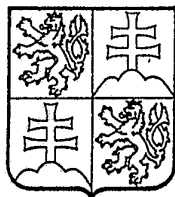


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 655

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 31/36

(21) PV 1230-87.F

(22) Přihlášeno 24 02 87

(40) Zveřejněno 13 06 90

(45) Vydáno 25 11 91

(75) Autor vynálezu

BROŽEK VLASTIMIL doc. ing. CSc., PRAHA,
HUBÁČEK MILAN ing., BEROUN

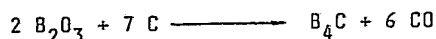
(54)

Způsob výroby karbidu boru

(57) Spočívá v tom, že se sloučeniny boru a dusíku převeditelné na borité adukty s dusíkatými lewisovými bazemi a organické sloučeniny uhlíku rozpustné ve vodě a poskytující při termickém rozkladu pevný uhlík smísí a při teplotě 60 až 120° C se převedou do kapalného stavu a poté se reakční směs zahřívá minimálně na 120° C až do vytvoření pevného produktu, který se v atmosféře dusíku nebo amoniaku zahřívá na 800 až 1 200° C do konstantního úbytku hmoty, načež se reakční hmota dále zahřívá minimálně na 1 400° C.

Vynález se týká způsobu výroby karbidu boru.

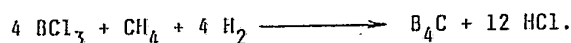
Karbid boru patří mezi nejtvrďší průmyslově vyráběné látky. V tvrdosti jej předčí jen diamant a kubický nitrid boritý. Kromě použití jako abraziva lze karbid boru aplikovat jako absorbátor neutronů v jaderné energetice a nebo k přípravě boridů přechodných kovů, s výhodou používaných ke zvyšování otěruvzdornosti funkčních povrchových vrstev. Nejrozšířenější způsob přípravy karbidu boru spočívá v reakci oxidických sloučenin boru s uhlíkem při teplotách nad 2 500° C, například v obloukových pecích. Výtěžek reakce



je relativně nízký v důsledku vysoké těkavosti oxidu boritého a vzniku těkavých suboxidů.

S dobrým výtěžkem lze připravit čistý karbid boru přímým slučováním prvků, ale nevýhodou je vysoká cena a energetická náročnost přípravy elementárního boru.

Nejčistší karbid boru se připravuje pyrolýzou plynné směsi uhlovodíků s halogenidy boritými. Metodou CVD lze při teplotách 1 400 až 1 800° C připravit povlaky B_4C na žárovevných podložkách, případně ve formě whiskerů, například reakcí



Nevýhodou technicky nejrozšířenějšího způsobu přípravy karbidu boru reakcí oxidických sloučenin boru s uhlíkem je kromě nízké výtěžnosti i následná pracovní mechanická úprava taveného produktu, to je drcení, mletí a třídění velmi tvrdých slitků.

Nový způsob přípravy karbidu boru podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se sloučeniny boru a dusíku, převeditelné na borité adukty s dusíkatými Lewisovými bázemi v přítomnosti organických sloučenin uhlíku, které jsou rozpustné ve vodě a poskytují při termickém rozkladu pevný uhlík, smísí a při teplotě 60 až 120° C se převedou do kapalného stavu. Kapalná reakční směs se zahřívá minimálně na 120° C až do vytvoření pevného produktu, který se v atmosféře dusíku nebo amoniaku zahřívá na 800 až 1 200° C do konstantního úbytku hmoty, načež se reakční hmota dále zahřívá minimálně na 1 400° C.

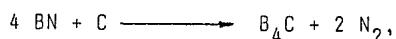
Chemická sloučenina obsahující bor - s výhodou kyselina boritá - a sloučenina obsahující dusík - s výhodou močovina - se ve stechiometrickém poměru s případným stechiometrickým přebytkem sloučeniny obsahující dusík smíchají za vzniku aduktu, který je při teplotě 60 až 120° C kapalný a k němuž je možno přimíchat organickou látku, která při svém tepelném rozkladu poskytuje uhlík. Organická látka musí být rozpustná ve vodě z důvodu snadné homogenizace s ostatními složkami. Organická látka, s výhodou sacharóza nebo jiné sacharidy, se přidává jako stechiometrický zdroj uhlíku. Převedením do kapalného stavu dochází k dokonalé homogenizaci sloučenin obsahujících bor, dusík a uhlík, kterou lze nahradit tradiční mletí výchozích směsí, jejich mísení, peletizací, briketování, kalcinací a teprve potom vlastní vysokoteplotní reakcí. Zahříváním nad 120° C taveniny houstne a vytváří křehký porézní spečenec, který je možno žíhat v nitrídační atmosféře při 800 až 1 000° C. Tento produkt lze dalším zahříváním převést na B_4C , při teplotě 1 200 až 2 400° C, která je ve všech případech nižší než teplota při klasické tavbě v obloukových nebo grafitových odporových pecích. Ohřev práškového nitridovaného produktu na výstupu ze zásobníku lze provádět kontinuálně, např. plazma-hořákem.

Hlavní výhodou způsobu podle vynálezu je, že se vychází z dostupných surovin, odpadá nákladná homogenizace výchozích surovin a není třeba používat vysokých teplot jako při dosud známých postupech.

Způsob podle vynálezu je dokumentován na příkladu provedení.

Jako vstupní suroviny pro výrobu karbidu boru byly použity: kyselina trihydrogenoboritá, močovina a sacharóza. Bylo naváženo 20,6 kg H_3BO_3 , 45,4 kg močoviny a 34 kg sacharózy. Směs byla v plechové nádobě zahřívána na 350° C. V teplotním intervalu 60 až 120° C se vytvořila řídká tavenina, která pozvolna houstla a při dosažení teploty 350° C vytvořila křehký, po-

rézní spečenec. Tento produkt byl drcením rozmělněn tak, že prošel sítím s oky 1 mm. Produkt byl umístěn do grafitových lodiček a žíhán v peci a amoniakální atmosféře po dobu 120 minut při teplotě 1 000° C. Tento produkt obsahoval 81,4 % BN, 4,38 % B₂O₃ a 14,22 % C. Grafitové lodičky s tímto produktem byly přemístěny do odporové pece s grafitovou retortou a zahřívány na 1 900° C. Z výsledků měření množství uvolňovaného oxidu uhelnatého v závislosti na době ohřevu při 1 900° C. Z výsledků měření množství uvolňování oxidu uhelnatého v závislosti na době ohřevu při 1 900° C vyplynulo, že reakce zbytkového oxidu boritého je ukončena po 12 minutách. Celkový hmotnostní úbytek vsázky však činil 23,6 % (teoreticky by činil úbytek 5,26 % po redukci oxidu a 50,86 % po redukci nitridu). Z toho plyne, že za popsaných podmínek začala probíhat i reakce



která má termodynamickou hranici vyšší. V produktu za těchto podmínek vzniklo 20,1 % B₄C. Další zvyšování obsahu karbidu boru v produktu je možno dosáhnout dvěma způsoby, prodloužením doby reakce a zvýšením teploty.

Volby dalšího postupu závisí na určení použitelnosti produkovaného B₄C. Jako abrazivo je vhodnější B₄C s dokonalou krystalovou strukturou, která je progresivní funkcí teploty. Jako prostředek pro difúzní borování a boridování je vhodnější B₄C vysoce reaktivní, připravený při nejnižší možné teplotě. Vzhledem k předurčení produktu B₄C pro boridování byl další ohřev veden při 1 900° C, reakční doba byla prodloužena na 2 hod. a 6 hod. V prvním případě byl získán produkt s obsahem 73 % B₄C, ve druhém případě produkt s obsahem 96 % B₄C, obsah volného uhlíku se však zvýšil na 4 %, zřejmě difúzí ze stěn grafitových lodiček.

Navrhovaného způsobu lze využít při výrobě karbidu boru, který je vhodný jako absorbátor neutronů v jaderné energetice nebo k přípravě boridů přechodných kovů s výhodou používaných ke zvyšování otěruvzdornosti funkčních povrchových vrstev.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby karbidu boru ze sloučenin boru a sloučenin uhlíku, vyznačující se tím, že se sloučeniny boru a dusíku převeditelné na borité adukty s dusíkatými Lewisovými bazemi a organické sloučeniny uhlíku rozpustné ve vodě a poskytující při termickém rozkladu pevný uhlík smísí a při teplotě 60 až 120° C se převedou do kapalného stavu a poté se reakční směs zahřívá minimálně na 120° C až do vytvoření pevného produktu, který se v atmosféře dusíku nebo amoniaku zahřívá na 800 až 1 200° C do konstantního úbytku hmoty, načež se reakční hmota dále zahřívá minimálně na 1 400° C.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako sloučeniny boru se použije kyselina boritá.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že jako sloučeniny dusíku se použije močovina.
4. Způsob podle bodů 1, 2 a 3, vyznačující se tím, že jako sloučeniny uhlíku se použijí sacharidy, například sacharóza.