

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2516547

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012149882

Приоритет изобретения 22 ноября 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 26 марта 2014 г.

Срок действия патента истекает 22 ноября 2032 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

A handwritten signature in black ink, appearing to read "B.P. Simonov", is written over the printed name.



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПРИЛОЖЕНИЕ

К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2516547

Восстановление действия патента

Дата досрочного прекращения действия патента в связи с неуплатой патентной пошлины за поддержание его в силе: **23.11.2014**

Дата, с которой действие патента восстановлено: **20.08.2016**

Запись внесена в Государственный реестр изобретений Российской Федерации
03 августа 2016 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012149882/05, 22.11.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.11.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.11.2012

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2448041 C1, 20.04.2012. US
0004217335, 12.08.1980. CN 101837976 A,
22.09.2010

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВПО "Национальный минерально-
сырьевой университет "Горный", отдел
интеллектуальной собственности и трансфера
технологий (отдел ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Дубовиков Олег Александрович (RU),
Иванов Иван Иванович (RU),
Зырянова Ольга Владимировна (RU),
Шмидт Дмитрий Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Национальный минерально-сырьевой
университет "Горный" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству поликристаллического карбида кремния. Способ получения поликристаллического карбида кремния включает металлотермическое восстановление натрием смеси тетрахлоридов кремния и углерода, взятой в мольном соотношении 1:1. Смесь хлоридов кремния и углерода подают в реактор охлажденной до (-5)

-(-20)°С. Удаление избыточного натрия и образующегося хлорида натрия осуществляют выщелачиванием слабокислым раствором HCl при pH=5÷6,5. Изобретение обеспечивает увеличение дисперсности и гомогенности порошка поликристаллического карбида кремния, а также повышение содержания связанного углерода. 5 пр., 2 табл.

C 1
7
4
5
6
1
5
2
R U

R U
2
5
1
6
5
4
7
C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012149882/05, 22.11.2012

(24) Effective date for property rights:
22.11.2012

Priority:

(22) Date of filing: 22.11.2012

(45) Date of publication: 20.05.2014 Bull. № 14

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 linija, 2, FGBOU
VPO "Natsional'nyj mineral'no-syr'evoj universitet
"Gornyj", otdel intellektual'noj sobstvennosti i
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

Dubovikov Oleg Aleksandrovich (RU),
Ivanov Ivan Ivanovich (RU),
Zyrjanova Ol'ga Vladimirovna (RU),
Shmidt Dmitrij Viktorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Natsional'nyj
mineral'no-syr'evoj universitet "Gornyj" (RU)

(54) **METHOD OF OBTAINING FINELY DISPERSIVE POLYCRYSTALLINE SILICON CARBIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of obtaining polycrystalline silicon carbide includes metal-thermal reduction of mixture of tetrachlorides of silicon and carbon, taken in molar ratio 1:1, by sodium. Mixture of chlorides of silicon and carbon is supplied into reactor cooled to (-5)-(-20)°C. Removal of excess sodium and formed

sodium chloride is realised by leaching with subacid HCL solution at pH=5÷6.5.

EFFECT: increased dispersibility and homogeneity of polycrystalline silicon carbide powder, increased content of bound carbon.

5 ex, 2 tbl

RU 2 516 547 C1

RU 2 516 547 C1

Изобретение относится к производству неметаллических тугоплавких соединений в частности к производству тонкодисперсного поликристаллического карбида кремния.

Известен способ получения карбида кремния, основанный на взаимодействии углерода и кремния $\text{Si}+\text{C}=\text{SiC}$ при температуре 1600°C в среде восстановительного газа (пат. US №4217335, опубл. 12.08.1980 г.).

Недостатками этого способа являются высокая температура процесса, так как взаимодействие кремния с углеродом протекает при температурах выше температуры плавления кремния (1690°C), и наличие в продуктах реакции карбида не только в виде зерен, но и в виде нитевидных кристаллов.

Известны способы получения карбида кремния, основанные на взаимодействии диоксида кремния с углеродом, осуществляемые по реакции: $\text{SiO}_2+3\text{C}=\text{SiC}+2\text{CO}$. Это наиболее распространенный метод, разработанный еще Ачесоном. Эти промышленные способы за последние десятилетия не претерпели принципиальных изменений и совершенствовались лишь конструктивно или в частностях (см. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. С.86-90). Синтез карбида кремния осуществляется в kernовых печах сопротивления. Реакционная шихта состоит из кварцевого песка, нефтяного кокса с добавлением древесных опилок и поваренной соли. Максимальная температура $2800\div 2900^\circ\text{C}$ развивается в электропроводном керне, который готовится путем набивки из кокса.

Недостатком этого способа является то, что использование шихт стехиометрического состава всегда приводит к образованию карбидов загрязненных углеродом. Лишь при использовании шихт, содержащих избыток диоксида кремния, возможно получение карбида, не содержащего свободного углерода. При этом карбид кремния содержит диоксид кремния.

Известен способ получения карбида кремния, осуществляемый в плазме при температурах $5000\div 10000^\circ\text{C}$ по реакции: $\text{SiCl}_4+\text{CCl}_4+4\text{H}_2=\text{SiC}+8\text{HCl}$. (Химическая энциклопедия / Кнунянц И.Л. и др. М.: Советская энциклопедия, 1990, т.2, с.317). В состав реакционной смеси входят хлориды кремния и углерода, а также водород.

Недостатком способа является то, что при подаче смеси хлоридов в плазмохимический реактор, нагретый до высокой температуры, четыреххлористый углерод разлагается на хлор и сажистый углерод. В зону реакции поступает смесь, обедненная тетрахлоридом углерода, и в результате восстановления образуется нестехиометрический карбид кремния. Сажистый углерод, который образуется в результате диспропорционирования тетрахлорида углерода, теряет свою активность и, не вступая в реакцию, выводится из реакционного пространства. В конечном итоге получается карбид кремния с пониженным содержанием связанного углерода.

Известен способ получения карбида кремния, принятый за прототип (пат. RU №2448041, опубл. 20.04.2012 г.). Процесс получения карбида кремния осуществляют по реакции: $\text{SiCl}_4+\text{CCl}_4+4\text{Mg}=\text{SiC}+4\text{MgCl}_2$, в герметичном реакторе при температурах $800\div 900^\circ\text{C}$. В состав реакционной смеси входят хлориды кремния и углерода, а также магний. В реактор подают смесь хлоридов кремния и углерода, в мольном соотношении 1:1, охлажденную до $(-5)\div(-20)^\circ\text{C}$. После выдержки и охлаждения реактора удаление избыточного магния и образующихся хлоридов магния ведут с помощью вакуумной сепарации при температуре $960\div 980^\circ\text{C}$. Полученный карбид кремния измельчают. Изобретение позволяет получить однородный по составу поликристаллический карбид кремния с высоким содержанием связанного углерода.

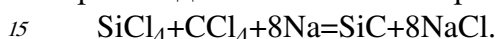
Недостатком способа является то, что в результате процесса получается

крупнокристаллический карбид кремния. Кроме того, для удаления избыточного магния и образующихся хлоридов магния необходима вакуумная сепарация при температуре $960 \div 980^\circ\text{C}$.

5 Техническим результатом является увеличение дисперсности и гомогенности порошка поликристаллического карбида кремния, повышение содержания связанного углерода.

Технический результат достигается тем, что в способе получения тонкодисперсного поликристаллического карбида кремния, включающем металлотермическое восстановление смеси тетрахлоридов кремния и углерода, восстановление ведут натрием, при этом в реактор подают жидкую смесь хлоридов кремния и углерода в мольном
10 соотношении 1:1, охлажденную до $(-5) \div (-20)^\circ\text{C}$, а удаление избыточного натрия и образующегося хлорида натрия осуществляют выщелачиванием слабокислым раствором HCl при $\text{pH}=5-6,5$.

Восстановление смеси тетрахлорида кремния и тетрахлорида углерода натрием происходит по химической реакции:

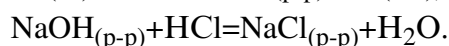
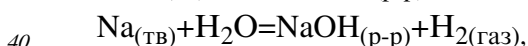
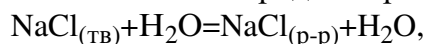


При совместном металлотермическом восстановлении хлоридов кремния и углерода образуются исходные компоненты, поверхность которых «атомно чиста», свободна от примесей и характеризуется повышенной реакционной способностью. Вследствие незначительного расстояния между молекулами исходной смеси SiCl_4 и CCl_4 процесс
20 образования карбида кремния протекает энергично на атомарном уровне.

Присутствие исходных реагентов в зоне реакции при мольном отношении 1:1 и применение в качестве восстановителя металлического натрия позволяет получать гомогенизированный тонкодисперсный карбид кремния, после выщелачивания которого не требуется дополнительной операции измельчения.

25 Подача жидкой смеси при низкой температуре в интервале от -20°C до -5°C исключает диспропорционирование тетрахлорида углерода. В случае подачи исходной смеси хлоридов при температуре выше -5°C тетрахлорид углерода будет диспропорционировать до вступления в контакт с металлом-восстановителем, образующийся сажистый углерод выводится из зоны реакции. Кроме того, он
30 пассивируется и в конечном итоге получают карбид нестехиометрического состава, содержащий повышенное количество свободного углерода. При подаче жидкой смеси хлоридов при температуре ниже -20°C возрастают энергозатраты на охлаждение исходной смеси и возможна кристаллизация отдельных компонентов, что приведет к
35 получению неоднородного материала с повышенным содержанием свободного углерода.

Выщелачивание полученной реакционной массы раствором соляной кислоты $\text{pH}=5-6,5$ обеспечивает удаление образующегося в процессе металлотермического восстановления хлорида натрия и избыточного натрия по реакциям:



При значениях pH больше 6,5 образуются оксихлориды кремния, которые загрязняют целевой продукт. Снижение pH ниже 5 приводит к излишнему расходу HCl.

45 Пример (лабораторный). Реакционную емкость с металлом-восстановителем натрием загружают в герметичный реактор, из которого откачивают воздух и подают инертный газ аргон. Реактор для поддержания температуры процесса $800 \div 900^\circ\text{C}$ помещают в шахтную печь.

Жидкую смесь тетрахлорида кремния и тетрахлорида углерода при их мольном

отношении 1:1 охлаждают в морозильной камере до температуры $(-5)\div(-20)^{\circ}\text{C}$ и после перемешивания производят подачу охлажденной жидкой смеси тетрахлоридов кремния и углерода в разогретый реактор. Подачу смеси хлоридов производят из расчета достижения 90-95%-ного использования металла-восстановителя - натрия. Далее производят выдержку и охлаждение реактора. После демонтажа реактора и извлечения реакционной емкости удаление избыточного натрия и образующегося хлорида натрия осуществляют выщелачиванием слабокислым раствором HCl. Карбид кремния сушат и анализируют на элементный состав (сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3) и фракционный состав (виброситовой анализ). Результаты анализа приведены в табл.1 и 2.

Таким образом, способ позволяет получить гомогенный тонкодисперсный карбид кремния с высоким содержанием связанного углерода.

№ п.п.	Температура смеси хлоридов кремния и углерода	Содержание углерода, %(масс.)		Примечание
		связанного	свободного	
1	-4	27,8	2,1	отдельные неоднородные кристаллы
2	-5	29,3	0,6	гомогенные кристаллы
3	-15	29,7	0,2	гомогенные кристаллы
4	-20	29,5	0,4	гомогенные кристаллы
5	-25	29,5	0,4	неоднородные кристаллы
Теоретически возможное содержание связанного углерода в карбиде кремния		29,9	0,0	кристаллы SiC

прототипу		изобретению	
фракция (мм)	выход фракции, %	фракция (мм)	выход фракции, %
-50+12	78,0	+2,4	6,0
-12+6	12,0	-2,4+1,65	7,4
-6+2	6	-1,65+1,17	10,1
<2	4	-1,17+0,83	15,3
		-0,83+0,59	8,4
		-0,59+0,42	12,2
		-0,42+0,30	11,1
		-0,30+0,21	9,0
		-0,21+0,15	8,2
		-0,15+0,10	5,6
		-0,10+0,07	3,1
		<0,07	3,6

Формула изобретения

Способ получения поликристаллического карбида кремния, включающий металлотермическое восстановление смеси тетрахлоридов кремния и углерода, отличающийся тем, что восстановление ведут натрием, при этом в реактор подают жидкую смесь хлоридов кремния и углерода в мольном соотношении 1:1, охлажденную до $(-5)\div(-20)^{\circ}\text{C}$, а удаление избыточного натрия и образующегося хлорида натрия осуществляют выщелачиванием слабокислым раствором HCl при $\text{pH}=5\div 6,5$.