

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2684381

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ДИБОРИДА ТИТАНА

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Сизяков Виктор Михайлович (RU), Бажин Владимир Юрьевич (RU), Виленская Анастасия Викторовна (RU), Федоров Сергей Николаевич (RU)*

Заявка № 2018100505

Приоритет изобретения 09 января 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 08 апреля 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 09 января 2038 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





(51) МПК  
*C01B 35/04* (2006.01)  
*C01G 23/00* (2006.01)  
*B22F 9/18* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C01B 35/04* (2018.08); *C01G 23/00* (2018.08); *B22F 9/18* (2018.08)

(21) (22) Заявка: 2018100505, 09.01.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 09.01.2018

Дата регистрации:  
 08.04.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.01.2018

(45) Опубликовано: 08.04.2019 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
 ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный  
 университет", отдел интеллектуальной  
 собственности и трансфера технологий (отдел  
 ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Сизяков Виктор Михайлович (RU),  
 Бажин Владимир Юрьевич (RU),  
 Виленская Анастасия Викторовна (RU),  
 Федоров Сергей Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Санкт-Петербургский горный  
 университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: RU 2603407 C1, 27.11.2016. US  
 4503021 A, 05.03.1985. US 2011104033 A1,  
 05.05.2011.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ДИБОРИДА ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности и металлургии. Способ получения порошка диборида титана включает приготовление мокрой реакционной смеси путем гидролиза тетрахлорида титана в дистиллированной воде при постоянном перемешивании, с получением гидратированного диоксида титана и соляной кислоты при регулировке кислотности добавлением гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH от 7 до 8. Гидратированный диоксид титана модифицируют хлором с получением комплекса метатитановой кислоты. При постоянном перемешивании добавляют борную кислоту и сахарозу в

количествах, обеспечивающих сверхстехиометрическое соотношение  $\text{C/TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_3$  около 0,5 по массе с получением гидратированного диоксида титана и соляной кислоты. Проводят карботермическое восстановление реакционной смеси при нагреве от 950 до 1000 °С с выдержкой в атмосфере динамического вакуума в течение 3-4 часов. Предложенное изобретение обеспечивает повышение эффективности производства порошка диборида титана, упрощение технологического процесса получения порошка диборида титана и снижение температуры синтеза. 1 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11) **2 684 381**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.  
*C01B 35/04* (2006.01)  
*C01G 23/00* (2006.01)  
*B22F 9/18* (2006.01)

(52) CPC

*C01B 35/04 (2018.08); C01G 23/00 (2018.08); B22F 9/18 (2018.08)*(21) (22) Application: **2018100505, 09.01.2018**(24) Effective date for property rights:  
**09.01.2018**Registration date:  
**08.04.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **09.01.2018**(45) Date of publication: **08.04.2019** Bull. № 10

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU  
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel  
intelektualnoj sobstvennosti i transfera  
tehnologij (otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

**Sizyakov Viktor Mikhajlovich (RU),  
Bazhin Vladimir Yurevich (RU),  
Vilenskaya Anastasiya Viktorovna (RU),  
Fedorov Sergej Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING TITANIUM BORIDE POWDER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in chemical industry and metallurgy. Method of producing titanium diboride powder involves preparing a wet reaction mixture by hydrolysis of titanium tetrachloride in distilled water while stirring continuously to obtain hydrated titanium dioxide and hydrochloric acid while adjusting acidity by adding ammonium hydroxide  $\text{NH}_4\text{OH}$  to pH from 7 to 8. Hydrated titanium dioxide is modified with chlorine to obtain a complex of metatitanic acid. With constant stirring, boric acid and

sucrose are added in amounts providing super stoichiometric ratio  $\text{C/TiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$  about 0.5 wt% to obtain hydrated titanium dioxide and hydrochloric acid. Method includes carbothermal reduction of reaction mixture at heating from 950 to 1,000 °C with holding in atmosphere of dynamic vacuum for 3–4 hours.

EFFECT: invention provides higher efficiency of production of titanium diboride powder, simplified process of producing titanium diboride powder and low synthesis temperature.

1 cl, 1 tbl, 5 ex

RU 2 684 381 C 1

RU 2 684 381 C 1

Изобретение относится к металлургии тугоплавких соединений, в частности к получению диборида титана, и может быть использовано в качестве керамики и защитного покрытия в высокотемпературных агрегатах.

5 Способ включает приготовление мокрой реакционной смеси исходных компонентов в виде тетрахлорида титана, борной кислоты и восстановительного агента в виде сахарозы, сушку реакционной смеси и последующее карботермическое восстановление смеси при нагреве. Карботермическое восстановление реакционной смеси ведут при нагреве до температуры 950-1000°C с выдержкой в атмосфере динамического вакуума после проведения операции модифицирования. Обеспечивается повышение  
10 эффективности производства порошка диборида титана, упрощение технологического процесса получения порошка диборида титана и снижение температуры синтеза.

Известен карботермический способ получения диборида титана (Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975, 376 с.), позволяющий получать конгломераты конечного продукта с размером зерна 50-100 мкм.

15 Недостатком способа является необходимость предварительного получения дисперсных порошков оксида титана и карбида бора, что требует организации сложного многостадийного технологического цикла, и как следствие усложнение способа получения порошка диборида титана.

В способе получения диборида титана (патент США №2 973247, опубл. 28.02.1961  
20 г.) увеличение реакционной поверхности компонентов решают диспергированием субмикронного порошка оксида титана (пигмента) и сажи в растворе борной кислоты в расчетных стехиометрических или нестехиометрических количествах. После сушки водной дисперсии и удаления связанной воды при 150-200°C процесс синтеза диборида титана осуществляют в инертной атмосфере при температурах 1200-1500°C в течение  
25 3-4 часов. Сообщается о высоком выходе целевого продукта 93-95% (остальное TiC/TiO) с частицами порошка размером до 5-15 мкм в неагрегированной форме.

Недостатком способа является высокая температура процесса, необходимость использования труднодоступного субмикронного порошка оксида титана, а также значительное количество примесей в конечном продукте.

30 Известен способ синтеза диборида титана (патент США №8216536, опубл. 10.07.2012 г.), в котором, после предварительного приготовления водной дисперсионной смеси оксида титана, борной кислоты и углерода, и последующей распылительной сушки суспензии, получение порошка диборида титана целевого размера и морфологии достигается проведением карботермического процесса при температурах 1300-1700°C  
35 в течение 0,5-4,0 часов и с регулировкой потока аргона в реакционной зоне в пределах от 0,25 до 3 л/мин.

Недостатками способа являются высокая температура процесса и необходимость регулировки потока аргона в реакционной зоне, что усложняет аппаратное оформление и технологическое ведение процесса синтеза.

40 Известен способ синтеза диборида титана (патент США №5160698, опубл. 03.11.1992 г.), в котором водную дисперсию реакционной смеси двуокиси титана, борной кислоты и ацетиленовой сажи подают через специальное распылительное устройство в сушилку с температурой на входе 290°C и на выходе 104°C с получением частиц от 5 до 25 микрон. Далее субмикронный порошок оксидов с углеродом нагревается в инертной атмосфере  
45 в тигле или в трубчатом реакторе при температурах от 1200 до 2500°C (предпочтительные температуры 1500-2500°C) с выдержкой в течение от 1 секунды до 5 минут для преобразования в диборид титана. Средняя крупность частиц TiB<sub>2</sub> в диапазоне 10-150 мкм.

Недостатками способа являются высокая температура процесса, относительно большая крупность частиц диборида титана, необходимость использования сложного специального распылительного устройства для подачи реагентов в сушильную камеру.

Известен патент на способ получения порошка диборида титана (патент РФ №2603407, опубл. 28.11.2016), принятый за прототип, который включает приготовление 5 мокрой реакционной смеси исходных титаносодержащих, борсодержащих компонентов и восстановителя в виде углеродсодержащих компонентов, сушку смеси и карботермическое восстановление в реакционной смеси при нагреве. В качестве титаносодержащих компонентов применяют диоксид титана в форме анатаза или 10 прекурсоры диоксида титана, подвергнутые гидролизу и модифицированию фторид-анионом. Карботермическое восстановление в реакционной смеси ведут при нагреве до температуры  $1000\div 1050^{\circ}\text{C}$  с выдержкой в атмосфере динамического вакуума. В качестве прекурсоров диоксида титана могут быть использованы гидратированный диоксид титана, тетрахлорид титана, сульфат титанила и гексафтортитанат аммония. 15 В качестве углеродсодержащих компонентов могут быть использованы активные формы углерода в виде сажи, или содержащиеся в патоке, сахарозе, лимонной кислоте.

Недостатком способа является введение дополнительного агента для модифицирования титаносодержащего компонента - плавиковой кислоты, незначительно 20 выше температура синтеза, а также проведения дополнительных операций в случае использования тетрахлорида титана для получения метатитановой кислоты, что снижает эффективность и производительность синтеза.

Техническим результатом изобретения является упрощение технологического процесса получения порошка диборида титана и снижение температуры синтеза.

Технический результат достигается тем, что приготовление мокрой смеси 25 осуществляется путем гидролиза тетрахлорида титана в дистиллированной воде при постоянном перемешивании с получением гидратированного диоксида титана и соляной кислоты при регулировке кислотности добавлением гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  до рН от 7 до 8, далее гидратированного диоксида титана модифицируется хлором с получением модифицированной хлором комплекса метатитановой кислоты, после чего 30 при постоянном перемешивании добавляют борсодержащие компоненты, в качестве которых используют борную кислоту и углеродсодержащие компоненты, в качестве которых используют сахарозу, в количествах, обеспечивающих сверхстехиометрическое соотношение  $\text{C}/\text{TiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$  около 0,5 по массе, карботермическое восстановление 35 реакционной смеси проводят при нагреве до температур от  $950$  до  $1000^{\circ}\text{C}$  с выдержкой в атмосфере динамического вакуума в течении от 3 до 4 часов.

Способ осуществляется следующим образом. Начальной стадией синтеза диборида титана является процесс приготовления мокрой реакционной смеси путем добавления тетрахлорида титана в дистиллированную воду, при постоянном перемешивании, 40 регулировку кислотности раствора осуществляют добавкой гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  до рН от 7 до 8. В результате взаимодействия образуется гидратированный диоксид титана и соляная кислота. Для активации процесса модифицирования добавляется гидроксид аммония до рН от 4 до 5. Операция приготовления мокрой реакционной смеси проводится при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 часа. Процесс модифицирования оксида титана хлор-ионом происходит на молекулярном 45 уровне и представляет самый близкий уровень ассоциации с хлором. Таким образом, достигается стабилизация анатаза до температур синтеза и повышение реакционной активности исходных веществ.

Далее в гелеобразный раствор последовательно при постоянном добавляются

борсодержащие компоненты, в качестве которых используется борная кислота и углеродсодержащие компоненты, в качестве которых используется сахароза в количествах, обеспечивающих сверхстехиометрическое соотношение  $C/TiO_2+B_2O_3$  около 0,5 по массе. Готовая смесь сушится при температуре от 90 до 100°C в сушильном шкафу. Полученный агломерированный композит нагревается в герметичной ячейке в атмосфере динамического вакуума до температуры от 950 до 1000°C. С разогревом смеси происходит последовательное удаление воды. Гидратированный диоксид титана, содержащий в своей структуре ион хлора, остается стабильным при нагреве до интервала температуры от 900 до 1050°C, в котором происходит трансформация анатаза в рутил с перестройкой кристаллической решетки и параллельно идущим синтезом диборида титана. Завершение этого процесса происходит в вакууме с выдержкой в течение от 3 до 4 ч.

Таким образом, при корректном составлении исходной реакционной смеси, учитывающей стехиометрию карботермической реакции, продуктом синтеза является чистый неагломерированный порошок диборида титана  $TiB_2$ .

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. В 50 мл дистиллированной воды при перемешивании вводят 15 мл  $TiCl_4$ , и осуществляют регулировку кислотности раствора добавкой гидроксида аммония  $NH_4OH$  до  $pH=7-8$ . При этом наблюдается образование гелеобразного раствора белого цвета модифицированной хлором метатитановой кислоты  $TiO(OH)_{2-x}Cl_x$ . Далее последовательно при постоянном перемешивании добавляются борная кислота и сахароза в количествах, обеспечивающих сверхстехиометрическое соотношение  $C/TiO_2+B_2O_3$  около 0,5 по массе. Готовая смесь подвергается сушке на воздухе, затем при 90-100°C в сушильном шкафу, при этом цвет смеси меняется с белого на черный. Полученный гелеобразный композит нагревается в ячейке в атмосфере динамического вакуума до температур синтеза диборида титана 900°C с выдержкой. После выдержки в течение 60 мин производится нагрев до 1000°C с выдержкой 3-4 часа. Затем образец охлаждается в печи до комнатной температуры, извлекается и отправляет на РФА. Результаты синтеза приведены в таблице 1.

Пример 2. В 50 мл дистиллированной воды при перемешивании вводят 15 мл  $TiCl_4$ , и осуществляют регулировку кислотности раствора добавкой гидроксида аммония  $NH_4OH$  до  $pH=7-8$ . При этом наблюдается образование гелеобразного раствора белого цвета модифицированной хлором метатитановой кислоты  $TiO(OH)_{2-x}Cl_x$ . Далее последовательно при постоянном перемешивании добавляются борная кислота и сахароза в количествах, обеспечивающих сверхстехиометрическое соотношение  $C/TiO_2+B_2O_3$  около 0,5 по массе. Готовая смесь подвергается сушке на воздухе, затем при 90-100°C в сушильном шкафу, при этом цвет смеси меняется с белого на черный. Полученный гелеобразный композит нагревается в ячейке в атмосфере динамического вакуума до температур синтеза диборида титана 900°C с выдержкой. После выдержки в течение 60 мин производится нагрев до 950°C с выдержкой 3-4 часа. Затем образец охлаждается в печи до комнатной температуры, извлекается и отправляет на РФА. Результаты синтеза приведены в таблице 1.

Пример 3. В 50 мл дистиллированной воды при перемешивании вводят 15 мл  $TiCl_4$ , и осуществляют регулировку кислотности раствора добавкой гидроксида аммония  $NH_4OH$  до  $pH=7-8$ . При этом наблюдается образование гелеобразного раствора белого цвета модифицированной хлором метатитановой кислоты  $TiO(OH)_{2-x}Cl_x$ . Далее

последовательно при постоянном перемешивании добавляются борная кислота и сахароза в количествах, обеспечивающих сверхстехиометрическое соотношение  $C/TiO_2+V_2O_3$  около 0,5 по массе. Готовая смесь подвергается сушке на воздухе, затем при 90-100°C в сушильном шкафу, при этом цвет смеси меняется с белого на черный.

5 Полученный гелеобразный композит нагревается в ячейке в атмосфере динамического вакуума до температур синтеза диборида титана 900°C с выдержкой. После выдержки в течение 60 мин производится нагрев до 1050°C с выдержкой 3-4 часа. Затем образец охлаждается в печи до комнатной температуры, извлекается и отправляет на РФА. Результаты синтеза приведены в таблице 1.

10 Пример 4. В 50 мл дистиллированной воды при перемешивании вводят 15 мл  $TiCl_4$ , и осуществляют регулировку кислотности раствора добавкой гидроксида аммония  $NH_4OH$  до  $pH=3-4$ . При этом наблюдается образование гелеобразного раствора белого цвета модифицированной хлором метатитановой кислоты  $TiO(OH)_{2-x}Cl_x$ . Далее

15 последовательно при постоянном перемешивании добавляются борная кислота и сахароза в количествах, обеспечивающих сверхстехиометрическое соотношение  $C/TiO_2+V_2O_3$  около 0,5 по массе. Готовая смесь подвергается сушке на воздухе, затем при 90-100°C в сушильном шкафу, при этом цвет смеси меняется с белого на черный.

20 Полученный гелеобразный композит нагревается в ячейке в атмосфере динамического вакуума до температур синтеза диборида титана 900°C с выдержкой. После выдержки в течение 60 мин производится нагрев до 1000°C с выдержкой 3-4 часа. Затем образец охлаждается в печи до комнатной температуры, извлекается и отправляет на РФА. Результаты синтеза приведены в таблице 1.

25 Пример 5. В 50 мл дистиллированной воды при перемешивании вводят 15 мл  $TiCl_4$ , и осуществляют регулировку кислотности раствора добавкой гидроксида аммония  $NH_4OH$  до  $pH=7-8$ . При этом наблюдается образование гелеобразного раствора белого цвета модифицированной хлором метатитановой кислоты  $TiO(OH)_{2-x}Cl_x$ . Далее

30 последовательно при постоянном перемешивании добавляются борная кислота и сахароза в количестве  $C/TiO_2+V_2O_3$  около 0,2 по массе. Готовая смесь подвергается сушке на воздухе, затем при 90-100°C в сушильном шкафу, при этом цвет смеси меняется с белого на черный. Полученный гелеобразный композит нагревается в ячейке в атмосфере динамического вакуума до температур синтеза диборида титана 900°C с выдержкой. После выдержки в течение 60 мин производится нагрев до 1000°C с

35 выдержкой 3-4 часа. Затем образец охлаждается в печи до комнатной температуры, извлекается и отправляет на РФА. Результаты синтеза приведены в таблице 1.

40

45

Таблица 1 – Данные экспериментов и результаты РФА на наличие диборида титана

№ примера	Масса вещества, г		pH смеси	Отношение C/TiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Время выдержки, ч	Температура процесса, °C	Количество TiB <sub>2</sub> , %
1	H <sub>2</sub> Одист.	50	8	0,5	4	1000	97
	TiCl <sub>4</sub>	15					
	NH <sub>4</sub> OH	35					
	H <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15					
	C	15					
2	H <sub>2</sub> Одист.	50	8	0,5	3	950	96
	TiCl <sub>4</sub>	15					
	NH <sub>4</sub> OH	35					
	H <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15					
	C	15					
3	H <sub>2</sub> Одист.	50	8	0,5	4	1050	98
	TiCl <sub>4</sub>	15					
	NH <sub>4</sub> OH	35					
	H <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15					
	C	15					
4	H <sub>2</sub> Одист.	50	3	0,5	4	1000	0
	TiCl <sub>4</sub>	15					
	NH <sub>4</sub> OH	15					
	H <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15					
	C	15					
5	H <sub>2</sub> Одист.	50	8	0,2	4	1000	32
	TiCl <sub>4</sub>	15					
	NH <sub>4</sub> OH	35					
	H <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35					
	C	10					

(57) Формула изобретения

Способ получения порошка диборида титана, включающий приготовление мокрой реакционной смеси исходных титансодержащих компонентов в виде тетрахлорида титана, борсодержащих компонентов и восстановителя в виде углеродсодержащих компонентов, гидролиз и модифицирование диоксида титана, сушку смеси и карботермическое восстановление реакционной смеси при нагреве с выдержкой в атмосфере динамического вакуума, отличающийся тем, что приготовление мокрой смеси осуществляется путем гидролиза тетрахлорида титана в дистиллированной воде при постоянном перемешивании с получением гидратированного диоксида титана и соляной кислоты при регулировке кислотности добавлением гидроксида аммония NH<sub>4</sub>OH до pH от 7 до 8, далее гидратированный диоксид титана модифицируют хлором с получением модифицированного хлором комплекса метатитановой кислоты, после чего при постоянном перемешивании добавляют борсодержащие компоненты, в качестве которых используют борную кислоту, и углеродсодержащие компоненты, в качестве которых используют сахарозу, в количествах, обеспечивающих сверхстехиометрическое соотношение C/TiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> около 0,5 по массе, карботермическое восстановление реакционной смеси проводят при нагреве до температур от 950 до 1000 °C с выдержкой в атмосфере динамического вакуума в течение от 3 до 4 часов.