



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262202

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 28 05 87
(21) (PV 3913-87.R)

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 05 89

(51) Int. Cl.⁴
C 04 B 35/58
C 01 B 21/06

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob rafinace technického nitridu boritého

1

2

Způsob rafinace technického nitridu boritého spočívá v tom, že se na technický nitrid boritý s obsahem oxidu boritého působí plynnými halogenderiváty uhlovodíků, s výhodou trichloridem methanu, při teplotě 900 až 1 200 °C v přítomnosti nosného plynu, např. amoniaku. Rafinovaný nitrid boritý se uplatňuje při výrobě keramických výrobků z hexagonálního nitridu boritého způsobem žárového lisování.

Vynález se týká rafinace nitridu boritého, který nachází stále širší uplatnění, v současné technice díky svým jedinečným fyzikálním a chemickým vlastnostem. Vyznačuje se zejména:

- nízkou hustotou ($\rho = 2\,270\text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{teor}} = 2,293$;
- vysokou rezistivitou ($15^{15}\ \Omega\text{ m}$ při $20\text{ }^\circ\text{C}$, $10^5\ \Omega\text{ m}$ při $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$);
- vysokou tepelnou vodivostí ($\lambda = 27,7\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$);
- vysokou odolností vůči kovovým a skelným taveninám;
- vysokou odolností vůči náhlým změnám teplot (TSR $1\,500\text{ K}$).

Dosud nejrozšířenějším způsobem přípravy keramických výrobků z hexagonálního nitridu boritého je žárové lisování (hot pressing) prášku v odporově nebo indukčně vyhřívaných grafitových formách na teplotu cca $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ za použití lisovacího tlaku 10 až 50 MPa . Technicko-ekonomické parametry slinutých výrobků jsou do značné míry určovány chemickými a fyzikálními vlastnostmi výchozího práškového nitridu boritého. Tyto vlastnosti jsou dány především reakčními podmínkami syntézy práškové suroviny, z nichž nejdůležitějším parametrem syntézy je teplota, která určuje stupeň poruch v základní hexagonální mřížce nitridu boritého.

Bylo zjištěno, že čím nižší je teplota syntézy výchozího práškového nitridu boritého, tím větší je koncentrace poruch v mřížce, které se projevují především při uspořádání vrstev v krystalografické rovině $\{001\}$. Z nižšího stupně uspořádání mřížky rezultuje vyšší podíl turbostratické formy nitridu boritého daný nižším stupněm hexagonality prášku. Tato skutečnost se příznivě projeví na vyšší reaktivnosti prášku, která umožní dosáhnout vysokého stupně zhutnění slinutých výrobků.

Z ekonomických důvodů se při průmyslové výrobě turbostratického nitridu boritého vychází z oxidických sloučenin boru, především z kyseliny borité. Nitrídační žhání boritých aduktů s dusíkatými sloučeninami při teplotách 800 až $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ v amoniakální atmosféře zabezpečuje sice zachování turbostraticity výsledného produktu, avšak současně způsobuje poměrně vysoký obsah reziduálního kyslíku, 5 až $15\text{ }\%$ hmot., jehož přítomnost snižuje odolnost vůči vzdušné vlhkosti a negativně se promítá do chování nitridové keramiky za vysokých teplot.

Snížení obsahu kyslíku na požadovanou mez je v dosavadních technologiích zabezpečováno především žháním produktu nitrídače v inertní atmosféře nad $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ a následnou elucí takto uvolněného oxidu boritého. Vysokoteplotním zpracováním nitridu boritého však dochází k poklesu podílu turbostratického uspořádání hexagonální

struktury s nepříznivým dopadem na jeho slinovací aktivitu.

Uvedené nedostatky jsou odstraněny postupem podle vynálezu, který spočívá v tom, že se na technický nitrid boritý s obsahem oxidu boritého působí plynými halogenderiváty uhlovodíků, s výhodou trichloridem methanu při teplotách 900 až $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ v přítomnosti nosného plynu, například amoniaku.

Tento postup umožňuje řízeně snížit obsah kyslíku při současném zachování turbostratického uspořádání i vysoké slinovací aktivity.

Uvedený postup rafinace podle vynálezu je dokumentován následujícími příklady.

Technický nitrid boritý obsahoval $12\text{ }\%$ kyslíku. V obou následujících případech navážka technického nitridu boritého činila $1\,000\text{ g}$ a průtoková rychlost plynu v reaktoru činila 1 cm/s . V jednom příkladu byl k reduktivní halogenaci použit trichlormethan v kombinaci s amoniakem jako nosným plynem. V druhém příkladu byl k reduktivní halogenaci použit tetrachlormethan v kombinaci s vodíkem.

Počátek rafinačního účinku obou plyných směsí na technický nitrid boritý lze pozorovat při dosažení teploty $400\text{ }^\circ\text{C}$; nejvyššího stupně odbourávání kyslíku je dosaženo při teplotě 800 až $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, což je dokumentováno na obr. 1, který charakterizuje závislost obsahu kyslíku a uhlíku na teplotě rafinace technického nitridu boritého. Křivka grafu č. 1 vyjadřuje průběh závislosti obsahu kyslíku a graf č. 3 průběh obsahu uhlíku při použití směsi trichlormethan a amoniak. Graf č. 2 vyjadřuje obsah kyslíku a graf č. 4 obsah uhlíku při použití směsi tetrachlormethan a vodík.

Při použití směsi $\text{CCl}_4\text{-H}_2$ lze snížit obsah kyslíku v produktu rafinace přibližně na $6\text{ }\%$. Z charakteru závislosti znázorněné na obr. 1 je zřejmé, že další zvyšování teploty nemá na účinnost rafinace podstatný vliv. Při použití směsi $\text{CHCl}_3\text{-NH}_3$ lze obsah kyslíku snížit pod $3\text{ }\%$. Ve všech případech však v konečném produktu rafinace zůstávají stopy uhlíku, jak je patrné ze závislosti obsahu uhlíku v konečném produktu na teplotě rafinace.

Z porovnání záznamů vyplývá souvislost mezi rafinačním účinkem chlorderivátů methanu a jejich pyrolytickým rozkladem počínaje teplotou $400\text{ }^\circ\text{C}$. Do teploty $700\text{ }^\circ\text{C}$ předchází přírůstek pyrolytického uhlíku vzniku chloridu boritého, potom se ve větší míře uplatňuje reduktivní účinek uhlíku, jehož koncentrace v rafinátu je při teplotě nad $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ potlačena pod $1\text{ }\%$ oproti téměř $19\text{ }\%$, v případě použití směsi $\text{CCl}_4\text{-H}_2$ při teplotě $700\text{ }^\circ\text{C}$, resp. pod $0,6\text{ }\%$ ve srovnání s $12\text{ }\%$ při použití směsi $\text{CHCl}_3\text{-NH}_3$.

Pokus o další snížení obsahu kyslíku prodloužením doby rafinace na 120 minut, dokumentovaný na obr. 2 nasvědčuje tomu, že

v technickém nitridu boritém lze očekávat další formu chemické vazby kyslíku. Zatímco při použití směsi $\text{CCl}_4\text{-H}_2$ (graf č. 2) je patrný další pokles obsahu kyslíku v závislosti na čase, ukazuje použití směsi $\text{CHCl}_3\text{-NH}_3$ (graf č. 1) na existenci vazby bor-kyslík, která je ve srovnání s vazbou kyslíku v oxidu boritém pevnější. Obsah takto vázaného kyslíku, který nelze cestou reduktivní chlorace odstranit, činí přibližně 2,5 %.

Stupeň turbostraticity rafinovaných produktů se pohybuje v rozmezí $\text{IH} = 30$ až 40 , výchozí produkt bylo možno charakterizovat hodnotou $\text{IH} = 60$, zatímco slinuté keramické výrobky mají výrazně uspořádanou hexagonální strukturu, charakterizovanou indexem $\text{IH} = 1,8$. Je tedy zřejmé, že prodlužováním doby rafinace při cca 1000 stupních Celsia k mírnému poklesu turbostraticity dochází, ale z aplikačního hlediska se vliv na slinovací aktivitu negativně neprojevuje.

Výchozí technický nitrid boritý a produkty rafinace byly hodnoceny následujícími analytickými metodami:

- obsah kyslíku byl stanovován metodou fúzní extrakce oxidu uhelnatého po reakci analyzovaného vzorku s grafitovým kelímkem v atmosféře argonu;
- obsah uhlíku byl stanovován rovněž fúzní extrakcí po spálení vzorku v proudu kyslíku a následnou detekcí oxidu uhličitého;
- kvantitativní údaje o stupni turbostraticity práškového nitridu boritého byly získány vyhodnocením záznamů rtg. difrakční analýzy při použití záření Cu K . Míra turbostraticity byla určována indexem hexagonalizace IH , pro jehož výpočet byl použit vztah:

$$\text{IH} = \frac{I_{(100)} + I_{(101)}}{I_{(102)}}$$

kde

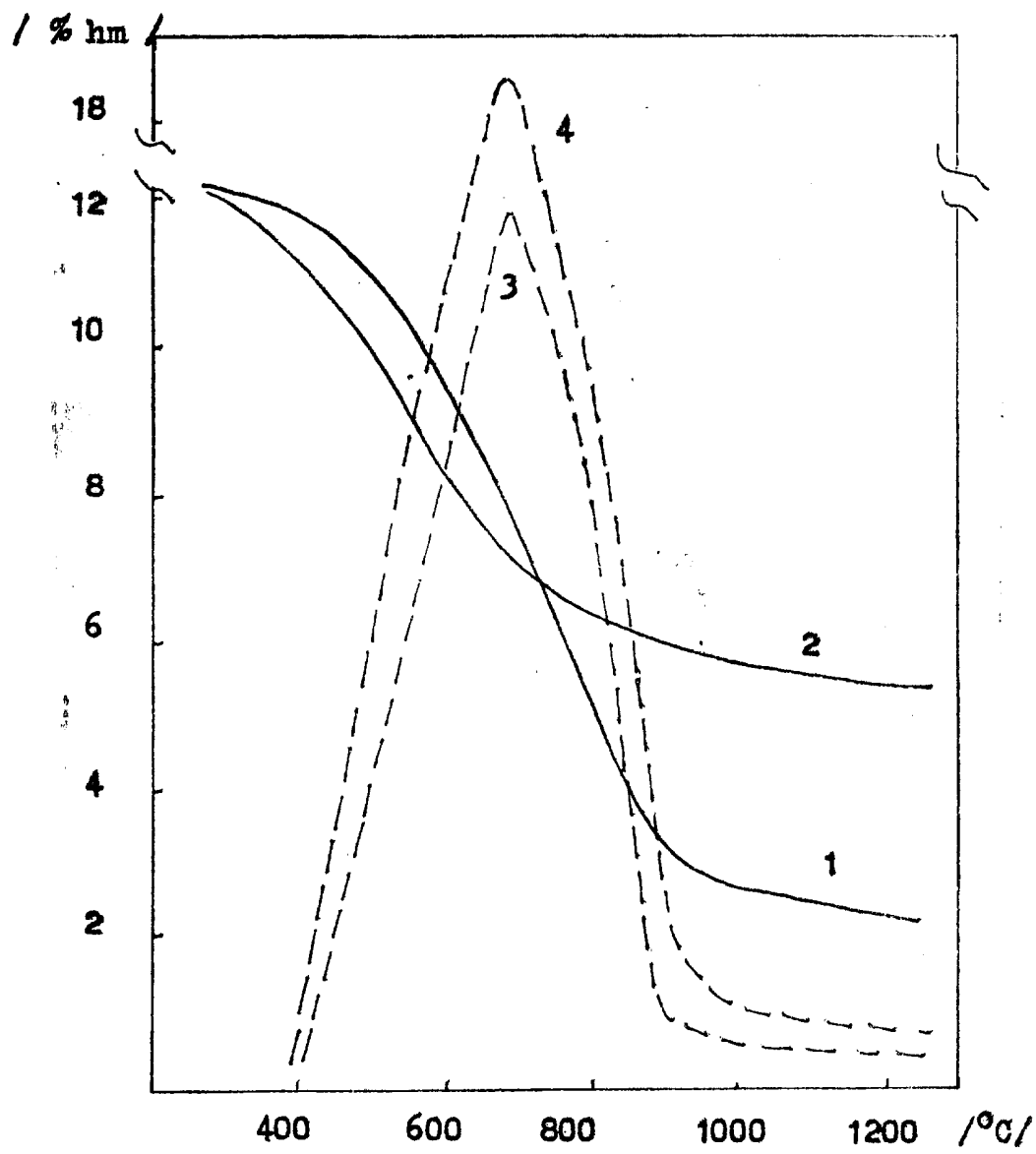
$I_{(hkl)}$ jsou intenzity difrakčních linií příslušných krystalografických rovin základní hexagonální mřížky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

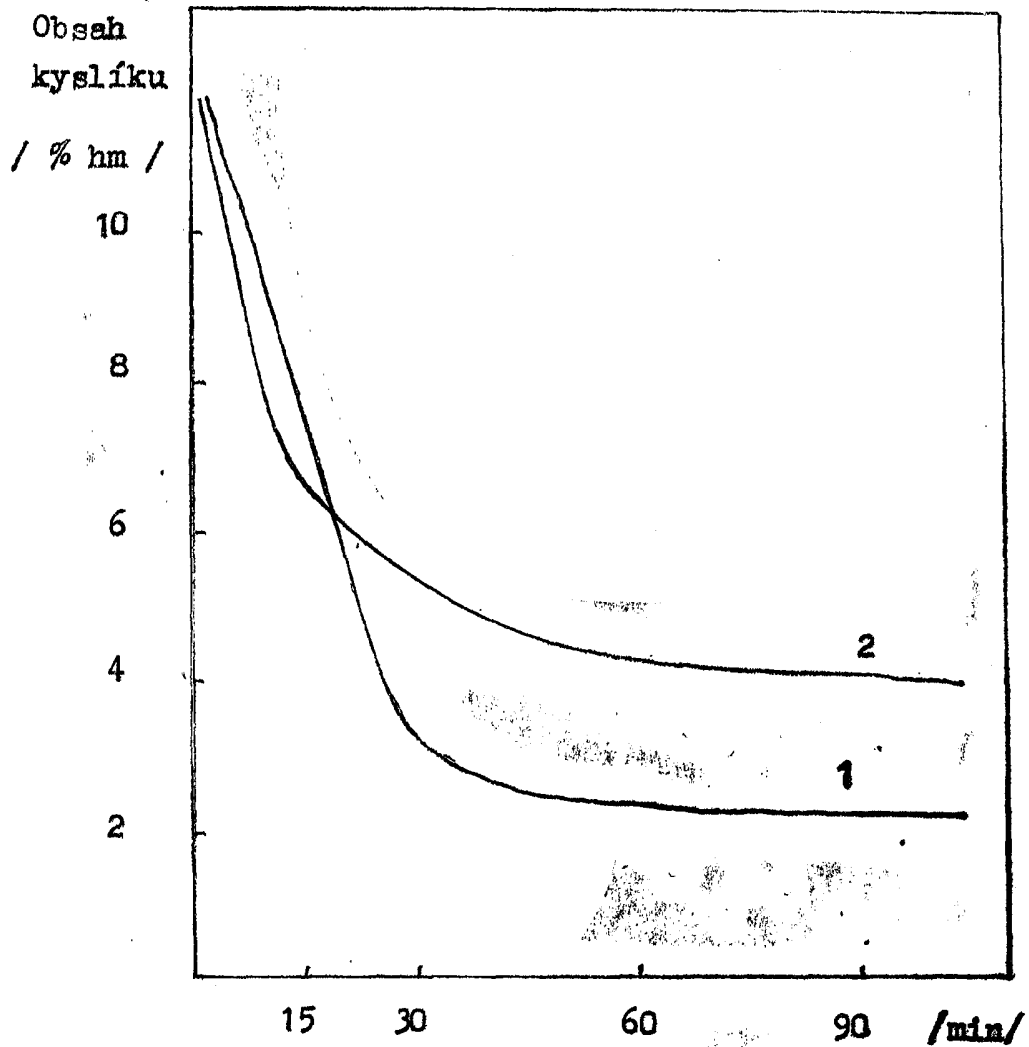
Způsob rafinace technického nitridu boritého, vyznačující se tím, že se na technický nitrid boritý s obsahem oxidu boritého působí plynnými halogenderiváty uhlovodí-

ků, s výhodou trichloridem methanu, při teplotě 900 až 1200 °C v přítomnosti nosného plynu, například amoniaku.

2 listy výkresů



OBR.1



OBR.2