ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATÍVNA REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNY ÚRAD PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

274 076

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.[5]
C 04 B 33/04

(21) PV 3584-89.M
(22) Prihlásené 13 06 89

(40) Zverejnené 14 08 90
(45) Vydané 10 06 92

(75) Autor vynálezu HRABĚ ZDENĚK ing. CSc.,
MAJLING JÁN doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy práškov pre výrobu neoxidovej a oxinitridovej keramiky

(57) Riešenie sa týka spôsobu prípravy nitridov alebo oxinitridov včítane sialonov alebo karbidov kremíka a/alebo hliníka, zirkónu, titanu z oxidových surovín alebo z kovových práškov za prítomnosti zlúčenín železa ako katalyzátora v množstve 0,1 až 10 % hmot. vyjadrené ako oxid železitý, výpalom pri teplote 800 až 1600 °C počas 0,5 až 12 hodín za stáleho prietoku nitridačného a/alebo ochranného plynu za vzniku produktu, ktorý sa upraví mletím na jemnosť častíc v intervale 0,01 až 5 µm. Podstatou riešenia je, že práškový produkt vo forme suspenzie v kvapaline sa magneticky separuje pri intenzite poľa 0,05 až 1T a oddelí sa nemagnetický nízkoželezitý podiel od magnetického podielu. Oddelený magnetický podiel prášku je možné použiť ako intenzifikačnú prísadu so surovinovej zmesi.

CS 274076 B1

Vynález sa týka oblasti prípravy práškov na výrobu keramiky na báze jedného alebo viacerých prvkov zo skupiny Si, Al, Ti a Zr.

Príprava nitridov, oxinitridov včítane sialonov, karbidov metódou nitridácie práškových kovov metódou redukcie alebo redukčnej nitridácie jemne disperzných oxidov, ich zmesí alebo ich zmesí s nitridmi, je všeobecne známa. Sú známe aj nevýhody týchto postupov. Jednou z nich je skutočnosť, že nitridačná resp. redukčná a nitridačná reakcia čistých látok prebieha s relatívne nízkou rýchlosťou. Chemická čistota vstupných látok zaručuje vznik iba minimálneho množstva nežiadúcich tavenín v systéme. Urýchlenie syntézy možno dosiahnuť prímesami alebo prísadami katalyzátorov, najmä zlúčenín železa. Ich prítomnosť v práškovom produkte však významne znižuje kvalitatívne parametre konečných hutných výrobkov, ako je napr. odolnosť voči oxidácii pri stredne vysokých a vysokých teplotách, nižšia odolnosť voči deformácii v žiari. Prítomnosť zlúčenín železa ďalej prispieva ku zvýšeniu podielu tavenín a tým aj sklovitej fázy v konečnom výrobku.

Uvedené nevýhody sa podarilo do značnej miery odstrániť navrhovanou úpravou spôsobu prípravy. Na základe štúdia zmien spôsobu väzby zlúčenín železa v redukčných a nitridačných pecných prostrediach vyplynula možnosť zámerného využitia prímesí zlúčenín železa a/alebo ich prísad k urýchleniu syntézy karbidov, nitridov a oxinitridov včítane sialonov prvkov Si, Al, Ti a Zr; ktorého podstatou je, že syntetizovaný a jemne mletý prášok sa v ďalšom stupni vo forme suspenzie separuje na magnetickom kalovom separátore. Získaný magnetický podiel bohatý na železo a nemagnetický podiel s nízkym obsahom zlúčenín železa sa osobitne spracujú sedimentáciou v gravitačnom alebo v odstredivom poli, filtráciou, alebo inou bežnou technikou oddeľovania tuhých častíc zo suspenzie. Vysušený prášok sa použije na ďalšie spracovanie. Nemagnetický podiel slúži ako poloprodukt na výrobu častí z konštrukčnej keramiky a magnetický podiel sa využije ako prísada pri príprave surovinovej zmesi pred syntézou.

Táto prísada plní dve funkcie. Funkciu katalyzátora reakcií pri syntéze vzhľadom na dostatočne vysoký obsah zlúčenín železa a ďalej funkciu nukleačnej prísady t.j. zárodkov požadovanej vznikajúcej neoxidovej alebo oxinitridovej fázy. Kombinovaným katalytickým a nukleačným účinkom sa dosahuje urýchlenie procesu syntézy, pričom následnou magnetickou separáciou sa podstatne zníži obsah železa pred konečným zhutňovacím stupňom výrobkov. Nadbytočné množstvo magnetického podielu možno využiť na prípravu výrobkov určených pre menej náročné použitie t.j. bez vysokoteplotného namáhania výrobkov.

Príklad syntézy sialonu ďalej ozrejmujú podstatu spôsobu, bez toho, že by šírka nároku bola na tieto príklady obmedzená.

Príklad 1 - syntéza sialonového prášku

Surovinová zmes 79 %hmot. suchého kaolínu a 21 %hmot. sadzí bola pripravená vo forme granúl /ø 3 x 5 mm/ bez prísady zlúčenín železa /zmes A/. Pôvodný kaolín obsahoval 0,81 % hmot. oxidu železitého Fe_2O_3, vyjadrené na vyžíhaný stav. Do rovnako pripravenej druhej zmesi sa pridávalo železo vo forme hydroxidu železitého /zmes B/ a do ďalšej zmesi sa pridal magnetický podiel po separácii zmesi B /zmes C/.

Syntéza sialonu v prietočnom grafitovom reaktore, pri prietoku dusíka 0,02 $m^3 \cdot min^{-1} \cdot kg^{-1}$ vsádzky pri teplote 1450 °C prebiehala 2 hodiny. Produkt sa mlel v prostredí vodno-alkalickom /95 + 5/ a magneticky separoval na kalovom separátore pri 0,4 T.

Porovnanie výsledkov z jednotlivých zmesí:

Parameter postupu	Jednotka %hmot.	Zmes A	Zmes B	Zmes C
1. Konverzia suroviny na sialon	%	68	82	96
2. Obsah zlúčenín železa v produkte syntézy	$\%Fe_2O_3$	1,2	8,5	8,1
3. Nemagnetický podiel z produktu	%	70	55	59
4. Obsah železa v nemagnetickom podieli	$\%Fe_2O_3$	0,30	0,51	0,49
5. Magnetický podiel z produktu	%	30	45	41
6. Obsah železa v magnetickom podieli	$\%Fe_2O_3$	3,3	18,3	19,1

Nízky obsah železitých látok v nemagnetickom podieli umožňuje jeho využitie pre konštrukčné účely. Magnetický podiel sa zčasti /napr. 25 %hmot./ využije znova do suroviny ako katalyzátor a nukleator a zvyšnú časť možno využiť na výrobky, určené pre menej náročné prevádzkové prostredia.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy práškov pre výrobu neoxidovej a oxinitridovej keramiky z oxidových surovín alebo z kovových práškov za prítomnosti zlúčenín železa ako katalyzátora v množstve 0,1 až 10 %hmot. vyjadrené ako oxid železitý výpalom pri teplote 800 až 1600 °C počas 0,5 až 12 hodín za stáleho prietoku nitridačného a/alebo ochranného plynu za vzniku produktu, ktorý sa upraví mletím na jemnosť častíc v intervale 0,01 až 5 µm, vyznačujúci sa tým, že sa práškový produkt vo forme suspenzie v kvapaline magneticky separuje pri intenzite poľa 0,05 až 1 T a oddelí sa nemagnetický nízkoželezitý podiel od magnetického podielu prášku produktu syntézy.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že oddelený magnetický podiel prášku sa vracia ako intenzifikačná prísada s katalytickým a nukleačným účinkom do surovinovej zmesi.