



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЛКЗ № 33101

№ SU (1) 1529621 A1

(51)4 C 01 B 35/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4348242/31-26

(22) 23.12.87

(71) Институт проблем материаловедения АН СССР

(72) Т.Я. Косолапова, Т.И. Серебрякова, В.И. Ляшенко, Е.М. Дудник, П.Л. Сухих, Л.М. Авербух и С.Н. Мацегора

(53) 661.665 (088.8)

(56) Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды, М.: Атомиздат 1975.

Авторское свидетельство СССР
№ 204994, кл. C 01 B 35/04, 1966.

Заявка ЕРВ № 0115/45,
кл. C 04 B 35/00, 1984.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ БОРИДОВ МЕТАЛЛОВ IV-VI и VIII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

(57) Изобретение позволяет упростить процесс и снизить его энергоемкость. Навеску сахарозы растворяют в дистил-

лированной воде, добавляют борную кислоту и после полного растворения последнюю в раствор помещают оксид, гидроксид или оксидсодержащую соль металла и хлорид аммония, который служит разрыхлителем. Полученную смесь нагревают на воздухе для упаривания и получения порошка. Порошок высыпают в графитовый тигель и помещают в реакционное пространство вакуумной печи и при достижении вакуума $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. нагревают до $1300-1500^\circ\text{C}$. Альтернативно термобработку можно проводить в потоке аргона $1-3$ л/мин при $1800-1850^\circ\text{C}$. Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок боридов металла размером частиц $0,5-3$ мкм. В тексте описания изобретения приведены примеры получения боридов титана, гафния, хрома, никеля. 2 з.п. ф-лы.

Изобретение относится к способам получения боридов металлов IV-VI и VIII групп периодической системы, которые находят применение в составе композиционных и инструментальных материалов.

Цель изобретения - упрощение процесса за счет исключения трудоемких операций отгонки растворителей помола конечного продукта, а также снижение энергоемкости процесса.

Пример 1. Для получения 40 г боридов титана берут метатитановую кислоту H_2TiO_3 марки "ч", борную кислоту H_3BO_3 марки "чда" и сахарозу марки "хч". Навеску 82,01 г сахарозы

растворяют в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 156,46 г борной кислоты, после полного растворения последнюю в раствор помещают 56,32 г метатитановой кислоты и 44,1 г (15% от общей массы смеси) NH_4Cl , который служит разрыхлителем. Полученную смесь нагревают на воздухе для упаривания и получения коричневого легкосыпучего порошка при 125°C . Порошок высыпают в графитовый тигель, закрывают графитовой крышкой с отверстием $0,1-0,2$ мм (для свободного выхода газообразных продуктов реакции), помещают в реакционное пространство вакуумной печи любого типа, при

№ SU (1) 1529621 A1

достижении вакуума $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. нагревают до 1350°C , выдерживают 3 ч, после остывания печь разгружают.

Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок TiB_2 серого цвета состава, %: Ti 69,0; B 30,8; C не обнаружен. Выход 99%. Размер частиц 0,5–3 мкм. Примеси 0,2%. По своей морфологии частицы борида – пластинчатые монокристаллы.

Пример 2. Для получения 40 г диборида титана берут метатитановую кислоту, борную кислоту и сахарозу.

Навеску 82,01 г сахарозы растворяют в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 156,46 г борной кислоты, после полного растворения последней в раствор помещают 56,32 г метатитановой кислоты и 44,1 г (15% от общей массы шихты) NH_4Cl , который служит разрыхлителем. Восстановление в вакуумной печи проводят при 1500°C в течение 1 ч. После завершения процесса восстановления включают нагрев, по остывании печь разгружают.

Полученный продукт представляет собой дисперсный порошок TiB_2 серого цвета состава, % Ti 68,8; B 30,9; C не обнаружен. Выход 99,6%. Размер частиц 2–10 мкм. Примеси $\sim 0,2\%$. Морфология частиц – пластинчатые монокристаллы.

Пример 3. Для получения 40 г дисперсного борида титана используют пигментный оксид титана (TiO_2) с удельной поверхностью $16 \text{ м}^2/\text{г}$, борную кислоту H_3BO_3 марки "чда" и сахарозу марки "хч".

Навеску 82,01 г сахарозы растворяют в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 156,46 г борной кислоты, после полного растворения последней в раствор помещают 46,0 г оксида титана и 42,6 г (15% от общей массы шихты) NH_4Cl , который служит разрыхлителем.

Полученную смесь нагревают на воздухе до 125°C для упаривания и получения светло-коричневого легкосыпучего порошка.

Шихту засыпают в графитовый тигель, закрывают графитовой крышкой с отверстием 1,5 мм для выхода газообразных продуктов реакции, помещают в реакционное пространство вакуумной печи любого типа, при достижении вакуума $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. нагревают до 1350°C (длительность подъема тем-

пературы регулируют показаниями вакуумметра), выдерживают при этой температуре 3 ч до завершения процесса газовыделения. Затем выключают нагрев, по охлаждении печь разгружают.

Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок диборида титана серого цвета состава, % Ti 68,8; B 31,0; C не обнаружен. Выход 99,6%. Размер частиц TiB_2 0,5–3 мкм. Примеси $\sim 0,3\%$. Морфология частиц борида – пластинчатые монокристаллы.

Пример 4. Навеску 100,00 г сахарозы растворяют в 500 мл уксусной кислоты (ледяной), добавляют 121 г борной кислоты, после полного растворения последней в раствор помещают 56,32 г метатитановой кислоты и 41,6 г NH_4Cl (что составляет 15% от общей массы сухих компонентов шихты). Полученную смесь нагревают на воздухе до 125°C для упаривания и получения светло-коричневого легкосыпучего порошка (шихты). Шихту высыпают в графитовый патрон с закрывающимися торцовыми крышками с отверстиями для выхода газообразных продуктов реакции. Патрон помещают в графитово-трубчатую печь типа Таммана, нагретую до 1700°C (среда аргон), температуру повышают до 1800°C и выдерживают при указанной температуре 1,5 ч, после охлаждения печь разгружают.

Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок диборида титана серого цвета состава, % Ti 68,9; B 30,9; C 0,2. Выход 99,3%. Размер частиц 0,5–3 мкм. По своей морфологии частицы диборида титана являются пластинчатыми монокристаллами.

Пример 5. Навеску 100 г сахарозы растворяют в 500 мл уксусной кислоты (ледяной), добавляют 121 г борной кислоты, после полного растворения последней в раствор помещают 56,32 г метатитановой кислоты и 41,6 г NH_4Cl . Полученную смесь нагревают на воздухе до 120°C для упаривания и получения светло-коричневого легкосыпучего порошка (шихты). Шихту высыпают в графитовый патрон-тигель, как в примере 4, помещают в графитово-трубчатую печь, нагретую до 1700°C (среда аргон), температуру повышают до 1850°C и выдержива-

ют 1 ч, после чего патрон охлаждают и печь разгружают.

Полученный продукт представляет собой конгломерированный высокодисперсный порошок диборида титана серого цвета состава, %: Ti 68,6; B 31,0; C 0,2. Выход 99,6%. Размер частиц 5-60 мкм. По своей морфологии частицы диборида титана являются пластинчатыми монокристаллами.

Пример 6. Для получения 40 г диборида тантала берут оксид тантала Ta_2O_5 марки "ч", борную кислоту марки "чда" и сахарозу марки "хч". Навеску 30,96 г сахарозы растворяют в 300 мл дистиллированной воды, добавляют 53,68 г борной кислоты (это количество в 2,2 раза выше расчетного), после полного ее растворения в раствор помещают 43,6 г оксида тантала и 19,23 г NH_4Cl (15% от общей массы смеси).

Полученную смесь нагревают на воздухе при $120^\circ C$ для упаривания и получения светло-коричневого легко сыпучего порошка.

Шихту засыпают в графитовый тигель, закрывают графитовой крышкой с отверстием (1,5 мм) для выхода газообразных продуктов реакции, помещают в реакционное пространство вакуумной печи любого типа, при достижении вакуума $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. нагревают до $1300^\circ C$, выдерживают при этой температуре 3 ч до завершения процесса газовой выделения. Затем выключают нагрев, по охлаждению печь разгружают.

Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок диборида тантала серого цвета состава, %: Ta 89,3; B 10,5. Выход 99%. Примеси ~ 0,2%. Размер частиц 0,5-3 мкм.

Пример 7. Для синтеза дисперсного порошка бориды хрома используют оксид хрома Cr_2O_3 марки "ч", борную кислоту марки "чда" и сахарозу марки "хч".

Для получения 40 г диборида хрома CrB_2 берут 69,7 г сахарозы, растворяют ее в 500 мл дистиллированной воды, вносят в раствор 147,7 г борной кислоты, что в 2,2 раза превышает расчетное по реакции, после полного растворения последней в раствор добавляют 41,29 г оксида хрома и 38,8 г NH_4Cl (15% от общей массы смеси). Полученную смесь нагревают на воздухе

при $125^\circ C$ для упаривания и получения светло-коричневого легко-сыпучего порошка (шихты).

Шихту засыпают в графитовый тигель, закрывают графитовой крышкой с отверстием для выхода газообразных продуктов реакции, помещают в реакционное пространство вакуумной печи любого типа, при достижении вакуума $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. нагревают до $1300^\circ C$, выдерживают при этой температуре 3 ч до завершения процесса газообразования. Затем выключают нагрев, после полного охлаждения печь загружают.

Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок диборида хрома серого цвета состава, %: Cr 70,6; B 29,0; C 0,2. Выход 98,7%. Примеси 0,2%. Размер частиц 0,5-3 мкм.

Пример 8. Для получения 40 г диборида хрома в графитово-трубчатой печи Таммана навеску сахарозы 85,03 г растворяют в 500 мл уксусной кислоты, добавляют 114,17 г борной кислоты, после растворения последней в раствор вносят 41,29 г оксида хрома Cr_2O_3 и 36 г NH_4Cl . Полученную смесь нагревают на воздухе до $125^\circ C$ для упаривания и получения светло-коричневого легкосыпучего порошка (шихты). Шихту после остывания высыпают в графитовый патрон-тигель с закрывающимися торцовыми крышками с отверстиями для выхода газообразных продуктов реакции и помещают в реакционное пространство графитово-трубчатой печи, нагретой до $1700^\circ C$ (среда - аргон), температуру повышают до $1800^\circ C$ и выдерживают при этой температуре 1 ч, после чего патрон проталкивают в холодильник и после охлаждения разгружают.

Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок диборида хрома серого цвета состава, %: Cr 70,5; B 29,0; C 0,2. Выход 98,7%. Примеси 0,5%. Размер частиц 0,5-3 мкм.

Пример 9. Для получения высокодисперсного бориды никеля используют углекислый никель основной $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ марки "ч", борную кислоту H_3BO_3 марки "чда" и сахарозу марки "хч".

Навеску сахарозы 68,6 г растворяют в 500 мл дистиллированной воды,

в раствор вводят 72,6 г борной кислоты (что включает в себя 120% избыток ее по отношению к расчетному количеству), после растворения последней в раствор добавляют 188,6 г углекислого никеля (основного). Смесь нагревают до $\sim 120^\circ\text{C}$, при непрерывном перемешивании доводят до полного упаривания воды и получения легкосыпучего порошка темно-серого цвета. Полученную смесь высыпают в никелевый (или стальной) противень, помещают в муфельную печь, нагревают в токе инертного газа (аргон) до 300°C в течение 2 ч, выдерживают при этой температуре 1 ч для прохождения пиролиза сахарозы и частичной дегидратации борной кислоты и углекислого никеля. Затем температуру поднимают до 600°C , выдерживают 15 мин для удаления кристаллизационной воды. Печь выключают и по остывании разгружают. Полученная таким образом шихта представляет высокооднородную дисперсную размер частиц 500 Å смесь карбоната никеля, борного ангидрида и углерода.

Шихту высыпают в графитовый тигель, закрывают графитовой крышкой с отверстием 1,5 мм для выхода газообразных продуктов реакции, тигель помещают в реакционное пространство вакуумной печи любого типа, вакуумируют до $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., нагревают до 1050°C в течение 3 ч, при этом вакуум сначала ухудшается до $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст., затем при выдерживании в течение 1 ч при 1050°C повышается до $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., что свидетельствует об окончании газовыделения и завершении процесса восстановления. Печь выключают, охлаждают, разгружают.

Полученный продукт представляет собой дисперсный порошок бориды никеля Ni_3B состава, %: Ni 93,9; B 5,9. Примеси не более 0,2%. Выход бориды 99,6%. Размер частиц 1-3 мкм.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет по сравнению с известным упростить процесс за счет сокращения числа технологических операций, исключения трудоемких операций отгонки органических растворителей, прессования, начала конечного продукта, который по известному способу получают в виде спеченных пористых таблеток и, как следствие, снизить энергоемкости процесса. Кроме того, в отличие от известного способа, в котором в качестве исходных соединений металлов используют их алкогалаты, в предлагаемом способе в качестве исходных металлов используют неорганические соли, основания и окислы, что значительно удешевляет процесс.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения порошков боридов металлов IV-VI и VIII групп периодической системы, включающий смешение металлосодержащего соединения с борной кислотой и сахарозой и термическую обработку смеси, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса за счет исключения трудоемких операций отгонки растворителей, получения конечного продукта и снижения энергоемкости процесса, в качестве исходных металлосодержащих соединений используют неорганические оксидные соединения, смешение ведут с добавлением хлорида аммония и полученную смесь перед термообработкой упаривают до получения порошка.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что термообработку ведут в вакууме при $1300-1500^\circ\text{C}$.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что термообработку ведут в потоке аргона 1-3 л/мин при $1800-1850^\circ\text{C}$.

Составитель Ю. Куценко

Редактор Н. Федорова

Техред Л. Олишник

Корректор В. Кабаций

Заказ 2397/ДСП

Тираж 294

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101