін. 99,0%; HfO<sub>2</sub> 1,0-2,0%; SiO<sub>2</sub> макс. 0,5%; TiO<sub>2</sub> макс. 0,3%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> макс. 0,1%; втрати при прокалюванні макс. 0,5%, середній розмір частинок (згідно з FSSS) 4-6мкм, вміст моноклінної

кристалічної структури мін. 96%, специфічна площа поверхні (за БЕТ) 0,5-1,5м<sup>2</sup>/г) та

31,5кг Са (кальцій у формі грануляту із такими властивостями: Са мін. 99,3%; Mg макс. 0,7%)

протягом 20 хвилин перемішують в атмосфері аргону. Потім суміш поміщують у резервуар. Резервуар ставлять у піч, яку після цього закривають, та під аргонем наповнюють до надлишкового тиску 100гПа. За годину піч нагрівають до температури приблизно 1250°C. Як тільки реакційна маса досягне температури печі, розпочинається реакція відновлення:



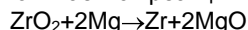
Через 60 хвилин після увімкнення обігріву печі його знову вимикають. Після того як температура впаде до <50°C, реакційну масу видаляють із тігелю та вилужують концентрованою соляною кислотою. Одержують цирконієвий порошок із таким хімічним складом: Zr+Hf 96,1%; Hf 2,2; O 0,7%; Si 0,21%; H 0,16%; Mg 0,11%; Ca 0,13%; Fe 0,07%; Al 0,1%; Cl 0,002%; середній розмір частинок 4,9мкм; розподіл частинок за розміром d<sub>50</sub> 9,9мкм; специфічна площа поверхні 0,5м<sup>2</sup>/г; точка запалювання 220°C; тривалість згорання 80с/50см.

Приклад 2: одержання цирконієвого порошку 36кг ZrO<sub>2</sub> (порошкоподібний оксид цирконію із

такими властивостями: ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> мін. 99,0%; HfO<sub>2</sub> 1,0-2,0%; SiO<sub>2</sub> макс. 0,2%; TiO<sub>2</sub> макс. 0,25%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> макс. 0,02%; втрати при прокалюванні макс. 0,4%, середній розмір частинок (згідно з FSSS) 3-5мкм, вміст моноклінної кристалічної структури мін. 96%, специфічна площа поверхні (за БЕТ) 3,0-4,0м<sup>2</sup>/г) та

17кг Mg (магній у формі грануляту із такими властивостями: Mg мін. 99,8%; щільність набивки макс. 0,4-0,5г/см<sup>3</sup>)

аналогічно прикладу 1 у резервуарі поміщають у піч. Піч нагрівають до температури 1050°C. Як тільки реакційна маса досягне температури печі, розпочинається реакція відновлення:



Через 20 хвилин після початку відновлення обігрів печі вимикають. Після того як температура впаде до <50°C, реакційну масу видаляють із тігелю та вилужують концентрованою соляною кислотою. Одержують цирконієвий порошок із таким хімічним складом: Zr+Hf 91,7%; O 1,6%; Si 0,14%; H 0,13%; Mg 0,59%; Ca <0,001%; Fe 0,045%; середній розмір частинок 2,5мкм; розподіл частинок за розміром d<sub>50</sub> 4,3мкм; точка запалювання 175°C; тривалість згорання 24с/50см.