

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 661.657.5

СИНТЕЗ НИТРИДА БОРА АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИМ
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ БОРНОГО АНГИДРИДА В СРЕДЕ АЗОТА

© 2023 г. Д. А. Ткачев^а*, М. Х. Зиятдинов^а, И. А. Жуков^а,
В. А. Литвинова^б, И. А. Бельчиков^а, Н. Г. Кравцов^а

^аТомский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

^бТомский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, Томск, 634003 Россия

*e-mail: d.tkachev11@gmail.com

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 20.05.2023 г.

Представлены результаты исследования процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нитрида бора в ходе протекания химических реакций алюминотермического восстановления борного ангидрида в среде азота. Методами рентгеноструктурного анализа исследован фазовый состав порошковых продуктов реакций в зависимости от давления азота в ходе синтеза. Установлено, что в результате СВС на основе системы B_2O_3-Al можно получить порошковый материал состава $BN-Al_2O_3$ с содержанием гексагонального нитрида бора 20–28 мас. % в зависимости от давления азота. По результатам исследования микроструктуры показано, что полученные порошковые материалы содержат отдельные частицы гексагонального нитрида бора размером <3 мкм. Различия в плотности и морфологии BN и Al_2O_3 определяют возможность выделения BN из получаемой порошковой смеси с применением пневмоциркуляционных методов разделения порошковых материалов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, порошковые материалы, гексагональный нитрид бора, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0044457X23600354, EDN: AJOUQB

ВВЕДЕНИЕ

Гексагональный нитрид бора (h-BN) характеризуется как материал, обладающий особой термической стойкостью. Температура его разложения составляет $\sim 3000^\circ C$ [1]. Это обуславливает возможность применения h-BN для получения высокотемпературных конструктивных материалов и покрытий на его основе. При этом по трибологическим свойствам в высокотемпературной области нитрид бора превосходит другие керамические и металлические материалы, что позволяет использовать его для производства высокотемпературных подшипников, покрытий и смазочных материалов [2–4]. Вследствие повышенной термической стойкости, а также стойкости к термоудару в сочетании с инертностью к большинству химических соединений, в том числе к расплавам многих металлов, стекол и солей, нитрид бора является перспективным материалом для металлургической и химической промышленности. На его основе производят защитные антиадгезионные и антипригарные покрытия, активно применяемые в технологии литья металлов [5–7]. Нитрид бора применяется как инертный материал для производства тиглей плавления высокоочи-

стых веществ в установках молекулярной эпитаксии; для производства керамических деталей плазменных установок. За счет высокого электросопротивления ($10^{12}-10^{14}$) h-BN находит применение в электронной промышленности для производства диэлектрических подложек микросхем [8–10]. Активно ведутся исследования, направленные на создание двумерных наноструктур на основе h-BN, схожих по строению с применяемым в электронной промышленности графеном, но, напротив, обладающих высоким электросопротивлением [11]. Наноматериалы на основе нитрида бора, сочетающие высокие диэлектрические свойства, высокую температурную стойкость и химическую инертность, перспективны в таких высокотехнологичных областях, как производство адсорбентов и катализаторов [12, 13], фотокатализаторов [14], сенсоров [15, 16], систем доставки лекарств [17, 18], устройств хранения и накопления энергии [19].

Синтез материалов на основе h-BN может быть осуществлен различными методами:

– карботермическим восстановлением борной кислоты или боратов в атмосфере азота при температурах $1000-1500^\circ C$ [20];

– взаимодействием амидов, цианидов, цианамидов и тиоцианатов с соединениями бора с последующим высокотемпературным отжигом для стабилизации h-BN [21];

– пиролитическим осаждением из галогенидов бора и аммиака при высоких температурах [22];

– горением порошка элементарного аморфного бора в атмосфере азотной плазмы [23];

– обработкой аммиаком боридов CaB_6 либо FeB [24];

– методами химического осаждения могут быть сформированы покрытия на основе нитрида бора из газовых смесей $\text{B}_2\text{H}_6\text{--NH}_3\text{--H}_2$ либо $\text{BCl}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2$ [25].

Все перечисленные способы синтеза h-BN представляют собой сложные химико-технологические процессы, требующие тонкого контроля для обеспечения чистоты и заданных свойств целевого продукта и в ряде случаев сопряженные с высокими энергозатратами и дорогостоящими исходными компонентами, такими как порошки элементарного бора. Это обуславливает сохранение потребности в разработке более простых и эффективных методов синтеза порошковых материалов на основе гексагонального нитрида бора.

В части исследования методов и процессов синтеза h-BN можно выделить в отдельный раздел подходы, основанные на применении метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и успешно применяемые для получения нитридов и боридов [26, 27]. Так, в работах [28, 29] предложен и исследован процесс СВС нитрида бора из шихты на основе борной кислоты или борного ангидрида и азиды натрия (NaN_3). Показано, что предложенный метод обеспечивает получение нитрида бора с размером частиц 150–450 нм, при этом в получаемом порошковом материале, по данным рентгенофазового анализа, детектируются рефлексы примеси – оксида натрия. Авторами [30] предложены варианты СВС нитрида бора путем азотирования порошков элементарного бора либо смеси $\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$, а также путем магнийтермического восстановления B_2O_3 с последующим азотированием. Первые два варианта, как и классические методы синтеза нитрида бора, предполагают использование дорогостоящих исходных порошков элементарного бора. Вариант с использованием реакции магнийтермического восстановления осложняется тем, что для предотвращения формирования боридов магния требуется введение добавок в исходную шихту. Согласно [31], помимо магния в качестве восстановителя B_2O_3 может также использоваться алюминий. При этом реакция алюминотермического восстановления оксида бора с последующим азотированием для получения нитрида бора в научной литературе на текущий момент практически не исследована.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение закономерностей горения в ходе СВС нитрида бора алюминотермическим восстановлением B_2O_3 в среде азота с варьируемым давлением и исследование структурно-фазового состояния получаемых порошковых продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были проведены экспериментальные исследования процессов СВС в порошковой смеси $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}$, протекающих согласно следующей химической реакции:



В качестве исходных компонентов порошковой шихты использовали порошки гранулированного B_2O_3 (ТУ 113-07-012-90) и Al (порошок марки “АСД-0” производства ООО “СУАЛ-ПМ”). Согласно стехиометрической реакции (1), содержание B_2O_3 в исходной порошковой шихте составляло 56,4 мас. %. Синтез осуществляли в реакторе постоянного давления с варьируемым давлением заполнения азотом от 20 до 100 атм. Для осуществления синтеза исходную порошковую шихту засыпали в цилиндрическую форму из стальной сетки диаметром 20–25 мм и высотой 30–40 мм. В качестве поджигающего верхнего слоя, толщина которого составляла 2 мм, использовали порошковую смесь Ti–B в массовом соотношении компонентов 80 : 20. Реакцию синтеза инициировали путем локального нагрева верхней поверхности образца молибденовой спиралью. Перед синтезом порошковую шихту $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}$ перемешивали и измельчали в инертной атмосфере аргона в течение 30 мин в планетарной мельнице со стальными шарами в соотношении 1 : 1 к массе порошкового материала. Обработка в планетарной мельнице обеспечивала равномерное перемешивание и увеличение реакционной способности порошковой шихты за счет размолла и измельчения гранул оксида бора. При этом экспериментальным путем установлено, что при использовании неизмельченной шихты $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}$ из-за крупного размера исходных гранул B_2O_3 (средний размер частиц ≤ 500 мкм), приводящего к уменьшению поверхности реагирования и контакта с частицами Al (средний размер частиц ≤ 100 мкм), инициирование процессов СВС не представляется возможным.

После синтеза фиксировали массу порошкового спека, в ступке осуществляли размол и измельчение полученного порошкового материала. Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Токио, Япония) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Для идентификации фаз использовали базу данных PDF-4. Анализ микроструктуры материалов проводили методом сканирующей элект-

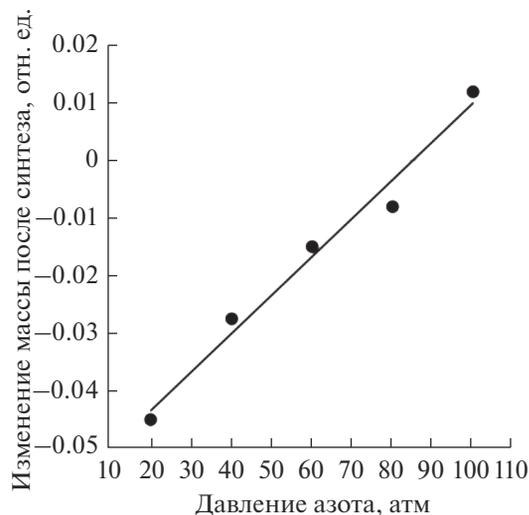


Рис. 1. Влияние давления азота на изменение массы сгоревших образцов.

тронной микроскопии с использованием микроскопа TESCAN Mira (Tescan, Чехия), оснащенного приставкой для анализа элементного состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Анализ дисперсности полученных порошковых материалов осуществляли методом лазерной дифракции на приборе Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экзотермическую смесь (B_2O_3-Al), по классификации А.Г. Мержанова [32], можно отнести к газовыделяющим системам из-за относительно низкой температуры кипения оксида бора. С повышением давления температура кипения B_2O_3 возрастает. Испарение оксида в зоне горения должно отразиться на процессе синтеза. На такой синтез должно влиять внешнее давление, при котором он реализуется.

После инициирования реакции из зоны горения начинается бурное выделение дыма, которое не позволяет оптическими методами фиксировать скорость распространения волны горения. При по-

вышении давления азота количество выделяющегося дыма снижается. При давлении >8 МПа становится возможным визуально наблюдать распространение волны горения. При давлении 10 МПа скорость горения составляет 1.2 мм/с.

Для сравнения степени азотирования получаемых в результате СВС при различном давлении азота продуктов реакции для каждого сгоревшего образца было определено изменение его массы в результате горения (рис. 1). Согласно полученным данным, после синтеза при давлении азота 2–8 МПа происходит уменьшение массы получаемого спека по сравнению с массой исходной шихты, что говорит об уносе части материала из реагирующей шихты в объем реактора. С повышением давления разность масс прореагировавшего спека и исходной шихты снижается. При давлении азота 10 МПа зафиксирован прирост по массе прореагировавшего спека. При этом зависимость изменения массы от давления азота при синтезе имеет линейный характер.

На рис. 2 представлены снимки поперечного сечения образцов порошковых спеков, полученных в результате горения при различном давлении азота. Видно, что в центральной части образца (область 1) формируется рыхлый порошок белого цвета, количество которого растет с повышением давления азота. От центра к краю спека наблюдается уплотнение и потемнение материала (область 2).

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазовых исследований проб порошкового материала из областей 1 и 2 спека, полученного в результате синтеза с давлением азота 60 атм. Видно, что в центральной области содержится значительно большее количество h-BN (23 мас. %). Помимо нитрида бора образец содержит две модификации оксида алюминия: $\alpha-Al_2O_3$ и $\theta-Al_2O_3$ с ромбоэдрической и моноклинной кристаллическими решетками соответственно. При этом на дифрактограмме порошкового материала из центральной области спека детектируются преимущественно рефлексы, соответствующие более низкотемпературной θ -модификации Al_2O_3 , в то время как фазовый состав пробы порошкового материала из внешней части спека представлен преимущественно стабильной высокотемпературной α -модификацией Al_2O_3 .

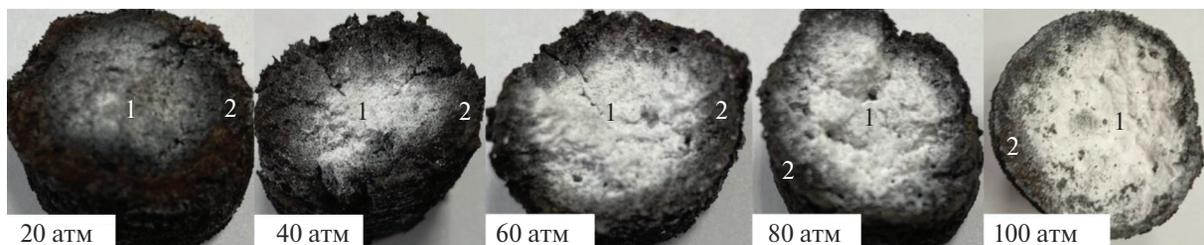


Рис. 2. Снимки поперечного сечения сгоревших образцов.

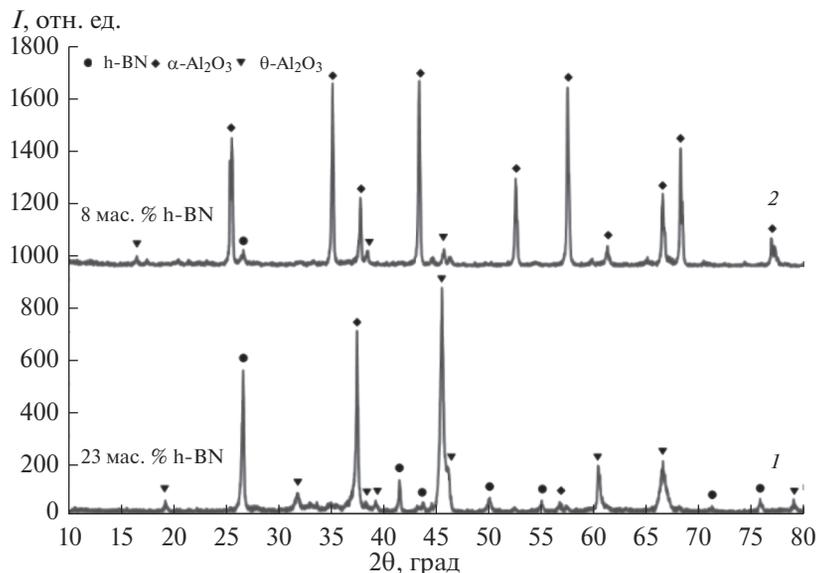


Рис. 3. Дифрактограммы внутренней (1) и внешней (2) областей сгоревшего образца, давление азота 6 МПа.

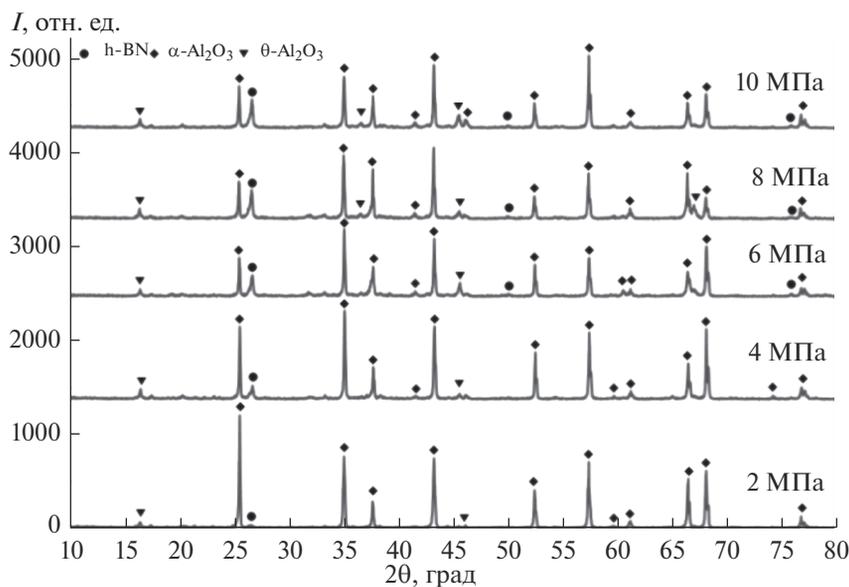


Рис. 4. Дифрактограммы порошковых материалов BN–Al₂O₃, синтезированных при различном давлении азота.

Результаты рентгенофазового анализа порошковых материалов, полученных после измельчения всего объема синтезированных с различным давлением азота порошковых спеков BN–Al₂O₃, представлены на рис. 4. Видно, что при повышении давления азота с 2 до 10 МПа среднее содержание нитрида бора в продуктах горения возрастает с 3 до 28 мас. %.

На рис. 5 представлены результаты исследования микроструктуры и элементного состава порошкового материала, полученного после измельчения

спека BN–Al₂O₃, синтезированного при давлении азота 6 МПа.

Результаты ЭДС-картирования (рис. 5б) позволяют качественно охарактеризовать распределение бора и азота в полученном порошковом материале, что дает возможность идентифицировать частицы h-BN. Так, согласно полученным снимкам микроструктуры и результатам ЭДС-картирования, продукты СВС шихты В₂O₃–Al с давлением азота 60 атм. после измельчения представляют собой порошковый материал – смесь частиц Al₂O₃ размером

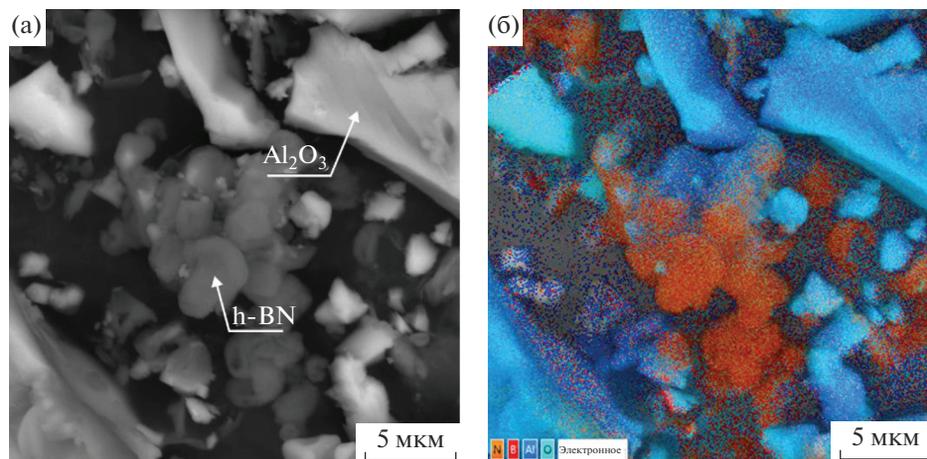


Рис. 5. Микроструктура порошкового материала BN–Al₂O₃ (а) и картирование распределения элементов (б).

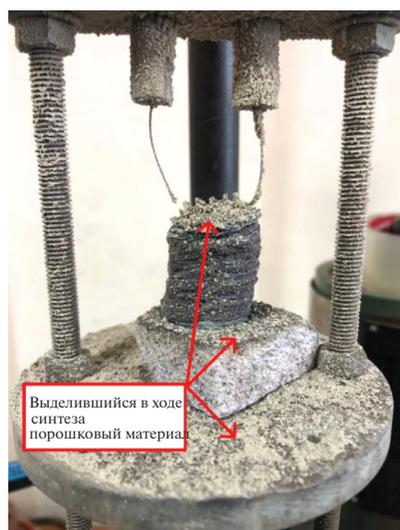


Рис. 6. Снимок образца порошкового спека после реакции СВС с давлением азота 20 атм.

~3 мкм и более и частиц нитрида бора округлой пластинчатой формы размером до ~3 мкм.

Согласно полученным данным, давление азота в ходе СВС BN–Al₂O₃ из порошковой шихты В₂O₃–Al играет существенную роль в фазообразовании продуктов реакции. Это связано как с повышением степени азотирования реагирующей шихты с увеличением давления азота, так и с характером протекания реакций синтеза. Так, самораспространяющиеся химические реакции в порошковой шихте В₂O₃–Al сопровождаются активным газовыделением в результате испарения В₂O₃ и Al. В итоге на стенках и поверхности прореагировавшей шихты конденсируется порошковый материал (рис. 6), представленный, по данным РФА (рис. 7), как фазами В₂O₃ и Al, так и

продуктами химических реакций алюминия, бора, кислорода и азота (BN, AlN, Al₂O₃).

Повышение давления азота, по всей видимости, приводит к снижению выделения паров В₂O₃ и Al, что вместе с лучшей фильтрацией обуславливает повышение содержания нитрида бора.

Зафиксированное различие фазового состава по сечению получаемых порошковых спеков BN–Al₂O₃ (преобладание низкотемпературной θ-модификации Al₂O₃ к центральной части поперечного сечения спека) говорит о наличии температурного градиента и различной скорости остывания по сечению реагирующей шихты. Так, на внешней поверхности в результате быстрого остывания после высокотемпературного воздействия происходит кристаллизация α-Al₂O₃, при этом за счет быстрого теплоотвода не в полной мере реали-

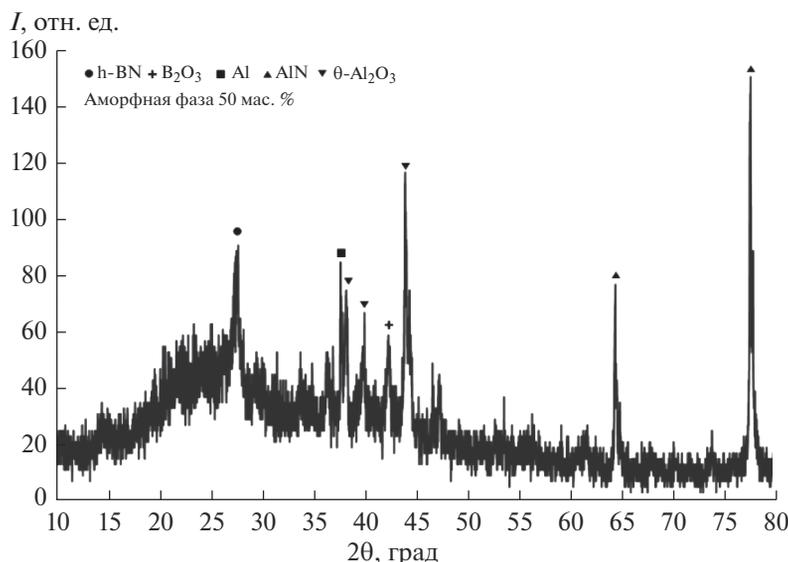


Рис. 7. Дифрактограмма конденсирующегося в объеме реактора в ходе химических реакций в шихте B_2O_3 –Al порошкового материала.

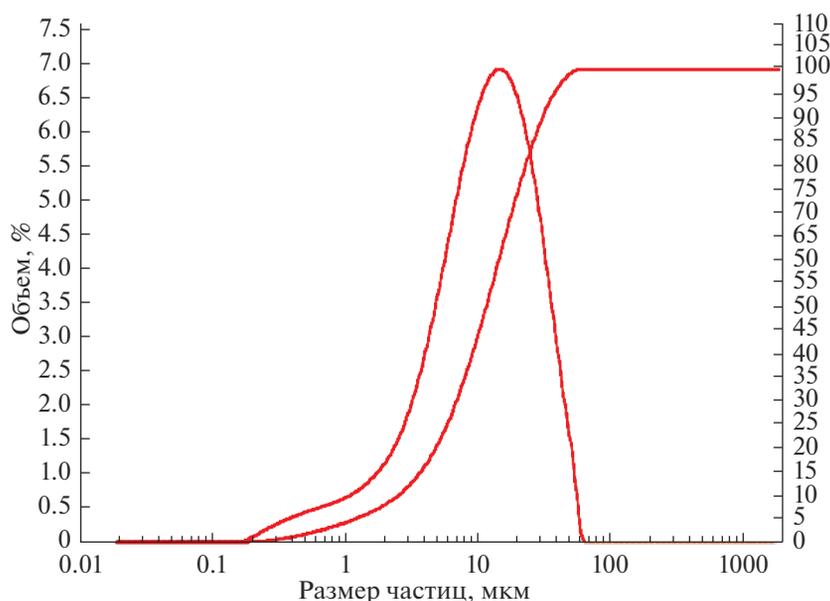


Рис. 8. Гистограмма распределения частиц по размерам в порошковом материале $BN-Al_2O_3$, полученном в результате СВС с давлением азота 60 атм.

зудается химическая реакция азотирования бора. В центральной части образца за счет более длительного высокотемпературного воздействия обеспечивается более полное протекание химической реакции синтеза нитрида бора. При этом из-за медленного остывания расплава в процессе снижения температуры все еще происходят реакции формирования оксида алюминия, в результате чего формируется низкотемпературная модификация $\theta-Al_2O_3$.

Результаты исследования микроструктуры полученных порошковых материалов $BN-Al_2O_3$ (рис. 5) свидетельствуют о существенных различиях в размере и морфологии частиц $h-BN$ и Al_2O_3 . По данным анализа дисперсности полученного порошкового материала (рис. 8), распределение частиц по размерам начинается с субмикронного диапазона от 200 нм, средний размер частиц составляет 12 мкм, а размер наиболее крупных частиц — до 60 мкм.

Различная дисперсность наряду с разной морфологией частиц BN и Al₂O₃ обуславливает возможность их разделения с помощью пневмоциркуляционных методов для получения порошковых материалов с заданным содержанием гексагонального нитрида бора, на основе которых в дальнейшем возможно формирование покрытий и компактных изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из порошковой шихты В₂O₃–Al методом СВС в результате последовательного протекания химических реакций алюминотермического восстановления и азотирования с варьируемым давлением заполнения объема реактора азотом (2–10 МПа) синтезированы порошковые материалы системы BN–Al₂O₃. В ходе рентгенофазовых исследований установлено, что давление азота вносит ключевой вклад в формирование фазового состава продуктов реакции СВС шихты В₂O₃–Al. Давление азота <2 МПа является недостаточным для реализации реакции синтеза нитрида бора ввиду газификации в порошковой шихте в ходе протекания химических реакций и низкой степени азотирования реагирующего порошкового материала. Повышение давления азота до 4–10 МПа приводит к увеличению содержания нитрида бора в продуктах до 28 мас. %. По данным РФА материала, полученного в результате СВС с давлением азота 10 МПа, это значение наиболее близко к расчетному содержанию нитрида бора при полном протекании химической реакции, которое составляет 32.7% от массы продуктов реакции.

На основании исследований микроструктуры порошковых материалов системы BN–Al₂O₃, полученных в результате СВС с давлением азота 6 МПа, установлено, что частицы h-BN имеют характерную пластинчатую форму и существенно отличаются по морфологии от частиц Al₂O₃, поэтому они могут быть эффективно отделены от более крупных оскольчатых частиц Al₂O₃ методами пневмоциркуляционного разделения. Это обуславливает возможность дальнейшего получения порошковых материалов с заданным содержанием h-BN с помощью предложенного в работе метода СВС порошков состава BN–Al₂O₃.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования фазового состава и микроструктуры порошковых материалов выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета (грант Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012)).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030), проект № 2.4.4.22 ОНГ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перевилов С.Н.* // Новые огнеупоры. 2019. № 6. P. 35. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00355-5>
2. *Chen B., Bi Q., Yang J. et al.* // Tribol. Int. 2008. V. 41. № 12. P. 1145. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.02.014>
3. *Engler M., Lesniak C., Damasch R. et al.* // Ceram. Forum Int. 2007. V. 84. № 12. P. E49.
4. *Eichler J., Lesniak C.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 5. P. 1105. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.005>
5. *Sigl L.S., Hunold K.* // Iron Steelmaker. 1991. V. 18. № 2. P. 31.
6. *Rudolph S.* Aluminium Cast House Technology: Seventh Australasian Asian Pacific Conference. John Wiley & Sons, 2013. 163 p.
7. *Santosh S., Rajkumar K., Gnanavelbabu A.* // Mater. Sci. Forum. Trans Tech Publications. 2015. V. 830–831. P. 87. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.830-831.87>
8. *Jia D., Zhou L., Yang Z. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 10. P. 3552. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04540.x>
9. *Jia K., Meng X., Wang W.* // Processes. 2021. V. 9. № 5. P. 871. <https://doi.org/10.3390/pr9050871>
10. *Bao J.* // Electron. Mater. Lett. 2016. V. 12. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s13391-015-5308-2>
11. *Kumar R., Sahoo. S., Joanni E. et al.* // Nano Res. 2019. V. 12. № 11. P. 2655. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2467-8>
12. *Liu T., Li Y., He J. et al.* // New J. Chem. Royal Soc. Chem. 2019. V. 43. № 8. P. 3280. <https://doi.org/10.1039/C8NJ05299A>
13. *Chao Y., Tang B., Luo J. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 584. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.075>
14. *Zhao G., Wang A., He W. et al.* // Adv. Mater. Interfaces. 2019. V. 6. № 7. P. 1900062. <https://doi.org/10.1002/admi.201900062>
15. *Yoosefian M., Etminkan N., Zeraati Moghani M. et al.* // Superlattices Microstruct. 2016. V. 98. P. 325. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.08.049>
16. *He Y., Li D., Gao W. et al.* // Nanoscale. 2019. V. 11. № 45. P. 21909. <https://doi.org/10.1039/C9NR07153A>
17. *Chigo-Anota E., Escobedo-Morales A., Hernandez-Coletzi H. et al.* // Physica E: Low Dimens. Syst. Nanostruct. 2015. V. 74. P. 538. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.08.008>

18. *Sukhorukova I.V., Zhitnyak I.Y., Kovalskii A.M. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 31. P. 17217. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04101>
19. *Hu J., Yue M., Zhang P. et al.* // Angew. Chem. Int. 2020. V. 59. № 17. P. 6715. <https://doi.org/10.1002/anie.201914819>
20. *Yoon S.J., Jha A.* // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 9. P. 2265. <https://doi.org/10.1007/BF00356318>
21. *Tagawa H., Itouji O.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1962. V. 35. № 9. P. 1536. <https://doi.org/10.1246/bcsj.35.1536>
22. *Hirano S.-I., Yogo T., Asada S. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb05955.x>
23. *Chen G.-Q., He X.-D., Han J.-C. et al.* // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. № 1. P. 81. <https://doi.org/10.1023/A:1006772320587>
24. *Haubner R., Wilhelm M., Weissengacher R. et al.* Structure and Bonding. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002. P. 1. https://doi.org/10.1007/3-540-45623-6_1
25. *Gafri O., Grill A., Itzhak D. et al.* // Thin Solid Films. 1980. V. 72. № 3. P. 523. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90542-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90542-8)
26. *Evseev N.S., Matveev A.E., Nikitin P.Y.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1319. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080095>
27. *Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2040. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601696>
28. *Сафаева Д.Р., Тутова Ю.В., Майдан Д.А.* // Современные материалы, техника и технологии. 2018. № 5(20). С. 70.
29. *Сафаева Д.Р., Тутова Ю.В., Майдан Д.А.* // Современные материалы, техника и технологии. 2019. № 5(26). С. 164.
30. *Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Vershinnikov V.I. et al.* // Inorg. Mater. 2003. V. 39. P. 588. <https://doi.org/10.1023/A:1024097119257>
31. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.
32. *Мержанов А.Г., Мукасян А.Р.* // Твердопламенное горение. М.: ООО "ТОРУС ПРЕСС", 2007. 336 с.