



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197716

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.

C 04B 35/58

C 04B 35/64

[22] Přihlášeno 01. 12. 77

[21] (PV 7955—77)

[40] Zveřejněno 31. 8. 1979

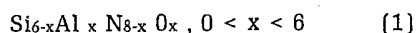
[45] Vydáno 30. 7. 82

[75] Autor vynálezu Kurtev Boris, ing., 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 vlastnosti kyslíčnickových keramických materiálů, jako je slinovatelnost za normálního tlaku a korozní odolnost proti taveninám obecných kovů s přednostmi keramických materiálů nekyslíkatých (kupř. nitrid křemíku (Si_3N_4) , nitrid hliníku (AlN) , spočívající především v jejich značné odolnosti proti náhlým změnám teploty a vysoké mechanické pevnosti i při teplotách značně převyšujících 1000 °C. Oxynitridy hlinito-křemičité jsou tuhé roztoky kyslíčnicku hlinitého (Al_2O_3) a nitridu hliníku (AlN) v mřížce beta-modifikace nitridu křemíku (Si_3N_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 krystalické fáze a skelnou fázi, jejichž složení leží v soustavě Si-Al-N-O, popřípadě mohou být modifikovány dalšími kyslíčnickými kovy, např. kyslíčnickem hořečnatým (MgO) , lithným (Li_2O) , yttritým (Y_2O_3) , titaničitým (TiO_2) a dalšími, přičemž tyto podrobnosti týkající se složení materiálů na bázi oxynitridů hlinitých, nemají z hlediska způsobu výroby po-

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

První z nich je založen na redukční nitridaci směsi kyslíčnicků křemičitého a hlinitého, nebo křemičitanů hlinitých, jakými jsou jílové minerály, nebo směsi nitridu křemíku (Si_3N_4) a kyslíčnicku hlinitého (Al_2O_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 stadiích slinování, která bývá příčinou značné pórovitosti.

Druhý způsob spočívá v přímé synthese oxynitridů ze složek nitridů křemíku (Si_3N_4) a kyslíčnicku hlinitého (Al_2O_3) a nitridu hliníku (AlN) nebo, do hodnoty $x = 4$, nitridu křemíku (Si_3N_4) a kyslíčnicku křemičitého (SiO_2) a nitridu hliníku (AlN) , která probíhá zároveň se slinováním. Prakticky se postupuje tak, že se některým ze známých způsobů připraví práškový nitrid hliníku (AlN) a práškový nitrid křemíku (Si_3N_4) a tyto složky se v potřebném poměru smíchají s kyslíčnickem hlinitým (Al_2O_3) popřípadě s kyslíčnickem křemičitým (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 dusíkové atmosféře, nebo mechanické zhutňování, tvarování a slinování proběhne současně při žárovém lisová-

ni. Nevýhodou tohoto postupu je především 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, postupu 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 (Si_3N_4). Zejména jejich schopnost 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 (Al_2O_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 předpálí v dusíkové atmosféře při teplotě 1200 až 1500 °C a tlaku 0,05 až 5 MPa, načež se tento produkt za sucha umele na velikost částic pod $10\ \mu\text{m}$, za studena se lisuje, výlisky se opracují a vypálí v dusíkové atmosféře při teplotě 1500 až 1800 °C a tlaku 0,05 až 5 MPa.

První výhoda vynálezu spočívá v tom, že odpadá nutnost samostatné přípravy nitridu křemíku (Si_3N_4) a nitridu hliníku (AlN). Další výhoda vyplývá z toho, že při nitridaci křemíku se uplatňuje mechanismus transportu v plynné fázi, díky kterému se reakční produkt, nitrid křemíku (Si_3N_4) může ukládat na místech relativně vzdálených od reakčního rozhraní. Probíhá-li tato reakce v přítomnosti ostatních složek, zvyšuje se tím homogenita a dispersita výchozí směsi. Je pochopitelné, že reakční slinování takto připraveného polotovaru vyznačujícího se oproti dosud známému způsobu vyšší homogenitou a dispersností, proběhne při nižší teplotě, než podle dosud známých způsobů, čímž se podstatně omezí průběh rozkladných reakcí, negativně ovlivňující strukturu a vlastnosti materiálu. To se příznivě projeví především na snížení pórovitosti a zvýšení mechanické pevnosti výrobku.

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

V prvním příkladu konkrétního provedení podle vynálezu byla suchým mletím připravena směs

683 g kyslíčnick hlinitý, měrný povrch 5 m^2/g ,
184 g hliník práškový, měrný povrch 6 m^2/g ,
1133 g křemík práškový, měrný povrch 2 m^2/g .

Vzniklá směs byla volně nasypána do pouzder a nitridována v prostředí dusík: 95 % obj.

voda: 0,015 % obj.

kyslík: 0,001 % obj.

vodík: zbytek

celkem 30 hodin s výdržími na 1100 °C 3 hodiny, 1350 °C 12 hodin a na 1470 °C 3 hodiny a při tlaku v peci 0,14 MPa. Váhový přírůstek byl 39,7 % (teoretický váhový přírůstek pro dané složení je 42,4 %), což svědčí o téměř úplné přeměně. Rentgenová analýza ukázala přítomnost beta-nitridu křemíku (Si_3N_4), alfa-kyslíčnicku hliníku (Al_2O_3) a podstatného množství tuhého roztoku podle vzorce (1). Produkt nitridace byl mlet 48 hodin a poté zpracován hydrostatickým lisováním při tlaku 200 MPa na pevné výlisky. Výlisky byly opracovány soustružením a reakční slinování dokončeno výpalem v atmosféře výše uvedeného složení a tlaku, přičemž konečná vypalovací teplota byla 1750 °C po dobu 30 minut. Výrobky měly smrštěním pálením 14 %

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

Rentgenová analýza ukázala přítomnost dominantního množství tuhého roztoku podle vzorce (1) a malého množství další neidentifikované krystalické fáze.

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

683 g kyslíčnick hlinitý, měrný povrch 5 m^2/g ,
280 g nitrid hliníku, měrný povrch 1 m^2/g ,
1133 g křemík, měrný povrch 2 m^2/g .

Vzniklá směs byla volně nasypána do pouzder a nitridována v atmosféře stejného složení, jako v příkladu 1, celkem 30 hodin s výdržími 12 hodin na 1350 °C a 3 hodiny na 1470 °C, což byla teplota maximální.

Produkt nitridace byl dále zpracován mletím a hydrostatickým lisováním a obráběním a reakční slinování dokončeno stejně jako v příkladu 1. Výrobky měly

smrštěním pálením 12,5 %
objemovou hmotnost $2,95 \cdot 10^3\ \text{kg/m}^3$,
nasákavost ve vodě 3 %.

Rentgenová analýza ukázala výsledek velmi blízký výsledku z příkladu 1.

Předmět vynálezu

1. Způsob výroby keramiky na bázi oxynitridů hliníto-křemičitých ($\text{Si}_x\text{-xAl}_x\text{N}_{3-x}\text{O}_x$), 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 % kyslíčnicku hlinitého (Al_2O_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 předpálí v dusíkové atmosféře při teplotě 1200 až 1500 °C a tlaku 0,05 až 5 MPa, načež se tento produkt za sucha umele na velikost částic pod $10\ \mu\text{m}$, za studena se lisuje, výlisky se opracují a vypálí v dusíkové atmosféře při teplotě 1500 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.