CH 685051 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 685051 A5

(51) Int. Cl.[6]: C 04 B 35/596
C 09 K 3/14
C 01 B 21/068

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 1117/93

(22) Anmeldungsdatum: 15.04.1993

(24) Patent erteilt: 15.03.1995

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1995

(73) Inhaber:
Lonza AG, Gampel/Wallis. Geschäftsleitung, Basel

(72) Erfinder:
Van Dijen, Franciscus, Dr., Dettighofen (DE)

(54) Siliciumnitrid-Sinterschleifkorn und Verfahren zu dessen Herstellung.

(57) Durch Sintern von Siliciumnitridpulver mit oxidischen Sinteradditiven, insbesondere Aluminiumoxid/Yttriumoxid, wird Schleifkorn mit grosser Zähigkeit erhalten.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schleifkorn auf Basis von Siliciumnitrid, das durch Sintern von Siliciumnitridpulver mit oxidischen Sinteradditiven herstellbar ist, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Gesintertes Siliciumnitrid wird bisher in begrenztem Umfang für technische Keramik, beispielsweise für Turbinenschaufeln oder Wälzlager, eingesetzt. Entscheidend für diese Verwendungen ist die hohe Festigkeit bei Raumtemperatur wie auch bei hohen Temperaturen. Auch als Schneidkeramik wird Siliciumnitrid bisweilen eingesetzt, dagegen bisher nicht als Schleifkorn.

Hierfür sind sowohl der hohe Preis von Siliciumnitrid als auch die im Vergleich zu anderen als Schleifmittel verwendeten Materialien wie Korund oder Siliciumcarbid geringere Härte verantwortlich.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Härte eines Schleifmittels bei einigen Anwendungen von geringerer Bedeutung ist, als bisher angenommen wurde und dass die Zähigkeit, welche üblicherweise durch den K_{IC}-Wert ausgedrückt wird, eine sehr wichtige Rolle spielt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines Schleifkorns mit grosser Zähigkeit und eines kostengünstigeren Herstellungsverfahren für dieses Schleifkorn.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch das Schleifkorn nach Patentanspruch 1 und das Herstellungsverfahren nach Patentanspruch 5 gelöst.

Es wurde gefunden, dass Siliciumnitridpulver mit oxidischen Sinteradditiven bei 1650 bis 1800°C unter Normaldruck, also «drucklos», oder unter erhöhtem Gasdruck zu besonders zähem Schleifkorn gesintert werden kann.

Dem Siliciumnitridpulver können gegebenenfalls andere Hartstoffe zugesetzt werden. Hierzu zählen Carbide wie beispielsweise Siliciumcarbid, Wolframcarbid, Borcarbid oder Titancarbid, andere Nitride wie beispielsweise Aluminiumnitrid, Titannitrid, Tantalnitrid, Bornitrid, Boride wie beispielsweise Titandiborid oder hochschmelzende Metalle wie beispielsweise Wolfram.

Als Sinteradditive werden zweckmässig Oxide, Doppeloxide oder Mischoxide des Aluminium, Magnesiums oder der Seltenen Erden oder Gemische der genannten Verbindungen eingesetzt. Unter Doppeloxiden sind hierbei stöchiometrisch oder annähernd stöchiometrisch zusammengesetzte oxidische Verbindungen zweier oder mehrerer Metalle mit eigener Kristallstruktur zu verstehen, also beispielsweise Spinelle, Granate oder Perovskite. Unter Mischoxiden sind oxidische Verbindungen zweier oder mehrerer Metalle zu verstehen, die sich aus einem reinen Metalloxid durch Ersatz eines Teils der Metallatome durch Atome eines oder mehrerer anderer Metalle ableiten, ohne dass sich die Struktur ändert, also Mischkristalle oder feste Lösungen. Unter Seltenen Erden sind hier die Metalle Scandium, Yttrium, Lanthan und die Lanthaniden sowie deren Gemische zu verstehen.

Bevorzugte Sinteradditive sind Gemische von Aluminiumoxid mit Magnesiumoxid oder wenigstens einem Seltenerdoxid sowie die entsprechenden Doppel- oder Mischoxide wie Spinelle oder Granate.

Besonders bevorzugt als Sinteradditiv ist ein Gemisch aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid oder eine entsprechende Verbindung wie Yttriumaluminiumgranat (YAG; $Y_3Al_5O_{12}$). Besonders gute Ergebnisse wurden mit einem Gemisch von Al_2O_3 und Y_2O_3 im Gewichtsverhältnis 3:5 (entsprechend einem Molverhältnis von ca 1,3:1) erzielt.

Das erfindungsgemässe Schleifkorn hat eine Mikrohärte nach Vickers von vorzugsweise wenigstens 16 GPa und eine Bruchzähigkeit K_{IC} von wenigstens 6 MPa · $m^{1/2}$. Typische Werte sind ca 18 GPa Härte und ca 7 MPa · $m^{1/2}$ Bruchzähigkeit.

Das erfindungsgemässe Schleifkorn kann dadurch hergestellt werden, dass Siliciumnitridpulver, gegebenenfalls mit den oben erwähnten Carbiden, anderen Nitriden, Boriden oder Metallen, mit den Sinteradditiven gemischt, verfestigt und bei 1650 bis 1800°C unter Schutzgas gesintert wird. Anstelle der oben bereits erwähnten Oxide, Doppeloxide oder Mischoxide können jeweils auch entsprechende Vorläuferverbindungen wie beispielsweise Hydroxide oder Salze mit flüchtigen anorganischen oder organischen Säuren, also beispielsweise Nitrate, Carbonate oder Acetate, eingesetzt werden. Diese Vorläuferverbindungen zersetzen sich vor Erreichen der Sintertemperatur zu den entsprechenden Oxiden, welche dann als eigentliche Sinteradditive wirken.

Das Mischen kann trocken oder vorzugsweise nass, also in Suspension, erfolgen. Als Suspendierungsmittel wird vorzugsweise Wasser, gegebenenfalls mit Zusatz von üblichen Hilfsstoffen wie Verflüssiger, Entschäumer oder pH-Regulatoren, verwendet. Es wurde gefunden, dass besonders gute Resultate bei einer schwach alkalischen wässrigen Suspension mit einem pH von ca. 8–11 erreicht werden. Zur Einstellung des pH kann beispielsweise Ammoniaklösung oder ein Amin zugesetzt werden. Es ist ebenso möglich, organische Flüssigkeiten wie beispielsweise Alkohole als Suspendierungsmittel zu verwenden. Weitere Hilfsstoffe wie beispielsweise Gleitmittel (zur besseren Verdichtung, wenn diese durch Pressen erfolgt) oder temporäre Binder (für ausreichende Festigkeit vor dem Sintern) werden vorteilhaft ebenfalls bei diesem Verfahrensschritt zugesetzt.

Der Mischvorgang wird vorzugsweise in einer Kolloidmühle, einem Attritor, einer Rührwerkskugelmühle, einer Ringspaltmühle oder einer Vibrationsmühle durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Attritoren und Rührwerkskugelmühlen, insbesondere solche mit Mahlkörpern aus Siliciumnitrid.

Besonders vorteilhaft wird das Mischen derart durchgeführt, dass gleichzeitig im Siliciumnitridpulver oder den anderen festen Ausgangsmaterialien vorhandene Agglomerate zerstört und gegebenenfalls vorhandene grobe Teilchen zerkleinert werden.

Nach dem Mischen wird das Gemisch bzw. die Suspension zweckmässig verfestigt, um sinterbare «Grünkörper» zu erhalten. Die Suspension kann hierzu beispielsweise filtriert und der erhaltene Filterkuchen getrocknet werden. Der getrocknete Fil-

terkuchen kann dann, gegebenenfalls nach einer zusätzlichen Verdichtung durch Trockenpressen, auf die gewünschte Schleifkorngrösse zerkleinert werden. Die Zerkleinerung kann beispielsweise mit einem Walzenbrecher erfolgen und ist weder mit grossem Energieaufwand noch mit starkem Verschleiss verbunden. Die Suspension kann, wenn sie bereits einen hohen Feststoffgehalt hat, auch ohne gesonderten Filtrationsschritt direkt getrocknet werden.

Bei der Zerkleinerung wird zweckmässig das Schwinden beim Sintern berücksichtigt. Unerwünschte Feinanteile können abgesiebt und in das Verfahren zurückgeführt werden.

Die Suspension kann auch sprühgetrocknet werden, so dass ein fliessfähiges Granulat erhalten wird, das beispielsweise durch Trockenpressen verdichtet werden kann. Bei Verwendung entsprechender Presswerkzeuge können so auch Schleifkörner definierter Form hergestellt werden.

Das Sintern erfolgt zweckmässig unter Stickstoff bei 1650 bis 1800°C, vorzugsweise bei ca 1750°C.

Die Sinterdauer ist abhängig von der Temperatur, Art und Menge der Additive und der Sinteratmosphäre, sie beträgt beispielsweise bei 1750°C mit Al_2O_3/Y_2O_3 in Stickstoffatmosphäre ca. 3 h.

Nach dem Sintern werden gegebenenfalls entstandene Agglomerate aufgebrochen und das Schleifkorn durch eine Siebung auf die gewünschte Korngrössenverteilung gebracht.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Herstellung des erfindungsgemässen Schleifkorns, ohne dass darin eine Einschränkung auf die beschriebenen Ausführungsformen zu sehen ist.

Beispiel 1

In einer Rührwerkskugelmühle (251 Nutzvolumen) mit Umlaufbehälter wurden 46 kg Siliciumnitridpulver mit einer spezifischen Oberfläche von 10 m^2/g und einem Sauerstoffgehalt von 1,5 Gew.-% (Typ SN-E 10, UBE, Japan), 1,5 kg Aluminiumoxidpulver (Typ CS 400, Martinswerk GmbH, Bergheim, Deutschland) und 2,5 kg Yttriumoxidpulver (H.C. Starck, Goslar, Deutschland) und 2 kg Hilfsstoffe (Verflüssiger, Entschäumer, Aminoalkohol als Base) in 50 l entsalztem Wasser 4 Stunden gemischt und desagglomeriert. Als Mahlkörper wurden Kugeln aus Siliciumnitrid verwendet. Anschliessend wurde die Suspension in einer Schichtdicke von anfangs 30 mm bei 100°C in 24 Stunden getrocknet. Die getrocknete Masse wurde mit einem Walzenbrecher zerkleinert und die Fraktion mit einer Korngrösse von 0,1 bis 1,4 mm ausgesiebt. Die Körner wurden unter Stickstoff bei Normaldruck 3 Stunden bei 1750°C gesintert. Nach dem Sintern wurde eine P-36-Körnung (gemäss FEPA-Standard) ausgesiebt.

Die Sinterdichte wurde pyknometrisch zu 3,2 g/ml bestimmt. Eine Mikrohärtebestimmung nach Vickers ergab einen Wert von 18,3 GPa, die Bruchzähigkeit betrug K_{IC} = 7 MPa · $m^{1/2}$.

Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei der Suspension noch 1,5 kg Polyvinylalkohol (PVA) als temporärer Binder und 1,5 kg Polyethylenglykol (PEG) als Gleitmittel zugesetzt wurden.

Die Suspension wurde sprühgetrocknet und das so erhaltene Granulat bei einem Druck von 100 MPa zu Platten der Dimension 90 x 90 x 20 mm^3 gepresst. Die Platten wurden mit einem Walzenbrecher zerkleinert. Mit dem zerkleinerten Material wurde wie in Beispiel 1 beschrieben weiter verfahren.

Das schliesslich erhaltene Schleifkorn hatte im Rahmen der Messgenauigkeit die gleichen Eigenschaften wie das Produkt aus Beispiel 1.

Patentansprüche

1. Gesintertes Schleifkorn aus Siliciumnitrid, gegebenenfalls mit Zusatz von Carbiden, weiteren Nitriden, Boriden oder hochschmelzenden Metallen, und wenigstens einem Sinteradditiv aus der Gruppe der Oxide, Doppeloxide und Mischoxide des Aluminiums, Magnesiums und der Seltenen Erden.

2. Gesintertes Schleifkorn nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Sinteradditiv ein Gemisch aus Aluminiumoxid und Magnesiumoxid oder wenigstens einem Seltenerdoxid und/oder ein entsprechendes Doppel- oder Mischoxid enthält.

3. Gesintertes Schleifkorn nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Sinteradditiv ein Gemisch aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid und/oder ein entsprechendes Doppeloxid enthält.

4. Gesintertes Schleifkorn nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Mikrohärte nach Vickers von wenigstens 16 GPa und eine Bruchzähigkeit K_{IC} von wenigstens 6 MPa · $m^{1/2}$.

5. Verfahren zur Herstellung von gesintertem Schleifkorn gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumnitridpulver, gegebenenfalls mit Zusatz von Carbiden, weiteren Nitriden, Boriden oder hochschmelzenden Metallen, mit wenigstens einem Sinteradditiv aus der Gruppe der Oxide, Doppeloxide und Mischoxide des Aluminiums, Magnesiums und der Seltenen Erden und/oder entsprechenden Vorläuferverbindungen, die beim Erhitzen in die genannten Oxide, Doppeloxide oder Mischoxide übergehen, gemischt, verfestigt und bei 1650 bis 1800°C unter Normaldruck oder erhöhtem Gasdruck gesintert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Sinteradditiv ein Gemisch aus Aluminiumoxid und Magnesiumoxid oder wenigstens einem Seltenerdoxid und/oder ein entsprechendes Doppel- oder Mischoxid eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Sinteradditiv ein Gemisch aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid und/oder ein entsprechendes Doppeloxid eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen in einer Suspension in einer Vorrichtung aus der Gruppe der Kolloidmühlen, Attritoren, Rührwerkskugelmühlen, Ringspaltmühlen und Vibrationsmühlen durchgeführt und die Suspension anschliessend getrocknet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen gleichzeitig mit der Desagglomeration des Siliciumnitrids durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfestigung des Gemisches aus Siliciumnitridpulver und Sinteradditiven durch Trockenpressen erfolgt und die so verdichtete Masse anschliessend auf Schleifkorngrösse zerkleinert wird.