ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 742

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.[4]
C 01 B 21/064

(21) PV 1383-89.S
(22) Přihlášeno 06 03 89

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 06 02 91

(75) Autor vynálezu
HUBÁČEK MILAN ing. CSc., BEROUN,
ŘEHÁK BORIS ing. CSc., BRONEC JOSEF,
BROŽEK VLASTIMIL doc. ing. DrSc., PRAHA

(54)

Směs pro přípravu práškové suroviny na bázi turbostratického nitridu boritého a těžkotavitelných oxidů ke slinování keramických předmětů a způsob její přípravy

(57) Řešení se týká přípravy práškového materiálu pro tlakové slinování keramiky, která obsahuje vedle hexagonálního nitridu boritého těžkotavitelný oxid např. hořčíku, hliníku, zirkonia a dalšího takového prvku. Těžkotavitelný oxid vzniká samostatně nebo ve směsi s jinými takovými oxidy v průběhu procesu přípravy práškového nitridu boritého v důsledku přísady 1 až 7o % hmot. solí minerálních nebo karboxylových kyselin, které jsou rozpustné ve vodě a tudíž i ve směsi surovin pro výrobu nitridu boritého, nacházejících se v teplotním intervalu do 3oo °C v kapalném stavu.

CS 269742 B1

Vynález se týká způsobu přípravy práškové suroviny, která se skládá z turbostratické formy hexagonálního nitridu boritého a libovolného těžkotavitelného oxidu, nejčastěji oxidu hořečnatého, hlinitého, zirkoničitého apod. Tlakovým slinováním, nejčastěji žárovým lisováním v grafitových formách, je možné z této suroviny připravit vysoce kvalitní keramiku, která se od obdobných, doposud vyráběných analogických materiálů liší vyššími technickoekonomickými parametry.

V současné době se vstupní prášková surovina pro tlakové slinování keramických materiálů v soustavě hexagonální nitrid boritý – těžkotavitelný oxid připravuje prostým mechanickým smísením obou komponent ve vhodném zařízení, nejčastěji v rotačním kulovém mlýnu. Parametry výsledné keramiky jsou značnou měrou závislé na vlastnostech použitých výchozích komponent jako zrnitosti a čistotě a na homogenitě použité práškové směsi.

Uvedené nepříznivé vlivy odstraňuje způsob výroby práškové suroviny podle vynálezu, který se skládá z dávkování, mísení, zahřívání do 600 °C, mletí poloproduktu a následného nitridačního žíhání v amoniakální atmosféře v teplotním intervalu vymezeném hranicemi 700 až 1 400 °C. Podstata vynálezu spočívá v tom, že do směsi surovin, potřebných k přípravě turbostratické formy hexagonálního nitridu boritého, která je tvořena zdrojem boru – oxidem boritým a jeho hydráty – výhodně kyselinou trihydrogenboritou a zdrojem dusíku, vázaným zpravidla v aminové nebo iminové skupině – výhodně močovinou a jejími deriváty, ve vzájemném poměru 1 : 0,5 až 1 : 3, je přidána ve vodě rozpustná sůl minerální nebo karboxylové kyseliny, obsahující oxidicky vázaný požadovaný prvek, samostatně nebo ve směsi. Přísadu lze aplikovat při operaci dávkování, mísení nebo zahřívání na teplotu do 300 °C, zejména na teplotu max. 150 °C, kdy je směs základních surovin ještě tekutá. Během zahřívání případně během nitridačního žíhání dochází k termickému rozkladu rozpuštěné přísady za vzniku jemně dispergovaného těžkotavitelného oxidu. Ve vodě rozpustnými látkami, které pyrolýzou poskytují těžkotavitelný oxid, zpravidla rozumíme: pro oxid hořečnatý – síran hořečnatý, dusičnan hořečnatý a jejich hydráty; pro oxid hlinitý – dusičnan hlinitý, síran hlinitý, síran amonnohlinitý a jejich hydráty; pro oxid zirkoničitý – dusičnan zirkoničitý, síran zirkoničitý, oxid-chlorid zirkoničitý a jejich hydráty a dále soli karboxylových kyselin.

Přínosem vynálezu je zejména dosažení vysokého stupně homogenity obou komponent, tj. nitridu boritého a těžkotavitelných oxidů, kterého je dosaženo vlivem dokonalého promísení ve stádiu, kdy se směs surovin nachází v kapalném stavu. Dalším přínosem je dosažení velice jemného zrna obou komponent, což umožňuje výrazně zvýšit mechanickou pevnost výsledné keramiky, neboť v průběhu následného zpracování práškové suroviny – tlakového slinování dochází v důsledku vysoké slinovací aktivity obou komponent k tvorbě dvojího typu keramického skeletu – nitridového a oxidového. Vzhledem k tomu, že oxidické produkty pyrolitického rozkladu zmíněných přísad mají v převážné míře prostorově neprefer ovaný tvar, snižují tyto produkty negativní působení jednostranně vyvozeného tlaku na nitrid boritý v průběhu jeho tlakového slinování, a zmenšují tak anizotropii vlastností výsledné keramiky.

Příklad 1

Byla připravena směs o složení 2 kg kyseliny trihydrogenboritá, 4,4 kg močoviny a 0,6 kg heptahydrátu síranu hořečnatého $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Směs byla zahřívána v elektricky vytápěné peci. Po dosažení teploty 300 °C byla vsázka zahřívána ještě hodinu. Po zchladnutí byl poloprodukt mající podobu voluminózní tuhé pěny rozemlet v kulovém mlýně a podroben nitridačnímu žíhání v křemenné retortě, jíž procházel amoniak průtočnou rychlostí 4 cm/s. Poloprodukt byl žíhán tři hodiny při teplotě 1 200 °C. Po této době byl produkt nitridace zchlazen proudem suchého dusíku. Takto připravený aglomerát byl rozdružen tříhodinovým mletím v rotačním kulovém mlýnu, prášek byl vpraven do grafitové lisovací formy. Potom proběhlo tlakové slinování keramiky z takto připraveného prášku v ochranné dusíkové atmosféře při tlaku 8 MPa a teplotě 1 750 °C. Chemická a fázová analýza ukázala, že proces slinování je vysoce homogenní, izotropická keramika o složení 80 % hmot. nitridu boritého, 14 % hmot. oxidu hořečnatého a 6 % hmot. doprovodného oxidu boritého.

Příklad 2

Byly smíseny 4,4 hmot. díly močoviny, 2 hmot. díly kyseliny trihydrogenboritě a o,4 hmot. dílu bezvodého síranu hlinitého. Směs byla zahřívána postupně až na 35o °C s hodinovou výdrží na této teplotě. Takto připravená tuhá pěna byla rozemleta v kulovém mlýnu a nitridačně žíhána v křemenné retortě v proudu amoniaku s průtočnou rychlostí 2 cm/s. Žíhání při teplotě 1 o5o °C trvalo tři hodiny. Po dvouhodinovém mletí v rotačním kulovém mlýnu byl znitridovaný produkt vsypán do grafitové lisovací formy, v níž byl při teplotě 1 7oo °C a tlaku 1o MPa žárově lisován v ochranné dusíkové atmosféře. Chemickou a strukturní analýzou bylo zjištěno, že tímto způsobem byla připravena jemná keramika obsahující 79 % hmot. nitridu boritého, 5 % hmot. doprovodného oxidu boritého, 11 % hmot. oxidu hlinitého a 5 % hmot. sekundárně vzniklého nitridu hlinitého.

Příklad 3

Byla připravena směs obsahující 58% hmot. močoviny, 27 % hmot. kyseliny trihydrogenboritě a 15 % hmot. tetrahydrátu síranu zirkoničitého $ZrSO_4 . 2 . 4H_2O$. Postupem uvedeným v předchozím příkladu byla připravena vysoce homogenní prášková směs turbostratické formy, hexagonálního nitridu boritého a oxidu zirkoničitého, která byla vsypána do grafitové lisovací formy a v ochranné dusíkové atmosféře žárově lisována tlakem 1o MPa při teplotě 1 8oo °C. Chemický rozbor a rentgenstrukturální analýza ukázaly, že byla připravena vysoce izotropická keramika, složená z homogenní směsi 56 % hmot. hexagonálního, krystalického nitridu boritého, 6 % hmot. doprovodného oxidu boritého a 38 % hmot. oxidu zirkoničitého.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Směs pro přípravu práškové suroviny na bázi turbostratického nitridu boritého a těžkotavitelných oxidů, ke slinování keramických předmětů, složená z oxidických sloučenin boru, např. trihydrogenboritě kyseliny, a z dusíkaté sloučeniny, např. močoviny, ve vzájemném poměru 1 : o,5 až 1 : 3, vyznačující se tím, že obsahuje přísadu 1 až 7o % hmot. ve vodě rozpustných solí minerálních nebo karboxylových kyselin, např. heptahydrát síranu hořečnatého.

2. Způsob přípravy směsi podle bodu 1, mísením a zahříváním na teplotu 3oo až 1 4oo °C v atmosféře amoniaku, vyznačující se tím, že přísada ve vodě rozpustných solí minerálních nebo karboxylových kyselin se přidává během teploty zpracování do 3oo °C.