

er. Jeletrotehničeskie kompleksy i sistemy upravlenija. Available at: <http://www.energosoвет.ru/stat385.html>

3. Patsyuk, V. I. (2009). Reduction of losses in the AC power lines at idle and the transmission of natural power with the help of shunt reactors and IRM. Problemele energeticii regionale, 1 (9), 14–24.

4. Matsora, V. S. (2015). Problem of power losses in the transmission network. One way to solve it. Tehnichni nauki, 4 (30), 217–222. Available at: <https://sibac.info/studconf/tech/xxxi/41824>

5. Fedorov, A. (Ed.) (1986). Handbook of electricity and electrical equipment. Moscow: Jenergoatomizdat, 568.

6. Kireeva, E. A., Orlov, V. V., Starko, L. E. (2003). Electricity shops of industrial enterprises. Moscow: Jenergoprogress, 120.

7. Barybina, G. (Ed.) (1990). Reference for the design of power supply. Moscow: Jenergoatomizdat, 576

8. Karatkevich, M. A. (2010). Design of power lines. Moscow: Vysshaja shkola, 574.

9. Loginova, S. E., Loginov, A. V. (2013). Manual for designing of air power transmission lines 0.38–20 kV self-supporting isolated and protected wires. Saint Petersburg, 291.

10. Fedorov, A. A., Kamenev, V. V. (1979). Fundamentals of power industry. Moscow: Jenergija, 408.

11. Magidin, F. A. (1978). Construction of overhead electrical power lines. Moscow: Vysshaja shkola, 320.

12. Magidin, F. A., Berkovskii, A. G. (1971). Device and installation of overhead lines. Moscow: Vysshaja shkola, 255.

13. Rules for Electrical Installation. Transmission of electricity (2003). Moscow: NC JeNAS, 160.

*Рекомендовано до публікації д-р технічних наук, професор Щокін В. П.*

*Дата надходження рукопису 27.10.2016*

**Константинов Григорій Вікторович**, кандидат технічних наук, доцент, кафедра електропостачання та енергетичного менеджменту, ДВНЗ "Криворізький національний університет", вул. Віталія Матусевича, 11, м. Кривий Ріг, Україна, 50027

E-mail: [epem.konstantinov@gmail.com](mailto:epem.konstantinov@gmail.com)

**Дудник Ігор Олегович**, кафедра електропостачання та енергетичного менеджменту, ДВНЗ "Криворізький національний університет", вул. Віталія Матусевича, 11, м. Кривий Ріг, Україна, 50027

E-mail: [ihor.dudnyk@gmail.com](mailto:ihor.dudnyk@gmail.com)

**Gregory Konstantinov**, PhD, Associate Professor, Department of electricity and energy management, State institution of higher education «Kryvyi Rih National University», Vitali Matusevich st., 11, Kryvyi Rih, Ukraine, 50027

**Ihor Dudnyk**, Department of electricity and energy management, State institution of higher education «Kryvyi Rih National University», Vitali Matusevich str., 11, Kryvyi Rih, Ukraine, 50027

УДК 546.171.1

DOI: 10.15587/2313-8416.2016.86362

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

© Н. В. Дудченко, І. Ф. Червоний

## RESEARCH OF HEXAGONAL BORON NITRIDE TECHNOLOGY

© N. Dudchenok, I. Chervonyi

*В работе выполнен анализ технологий производства графитоподобного нитрида бора. Проведенные исследования показали возможность проведение технологического процесса получения графитоподобного нитрида бора с применением карбамидной технологии без применения дополнительных реагентов при обеспечении заданного качества готовой продукции. Шихту спекали и подвергали азотированию в индукционной печи с последующими отмывкой в горячей воде и обогащением*

**Ключевые слова:** бор, оксид бора, карбамид, азот, нитрид бора, азотирование, отмывка, обогащение, мельница

*The analysis of technologies of hexagonal boron nitride production is carried out. The conducted researches show realization possibility of technological process of hexagonal boron nitride preparation using carbamide technology without application of additional reagents at providing the set quality of the finished products. Charge was burned and nitrated in an induction stove with subsequent washing in hot water and enriching*

**Keywords:** boron, boron oxide, carbamide, nitrogen, boron nitride, nitrating, washing, enriching, mill

### 1. Введение

Технология гексагонального нитрида бора основана на реакции взаимодействия элементарного бора или его окиси с азотом. Гексагональный нитрид

бора нашел широкое применение в промышленности, благодаря широкому спектру своих физико-химических характеристик: электрическое сопротивление, адгезионные свойства, прозрачность для токов высо-

кой частоты, химическая устойчивость, тугоплавкость, низкий коэффициент трения и т. д.

По данным [1, 2] мировое производство борной продукции (в пересчете на  $B_2O_3$ ) в 2012 г. составило около 2,0 млн. т, а распределение производителей по регионам представлено на (рис. 1).

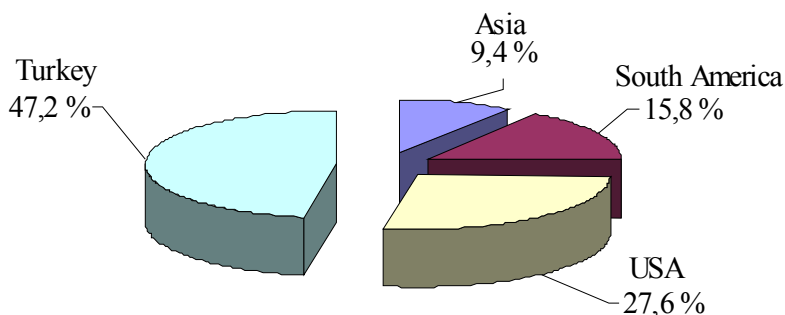


Рис. 1. Распределение производства борной продукции по регионам мира [1]

Основным применением гексагонального нитрида бора является изготовление сверхтвердых материалов [3] в виде кубического и вюрцитоподобного нитридов бора. Многофункциональность гексагонального нитрида бора обеспечивает его использование во многих отраслях промышленности:

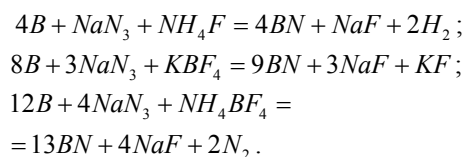
- при изготовлении огнеупорных материалов;
- для напыления на металлические поверхности;
- для синтеза сверхтвердых абразивных материалов;
- при производстве высокотемпературных антикоррозионных покрытий в цветной металлургии;
- в ядерной энергетике в качестве поглотителя нейтронов в реакторах;
- в авиационной технике;
- при переработке нефти;
- в изделиях высокотемпературной техники;
- при получении высокочистых металлов.

## 2. Анализ литературных данных

Одним из методов получения графитоподобного нитрида бора является способ получения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4, 5]. В этом способе приготавливают шихту, состоящую из оксида бора и оксида магния в количестве 10...20 мас. %, которую загружают в реактор, наполненный азотом. Термообработку шихты в реакторе проводят под давление 8...10 МПа при иницировании режима горения. В этом процессе авторами используется дополнительная добавка в виде щавелевой кислоты, мочевины, фторида аммония, хлорида аммония или углерод, взятой в количестве до 10 мас. %. После проведения процесса горения реактор охлаждают. Продукт реакции измельчается и обрабатывается горячей водой для удаления примесей и дополнительных добавок. После обработки горячей водой продукты реакции разделяют и сушат.

Известен также способ с применением режима самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения графитоподобного нитрида бора – способ с применением амидов (амидный про-

цесс) [6]. Этот способ позволяет достичь высокой производительности при минимальных энергетических затратах. Для проведения процесса авторами были выбраны следующие реакции



Авторами работ [7–9] было установлено, что в результате реакции в режиме горения галоидная соль и азид натрия разлагаются и активный азот вступает в реакцию с бором с образованием графитоподобного нитрида бора. Такой процесс обеспечивает непосредственное участие промежуточных продуктов в образовании заданного продукта. Было также установлено, что наиболее эффективным является процесс с применением смеси  $NH_4BF_4 + 4NaN_3$ .

Развитием известных методов получения графитоподобного нитрида бора является карбамидный процесс [10]. В этом способе в качестве азотсодержащего компонента использовали карбамид –  $(NH_2)_2CO$ .

Для увеличения эффективности реакции авторами применили добавку в виде смеси порошка графита и нитрида бора в количестве 0,9...1,0 мас. % с размером частиц менее 300 мкм. Эта добавка обеспечивает рост кристаллов по всему объему реактора и образование нитрида бора с графитоподобной структурой. В таком процессе азотирование шихты проводят при температурах 1810...1850 °С, что обеспечивает возможность получения графитоподобного нитрида бора с приемлемой себестоимостью.

Анализ многочисленных работ показал, что авторами не проводились исследования технологии нитрида бора по прямой схеме, т.е. исключением из шихты графитовой добавки. По нашему мнению целесообразно провести опробование оптимизированной технологической линии с исключением из шихты графитовой добавки, что и является задачей настоящих исследований.

В то же время применение графита в качестве ингредиента технологической смеси затрудняет процесс роста кристаллов и приводит к поступлению нежелательных примесей в кристаллическую решетку нитрида бора.

## 3. Цель и задачи исследований

Целью проведения исследований являлось оптимизация технологического процесса получения гексагонального нитрида бора путем исключения графитового порошка из состава шихты для проведения реакционного процесса и устранение поступления примесей в кристаллическую решетку конечного продукта.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Оптимизировать подготовку исходной шихты и технологический режим ее обработки.

2. Провести обогащение обработанной шихты для повышения выхода в годный продукт.

#### 4. Материалы и методы исследования

Были проведены эксперименты по оптимизации карбамидного процесса за счет устранения графита из реакционного процесса. Для этого подготавливали шихту, состоящую из смеси борной кислоты и карбамида и прокаливали ее при температуре 300...350 °С в муфельной печи (рис. 2). Полученный в муфельной печи спек измельчали на мельнице 2. Измельченную фракцию направляли в индукционную печь 3, а затем азотировали в индукционной печи. Азот (ДСТУ ГОСТ 9293:2009) в индукционную

печь подавали испаренный из жидкого состояния в специальной испарительной установке. Азотирование в индукционной печи проводили при температуре 1700...1800 °С, после чего полученный продукт измельчали на мельнице 2. Графитоподобный нитрид бора, полученный в индукционной печи, содержал борный ангидрид. Для доведения нитрида бора до соответствия требованиям технических условий производили его отмывку от борного ангидрида в горячей воде в аппарате для обогащения 4. Для повышенного качества графитоподобной марки нитрид бора дополнительно промывали в щавелевой кислоте или спиртом. Полученную суспензию разделяли вакуум-фильтром 5. На заключительном этапе полученный продукт просушивали в сушильном шкафу 6 и рассевали по заданным фракциям.

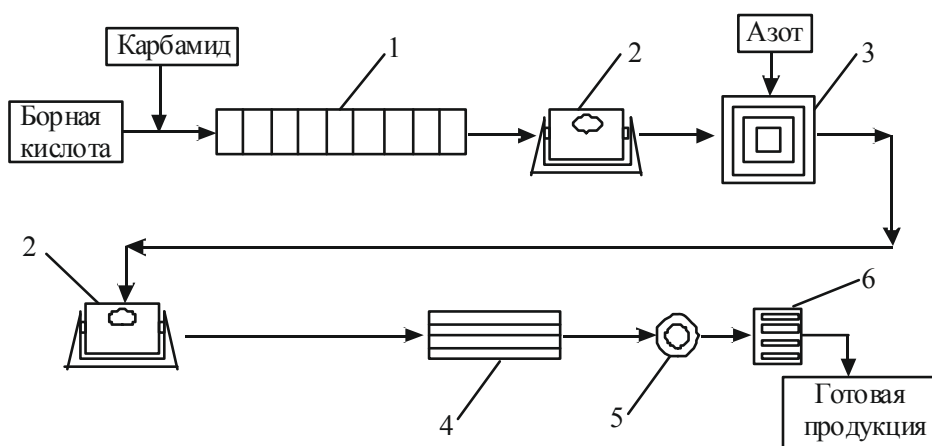


Рис. 2. Схема производства гексагонального нитрида бора: 1 – муфельная печь; 2 – мельница; 3 – индукционная печь; 4 – аппарат для обогащения; 5 – вакуум-фильтр; 6 – сушильный шкаф

#### 5. Результаты исследования

В результате проведенных исследований достигнуто увеличение выхода продукта по всем элементам технологической цепочки и повышение выхода готовой продукции на 10 %. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Химический состав и физико-механические показатели качества нитрида бора

Наименование показателей	Нитрид бора графитоподобный
Массовая доля нитрида бора (BN), %	98,2
Массовая доля оксида бора ( $B_2O_3$ ), %	0,2
Массовая доля карбида бора ( $B_4C$ ), %	0,2
Индекс графитации, G	1,3
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,40
Массовая доля нитрида бора, прошедшего через сито с сеткой номинальным размером ячейки 100 мкм, %	95

Как видно из приведенных данных, массовая доля нитрида бора равна 98,2 %, а массовая доля нитрида бора, прошедшего через сито с сеткой номиналь-

ным размером ячейки 100 мкм, составила 95 %, что является достаточно хорошим показателем для величины себестоимости продукции.

#### 6. Выводы

Оптимизация подготовки исходной шихты и технологического режима ее обработки за счет исключения графита из шихтовой массы позволил увеличить выход продукта по всем элементам технологической цепочки. Введение операции отмывки нитрида бора в горячей воде от борного ангидрида с включением промывки в щавелевой кислоте и сушки позволило достигнуть увеличение выхода в готовую продукцию на 10 %. Выполненные исследования показали возможность проведения технологического процесса получения графитоподобного нитрида бора с применением карбамидной технологии без применения дополнительных реагентов при обеспечении заданного качества готовой продукции.

#### Литература

1. Boron Production [Electronic resource]. – Available at: <http://www.boren.gov.tr/en/boron/production-of-boron>
2. World Boron Producing Countries [Electronic resource]. – Available at: <http://www.mapsofworld.com/minerals/world-boron-producers.html>
3. Никифоров, И. П. Состояние и перспективы производства абразивных материалов [Текст] / И. П. Никифоров

ров // Машиностроение. – 2011. – № 15.3. – С. 265–270. – Режим доступа: [http://pskgu.ru/projects/pgu/storage/wt/wt153/wt153\\_10.pdf](http://pskgu.ru/projects/pgu/storage/wt/wt153/wt153_10.pdf)

4. Пат. RU 2163562. Способ получения графитоподобного нитрида бора. МПК С01В21/064 [Текст] / Боровинская И. П., Мержанов А. Г., Хуртина Г. Г.; заявитель и патентообладатель Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН. – № 9114720/12; заявл. 07.07.1999; опублик. 27.02.2001.

5. Ertug, B. Powder Preparation, Properties and Industrial Applications of Hexagonal Boron Nitride [Text] / B. Ertug // Sintering Applications. – 2013. – Available at: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/42532.pdf> doi: 10.5772/53325

6. Халиуллина, Е. В. Получение порошка нитрида бора по азидной технологии СВС [Текст] / Е. В. Халиуллина // Тенденции науки и образования в современном мире. – 2015. – № 4. – С. 4–6. – Режим доступа: [http://journal.ru/wp-content/uploads/2015/09/haliulina\\_01\\_08.2015.pdf](http://journal.ru/wp-content/uploads/2015/09/haliulina_01_08.2015.pdf)

7. Курдюмов, А. В. Закономерности структурообразования при карбамидном синтезе нанокристаллического графитоподобного нитрида бора [Текст] / А. В. Курдюмов, Т. С. Бартницкая, В. И. Ляшенко, В. Ф. Бритун, Т. Р. Балан, С. Н. Громыко, А. И. Даниленко и др. // Порошковая металлургия. – 2005. – Т. 11, № 12. – С. 88–97.

8. Пат. RU 2130336. Способ получения графитоподобного нитрида бора. МПК В01J3/06 [Текст] / Боровинская И. П., Вершинников В. И., Мержанов А. Г.; заявитель и патентообладатель «Институт структурной макрокинетики РАН (ИСМАН)». – № 98103620/25; заявл. 20.02.1998; опублик. 20.05.1999.

9. Пат. RU 2478077. Способ получения растворимого гексагонального нитрида бора МПК В82В 3/00 [Текст] / Назаров А. С., Демин В. Н., Федоров В. Е.; заявитель и патентообладатель «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)». – № 2011117429/05; заявл. 29.04.2011; опублик. 27.03.2013, Бюл. № 9.

10. Пат. RU 2266865. Способ получения нитрида бора. МПК С01В21/064 [Текст] / Нечепуренко А. С., Сорокин И. Н., Ласыченков Ю. Я., Самунь С. В., Бекетов В. А.; заявитель и патентообладатель Федеральное Государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский химический институт с опытным заводом». –

№ 2004135602/15; заявл. 06.02.2004; опублик. 27.12.2004, Бюл. № 36.

#### References

1. Boron Production. Available at: <http://www.boren.gov.tr/en/boron/production-of-boron>

2. World Boron Producing Countries. Available at: <http://www.mapsofworld.com/minerals/world-boron-producers.html>

3. Nikiforov, I. P. (2011). Sostoyanie i perspektivy proizvodstva abrazivnykh materialov. Mashinostroenie, 15.3, 265–270. Available at: [http://pskgu.ru/projects/pgu/storage/wt/wt153/wt153\\_10.pdf](http://pskgu.ru/projects/pgu/storage/wt/wt153/wt153_10.pdf)

4. Borovinskaya, I. P., Merzhanov, A. G., Hurtina, G. G. (2001). Pat. RU 2163562. Sposob polucheniya grafitopodobnogo nitrida bora. MPK7 S01V21/064. # 9114720/12; declared 07.07.1999; published 27.02.2001.

5. Ertug, B. (2013). Powder Preparation, Properties and Industrial Applications of Hexagonal Boron Nitride. Sintering Applications. Available at: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/42532.pdf> doi: 10.5772/53325

6. Haliullina, E. V. (2015). Preparation of boron nitride powder by the azide SHS technology. Tendencii nauki i obrazovaniya v sovremennom mire, 4, 4–6. Available at: [http://journal.ru/wp-content/uploads/2015/09/haliulina\\_01\\_08.2015.pdf](http://journal.ru/wp-content/uploads/2015/09/haliulina_01_08.2015.pdf)

7. Kurdyumov, A. V., Bartnitskaya, T. S., Lyashenko, V. I., Britun, V. F., Balan, T. R., Gromyko, S. N., Danilenko, A. I. et al. (2005). Zakonomernosti strukturoobrazovaniya pri karba-midnom sinteze nanokristallicheskogo grafitopodobnogo nitrida bora. Poroshkovaya metallurgiya, 11 (12), 88–97.

8. Borovinskaya, I. P., Vershinnikov, V. I., Merzhanov, A. G. (1999). Pat. RU 2130336. Sposob polucheniya grafitopodobnogo nitrida bora. MPK B01J3/06, S01V21/064. # 98103620/25; declared: 20.02.1998; published 20.05.1999.

9. Nazarov, A. S., Demin, V. N., Fedorov, V. E. (2011). Pat. RU 2478077. Sposob polucheniya rastvorimogo geksagonalnogo nitrida bora. MPK V82V 3/00. # 2011117429/05; declared: 29.04.2011; published 27.03.2013, Bul. # 9.

10. Nechepurenko, A. S., Sorokin, I. N., Lasyichenkov, Yu. Ya., Samun, S. V., Beketov, V. A. (2004). Pat. RU 2266865. Sposob polucheniya nitrida bora. MPK7 S01V21/064. 2004135602/15; declared: 06.02.2004; published 27.12.2004, Bul. 36.

*Дата надходження рукопису 02.11.2016.*

**Дудченко Наталья Владимировна**, аспирант, кафедра металлургии, Запорожская государственная инженерная академия, пр. Соборный, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

**Червоный Иван Федорович**, доктор технических наук, профессор, кафедра электрометаллургии, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, г. Днепр, Украина, 49600

E-mail: rot44@yandex.ru

**Dudchenok Natalia**, Postgraduate student, Department of metallurgy, Zaporizhzhya state engineering academy, Sobornu ave., 226, Zaporizhzhya, Ukraine, 69006

**Chervony Ivan**, Doctor of Technical Sciences, Professor, National metallurgical academy of Ukraine, Gagarin ave., 4, Dnepr, Ukraine, 49600

E-mail: rot44@yandex.ru