

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201890483 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2018.08.31

(22) Дата подачи заявки  
2016.08.12

(51) Int. Cl. C22B 34/12 (2006.01)  
C22B 21/00 (2006.01)  
C22B 34/22 (2006.01)  
C22B 5/04 (2006.01)  
B01D 3/10 (2006.01)  
C22C 1/04 (2006.01)

(54) СПОСОБЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ЧАСТИЦ С  
ВЫСОКОЙ ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ НА ЕДИНИЦУ ОБЪЕМА

(31) 2015903279

(32) 2015.08.14

(33) AU

(86) PCT/AU2016/050747

(87) WO 2017/027916 2017.02.23

(71) Заявитель:

КУГИ ТИТАНИУМ ПТИ ЛТД (AU)

(72) Изобретатель:

Джуэлл Дэниел, Даксон Питер (AU)

(74) Представитель:

Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев  
А.В. (RU)

(57) Способ обработки мелкодисперсных реакци-  
онноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) и формирования  
продукта, включающий предоставление компози-  
ционного материала, содержащего мелкодисперс-  
ные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ), дис-  
пергированные в защитной матрице, по меньшей  
мере, частичное обнажение мелкодисперсных ре-  
акционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) и формиро-  
вание продукта.



201890483

A1

A1

201890483

## СПОСОБЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ЧАСТИЦ С ВЫСОКОЙ ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ НА ЕДИНИЦУ ОБЪЕМА

### Область техники

Данное изобретение относится к способам, в которых используют реакционноспособные частицы с высокой площадью поверхности на единицу объема. Данное изобретение относится также к композиционному материалу, содержащему реакционноспособные частицы с высокой площадью поверхности, и к применению таких композиционных материалов. Композиционный материал включает реакционноспособные частицы с высокой площадью поверхности на единицу объема, диспергированные в защитной матрице.

### Уровень техники

В WO 2006/042360 предложен способ получения титана посредством проведения реакции тетрахлорида титана с магнием в реакторе, который может содержать псевдооживленный слой. Температуру в реакторе поддерживают выше температуры плавления магния, но ниже температуры плавления хлорида магния. Посредством способа получают содержащие титан частицы, которые удаляют из реактора и обрабатывают с целью получения частиц титана, имеющих размер в основном более 500 мкм.

Заявитель определил способы получения композиционных материалов, пригодные для применения в данном изобретении. Композиционный материал можно сформировать из по меньшей мере одного соединения металла, при этом в ходе обработки реакцию проводят с избытком окислителя в реакторе. Композиционный материал в основном находится в мелкодисперсном виде, и в данном способе обычно не придают особого значения устранению побочных продуктов из композиционного материала. Способы получения этих композиционных материалов подробно описаны в одновременно находящейся на рассмотрении Австралийской предварительной патентной заявке, озаглавленной «Способ получения композиционного материала с использованием избытка окислителя», зарегистрированной на ту же дату, что и данная заявка. Содержание этой одновременно находящейся на рассмотрении заявки во всей полноте включено в текст данного описания.

Извлечение продукта из композиционных материалов по вышеуказанной предварительной патентной заявке подробно описано в одновременно находящейся на рассмотрении международной патентной заявке, озаглавленной «Способ извлечения содержащего металл материала из композиционного материала», зарегистрированной на ту же дату, что и данная заявка. Содержание этой одновременно находящейся на рассмотрении заявки во всей полноте включено в текст данного описания.

Заявленный в данном документе объект изобретения не ограничен воплощениями, которые решают проблему устранения каких-либо недостатков или которые работают, например, только в вышеописанных условиях. Напротив, описанный в этом разделе уровень техники приведен только для иллюстрации одной, приведенной в качестве примера, области технологии, где могут применяться некоторые описанные в данном тексте примеры воплощения.

#### Краткое описание изобретения

Как отмечено выше, данное изобретение относится к способам, в которых используют реакционноспособные частицы с высокой площадью поверхности на единицу объема, к композиционным материалам, которые содержат реакционноспособные частицы с высокой площадью поверхности на единицу объема, и к применению таких композиционных материалов в реакциях.

В соответствии с одним из аспектов данного изобретения, предложен способ обработки мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) и формирования продукта, включающий:

предоставление композиционного материала, содержащего мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ), диспергированные в защитной матрице;

по меньшей мере частичное обнажение мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ), и

формирование продукта.

Для удобства, термин «композиционный материал» используют для описания композиционного материала, который представляет собой композит металл-соль, композит сплав-соль или композит интерметаллическое соединение–соль. То есть термин «композиционный материал», как его используют в данном тексте, охватывает композиционный материал, содержащий по меньшей мере защитную матрицу, например, соль, и (i) одну разновидность мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ),

например, металлический элемент, (ii) две или более разновидностей мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ), например, два или более металлических элементов, или (iii) одну или более разновидностей мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ), например, один или более металлических элементов, совместно с одним или более других элементов, например, с одним или более неметаллических элементов.

По всему данному описанию, если контекст не требует иного, слово «содержать», или такие его вариации как «содержит» или «содержащий», следует понимать как подразумевающие включение установленной стадии, или элемента, или целого числа, или группы стадий, или элементов, или целых чисел, но не исключение любой другой стадии, или элемента, или целого числа, или группы стадий, элементов или целых чисел. Таким образом, в контексте данного описания, термин «содержащий» используют во включающем смысле, и, следовательно, его следует понимать как означающий «принципиально включающий, но не обязательно только данный элемент».

Мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) предпочтительно выбирают из группы, состоящей из титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, олова, гафния, иттрия, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, скандия, рутения и редкоземельных металлов, или сочетания любых двух или более этих металлов. В некоторых предпочтительных воплощениях металл включает не щелочной/щелочноземельный металл. Металл может включать по меньшей мере один из титана, алюминия и ванадия.

В соответствии с предпочтительными воплощениями, защитная матрица включает галогенид металла ( $M_{\text{R}}X$ ). Галогенид металла ( $M_{\text{R}}X$ ) может включать, например,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  или любое их сочетание.

В некоторых воплощениях композиционный материал дополнительно содержит по меньшей мере одно вещество из (i) одного или более соединений металлов ( $M_{\text{P}}C_{\text{R}}$ ) в одной или более степеней окисления и (ii) восстановителя ( $R$ ). Выбор восстановителя ( $R$ ), если он присутствует, не ограничен особым образом. В предпочтительных воплощениях восстановитель ( $R$ ) содержит металлический восстановитель ( $M_{\text{R}}$ ), выбранный из группы, состоящей из  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Al}$  и любого их сочетания. В некоторых воплощениях композиционный материал содержит до 20% масс. восстановителя ( $R$ ). Чаще композиционный материал может содержать до 3% масс. восстановителя ( $R$ ).

Если они присутствуют, одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) в одной или более степеней окисления могут включать один или более галогенидов металлов ( $M_pX$ ). Например, галогениды металла ( $M_pX$ ) можно выбрать из галогенидов титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, олова, гафния, иттрия, железа, меди, никеля, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, висмута, тантала, магния, бериллия, скандия, рутения и редкоземельных металлов, или сочетания любых двух или более этих металлов.

Композиционный материал может быть в форме частиц. Частицы могут быть сферическими или могут иметь любую форму. Они могут иметь правильную или неправильную форму. Частицы могут иметь заданный размер, обусловленный целесообразностью использования этого размера частиц в процессе или при последующей обработке. Таким образом, предпочтительный размер частиц не ограничен особым образом. Морфология и размер частиц в общем соответствуют морфологии и размеру частиц порошка исходных материалов. Так, предшественник с размером частиц 5 мкм обычно дает размер частиц продукта порядка примерно 5 мкм, хотя в некоторых случаях можно ожидать уменьшения размера частиц, например, примерно до 50%. Считают, что на предпочтительный размер частиц влияет способ приведения частиц в контакт с компонентом, с которым они должны взаимодействовать.

Мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) обычно имеют размер примерно до 1 микрона. Отношение площади поверхности к объему для мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) в защитной матрице предпочтительно составляет более  $6 \text{ м}^2/\text{мл}$ .

С этой точки зрения, рассматривая в качестве примера случай, когда композиционный материал образован при контакте Mg с  $\text{TiCl}_4$  в реакторе с псевдооживленным слоем с получением металлического Ti, диспергированного в матрице  $\text{MgCl}_2$ , полагают, что при самом нижнем пределе размера частиц одна молекула  $\text{TiCl}_4$ , может реагировать с одним атомом Mg с получением  $\text{MgCl}_2$  и Ti. После этого еще один атом Mg реагирует с  $\text{TiCl}_2$  и образует вторую молекулу  $\text{MgCl}_2$  и один атом Ti. Таким образом, в предельном случае предполагают, что мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) могут присутствовать в защитной матрице на атомном уровне. Такие примеры представляли бы истинные «первичные частицы» мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ). На практике мелкодисперсным реакционноспособным частицам ( $R_{\text{Particulate}}$ ) присуща склонность к образованию

зародышей или агломератов (и возможно, спеканию), особенно в центрах зарождения и при наличии какого-либо локального нагревания, перемешивания, возможно, переноса электронов через частично расплавленную соль и т.д. Таким образом считают, что может присутствовать много атомов, объединяющихся друг с другом, образуя более жизнеспособные «первичные частицы», которые можно было бы наблюдать при анализе. Эти частицы могут быть чрезвычайно малыми, например, наноразмеров. Однако в какой-то момент дальнейшее образование агрегатов становится невозможным из-за «застывания»  $MgCl_2$ , по меньшей мере согласно данному воплощению, который инкапсулирует  $Ti$  в его текущем состоянии агломерации, что приводит к образованию застывшей матрицы  $MgCl_2$  с однородно диспергированными в ней частицами титана.

Соответственно, в этом конкретном воплощении металл с очень высокой площадью поверхности и без оксидного барьерного слоя полностью защищен от образования более крупных частиц или другого взаимодействия, если только не удалить  $MgCl_2$ . Однако если защитная матрица, в данном случае  $MgCl_2$ , удалена (например, путем расплавления), то частицы титана могут свободно перемещаться и дополнительно соединяться с образованием более крупных структур, например, оболочек из  $Ti$ . Их можно рассматривать как «вторичные частицы». Следует понимать, что эти комментарии равным образом справедливы и для самого верхнего предела отношения площади поверхности к объему для мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{Particulate}$ ) в защитной матрице.

Другой преимущественной характеристикой реакционноспособных частиц по этим предпочтительным воплощениям данного изобретения является отсутствие защитного оксидного слоя. Реакционноспособные частицы по этим воплощениям имеют, по большей мере, минимальный активационный барьер, который коррелирует с более низкой энергией активации (увеличением реакционной способности) реакционноспособных частиц. В дополнение к вышеприведенному преимуществу, обычно мелкие частицы являются в высокой степени пирофорными. Композиционный материал по предпочтительным воплощениям изобретения является сравнительно не пирофорным. Для обычных металлических порошков с размером примерно  $< 10$  мкм пирофорность становится значительной проблемой, но при некоторых условиях эта проблема может быть серьезной даже при значительно больших размерах ( $>100$  мкм). Кроме того, присутствие кислородного барьерного слоя на обычных металлических порошках может снизить их чистоту и квалификацию, особенно, например, для  $Ti$ , из-за содержания кислорода в

конечном продукте. Защитная матрица композиционного материала по данному изобретению может успешно преодолеть или, по меньшей мере, смягчить эти проблемы.

Стадия по меньшей мере частичного обнажения мелкодисперсных реакционноспособных частиц не ограничена особым образом. Реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) можно обнажать на поверхности композиционного материала или вблизи нее. В некоторых воплощениях обнажение подразумевает, что защитная матрица в основном удалена. В других воплощениях обнажение подразумевает, что защитная матрица по меньшей мере частично сохранена. В других воплощениях обнажение подразумевает, что защитная матрица становится по меньшей мере временно проницаемой.

В одном воплощении стадия обнажения включает воздействие на композиционный материал условий, которые приводят к испарению матрицы. Например, эти условия могут приводить к сублимации матрицы.

В соответствии с одним воплощением, защитную матрицу удаляют из композиционного материала посредством вакуумной перегонки. Например, вакуумную перегонку можно проводить в инертной атмосфере, например, в газообразном аргоне. Если так, инертный газ (например, аргон) добавляют, в качестве барьерного газа, со скоростью, которая зависит от масштаба операции и приложенного вакуума. Например, это может происходить при скорости 5 мг/мин. В соответствии с этим воплощением, вакуумную перегонку можно проводить при давлении от 0,01 до 0,015 кПа. Предпочтительно вакуумную перегонку проводят при температуре выше температуры сублимации защитной матрицы.

В одном конкретном воплощении мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) включают по меньшей мере титан, защитная матрица включает хлорид магния, а вакуумную перегонку проводят при температуре от 700°C до 950°C.

В альтернативном воплощении стадия обнажения включает расплавление матрицы, посредством чего по меньшей мере частично обнажают мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ). Например, в зависимости от компонентов композиционного материала, расплавление можно проводить при температуре ниже индивидуальных температур плавления каждого компонента защитной матрицы путем образования эвтектики.

В другом воплощении стадия обнажения включает истирание матрицы, посредством чего по меньшей мере частично обнажают мелкодисперсные

реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ). Истирание можно проводить, например, в мельнице, дробилке или на любом подходящем оборудовании, где происходит истирание.

В другом воплощении стадия обнажения включает обработку в контактном устройстве типа твердое вещество-твердое вещество, твердое вещество-жидкость или твердое вещество-пар, посредством чего по меньшей мере частично обнажают мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) на поверхности композиционного материала. Например, контакт можно осуществлять в псевдооживленном слое или в реакторе с перемешиванием.

Обнаженный материал в виде частиц можно подвергнуть воздействию условий, благоприятных для образования продукта. Это включает выбор соответствующей температуры и давления. Можно понять, что это обеспечивает некоторую степень гибкости в отношении фазы как защитной матрицы, так и любого дополнительного материала, используемого для формирования продукта, более подробно обсуждаемого ниже, который недоступен в условиях, необходимых для формирования мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ). Также следует понимать, что в условиях мелкодисперсной природы реакционноспособных частиц реакция может происходить при любом сочетании фаз реакционноспособных частиц и любого другого присутствующего материала.

Формирование продукта может включать приведение обнаженных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) в контакт с другим материалом. Выбор этого другого материала не ограничен особым образом. Считают, однако, что этот другой материал можно с преимуществом выбирать из группы, состоящей из титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, тантала, углерода, олова, гафния, иттрия, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, магния, бериллия, скандия, рутения и редкоземельных металлов, или сочетания любых двух или более этих металлов; в частности, из хрома, серебра, меди, марганца, кобальта, скандия, ниобия, кадмия и никеля. Однако следует отметить, что если другой материал отсутствует, обнаженные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) сами могут образовать продукт.

Стадия по меньшей мере частичного обнажения поверхностей мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) может привести к протеканию по меньшей мере одного процесса из окислительно-восстановительной реакции, не окислительно-восстановительной реакции, агломерации, сплавообразования и холодной сварки.

Например, мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) могут в высокой степени обладать восстановительными свойствами и при контакте с другим материалом, если он присутствует, восстанавливать этот другой материал до восстановленной формы. Например, при образовании таких соединений, как карбид титана из титана (то есть мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ )) и углерода наблюдают восстановление углерода по мере того, как Ti переходит от  $Ti^0$  к  $Ti^{4+}$ , а C - от  $C^0$  к  $C^{4+}$ . В других примерах обнажение поверхностей мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) приводит к образованию из этих мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) агломератов или сплава с другим материалом. В этом отношении, в некоторых воплощениях мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) могут образовывать агломераты или сплав друг с другом. В другом конкретном примере обнажение мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) обеспечивает активные центры для холодной сварки с другим материалом. В этом отношении преимущество некоторых воплощений изобретения заключается в том, что такие реакции можно проводить при существенно сниженной температуре из-за отсутствия какого-либо кислородного барьерного слоя на мелкодисперсных реакционноспособных частицах ( $R_{\text{Particulate}}$ ) (то есть не требуется проведение высокотемпературной обработки для удаления таких барьерных слоев).

Данное изобретение также относится к композиционному материалу для использования в вышеописанном способе, содержащему мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ), диспергированные в защитной матрице.

Вышеописанные предпочтительные признаки также применимы в отношении данного аспекта изобретения. Например, мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) могут включать металл, выбранный из группы, состоящей из титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, олова, гафния, иттрия, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, скандия, рутения и редкоземельных металлов, или сочетания из любых двух или более этих металлов, в частности, титана, алюминия и ванадия. Защитная матрица может включать галогенид металла ( $M_{\text{R}}X$ ), например, выбранный из группы, состоящей из  $MgCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $AlCl_3$  и любого их сочетания.

Аналогично вышеуказанному, композиционный материал может находиться в форме частиц, которые могут быть сферическими, правильной или неправильной формы.

Частицы могут иметь заданный размер, обусловленный целесообразностью использования данного размера частиц в данном процессе или при последующей переработке. Подобным образом, мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) могут иметь размер частиц примерно до 1 микрона. Отношение площади поверхности к объему мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) в защитной матрице может составлять более  $6 \text{ м}^2/\text{мл}$ .

Изобретение также относится к применению композиционного материала, содержащего мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ), диспергированные в защитной матрице, при формировании продукта, где мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) по меньшей мере частично обнажены при формировании продукта.

И, аналогично вышеуказанному, предпочтительные признаки, описанные в непосредственно предшествующих абзацах, равным образом применимы к этому аспекту изобретения и включены в отношении этого аспекта изобретения посредством ссылки.

Формирование продукта может включать по меньшей мере один процесс из окислительно-восстановительной реакции, не окислительно-восстановительной реакции, агломерации, сплавообразования и холодной сварки. Как указано выше, формирование продукта может включать приведение обнаженных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) в контакт с другим материалом, обычно выбранным из отмеченных выше материалов.

Данное изобретение характеризуется признаками, и их сочетание полностью описано ниже и проиллюстрировано на сопровождающих чертежах; понятно, что можно осуществить различные изменения в деталях, не выходя за пределы объема защиты данного изобретения, или не принося в жертву какого-либо из преимуществ данного изобретения.

#### Краткое описание сопровождающих чертежей

Для дополнительного разъяснения различных аспектов некоторых воплощений данного изобретения ниже представлено более конкретное описание данного изобретения со ссылкой на конкретные его воплощения, которые проиллюстрированы на прилагаемых чертежах. Следует понимать, что эти чертежи описывают только типичные воплощения данного изобретения и, таким образом, их не следует рассматривать как ограничивающие объем защиты изобретения. Данное изобретение описано и разъяснено с

дополнительными подробностями и деталями с использованием сопровождающих чертежах, где:

Фиг. 1 иллюстрирует технологическую схему способа по одному воплощению изобретения.

Фиг. 2 представляет полученную методом СЭМ (сканирующей электронной микроскопии) микрофотографию микроструктуры металлического материала Ag-Ti, полученного в примере 4.

#### Подробное описание предпочтительных воплощений

Далее данное изобретение описано в соответствии с предпочтительными воплощениями. Следует понимать, что описание ограничено предпочтительными воплощениями изобретения просто для облегчения обсуждения данного изобретения, и оно не выходит за пределы объема прилагаемой формулы изобретения.

На Фиг. 1 проиллюстрирован способ 100 формирования продукта посредством обнажения мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ), диспергированных в защитной матрице. Способ включает обеспечение источника композиционного материала, содержащего мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ), диспергированные в защитной матрице 110. Композиционный материал может быть подвергнут предварительной обработке 120, если это желательно, в зависимости от конкретных обстоятельств. Например, предварительная обработка может включать смешивание, уплотнение, размол или измельчение композиционного материала, если это существенно не обнажает мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ).

Мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) из композиционного материала по меньшей мере частично обнажают 130. Этот процесс может включать частичное, преимущественное или полное удаление защитной матрицы, или придание матрице временной проницаемости. Частицы являются в высокой степени реакционноспособными и имеют высокую площадь поверхности на единицу объема. Таким образом, обнажение частиц, которое можно осуществлять путем испарения защитной матрицы из композиционного материала (например, путем вакуумной перегонки), расплавления матрицы, размола, измельчения и/или истирания композиционного материала, обработки в контактных устройствах типа твердое вещество-твердое вещество, твердое вещество-жидкость или твердое вещество-пар (например, в псевдооживленном слое), обычно запускает процесс формирования продукта.

В наиболее широком смысле, изобретение может обеспечить продукт, сформированный из мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) композиционного материала, то есть посредством агломерации или получения сплава мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ). Изобретение также предусматривает добавление другого материала 140, который может представлять собой сочетание других материалов, перед и/или в ходе стадии 130 обнажения. Другой материал (материалы) может представлять собой материал, который участвует в окислительно-восстановительной или не окислительно-восстановительной реакции с мелкодисперсными реакционноспособными частицами ( $R_{\text{Particulate}}$ ). Он может быть соединен с мелкодисперсными реакционноспособными частицами ( $R_{\text{Particulate}}$ ) посредством холодной сварки.

После формирования требуемого продукта, этот продукт может быть извлечен 150.

### Примеры

Последующие примеры приведены только для разъяснения, и их не следует рассматривать как ограничивающие данное изобретение каким-либо образом.

#### Пример 1

25 г композиционного материала черного цвета в форме мелкодисперсных частиц, включающего матрицу из хлорида магния, металлический титан, магний и галогениды титана низкой валентности ( $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ ) смешивали с 6,9 г трихлорида хрома ( $CrCl_3$ ), а затем помещали в емкость, изготовленную из нержавеющей стали. В емкости создавали вакуум при давлении примерно 0,01 кПа. Аргон для продувки подавали со скоростью 10 мг/мин. Затем емкость нагревали извне до температуры  $900^{\circ}C$  со скоростью нагревания  $31^{\circ}C$  в минуту. Затем емкость оставляли при температуре  $900^{\circ}C$  на один час, после чего ее охлаждали до комнатной температуры.

В преобладающих условиях данного процесса титан, хром и хлорид хрома находились в твердой фазе.

Емкость продували воздухом, и из емкости извлекали остаточный материал, содержащий примерно 5 г металла с составом 70% титана – 30% хрома. Металл находился в форме слабо спеченных частиц. Наблюдаемые отношения компонентов в металле демонстрируют высокую степень восстановления  $CrCl_3$  до металла мелкодисперсным металлическим титаном, содержащимся в композиционном материале.

## Пример 2

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до 680°C. В устройство загружали 500 г частиц титанового композита в качестве затравочного материала. Обеспечивали возможность достижения системой внутренней температуры 675°C. В этот момент вводили компонент, подлежащий восстановлению.

Тетрахлорид ванадия подавали со скоростью 50 граммов в час. Добавление в реактор компонента, подлежащего восстановлению, увеличивало температуру в реакторе за короткий промежуток времени, в соответствии с экзотермической природой реакций, происходящих на открытых активных участках восстановителя.

## Пример 3

Реакционную емкость, изготовленную из нержавеющей стали, продували аргоном высокой чистоты и нагревали извне до 680°C. В устройство загружали 500 г частиц титан-алюминиевого композита в качестве затравочного материала. Обеспечивали возможность достижения системой внутренней температуры 655°C. В этот момент вводили реагенты.

Тетрахлорид титана подавали со скоростью примерно 150 граммов в час. Добавление в реактор компонента, подлежащего восстановлению, увеличивало температуру в реакторе за короткий промежуток времени, в соответствии с экзотермичной природой реакций, происходящих на открытых активных участках восстановителя.

## Пример 4

20 г композиционного материала черного цвета в виде мелкодисперсных частиц, содержащего матрицу из хлорида магния, металлический титан, магний и галогениды титана низких валентностей ( $\text{TiCl}_2$  и  $\text{TiCl}_3$ ), смешивали с хлоридом серебра ( $\text{AgCl}$ ) в количестве 7,4 г, а затем помещали в емкость, изготовленную из нержавеющей стали. В емкости создавали вакуум при давлении примерно 0,01 кПа. Аргон для продувки подавали со скоростью 10 мг/мин. Затем емкость нагревали извне до температуры 900°C, при скорости нагревания 31°C в минуту. Затем емкость оставляли при температуре 900°C на один час, после чего ее охлаждали до комнатной температуры.

В преобладающих условиях этого процесса титан и серебро находились в твердой фазе, в то время как хлорид серебра расплавлялся при  $455^{\circ}\text{C}$  и оставался в жидкой фазе до его израсходования в реакции.

Емкость продували воздухом, и из емкости извлекали остаточный материал, содержащий примерно 8,35 г металла с составом 60% серебра – 40% титана. Металл находился в форме слабо спеченных частиц. Наблюдаемые отношения компонентов в металле демонстрируют высокую степень восстановления  $\text{AgCl}$  до металла мелкодисперсным металлическим титаном, содержащимся в композите.

На Фиг. 2 показана микрофотография СЭМ извлеченного материала. Очевидна высокая степень взаимного смешивания различных металлических материалов и она зависела от степени перемешивания перед проведением реакции.

#### Пример 5

2 г композиционного материала черного цвета в форме мелкодисперсных частиц, содержащего матрицу из хлорида магния, преобладающее количество металлического ванадия, магний и галогениды ванадия низких валентностей, измельчали с трихлоридом хрома ( $\text{CrCl}_3$ ) в количестве 0,4 г. 50 г измельченного материала помещали затем в алюминиевую чашку и ставили в вакуумную печь. В печи создавали вакуум при давлении примерно 0,01 кПа. Аргон для продувки подавали со скоростью 2 мг/мин. Затем печь нагревали до температуры  $900^{\circ}\text{C}$  со скоростью нагревания  $10^{\circ}\text{C}$  в минуту. Затем печь оставляли при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  на один час, после чего ее охлаждали до комнатной температуры.

В преобладающих условиях проведения этого процесса ванадий, хром и хлорид хрома находились в твердой фазе.

Емкость продували воздухом, и из нее извлекали остаточный материал, содержащий примерно 12 мг металла с составом 70% ванадия - 30% хрома. Металл находился в форме слабо спеченных частиц. Наблюдаемые отношения компонентов в металле свидетельствуют о высокой степени восстановления  $\text{CrCl}_3$  до металла находящимся в композите мелкодисперсным металлическим титаном.

#### Пример 6

2 г композиционного материала черного цвета в форме мелкодисперсных частиц, содержащего матрицу из хлорида магния, преобладающее количество металлического

циркония, магний и галогениды циркония низких валентностей, измельчали с трихлоридом хрома ( $\text{CrCl}_3$ ) в количестве 0,4 г. Затем 50 г измельченного материала помещали в алюминиевую чашку и ставили в вакуумную печь. В печи создавали вакуум при давлении примерно 0,01кПа. Аргон для продувки подавали со скоростью 2 мг/мин. Затем печь нагревали до температуры 900°C со скоростью нагревания 10°C в минуту. Затем печь оставляли при температуре 900°C на один час, после чего ее охлаждали до комнатной температуры.

В преобладающих условиях проведения данного процесса цирконий, хром и хлорид хрома находились в твердой фазе.

Емкость продували воздухом, и из нее извлекали остаточный материал, содержащий примерно 12 мг металла с составом 80% циркония - 20% хрома. Металл находился в форме слабо спеченных частиц.

Наблюдаемые отношения компонентов металла свидетельствуют о высокой степени восстановления  $\text{CrCl}_3$  до металла содержащимся в композите мелкодисперсным металлическим титаном.

Если контекст не требует иного, или если конкретно не указано противоположное, целые числа, стадии или элементы, приведенные в данном тексте как целые числа, стадии или элементы в единственном числе, очевидно включают как формы единственного числа, так и формы множественного числа упомянутых целых чисел, стадий или элементов.

Следует понимать, что предшествующее описание приведено посредством иллюстративного примера данного изобретения, все модификации и изменения данного изобретения, которые могут быть очевидны для специалистов, включены в широкий объем защиты изобретения, как оно изложено в данном описании.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) и формирования продукта, включающий:

предоставление композиционного материала, содержащего мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ), диспергированные в защитной матрице;

по меньшей мере частичное обнажение указанных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ), и

формирование указанного продукта.

2. Способ по п.1, в котором указанные мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) содержат металл, выбранный из группы, состоящей из титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, олова, гафния, иттрия, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, скандия, рутения и редкоземельных металлов, или сочетания любых двух или более этих металлов.

3. Способ по п.2, в котором указанный металл включает по меньшей мере один металл из титана, алюминия и ванадия.

4. Способ по любому из предшествующих пп.1-3, в котором указанная защитная матрица включает галогенид металла ( $M_{\text{R}}X$ ).

5. Способ по п. 4, в котором указанный галогенид металла ( $M_{\text{R}}X$ ) выбирают из группы, состоящей из  $MgCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $AlCl_3$  и любого их сочетания.

6. Способ по любому из предшествующих пп.1-5, в котором указанный композиционный материал дополнительно включает по меньшей мере одно из следующих веществ: (i) одно или более соединений металлов ( $M_{\text{P}}C_{\text{R}}$ ) в одной или более степеней окисления и (ii) восстановитель ( $R$ ).

7. Способ по п. 6, в котором указанный композиционный материал содержит до 20% масс. указанного восстановителя ( $R$ ).

8. Способ по п.6 или п.7, в котором указанный восстановитель ( $R$ ) выбирают из группы, состоящей из Mg, Na, K, Li, Ba, Ca, Be, Al и любого их сочетания.

9. Способ по любому из пп.6-8, в котором указанные одно или более соединений металлов ( $M_pC_R$ ) в одной или более степеней окисления включают один или более галогенидов металлов ( $M_pX$ ).

10. Способ по любому из предшествующих пп.1-9, в котором указанный композиционный материал находится в форме частиц.

11. Способ по п.10, в котором указанные частицы являются сферическими.

12. Способ по п.10, в котором указанные частицы имеют правильную или неправильную форму.

13. Способ по любому из пп.10-12, в котором указанные частицы имеют заданный размер частиц, обусловленный целесообразностью использования данного размера частиц в реакции или при последующей обработке.

14. Способ по любому из предшествующих пп.1-13, в котором указанные мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) имеют размер примерно до 1 микрона.

15. Способ по любому из предшествующих пп.1-14, в котором отношение площади поверхности к объему указанных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) в указанной защитной матрице составляет более  $6 \text{ м}^2/\text{мл}$ .

16. Способ по любому из предшествующих пп.1-15, в котором указанная стадия по меньшей мере частичного обнажения указанных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) включает обработку указанного композиционного материала в условиях, которые приводят к испарению указанной матрицы.

17. Способ по п.16, в котором указанные условия приводят к сублимации указанной матрицы.

18. Способ по любому из предшествующих пп.1-17, в котором указанную защитную матрицу удаляют из композиционного материала путем вакуумной перегонки.

19. Способ по п.18, в котором указанную вакуумную перегонку проводят в инертных условиях, например, в атмосфере газообразного аргона.

20. Способ по п.19, в котором указанный газообразный аргон добавляют, в качестве барьерного газа, со скоростью, которая зависит от масштаба операции и приложенного вакуума.

21. Способ по любому из пп.18-20, в котором указанную вакуумную перегонку проводят при давлении от 0,01 до 0,015 кПа.

22. Способ по любому из пп.18-21, в котором указанную вакуумную перегонку проводят при температуре выше температуры сублимации указанной защитной матрицы.

23. Способ по любому из пп.18-22, в котором указанные мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) включают по меньшей мере титан, а указанная защитная матрица включает хлорид магния, и указанную вакуумную перегонку проводят при температуре от 700°C до 950°C.

24. Способ по любому из пп.1-15, в котором указанная стадия по меньшей мере частичного обнажения указанных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) включает расплавление указанной матрицы.

25. Способ по п.24, в котором указанное расплавление проводят при температуре ниже индивидуальных температур плавления каждого из компонентов защитной матрицы путем образования эвтектики.

26. Способ по любому из пп.1-15, в котором указанная стадия по меньшей мере частичного обнажения указанных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) включает размол, измельчение и/или истирание указанного композиционного материала.

27. Способ по любому из пп.1-15, в котором указанная стадия по меньшей мере частичного обнажения указанных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) включает обработку в контактном устройстве типа твердое вещество-твердое вещество, твердое вещество-жидкость или твердое вещество-пар.

28. Способ по п.27, в котором указанное контактное устройство представляет собой псевдооживленный слой.

29. Способ по любому из предшествующих пп.1-28, в котором формирование указанного продукта включает приведение обнаженных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) в контакт с другим материалом.

30. Способ по п.29, в котором указанный другой материал выбирают из группы, состоящей из титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, тантала, углерода, олова, гафния, иттрия, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, магния, бериллия, скандия, рутения и редкоземельных металлов, или сочетания любых двух или более этих материалов.

31. Способ по любому из предшествующих пп.1-30, в котором указанная стадия формирования указанного продукта включает по меньшей мере один процесс из окислительно-восстановительной реакции, не окислительно-восстановительной реакции, агломерации, сплавообразования и холодной сварки.

32. Композиционный материал для использования в способе по любому из предшествующих пп.1-31, включающий мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ), диспергированные в защитной матрице.

33. Композиционный материал по п.32, в котором указанные мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) содержат металл, выбранный из группы, состоящей из титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, олова, гафния, иттрия, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, скандия, рутения и редкоземельных металлов, или сочетания любых двух или более этих металлов.

34. Композиционный материал по п.33, в котором указанный металл включает по меньшей мере один из титана, алюминия и ванадия.

35. Композиционный материал по любому из пп.32-34, в котором указанная защитная матрица содержит галогенид металла ( $M_{\text{R}}X$ ).

36. Композиционный материал по п.35, в котором указанный галогенид металла ( $M_{\text{R}}X$ ) выбран группы, состоящей из  $MgCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $AlCl_3$  и любого их сочетания.

37. Композиционный материал по любому из пп.32-36, где указанный композиционный материал находится в форме частиц.

38. Композиционный материал по п.37, в котором указанные частицы являются сферическими.

39. Композиционный материал по п.38, в котором указанные частицы имеют правильную или неправильную форму.

40. Композиционный материал по любому из пп.37-39, в котором указанные частицы имеют заданный размер, обусловленный целесообразностью применения этого размера частиц в процессе восстановления или при последующей обработке.

41. Композиционный материал по любому из пп.32-40, в котором указанные мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) имеют размер примерно до 1 микрона.

42. Композиционный материал по любому из пп.32-41, в котором отношение площади поверхности к объему указанных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) в указанной защитной матрице составляет более  $6 \text{ м}^2/\text{мл}$ .

43. Применение композиционного материала, содержащего мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ), диспергированные в защитной матрице, при формировании продукта, в котором указанные мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) по меньшей мере частично обнажены при указанном формировании указанного продукта.

44. Применение по п.43, в котором указанные мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) содержат металл, выбранный из группы, состоящей из титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, олова, гафния, иттрия, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, скандия, рутения и редкоземельных металлов, или сочетания любых двух или более этих металлов.

45. Применение по п.44, в котором указанный металл включает по меньшей мере один из титана, алюминия и ванадия.

46. Применение по любому из пп.43-45, в котором указанная защитная матрица включает галогенид металла ( $M_{\text{R}}X$ ).

47. Применение по п.46, в котором указанный галогенид металла ( $M_{\text{R}}X$ ) выбирают из группы, состоящей из  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  и любого их сочетания.

48. Применение по любому из пп.43-47, в котором указанный композиционный материал находится в форме частиц.

49. Применение по п.48, в котором указанные частицы являются сферическими.

50. Применение по п.49, в котором указанные частицы имеют правильную или неправильную форму.

51. Применение по любому из пп.48-50, в котором указанные частицы имеют заданный размер, обусловленный целесообразностью применения данного размера частиц в процессе восстановления или при последующей переработке.

52. Применение по любому из пп.43-51, в котором указанные мелкодисперсные реакционноспособные частицы ( $R_{\text{Particulate}}$ ) имеют размер примерно до 1 микрона.

53. Применение по любому из пп.43-52, в котором отношение площади поверхности к объему указанных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) в указанной защитной матрице составляет более  $6 \text{ м}^2/\text{мл}$ .

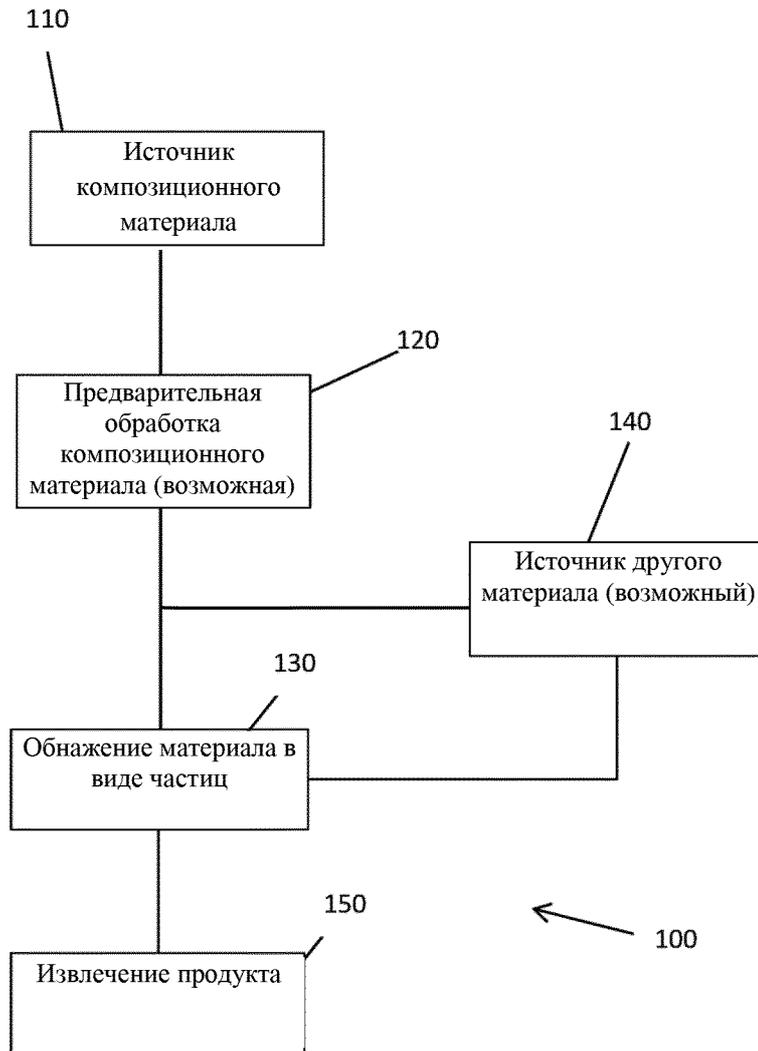
54. Применение по любому из пп.43-53, в котором указанный продукт формируют посредством по меньшей мере одного процесса из окислительно-восстановительной реакции, не окислительно-восстановительной реакции, агломерации, сплавообразования и холодной сварки.

55. Применение по любому из пп.43-54, в котором указанный продукт формируют путем приведения обнаженных мелкодисперсных реакционноспособных частиц ( $R_{\text{Particulate}}$ ) в контакт с другим материалом.

56. Применение по п.55, в котором указанный другой материал выбирают из группы, состоящей из титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, тантала, углерода, олова, гафния, иттрия, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, магния, бериллия, скандия, рутения и редкоземельных металлов, или сочетания любых двух или более этих металлов.

Способы с использованием реакционноспособных частиц  
с высокой площадью поверхности на единицу объема

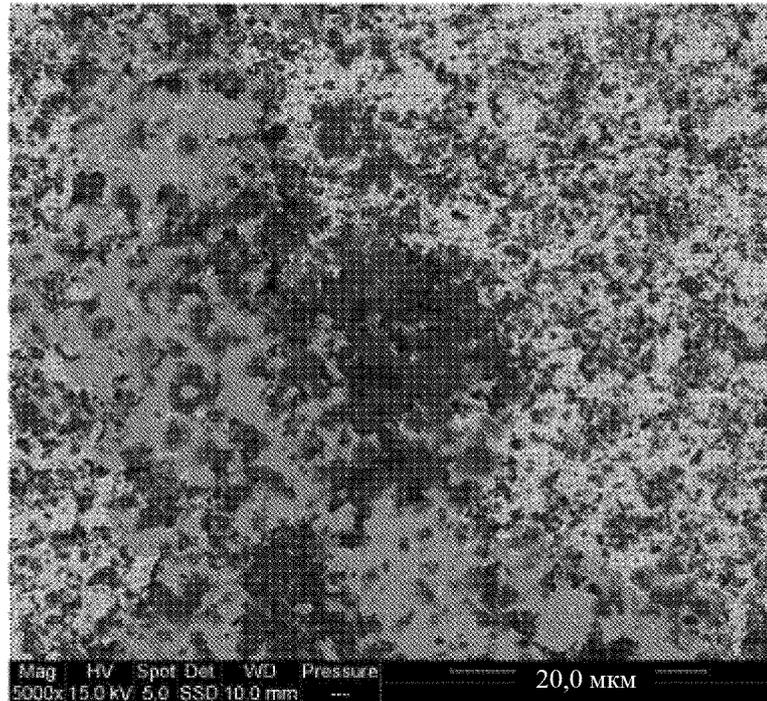
1/2



Фиг. 1

Способы с использованием реакционноспособных частиц  
с высокой площадью поверхности на единицу объема

2/2



Фиг. 2