



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 467 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 21/06
C 01 B 31/36
C 04 B 35/56

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 01 B / 32C 434 2 (22) 04. 10. 88 (44) 28. 02. 91

- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
(72) Hoffmann, Brigitte, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Klinger, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wolf, Regine, Dipl.-Ing.; Winkler, Heike; Schmidt, Arnd, DE
(73) Akademie der Wissenschaften der DDR, Forschungsinstitut für Aufbereitung, Straße des Friedens 40, O - 9200 Freiberg, DE
(74) siehe (73)
-

(54) Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, sinteraktivem Siliciumnitrid und Siliciumcarbid sowie ihren Mischungen mit Sinteradditiven

(55) Siliciumnitrid; Siliciumcarbid, feinstkörnig, hochrein, sinteraktiv; Sinteradditive; Konstruktionskeramikbauteile; Zerkleinerung, trocken; Beanspruchungsintensität, hoch; Modifizierungsmittelzusatz; Agglomerate; Sauerstoffgehalt, niedrig

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, sinteraktivem Siliciumnitrid und Siliciumcarbid sowie ihren Mischungen mit Sinteradditiven, die vorwiegend zur pulvermetallurgischen Herstellung von hochwertigen Konstruktionskeramikbauteilen verwendet werden. Das grobkörnige Ausgangsprodukt wird durch an sich bekannte Verfahren trocken bei hoher Beanspruchungsintensität zerkleinert, wobei das Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid oder ihre Gemische mit Sinteradditiven unter Zusatz von mindestens einem Modifizierungsmittel auf die gewünschte hohe Feinheit ohne verfestigte Agglomerate und mit niedrigem Sauerstoffgehalt aufgemahlen und gegebenenfalls chemisch gereinigt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, sinteraktivem Siliciumnitrid und Siliciumcarbid sowie ihre Mischungen mit Sinteradditiven, wobei das grobkörnige Ausgangsprodukt durch an sich bekannte Verfahren trocken bei hoher Beanspruchungsintensität zerkleinert wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid oder ihre Gemische mit Sinteradditiven unter Zusatz von mindestens einem Modifizierungsmittel auf die gewünschte Feinheit ohne verfestigte Agglomerate und mit niedrigem Sauerstoffgehalt aufgemahlen und gegebenenfalls chemisch gereinigt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Modifizierungsmittel nichtionogene Tenside dem Mahlgut zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Modifizierungsmittel Alkylphenylpolyglykoether und/oder Alkylpolyglykoether dem Mahlgut zugesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Modifizierungsmittel oder das Gemisch der Modifizierungsmittel in einer Konzentration von 1 bis 3 Masseanteilen in % bezogen auf das Mahlgut eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Mahlung eine einstufige chemische Reinigung mit Mineralsäuren in wäßrigen Medien angeschlossen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der chemischen Reinigung die Abtrennung der gelösten Verunreinigungen und der Laugungsmittel vom Feststoff durch Querstrommembran- oder Diafiltration mit nachfolgendem Ionenaustauschprozeß erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, sinteraktivem Siliciumnitrid und Siliciumcarbid sowie ihren Mischungen mit Sinteradditiven, die vorwiegend zur pulvermetallurgischen Herstellung von hochwertigen Konstruktionskeramikbauteilen verwendet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Da die Eigenschaften von Sinterkörpern sehr stark von der Beschaffenheit der Ausgangspulver beeinflußt werden, müssen diese bestimmten Anforderungen hinsichtlich der Korngröße und Korngrößenverteilung sowie in bezug auf Verunreinigungsgehalte entsprechen.

Bei den international angewandten Verfahren zur Herstellung feinstkörniger sinteraktiver Siliciumnitrid- und Siliciumcarbidpulver aus grobkörnigem Material wird neben der Naßmahlung auch die Trockenmahlung angewandt. Die Trockenmahlung erfolgt dabei nach Angaben in der Literatur in Kugel-, Strahl- oder Schwingmühlen mit vergleichsweise geringer Beanspruchungsintensität, wie z. B. in Schwingmühlen mit Amplituden unter 4 mm bzw. geringen Beschleunigungswerten und entsprechend langer Mahldauer bis 120 h (US-4123286; US-4525461; SU-1135713; US-4560669; DD-2247390; DE-361593; DE-3615493; DE-3614721; Kanno, Y., Powder Technology 44 [1985] Aug., S. 93-97).

Da bei der trockenen Feinstmahlung mit vergleichsweise geringer Beanspruchungsintensität die im Grobkorn eingeschlossenen Verunreinigungen nur ungenügend freigelegt werden und die zur Erzielung hoher Kornfeinheiten erforderliche längere Mahldauer eine verstärkte Bildung von Oxydationsprodukten im Feinstmahlprodukt verursacht, wurde die Trockenmahlung von Siliciumnitrid und Siliciumcarbid bei hoher Beanspruchungsintensität vorgeschlagen.

Bei Anwendung dieses Verfahrens wird zwar die für Siliciumnitrid- und Siliciumcarbidpulver geforderte hohe Kornfeinheit von einem Anteil des Mahlgutes nach einer kürzeren Mahldauer als bei der Mahlung mit geringer Beanspruchungsintensität erhalten, es bilden sich jedoch von einem großen Anteil des Mahlgutes durch die hohe Beanspruchungsintensität verfestigte Agglomerate, die die erforderlichen Qualitätsmerkmale nicht erfüllen und abgetrennt werden müssen. Diese Agglomeratbildung kann sogar zur Verhinderung des Mahlguttransportes bei kontinuierlich arbeitenden Mühlen führen. Außerdem wird auch bei den Trockenmahlf Verfahren mit hoher Beanspruchungsenergie eine verstärkte Bildung von Oxydationsprodukten im Mahlprodukt festgestellt.

Zur Verhinderung der Agglomeratbildung bei der trockenen Feinstmahlung zur Herstellung keramischer Pulver wurde die gemeinsame Mahlung mit Salzen vorgeschlagen, die anschließend aus dem Feinstmahlprodukt ausgelaugt wurden (EPü 0130480). Dieses Verfahren besitzt den Nachteil, daß ein relativ großer Anteil der Mahlenergie zur Zerkleinerung des zugesetzten Salzes verbraucht wird und besondere Aufwendungen beim Herauslösen der Salze und Weiterbehandeln der Salzlösungen entstehen sowie bedeutende Materialverluste infolge von Umsetzungen der Mahlprodukte mit den Laugungsmedien auftreten.

Außerdem ist bekannt, daß zur Verhinderung der Agglomeration bei der Trockenmahlung insbesondere in der Zementindustrie sogenannte Mahlhilfsmittel eingesetzt werden (z. B. DE-1 667 065, SU-686766, US-3443975, DD-79252). Bei der Trockenmahlung von konstruktionskeramischen Materialien konnte jedoch bisher kein geeignetes Mittel gefunden werden, das eine solche desagglomerierende Wirkung aufweist, das durch Trockenmahlung die erforderlichen hohen Oberflächen erreicht werden und das die Nachfolgeprozesse nicht negativ beeinflußt.

Zur Feinstmahlung von Siliciumnitrid und Siliciumcarbid haben sich daher trockene Verfahren in der Technik bisher nicht durchsetzen können. Es werden vielmehr weiterhin Naßmahlfverfahren unter Einsatz organischer Flüssigkeiten als Mahlmedien technisch angewandt. Bei Verwendung von Stahlmahlkörpern ist dabei eine mehrstufige chemische Reinigung erforderlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein effektives Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem, sinteraktivem Siliciumnitrid und Siliciumcarbid sowie ihren Mischungen mit Sinteradditiven, das sich durch eine kurzzeitige Trockenmahlung auszeichnet und für das bei eventuell notwendiger anschließender chemischer Reinigung nur eine Laugungsstufe erforderlich ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem, hochreinem und sinteraktivem Siliciumnitrid und Siliciumcarbid sowie ihren Mischungen mit Sinteradditiven zu entwickeln, bei dem das grobkörnige Ausgangsprodukt durch an sich bekannte Verfahren trocken bei hoher Beanspruchungsintensität zerkleinert wird, aber die Bildung verfestigter Agglomerate und die verstärkte Bildung von Oxydationsprodukten verhindert wird.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß das Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid oder ihre Gemische mit Sinteradditiven unter Zusatz von mindestens einem Modifizierungsmittel auf die gewünschte Feinheit ohne Agglomerate und mit niedrigem Sauerstoffgehalt aufgemahlen und gegebenenfalls chemisch gereinigt werden.

Erfindungsgemäß ist, daß als Modifizierungsmittel nichtionogene Tensiden, vorzugsweise Alkylphenylpolyglykolether und/oder Alkylpolyglykolether dem Mahlgut zugesetzt werden und daß das Modifizierungsmittel oder das Gemisch der Modifizierungsmittel in einer Konzentration von 1 bis 3 Masseanteilen in %, bezogen auf das Mahlgut, eingesetzt wird.

Es ist weiterhin erfindungswesentlich, daß der Mahlung eine einstufige chemische Reinigung mit Mineralsäuren in wäßrigen Medien angeschlossen wird und bei der chemischen Reinigung die Abtrennung der gelösten Verunreinigungen und der Laugungsmittel vom Feststoff durch Querstrommembran- oder Diafiltration mit nachfolgendem Ionenaustauschprozeß erfolgt.

Das bei der trockenen Feinstmahlung eingesetzte Modifizierungsmittel bewirkt, daß ein fließfähiges Mahlgut ohne verfestigte Agglomerate entsteht, daß das Anbacken von Mahlgut an den Mühlenwandungen verhindert wird, daß die Mahldauer zum Erreichen einer bestimmten spezifischen Oberfläche des Mahlproduktes verkürzt wird und daß die Oberflächenoxydation durch Bedeckung der Feststoffoberfläche begrenzt wird. Bei der anschließenden chemischen Reinigung mit Mineralsäuren in wäßrigen Medien ist wegen des viel geringeren Abriebes bei der Mahlung (Fe-Gehalt ≤ 5 Masseanteile in % gegenüber einem Fe-Gehalt von 20 bis 40 Masseanteilen in % bei der Naßmahlung in Rührwerkskugelmühlen mit Stahlmahlkörpern) anstelle der sonst üblichen zweistufigen Laugung mit HCl und HCl/HF nur noch eine Laugungsstufe erforderlich.

Gegenüber dem Stand der Technik weist die Erfindung u. a. folgende Vorteile auf:

- Verhinderung der Bildung verfestigter Agglomerate des Mahlgutes
- Begrenzung der Oberflächenoxydation
- Verkürzung der Mahldauer
- Wegfall der HCl-Laugungsstufe.

Ausführungsbeispiel

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von 3 Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Rohsiliciumnitrid der Körnung ≤ 1 mm wurde in einer Topfschwingmühle unter Zusatz von 3 Masseanteilen in % Alkylphenylpolyglykolether mit 61,5 Masseanteilen in % Ethoxygruppen 60 min bei einer Mahlkörperfüllung von 80 Volumenanteilen in % Stahlkugeln und einer Schwingungsamplitude von 7 mm trocken gemahlen und das fließfähige Feinstmahlprodukt anschließend mit einem Laugungsmittel, das 1,6% HF und 10% HCl enthielt, bei einem Feststoffgehalt von 130 g/l und Raumtemperatur 2 h einer Rührlaugung unterzogen. Nach Zentrifugieren der Suspension und Dekantieren der Laugungslösung wurde der abgesetzte Feststoff zunächst in verdünnter Flußsäure und dann in deionisiertem Wasser suspendiert. Die Waschlösungen wurden jeweils durch Zentrifugieren abgetrennt. Anschließend wurde der Suspension ein Gemisch von grobkörnigem H^+ -beladenem Kationenaustauscherharz und grobkörnigem OH^- -beladenem Anionenaustauscherharz zugesetzt und gerührt. Nach dem Ionenaustausch wurde das Austauscherharz mittels eines Siebes abgetrennt und die Suspension einer Zersäubungstrocknung unterworfen.

Das erfindungsgemäß hergestellte Si_3N_4 -Pulver (A) wies gegenüber dem ohne Modifizierungsmittelzusatz hergestellten Si_3N_4 -Pulver (B) folgende Kennwerte auf:

	Pulver (A)	Pulver (B)
S_{BET} :	23,5 m ² /g	10,1 m ² /g
x_{50} :	0,6 μm	1,2 μm
Fe:	0,007 %	0,006 %
Ca:	0,005 %	0,005 %
Al:	0,10 %	0,10 %
O ₂ :	2,2 %	0,9 %
Masseausbringen nach der Mahlung	100 %	30 %
Masseausbringen nach der chemischen Reinigung	95 %	96 %

Ausführungsbeispiel

Hochreines Siliciumnitrid der Körnung < 40 μm wurde in einer mit Al₂O₃ ausgekleideten Topfschwingmühle unter Zusatz von 1 Masseanteil in % Alkylphenylpolyglykolether mit 72,5 Masseanteilen in % Ethoxygruppe 60 min bei einer Mahlkörperfüllung von 80 Volumenanteilen in % Si₃N₄-Mahlkugeln und einer Schwingungsamplitude von 7 mm in Inertgasatmosphäre (N₂) trocken gemahlen. Die Bildung von Agglomeraten wurde nicht beobachtet. Das fließfähige Mahlprodukt wies folgende Kennwerte auf:

S_{BET} :	14,8 m ² /g
x_{50} :	0,7 μm
Fe:	0,03 %
Ca:	0,02 %
Al:	0,1 %
O ₂ :	1,9 %

Ausführungsbeispiel

Nach dem Acheson-Verfahren hergestelltes α -Siliciumcarbid der Körnung 0 bis 100 μm wurde unter Zusatz von 3 Masseanteilen in % Alkylphenylpolyglykolether mit 61,5 Masseanteilen in % Ethoxygruppen 120 min in einer Topfschwingmühle bei einer Schwingungsamplitude von 7 mm und einer Mahlkörperfüllung von 80 Volumenanteilen in % Stahlmahlkörpern trocken gemahlen. Das fließfähige Mahlprodukt wurde anschließend wie im Beispiel 1 chemisch gereinigt. Danach wurden die gelösten Verunreinigungen und die Laugungsmittel vom Feststoff durch Diafiltration mit einem nachfolgenden, dem Beispiel 1 entsprechenden Ionenaustauschprozeß vom Feststoff abgetrennt. Die Suspension wurde einer Zerstäubungstrocknung unterworfen.

Das erhaltene SiC-Pulver wies folgende Kennwerte auf:

S_{BET} :	32,1 m ² /g
x_{50} :	0,5 μm
Fe:	0,02 %
Ca:	0,03 %
Al:	0,05 %
O ₂ :	1,0 %