



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 296

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ G 01 N 31/00

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 06 79
(21) PV 4581-79

(40) Zveřejněno 26 03 82
(45) Vydáno 15 07 84

(75)

Autor vynálezu NOVÁK JOSEF RNDr.CSc., KOHOUT VLADIMÍR ing., PRAHA

(54) Způsob uvolnění nitridického dusíku

Vynález řeší způsob uvolnění nitridického dusíku z karbidu křemíku, popřípadě z dalších nesnadno rozložitelných karbidů.

Způsob uvolnění nitridického dusíku z karbidu křemíku se provádí při teplotě 180 až 250 °C v hermeticky uzavřeném prostoru, přičemž se na karbid křemíku působí 12 až 48 hodin 5 až 8 M kyselinou chlo- rovodíkovou nebo sírovou. Vynález lze využít při výrobě karbidů, popřípadě nitridů křemíku.

Vynález se týká způsobu uvolnění nitridického dusíku obsaženého v materiálech na bázi nesnadno rozložitelných karbidů a je vhodný zejména pro analýsy poloproduktů v jednotlivých mezistupních průmyslové výroby brusiv na bázi karbidu křemíku a pro roz-bory finálních výrobků.

Jak je známo, karbid existuje ve více formách, z nichž tři hexagonální, označované SiC I až III, jsou charakterisovány strukturou, kde každý atom jednoho druhu je ve vzdálenosti 1,9 Å obklopen čtyřmi atomy dalšího druhu. Vlastnosti všech forem jsou si velmi podobné, avšak až dosud není známo, z jakého důvodu se v některých případech vytváří určitá forma SiC a v jiných případech vzniká forma odlišná. Tak například F.J.Tone (US pat. 1,015.598) uvádí, že při tvorbě karbidu křemíku mimo obvyklou reakci $\text{SiO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2 \text{CO}$ v některých případech dochází k přeměně $3 \text{Si} + 2 \text{CO} \rightarrow 2 \text{SiC} + \text{SiO}_2$ přičemž znovu rozložený karbid křemíku vytvoří bezbarvé, popřípadě různé zabarvené krystaly. Stupeň jejich čistoty a popřípadě odstín vzniklého zabarvení záleží na stupni čistoty nebo znečištění výchozího materiálu a na vzájemném poměru výchozích surovin. Obvyklé složení je například 35,1 % hmot. uhlíku, 54,4 % hmot. kysličníku křemičitého, 7 % hmot. dřevěných pilin a 3,5 % hmot. chloridu sodného. Řízeným přidáním 0,5 až 1 % hmot. některých látek lze dosáhnout požadovaného zabarvení, tvrdosti a odolnosti vůči otěru (F.J.Tone: Ing.engn. chem. 23 /1931/ 1312; J.de Ment: Mineralogist 16 /1948/ 211-218).

Rozdíly ve vlastnostech které se projevují nejen mezi jednotlivými druhy karbidu křemíku, ale i mezi jednotlivými výrobními dávkami, se přičítají různému obsahu příměsí. V současné době průkaz přítomnosti příměsí a jejich množství je v chemii karbidů často obtížnější nežli v jiných oborech. Jako příčinu lze označit rozšíření rozmezí homogeneity nebo také vytváření směsných krystalů z jednotlivých karbidů, vzájemně působících na sebe nebo na jiné látky, jako jsou nitridy, popřípadě oxidy. K hodnocení kvality karbidů byly proto navrženy analytické a mikroskopicko-krystalografické zkoušky, které jsou podstatou Moissanovy metody, při níž jsou zkoumány pokud možno jednotné zkušební produkty, jako jsou opakovaně překrystalované látky, při čemž je zjišťována jejich hustota, barva, tvrdost, lom světla a druh krystalové soustavy. Tímto způsobem je však možno získat přesné a hodnověrné výsledky pouze u valenčně jednodušších nebo stechiometrických látek, především silně elektropositivních. Svůj význam pro hodnocení karbidů může mít také stupeň nerozpustnosti karbidů v kyselinách nebo jejich odolnost vůči dalším činidlům, uvedené metody jsou však málo přesné a nevyhovují ve všech případech, kde je zapotřebí určit druh karbidu, popřípadě kde je nutno od sebe rozlišit různé druhy karbidu a různé výrobní dávky, zjistit druh různého zabarvení, popřípadě důvod různé tvrdosti u jednotlivých druhů karbidů nebo u jednotlivých výrobních dávek. Byl vysloven názor, že zmíněné odlišnosti jsou způsobeny různým obsahem dusíku vázaného v karbidu křemíku, kde koncentrace dusíku je nepřímo úměrná tvrdosti vzorku karbidu křemíku (G.V.Samsonov: Nemetalličeskije nitridy. Metallurgija. Moskva (1969 1974).

K přesnému určení množství vázaného dusíku jsou známy různé metody. Tak je znám způsob stanovení dusíku například v organických látkách, při kterém se organická látka rozkládá zahřátím se směsí koncentrované kyseliny sírové, 85 % hmot. kyseliny fosforečné

a 6 % hmot. roztoku síranu měďnatého (J.K.Parnas: Zeitschrift für anal. Chemie /1938/ 114, 261 - 277). Také je znám způsob stanovení dusíku v nitridu křemíku a dalších vysokotavitelných materiálech založený na rozkladu zkoumaného vzorku pomocí koncentrované kyseliny sírové s příměsí síranu draselného a síranu měďnatého, nebo metoda založená na tavení vzorku s peroxidem sodíku (O.Glemser a kol.: anorg. Chem. 291/1957-51). Při tom se ukázalo, že nevýhodou analys dusíku je vysoká chemická odolnost karbidu křemíku a dalších vysokotavitelných látek vůči rozkladným činidlům, která se liší podle pracovních podmínek. Obecně řečeno, karbid - a také nitrid - křemíku jsou vůči vlivu kyselin za běžného atmosférického tlaku odolné nebo jsou jimi jen víceméně atakovány. Tak například 20 % hmot. kyselina chlorovodíková, 65 % hmot. kyselina dusičná, dýmavá kyselina dusičná, 65 % hmot. kyselina sírová a jejich nižší koncentrace při teplotě v rozmezí 70 až 90 °C a za běžného atmosférického tlaku nerozkládají nitridy nebo karbidy křemíku ani po působení více než 500 hodin. Právě z těchto důvodů se přikročilo k rozkladu karbidů a nitridů pomocí silně koncentrovaných kyselin, zejména kyseliny sírové, ty však mají ten nedostatek, že silně korodují použité nádoby a zařízení, zhoršují pracovní prostředí a ztěžují pracovní podmínky.

Ukázalo se proto jako účelné a výhodné, aby byl vyřešen způsob uvolnění nitridického dusíku z karbidu křemíku, který nebude mít nevýhody dosud známých metod. Ve srovnání s dosud známými řešeními vyšší účinek dosahovaný využitím tohoto výsledku spočívá v tom, že rozklad analysovaného karbidu nebo materiálu na bázi karbidu lze provést v prostoru hermeticky uzavřeném vůči přístupu okolního prostředí pomocí definovaného minimálního množství kyseliny o mnohem nižší koncentraci, nežli by bylo možné dříve, a to při teplotě vysoko nad bodem jejího varu. Při tom z rozkladného prostoru nemohou unikat páry kyseliny ani se nemůže měnit její koncentrace, reakční směs může zůstat v reakčním prostoru libovolně dlouho a nemůže být znečištěna.

Předmětem výsledku je způsob uvolnění nitridického dusíku z karbidu křemíku při teplotě 180 až 250 °C v hermeticky uzavřeném prostoru. Podstatou výsledku je pracovní postup, při kterém se na karbid křemíku působí 12 až 48 hodin 5 až 8 M kyselinou chlorovodíkovou nebo sírovou.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu výsledku, aniž ho jakýmkoliv způsobem omezují.

Příklad 1

Analýza vzorků s obsahem dusíku vyšším nežli 1 % hmot.

0,1 g jemně rozetřeného vzorku karbidu křemíku se odváží do skleněné ampule, přidá se 5 ml 5 M kyseliny sírové, načež se ampule zataví, vloží do ochranného hliníkového bloku a zahřívá po dobu 48 hodin při teplotě cca 200 °C. Obsah vychladlé ampule se převede kvantitativně do destilační baňky a přidá se 25 ml vodného 40 % hydroxidu sodného. Destilát se jímá do 50 ml 0,05 N kyseliny sírové, při čemž se destilační aparaturou probublává kyslík. Po deseti minutách se destilace ukončí, obsah předlohy se zředí 30 ml vody a přidá se methyloxanž jako indikátor. Titruje se 0,05 N hydroxidem sodným.

Příklad 2

Analýza vzorků s obsahem dusíku nižším nežli 1 % hmot.

Jemně rozetřený vzorek brusiva v množství 100 mg, počítáno na celkové množství obsaženého karbidu křemíku, se rozloží stejným způsobem, jako je uvedeno v příkladu 1, a predestiluje se, načež se destilát převede do odměrné baňky na 50 ml a doplní vodou po značku. Alikvotní podíl se přenesе pipetou do odměrné baňky na 25 ml, přidají se 2 ml Nesslerova činidla a baňka se doplní po značku destilovanou vodou. Po 10 minutách se vzorky proměří na spektrofotometru při světle o vlnové délce 430 μm . Při slepém pokuse se odměří 5 ml kyseliny chlorovodíkové do skleněné ampule a destiluje se stejným způsobem jako analysovaný vzorek. Cejchovní křivka se sestojí v rozmezí 0,0 až 50 μg postupem uvedeným výše.

Příklad 3

Stanovení obsahu nitridického dusíku v jednotlivých druzích karbidu křemíku

Ve třech různých vzorcích karbidu křemíku, rozložených podle tohoto výsledku 5 M kyselinou chlorovodíkovou, bylo nalezeno 0,0383, 0,025 a 0,0017 % hmot. dusíku. Ve třech jiných vzorcích od sebe odlišných, rozložených 7 M kyselinou sírovou, bylo zjištěno 0,0416, 0,029 a 0,0029 % hmot. dusíku.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Způsob uvolnění nitridického dusíku z karbidu křemíku při teplotě 180 až 250 $^{\circ}\text{C}$ v hermeticky uzavřeném prostoru, vyznačující se tím, že se na karbid křemíku působí 12 až 48 hodin 5 až 8 M kyselinou chlorovodíkovou nebo sírovou.