

Изобретение относится к области неорганической химии - синтезу нитрида бора.

Благодаря совокупности ряда физико-химических свойств нитрид бора является перспективным соединением для создания сверхтвердых, огнеупорных, коррозионно-стойких материалов, изготовления изделий космической техники, электротехники и электроники.

Наиболее распространенным способом получения BN является карботермическое восстановление оксида бора с одновременным азотированием, нашедшее промышленное внедрение [ТУ 2-036-707-77].

Для осуществления способа борную кислоту смешивают с ламповой сажей, прокаливают смесь на воздухе, полученный спек размалывают и азотируют при 1800°C. Для улучшения газопроницаемости шихты в смесь вводят различные добавки: карбонат и фосфат кальция или нитрид бора.

Недостатками этого способа являются высокая энергоемкость и многостадийность процесса.

Известен также карбамидный метод получения нитрида бора при азотировании смеси борной кислоты в аммиаке и азоте. При азотировании в аммиаке образуется нитрид бора только с полностью разупорядоченной (турбостратной) структурой [O. Conner T.E. Synthesis of boron nitride // J. Amer. Chem. Soc. 1962. - V.82. - №29. - P.1753-1756; USA №3242919. Process for production of boron nitride/ O'Conner T.E. 22.03.66].

Азотирование смеси карбамида с борной кислотой в азоте протекает значительно медленнее.

Ближайшим решением к заявляемому изобретению является способ получения BN при азотировании в азоте продукта взаимодействия борной кислоты и карбамида [Черныш И.Г., Слепцов В.М., Циркуль М.Ф., Кулик О.П.]. Исследование процесса взаимодействия борной кислоты с карбамидом. Порошковая металлургия. - 1973. - №5. - С.47-50]. Шихту для азотирования получали нагревом смеси борной кислоты и карбамида, взятых в соотношении 1:1,5, первоначально при 95°C и давлении 0,093 МПа в течение 2,5 ч, а затем в течение 1 ч при 200°C. Шихту размалывали и подвергали азотированию при 1200°C. К полученному продукту добавляли карбамид и азотировали вновь при 1600°C. Полученный нитрид бора имел упорядоченную кристаллическую структуру.

Недостатком способа является сложность процесса (двухстадийный режим азотирования), высокая температура второй стадии азотирования, а также необходимость добавки карбамида к продукту первой стадии азотирования, что увеличивает его расход.

Задачей данного изобретения является упрощение технологии получения нитрида бора и снижение температуры синтеза высококристаллического нитрида бора.

Сущность изобретения состоит в том, что в способе получения нитрида бора, включающем смешение борной кислоты и карбамида в отношении 1:1,5 или 1:2, согласно изобретению в шихту вводят соединения лития (LiOH , Li_2CO_3) в количестве 1-3 мас.% с последующим упариванием раствора и сушкой на воздухе, а азотирование проводят при температуре 1200-1500°C в азоте или аммиаке.

Новизна изобретения состоит в использовании в качестве добавок соединений лития. Это приводит к снижению температуры азотирования и позволяет провести его в одну стадию, что значительно упрощает технологию.

Смещение исходных веществ в растворе обеспечивает однородность шихты. Выбор температурного интервала азотирования обусловлен тем, что при более низких температурах необходимы очень длительные изотермические выдержки, а при более высоких - в решетку BN входит углерод.

Выбор концентраций соединений лития определен тем, что при меньших концентрациях выход BN уменьшается, большие концентрации не влияют на скорость азотирования, но в продуктах азотирования увеличивается содержание лития.

Пример 1. 62 г H_3BO_3 , 90 г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (соотношение 1:1,5) и 0,9 г Li_2CO_3 (0,6 мас.%) растворили в воде. Раствор упаривали и высушивали при 200°C на воздухе. Полученную шихту азотировали в потоке азота при 1000°C в течение 3 ч. Содержание азота составило 30,8 мас.%, т.е. содержание нитрида составляет 54,6%.

Пример 2. 62 г H_2BO_3 , 90 г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (соотношение 1:1,5) и 1,5 г Li_2CO_3 (1 мас.%) растворили в воде. Раствор упарили и высушили при 200°C на воздухе. Полученную шихту азотировали в потоке азота при 1500°C в течение 2 ч. Содержание азота в продукте азотирования - 56,2 мас.%, т.е. BN - 99,6%.

Пример 3. 62 г H_2BO_3 , 120 г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (соотношение 1:2) и 3,6 г Li_2CO_3 (2 мас.%) растворили в воде. Раствор упарили и высушили при 200°C на воздухе. Полученную шихту азотировали в потоке азота при 1400°C в течение 3 ч. Содержание азота в продукте азотирования - 56,1 мас.%, т.е. BN - 99,5%.

Пример 4. 62г H_2BO_3 , 120г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (соотношение 1:2) и 5,4 г Li_2CO_3 (3 мас.%) растворили в воде. Раствор упарили и высушили при 200°C на воздухе. Полученную шихту азотировали в потоке азота при 1300°C в течение 2 ч. Содержание азота в продукте азотирования - 56,4 мас.%, т.е. BN - 100%.

Пример 5. 62 г H_3BO_3 , 90 г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (соотношение 1:1,5) и 3 г Li_2CO_3 (2 мас.%) растворили в воде. Раствор упарили и высушили при 200°C на воздухе. Полученную шихту азотировали в потоке азота при 1200°C в течение 3 ч. Содержание азота в продукте азотирования - 56,4 мас.%, т.е. BN - 100%.

Пример 6. 62 г H_3BO_3 , 120 г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (соотношение 1:2) и 9,1 г Li_2CO_3 (5 мас.%) растворили в воде. Раствор упарили и высушили при 200°C на воздухе. Полученную шихту азотировали в потоке азота при 1600°C в течение 2 ч. Содержание азота в продукте азотирования - 55,2 мас.%, т.е. BN - 97,8%. Порошок имел желтый цвет, содержание углерода составляло 1,5 мас.%, в спектре ЭПР появился характерный сигнал, свидетельствующий о внедрении углерода в решетку нитрида бора.

Пример 7. 62 г H_3BO_3 , 120г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (соотношение 1:2) и 2,7 г LiOH (1,5 мас.%) растворили в воде. Раствор упарили и высушили при 200°C на воздухе. Полученную шихту азотировали в потоке азота при 1400°C в течение 4 ч. Содержание азота в продукте азотирования - 56,1 мас.%, т.е. BN - 99,5%.

Пример 8. 62 г H_3BO_3 , 90 г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (соотношение 1:1,5) и 4,5 г LiOH (1 мас.%) растворили в воде. Раствор упарили и высушили при 200°C на воздухе. Полученную шихту азотировали в потоке азота при 1300°C в течение 3 ч. Содержание азота в продукте азотирования - 56,2 мас.%, т.е. BN - 99,6%.

Полученный по оптимальным режимам нитрид бора характеризуется высокой степенью упорядоченности кристаллической структуры, $P_3 = 0,9-0,95$. Величину $P_3 = 1 - \gamma$ (где γ - концентрация турбостратных дефектов

упаковки) измеряли по полуширине линий 112 и 110 (Курдюмов А.В. О дефектах упаковки в графитоподобном нитриде бора. Кристаллография, - 1975. - Т.20. №5, - С.7969-973). Средний размер зерен 0,5-2 мкм, частицы в основном малозеренные. Содержание примесей составляет (мас. %): $B_2O_3 \leq 0,1$; C $\leq 0,8$; лития - 0-0,3.

Преимущество заявляемого способа перед прототипом состоит в упрощении технологии за счет проведения процесса азотирования в одну стадию, а снижении температуры синтеза и получении нитрида бора с высокой степенью упорядочения кристаллической структуры не только в азоте, но и в аммиаке. Оставшийся в некоторых случаях литий (до 0,3 мас.%) не ухудшает эксплуатационных качеств порошка при использовании их для получения кубической и вюрцитной модификаций нитрида бора.

Способ доведен до стадии опытно-промышленной проверки и будет внедрен на Опытном заводе ИПМ АН Украины.