



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197717

(11)

(B1)

(51) Int. Cl<sup>3</sup>  
C 04 B 35/58  
C 04 B 35/64

(22) Přihlášeno 01. 12. 77

(21) {PV 7956—77}

(40) Zveřejněno 31. 08. 79

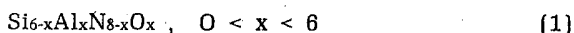
(45) Vydáno 30. 7. 1982

(75) Autor vynálezu ing. KURTEV BORIS, Hradec Králové

### (54) Způsob výroby keramiky na bázi oxynitridů hlinito-křemičitých

Vynález se týká způsobu výroby keramiky na bázi oxynitridů hlinito-křemičitých obecného vzorce  $(\text{Si}_6-x\text{Al}_x\text{N}_8-x\text{O}_x)$  kde  $x$  je větší než 0 a menší než 6 reakčním slinováním.

Keramické materiály na bázi oxynitridů hlinito-křemičitých v sobě slučují některé specifické výhody kyslíčnickových keramických materiálů, jako je slinovatelnost za normálního tlaku a korozní odolnost proti taveninám obecných kovů s přednostmi keramických materiálů nekyslíkatých (kupř. nitrid křemíku  $(\text{Si}_3\text{N}_4)$ , nitrid hliníku  $(\text{AlN})$ , spočívající především v jejich znamenité odolnosti proti náhlým změnám teploty a vysoké mechanické pevnosti i při teplotách značně převyšujících 1000 °C. Oxynitridy hlinito-křemičité jsou tuhé roztoky kyslíčnicku hlinitého  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$  a nitridu hliníku  $(\text{AlN})$  v mřížce beta-modifikace nitridu křemíku  $(\text{Si}_3\text{N}_4)$ . Tyto roztoky tvoří souvislou řadu, jejíž složení je definováno obecným vzorcem



Materiály na bázi nitridů hlinitých obsahují vedle podstatného množství krystalické fáze podle vzorce (1) zpravidla ještě další krystalické fáze a skelnou fázi, jejichž složení leží v soustavě Si-Al-N-O, případně mohou být modifikovány dalšími kyslíčnickými kovů, např., kyslíčnickem hořečnatým  $(\text{MgO})$ , lithným  $(\text{Li}_2\text{O})$ , yttritým  $(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , titaničitým  $(\text{TiO}_2)$  a dalšími, přičemž tyto podrobnosti týkající se složení materiálů na bázi oxynitridů hlinitých, nemají z hlediska způsobu

výroby podle vynálezu podstatný význam. Dosud jsou známy dva hlavní způsoby výroby keramiky na bázi oxynitridů hlinito-křemičitých.

První z nich je založen na redukční nitridaci směsí kyslíčnicků křemičitého a hlinitého, nebo křemičitanů hlinitých, jakými jsou jílové materiály, nebo směsí nitridu křemíku  $(\text{Si}_3\text{N}_4)$  a kyslíčnicku hlinitého  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$  působením elementárního uhlíku a plynného dusíku za vysokých teplot. Problémy této metody spočívají především ve vedlejších reakcích, které vedou ke vzniku karbidů a oxykarbidů a v přítomnosti zbytkového uhlíku při závěrečných stádiích slinování, která bývá příčinou značné pórovitosti.

Druhý způsob spočívá v přímé synthese oxynitridů ze složek nitridu křemíku  $(\text{Si}_3\text{N}_4)$  a kyslíčnicku hlinitého  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$  a nitridu hliníku  $(\text{AlN})$  nebo, do hodnoty  $x = 4$ , nitridu křemíku  $(\text{Si}_3\text{N}_4)$  a kyslíčnicku křemičitého  $(\text{SiO}_2)$  a nitridu hliníku  $(\text{AlN})$ , která probíhá zároveň se slinováním. Prakticky se postupuje tak, že se některým ze známých způsobů připraví práškový nitrid hliníku  $(\text{AlN})$  a práškový nitrid křemíku  $(\text{Si}_3\text{N}_4)$ , a tyto složky se v potřebném poměru smíchají s kyslíčnickem hlinitým  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$  popřípadě s kyslíčnickem křemičitým  $(\text{SiO}_2)$ . Takto získaná směs se buď za studena zhutní a vytvaruje některým z postupů obvyklých v keramické technologii a vlastní reakční slinování pak proběhne při 1650 až 1850 °C v inertní nebo dusíkaté atmosféře, nebo mechanické zhutňování, tvarování a slinování proběhne současně při žárovém lisování. Ne-

výhodou tohoto postupu je především poměrně nízká reaktivita směsí, připravených smícháním shora uvedených složek. Proto je nutné reakční slinování provádět při poměrně vysokých teplotách, při kterých se již výraznou měrou uplatňují rozkladné reakce, při nichž vznikají plynné reakční produkty. Dochází k úbytku hmotnosti, posunu složení a nedosahuje se potřebné hutnosti. Tento problém je možno z části překonat zvýšením parciálního tlaku dusíku a kyslíku v pecní atmosféře až na hodnoty celkového tlaku několik MPa. To však vyžaduje speciální technologické zařízení, dimensované na potřebné hodnoty a tlaky. Použitím žárového lisování při tlacích několik desítek MPa sice dojde k výraznému snížení slinovací teploty, avšak proces žárového lisování je spolu s nezbytnými dokončovacími operacemi velice nákladný a při jeho použití se neuplatní podstatná část předností, které mají materiály na bázi oxynitridů hliníto-křemičitých ve srovnání s nitridem křemíku ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Zejména jejich schopnosti slinování za normálního tlaku. Určitého zvýšení reaktivity lze sice dosáhnout přípravou výchozích směsí technikou koprecipitace, která je však omezena v podstatě na kyslíčnickové soustavy. Nedostatky současného stavu techniky jsou odstraněny vynálezem, jehož podstatou je, že 10 až 75 hmotnostních % křemíku (Si), 10 až 75 hmotnostních % kyslíčnicku hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a 1 až 40 hmotnostních % hliníku (Al) a/nebo nitridu hliníku (AlN) se za sucha umele za velikost částic pod  $10\ \mu\text{m}$ , směs se za studena vytlisuje a výlisky se opracují a vypálí v dusíkové atmosféře

při teplotě 1200 až 1800 °C a tlaku 0,05 až 5 MPa. Výhody předloženého vynálezu vyplývají z toho, že nitridace hliníku je doprovázena objemovou změnou + 25,4 % a nitridace křemíku objemovou změnou + 20,4 %. Jestliže reakce těchto složek s dusíkem probíhá v přítomnosti ostatních složek, přičemž výchozí složky jsou zhutněny ve výlisku, ukládá se tento objemový přírůstek do porů výlisku. Tím se zvyšuje hutnost a snižuje pórovitost, což usnadňuje vzájemnou reakci složek a umožňuje značné snížení vypalovací teploty a omezení rozkladných reakcí. Další výhoda vynálezu spočívá v tom, že odpadá nutnost samostatné přípravy nitridu křemíku a nitridu hliníku.

Způsob výroby podle vynálezu bude blíže vysvětlen na následujících dvou příkladech možného provedení:

V příkladu konkrétního provedení vynálezu byla 48hodinovým suchým mletím připravena směs těchto výchozích látek:

|        |                                                                            |
|--------|----------------------------------------------------------------------------|
| 683 g  | kyslíčnick hlinitý,<br>měrný povrch $5 \cdot 10^3\ \text{m}^2/\text{kg}$ , |
| 184 g  | hliník,<br>měrný povrch $6 \cdot 10^3\ \text{m}^2/\text{kg}$ ,             |
| 1133 g | křemík,<br>měrný povrch $2 \cdot 10^3\ \text{m}^2/\text{kg}$ .             |

Směs byla hydrostatickým lisováním při 200 MPa zpracována na pevné výlisky. Výlisky byly opracovány do žádaného tvaru a tepelně zpracovány podle následující tabulky:

| Teplota      | Doba    | Tlak plynu | Složení plynu                                                                                      |
|--------------|---------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 20—550 °C    | 1 hod.  | 0,105 MPa  | $\text{N}_2 60$ , Ar30, $\text{H}_2$ 10 % obj.<br>$\text{H}_2\text{O}$ 0,015, $\text{O}_2$ 0,001 % |
| 550 °C       | 24 hod. | 0,105 MPa  | $\text{N}_2 60$ , Ar30, $\text{H}_2$ 10 % obj.<br>$\text{H}_2\text{O}$ 0,015, $\text{O}_2$ 0,001 % |
| 550—1200 °C  | 10 hod. | 0,105 MPa  | $\text{N}_2 60$ , Ar30, $\text{H}_2$ 10 % obj.<br>$\text{H}_2\text{O}$ 0,015, $\text{O}_2$ 0,001 % |
| 1200—1350 °C | 6 hod.  | 0,105 MPa  | $\text{N}_2 90$ , $\text{H}_2 10$ , $\text{H}_2\text{O}$ 0,015<br>$\text{O}_2$ 0,0001 % obj.       |
| 1350 °C      | 10 hod. | 0,14 MPa   | $\text{N}_2 90$ , $\text{H}_2 10$ , $\text{H}_2\text{O}$ 0,015<br>$\text{O}_2$ 0,0001 % obj.       |
| 1350—1750 °C | 5 hod.  | 0,14 MPa   | $\text{N}_2 90$ , $\text{H}_2 10$ , $\text{H}_2\text{O}$ 0,015<br>$\text{O}_2$ 0,0001 % obj.       |
| 1750 °C      | 1 hod.  | 0,14 MPa   | $\text{N}_2 90$ , $\text{H}_2 10$ , $\text{H}_2\text{O}$ 0,015<br>$\text{O}_2$ 0,0001 % obj.       |

Výrobky měly smrštění pálením 8 %  
objemovou hmotnost  $3,05 \cdot 10^3\ \text{kg}/\text{m}^3$   
nasákavost ve vodě 0 % hmot.

Rentgenová analýza ukázala jako dominantní fázi tuhý roztok podle vzorce (1).

V druhém příkladu konkrétního provedení podle vynálezu byla 48hodinovým suchým mletím připravena směs těchto výchozích látek:

|        |                                                                            |
|--------|----------------------------------------------------------------------------|
| 683 g  | kyslíčnick hlinitý,<br>měrný povrch $5 \cdot 10^3\ \text{m}^2/\text{kg}$ , |
| 280 g  | nitrid hliníku,<br>měrný povrch $1 \cdot 10^3\ \text{m}^2/\text{kg}$ ,     |
| 1133 g | křemík,<br>měrný povrch $2 \cdot 10^3\ \text{m}^2/\text{kg}$ .             |

Takto připravená směs byla zpracována hydrostatickým lisováním při 200 MPa na pevné výlisky, které byly dále opracovány do potřebného tvaru soustružením a tepelně zpracovány stejně jako v příkladu 1. Výrobky měly smrštění pálením 8,5 %,

objemovou hmotnost  $3,05 \cdot 10^3\ \text{kg}/\text{m}^3$   
nasákavost ve vodě 0 % hmot.

Rentgenová analýza ukázala jako dominantní fázi tuhý roztok podle vzorce (1).

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby keramiky na bázi oxynitridů hlinito-křemičitých  $(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}_{3-x}\text{O}_x)$ , kde  $x$  je větší než 0 a menší než 6 reakčním slinováním, vyznačený tím, že 10 až 75 hmotnostních % křemíku (Si), 10 až 75 hmotnostních % kysličníku hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a 1 až 40 hmotnostních % hliníku (Al) a/nebo nitridu hliníku (AlN) se za sucha umele na velikost částic pod  $10\ \mu\text{m}$ , směs se za studena vylisuje

a výlisky se opracují a vypálí v dusíkové atmosféře při teplotě 1200 až 1800 °C a tlaku 0,05 až 5 MPa.

2. Způsob výroby keramiky podle bodu 1, vyznačený tím, že dusíková atmosféra obsahuje nejméně 50 objemových % dusíku a nejvýše 0,1 objemových % kyslíku, 0,5 objemových % vodní páry a 0,5 objemových % kysličníku uhličitého, přičemž dusíková atmosféra může obsahovat až 50 objemových % vodíku a/nebo argonu.