

(19) **DANMARK**



(12) PATENTSKRIFT

(11) **167865 B1**

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1680/87

(51) Int.Cl.5

C 01 B 21/068

(22) Indleveringsdag: 02 apr 1987

C 04 B 35/58

(41) Alm. tilgængelig: 04 okt 1987

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 27 dec 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 apr 1986 FR 8604764

(73) Patentholder: ***Atochem; La Defense 10 - 4 & 8, Cours Michelet; 92800 Puteaux, FR**

(72) Opfinder: Roland *Bachelard; FR, Philippe *Joubert; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Siliciumnitridpulvere til keramiske materialer opnået ved carbotermisk reduktion og fremgangsmåde til fremstilling deraf**

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1028977

(57) Sammendrag:

1680-87

Pulvere af siliciumnitrid med en specifik overflade på mindst 30 m²/g, fortrinsvis 40-250 m²/g, i agglomerater sammensat af elementærpartikler og fortrinsvis med mindst 50% krystallinsk struktur fremstilles ved dannelse af granulater af SiO₂ med reguleret porevolumen, bindemiddel og eventuelt kompletterende carbon, carbotermisk reduktion, decarbonisering og pulverdannelse.

Pulverne er velegnet til fremstilling af keramiske materialer.

הכנסות ומהירות

Den foreliggende opfindelse angår siliciumnitridpulvere til keramiske materialer opnået ved carbotermisk reduktion og fremgangsmåde til fremstilling deraf.

5 Opfindelsen angår således pulvere af siliciumnitrid (Si_3N_4), der især er anvendelige ved fremstillingen af keramiske materialer, idet disse pulvere er opnået på den måde, der betegnes som carbotermisk reduktion af siliciumdioxid. Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde
10 til fremstilling af sådanne pulvere.

Man kender forskellige fremgangsmåder til fremstilling af siliciumnitrid til keramiske materialer. Uafhængigt af laboratoriefremgangsmåder, såsom den fremgangsmåde, ved
15 hvilken man gør brug af reaktioner fremkaldt af laserstråler eller af plasma, omtales i litteraturen i hovedsagen tre fremstillingsveje, nemlig reaktion i gasfase ud fra halogenosilan og ammoniak, direkte nitriding ud fra silicium og nitrogen og carbotermisk reduktion i nærvær af en nitrogenholdig atmosfære ud fra siliciumoxid og carbon (F.K. Van Dijen, R. Metselaar & C.A.M. Siskens, SPECHSAAL bind 117 nr. 7, 1984 side 627-9). Fremgangsmåden under anvendelse af carbotermisk reduktion fører til forskel fra teknikker under anvendelse af laser
25 eller plasma, som er nævnt ovenfor, og som kan føre til nitrid med stor specifik overflade, dvs. som kan opnå eller overskride værdier på 100 eller 150 m^2/g (se f.eks. Y. Kizaki, T. Kandori & Y. Fujitani i Japanese Journal of Applied Physics bind 24 nr. 7, juli 1985, side 800-805),
30 til pulvere med lav specifik overflade, dvs. mindre end 20 m^2/g . (Se f.eks. Davis L. Segal i Chemistry & Industry, 19 august 1985, side 544-545, som anfører værdien 5 m^2/g , Shi Chang Zhang og W. Roger Cannon i Journal of American Ceramic Society, bind 67 nr. 10, side 691-5, som anfører 10,3 m^2/g).
35

I britisk patentskrift nr. 1 028 977 omtales en fremgangsmåde til fremstilling af Si_3N_4 , ved hvilken man opvarmer silicium til en temperatur mellem 1000 og 1900 °C i en atmosfære indeholdende nitrogen i nærvær af mere end 5 vægt-% af et metal valgt blandt alkalimetallerne, jordalkalimetallerne og sådanne, som har et atomnummer fra 21 til 30, fra 39 til 48 og fra 57 til 79. Denne fremgangsmåde kan iværksættes i nærvær af et reducerende middel, såsom carbon.

10

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer en hidtil ukendt familie af pulvere af siliciumnitrid fremstillet ved carbotermisk reduktion og nitridering, hvilke pulvere udviser en stor specifik overflade.

15

Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne pulvere og specifikke midler, som tages i brug ved en sådan fremgangsmåde.

20

Opfindelsen angår yderligere keramiske materialer opnået ud fra pulveret ifølge opfindelsen.

25

Disse hidtil ukendte pulvere består af siliciumnitrid, og de er ejendommelige derved, at de udviser en specifik overflade på mindst $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

30

Opfindelsen angår ganske særligt sådanne pulvere, der foreligger i form af agglomerater med middeldimensioner mindre end $5 \mu\text{m}$, og som er sammensat af elementærpartikler, hvis middeldimensioner er mellem 10 og 50 nm.

35

Opfindelsen angår specifikt pulvere, hvori mindst 50% udviser en krystalliseret struktur. Opfindelsen angår yderligere pulver med specifik overflade mellem 40 og $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

Opfindelsen angår endvidere pulvere af Si_3N_4 , som i en udstrækning af 2-40% består af en β -fase.

5 I forbindelse med opfindelsen måles den specifikke overflade ved anvendelse af den såkaldte B.E.T. metode beskrevet af Brunauer, Emmett & Teller J.A.C.S. 60, 309, 1938.

10 Tilsvarende måles den krystalliserede struktur ved røntgendiffraction ved den metode, der er beskrevet af C.P. Gazzara & D.R. Messier, Bull. Am. Céram. Soc. 56, 777-80, 1977.

15 Bestemmelsen af β -faserne (og α -) gennemføres ved røntgendiffraktiometri (C.P: Gazzara ovenfor nævnte reference).

20 Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling af de ovennævnte pulvere, mere præcist en fremgangsmåde til fremstilling af pulvere med høj og reguleret specifik overflade, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig derved, at den omfatter følgende trin:

25 a) Fremstilling af granulater med reguleret porevolumen ud fra siliciumnitrid, carbon og/eller et bindemiddel, som danner carbon.

30 b) Reaktion til carbotermisk reduktion af de under afsnit a) opnåede granulater i nærvær af en atmosfære indeholdende nitrogen.

c) Decarbonisering, og

d) Opnåelse af pulvere.

35

Trinnet a) består i, at man danner granulater med reguleret porevolumen. Ved denne behandling anvender man sili-

ciumdioxid (SiO_2) og en eller flere forbindelser eller grundstoffer, som tilfører carbon, og som udfylder en bindemiddelfunktion.

- 5 Kornstørrelsesfordelingen fra siliciumdioxidet er i almindelighed mindre end 10 μm , mere præcist i størrelsesordenen 0,1-5 μm .

10 Man kan ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvende enten på den ene side carbon og på den anden side et bindemiddel, eller et bindemiddel, som er i stand til at sikre tilførelsen af det carbon, der er nødvendigt for reaktionen.

- 15 Når man på én gang anvender carbon og et bindemiddel, kan carbonet være valgt blandt forskellige varieteter af carbon, især trækul, termisk kul, acetylensod, koks, kønrøg og grafit. Kornstørrelsesfordelingen af carbonet er i almindelighed mindre end 10 μm , mere præcist i størrelsesordenen 0,1-5 μm .

25 Bindemidlet, anvendt alene eller i kombination med carbon, kan være valgt inden for en meget stor familie af naturlige eller syntetiske stoffer, der omdanner sig til carbon senest under reaktionen til carbotermisk reduktion, og som er tilbøjelig til at fremme agglomerering af siliciumdioxidet, og i påkommende tilfælde af carbon med henblik på dannelse af granulaterne. Blandt de produkter, der svarer til denne definition, kan man nævne stenkulstjære, harpikser eller polymere, især termohærdelige sådanne, såsom f.eks. phenolharpikser, eksempelvis phenolformaldehyd, epoxyharpikser, polyimider, polyurinstoffer og polycarbonater.

- 35 Man anvender generelt carbonet og/eller bindemidlet i den forstand, som er beskrevet ovenfor, i en sådan mængde, at molforholdet

$$\frac{\text{carbon}}{\text{SiO}_2}$$

er større end 1, fortrinsvis mellem 2/1 og 60/1.

5

Når man på én gang anvender carbon og et bindemiddel, udgør mængden af bindemiddel mindst 2 vægt-% af blandingen siliciumdioxid og carbon.

- 10 Siliciumdioxid, carbonet og/eller bindemidlet underkastes en behandling til sammenblanding og sammenæltning. Behandlingen kan gennemføres inden for et stort temperatur-
område, der f.eks. strækker sig fra omgivelsernes temperatur til 200 °C, idet valget af temperaturen blandt andet er betinget af anvendelsen af bindemiddel.

15

- Ved afslutningen af denne behandling bringes den således dannede pasta i en form, især ved ekstrudering, hvorpå de opnåede partikler, f.eks. efter afskæring og formaling af
20 de strå, der dannes med ekstruderingsapparatet, med fordel opvarmes til en temperatur, der gør det muligt at opnå tørring og/eller hærkning og/eller polymerisering af bindemidlet, hvilken temperatur f.eks. befinder sig mellem 50 og 250 °C, idet disse partikler derpå kan agglomereres til dannelse af granulater. Man kan ved opfindelsen
25 ifølge opfindelsen ved indvirkning på mængden af det bindemiddel, der tages i brug, og/eller ved indvirkning på temperaturforholdene og/eller trykforholdene (f.eks. mellem 2 og 200 bar) under tilberedningen af granulaterne på
30 præcis måde regulere porevolumenet af de som slutprodukt opnåede granulater, der skal underkastes carbotermisk reduktion.

35

Bindemidlet kan ifølge en variant forkokses, f.eks. mellem 350 og 500 °C før reaktionen til carbotermisk reduktion.

- Disse granulater med reguleret porevolumen, mere præcist sådanne granulater, som omfatter en agglomereret blanding af siliciumdioxid, af bindemiddeldannende carbon som ovenfor defineret, og eventuelt af kompletterende carbon
- 5 eller af forkokset bindemiddel, udviser i almindelighed et porevolumen, hvis værdi kan være valgt mellem 0,1 og 3 cm³/g (hvilken måling gennemføres ved hjælp af et såkaldt porosimeter med kviksølv i området fra 0 til 2000 bar).
- 10 Disse granulater kan foreligge i form af pastiller, cylindre eller mere generelt som partikler med regelmæssig eller uregelmæssig form. Den største dimension af disse partikler er i almindelighed større end 0,5 mm, fortrinsvis mellem 1 og 30 mm, idet disse værdier kun er anført
- 15 som en beskrivende oplysning. Sådanne granulater, der er defineret på denne måde, udgør som et eksempel et specifikt middel til fremgangsmåden til fremstilling af ultrafine pulvere i overensstemmelse med opfindelsen, som er et yderligere formål med denne opfindelse.
- 20 I trin b) af fremgangsmåden underkaster man siliciumdioxidet, bindemidlet og, i påkommende tilfælde, carbonet, der er sammenblandet og agglomereret i form af granulater ifølge det ovenfor beskrevne trin a), en reaktion til
- 25 carbotermisk reduktion. Denne behandling kan alment beskrevet gennemføres ved en temperatur, der kan befinde sig mellem 1300 og 1500 °C. Denne reaktion gennemføres i nærvær af en atmosfære indeholdende nitrogen eller som frigiver nitrogen under reaktionsbetingelserne. Man an-
- 30 vender med fordel et overskud af nitrogen, der kan strække sig fra 2 til 10 gange den støkiometriske mængde, der indgår i reaktionen, hvilke værdier kan betragtes som udgørende en størrelsesorden.
- 35 Eftersom reaktionen til carbotermisk reduktion frigiver oxygen (især i form af CO), kan man følge reaktionen indtil omdannelsen af den samlede mængde af siliciumdioxid

gennem en kontrol med afgivelsen af CO.

Trinnet c) er en decarboniserings-behandling med det formål at fjerne overskuddet af carbon tilført med bindemiddel og, eventuelt, direkte tilført i form af carbon. Denne behandling kan med fordel gennemføres ved en temperatur mellem 500 og 800 °C. Den vil fortrinsvis blive videreført indtil forbrug af den samlede mængde carbon, hvilket forbrug vil kunne følges ved en kontrol af afgivelse af forbrændingsgas, dvs. CO og CO₂.

Ved afslutningen af behandlingen til decarbonisering opsamler man (trin d) nitriderne ifølge opfindelsen, dvs. i form af partikler eller af agglomerater af partikler, som udviser en exceptionel stor specifik overflade. Man kan eventuelt fortsætte med en behandling til ophævelse af agglomereringen eller mere præcist en behandling til ensartethed af middeldiametrene af agglomeraterne, f.eks. gennem formaling og sigtning.

Siliciumnitridpulverne ifølge opfindelsen udgør, således som det er blevet nærmere beskrevet, en hidtil ukendt familie af pulvere af Si₃N₄ fremstillet ved carbotermisk reduktion og nitridering i det omfang, hvor sådanne pulvere udviser en specifik overflade, som kan opnås på reproducerbar måde, uden at have noget til fælles med de specifikke overflader af pulvere af Si₃N₄ opnået ved carbotermisk reduktion som beskrevet indtil nu. Disse hidtil ukendte pulvere udgør et foretrukket materiale til fremstilling af keramiske materialer, idet deres egenskaber især muliggør en bekvem frittering og opnåelsen af frittede genstande med høj densitet.

De følgende eksempler belyser opfindelsen nærmere.

EKSEMPEL 1

Man blander i et blandeapparat 115 g af et pulver af siliciumdioxid, hvis karakteristika er som følger:

5

- specifikt areal: $180 \text{ m}^2/\text{g}$
- mediandiameter: $2 \text{ }\mu\text{m}$
- glødetab: $11,46\%$
- indhold af Si: $40,53\%$

10

sammen med 300 g carbonblack af acetylenisk oprindelse, hvis karakteristika er:

15

- specifikt areal: $64 \text{ m}^2/\text{g}$
- mediandiameter: $<3 \text{ }\mu\text{m}$
- renhed: $>99\%$.

20

Blandeapparatet er forsynet med en varmekappe, i hvilken man lader cirkulere en varmeoverførende væske opvarmet til $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Man tilsætter med det formål at opnå en masse, der lader sig ekstrudere, progressivt til blandingen af pulverne, som holdes i bevægelse, 660 g fyrretræstjære. Når den således fremstillede pasta udviser et homogent udseende og en stabil rheologi, ekstruderes den i form af

25 stave med diameter 5 mm i et apparatur, som gør det muligt at udøve et tryk på ca. 80 bar.

30

Disse ekstruderede stave tørres først progressivt i luft mellem temperaturen for omgivelserne og $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Når de har opnået en fast konsistens, forkokses de derpå ved varmebehandling ved $400 \text{ }^\circ\text{C}$ i en nitrogenstrøm. Ved udgangen fra disse behandlinger til tørring og forkoksning er massetabet blevet på 46,6%.

35

398 g af disse hårde ekstruderede genstande underkastes derpå en carbotermisk reduktion i en nitrogenatmosfære. Til opnåelse heraf anbringer man de ekstruderede genstan-

de hvis porevolumen er $0,73 \text{ cm}^3/\text{g}$ i en cylindrisk reaktor, der gennemstrømmes af en nitrogenstrøm med en hastighed på $0,300 \text{ m}^3/\text{h}$. Man iværksætter et program til temperaturstigning, som gør det muligt at bringe indholdet op på en temperatur på 1400°C i løbet af 1 time og 30 minutter. Denne temperatur holdes i 5 timer, hvorpå opvarmningen afbrydes, og man lader produktet afkøle under overstrømning med nitrogen. Man konstaterer så, at produktet stadig foreligger i form af sorte granulater, som udviser en god mekanisk styrke. Man opsamler 314 g deraf.

Disse ekstruderede genstande opvarmes derpå til en temperatur, som progressivt forhøjes til 700°C og holdes ved denne temperatur i 15 timer. Efter afkøling opsamler man 48 g af et let beigefarvet pulver, hvis analyse ved røntgendiffraktion afslører, at de ikke indeholder konstaterbare mængder af krystalliseret siliciumoxid (kvarts eller cristoballit) og heller ikke mere tilbageværende carbon.

Omvendt konstaterer man tilstedeværelsen af to krystallinske varieteter af siliciumnitrid såvel som af en amorf fase. Man har gennemført en beregning af de respektive indhold af disse forskellige bestanddele i overensstemmelse med den metode, der er beskrevet af C.P. Gazzara & D.R. Messier, Bull. Am. Ceram. Soc. 56, 777-80, 1977.

Man finder:

- 30 - 20% Si_3N_4 amorf
- 45% $\alpha \text{ Si}_3\text{N}_4$
- 35% $\beta \text{ Si}_3\text{N}_4$

Den specifikke overflade af dette pulver bestemt i overensstemmelse med den såkaldte B.E.T. metode er $88,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

EKSEMPEL 2

- Man blander i et blandeapparat med to arme svarende til det, der er anvendt i eksempel 1, 150 g siliciumdioxid med 400 g carbonblack af acetylenisk oprindelse (produkter som i eksempel 1). Derpå tilsætter man progressivt en vandig opløsning af phenolharpiks (handelsmærke "Fen-O-Fen"): 126 g ren harpiks og 24 g polymerisationskatalysator inkorporeres på denne måde i blandingen for at tilføre denne en passende konsistens. Bunden af blandingsapparatets beholder er udstyret med en skrue til ekstrudering, med hvilken pastaen udtømmes i form af ekstruderede genstande med diameteren 6 mm.
- Disse tørres derpå ved 150 °C i en ovn under vakuum. Under denne behandling polymeriserer harpiksen, og de ekstruderede genstande hærder. Deres porevolumen bestemt ved porosimetri under anvendelse af kviksølv er på 1,46 cm³/g.
- Derpå reimprægneres de med den samme phenolharpiks i form af en methanolisk opløsning indeholdende 20 vægt-% af den polymere. Der tørres i en ovn. Porevolumenet af granulatene tørret ved 120 °C bringes derpå til 0,97 cm³/g. En aliquot del på 10 g af disse ekstruderede genstande anbringes i en vertikal reaktor, der gennemstrømmes af en nitrogenstrøm, hvis hastighed er på ca. 20 liter pr. time.
- Granulaterne opvarmes derpå til 1400 °C i løbet af 2 timer og 10 minutter, hvorpå de holdes i 5 timer ved denne temperatur. Efter afkøling opsamler man 7,97 g af produktet, stadig i form af granulater. Overskud af carbon fjernes derpå ved forbrænding i luft. Behandlingen gennemføres analogt med eksempel 1. Det endelige restprodukt vejer 1,22 g.

Den analyse, der udføres derpå ved hjælp af røntgendiffraktion, afslører, at den samlede mængde af siliciumdioxidet er blevet oplukket, at carbonet er blevet fuldstændig fjernet, og at der ikke er blevet dannet oxynitrid $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Idet man anvender den ovenfor beskrevne metode, måler man:

- 10 - 55% α Si_3N_4
- 15% β Si_3N_4
- 30% Si_3N_4 amorf.

Det således fremstillede siliciumnitrid udviser en specifik overflade på $59 \text{ m}^2/\text{g}$.

EKSEMPEL 3

Man går frem analogt med eksempel 2.

20 Indholdet af phenolharpiks indført ved successive imprægneringer med den methanoliske opløsning hæves dog til 104% af den oprindelige masse af granulatene. Porevolumen af granulatene er $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$. En aliquot del på 10 g
25 underkastes den carbotermiske reduktion under de samme betingelser som beskrevet i eksempel 2. Reaktionsproduktet vejer 6,46 g. Det indeholder et betydeligt overskud af carbon, som fjernes ved forbrænding under anvendelse af samme fremgangsmåde som ovenfor beskrevet. Slutrest-
30 produktet vejer 0,74 g.

Analyse af faserne gør det muligt at konstatere, at siliciumdioxidet er blevet fuldstændigt oplukket, og at carbonet er fuldstændigt forsvundet. De eneste krystallinske
35 faser, der lader sig konstatere, er varietetene α og β af Si_3N_4 . De er ledsaget af en overvejende del af amorf materiale. Man måler:

- 40% α Si_3N_4
- 10% β Si_3N_4

Det specifikke areal af dette siliciumnitrid er $92 \text{ m}^2/\text{g}$.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v :

- 5 1. Pulvere af siliciumnitrid Si_3N_4 opnået ved carboter-
misk reduktion og nitridering af siliciumdioxid og især
anvendelige til fremstilling af keramiske materialer,
k e n d e t e g n e t ved, at de udviser en specifik
overflade på mindst $30 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 10 2. Pulvere ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at
de foreligger i form af agglomerater med middeldimension-
er mindre end $5 \text{ }\mu\text{m}$, og at de er sammensat af elementær-
partikler, hvis middeldimensioner er mellem 10 og 50 nm.
- 15 3. Pulvere ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t
ved, at mindst 50% af disse pulvere udviser en krystal-
linsk struktur.
- 20 4. Pulvere ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e -
t e g n e t ved, at deres specifikke overflade er mellem
 40 og $250 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 25 5. Pulvere ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n d e -
t e g n e t ved, at de i en udstrækning på 2-40% består
af en β -fase.
- 30 6. Fremgangsmåde til fremstilling af pulvere ifølge et-
hvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at den
omfatter følgende trin:
- 35 a) fremstilling ud fra siliciumdioxid, et bindemiddel,
der danner carbon senest under den carbotermske re-
duktion, og eventuelt kompletterende carbon, af granu-
later, hvis porevolumen er mellem $0,1$ og $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ målt
kviksølvporosimetrisk i området fra 0 til 2000 bar,

b) carbotermisk reduktion af de under (a) opnåede granu-
later i nærvær af en atmosfære indeholdende nitrogen,

c) decarbonisering,

5

d) opnåelse af pulvere.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t
ved, at siliciumdioxidets kornstørrelsesfordeling er
10 mindre end 10 μ m.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 6 eller 7, k e n d e t e g -
n e t ved, at man på én gang anvender carbon og et bin-
demiddel.

15

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t
ved, at det indgående carbon er valgt blandt vegetabilsk
kul, termisk kul, acetylensod, koks, kønrøg og grafit.

20 10. Fremgangsmåde ifølge krav 6 eller 7, k e n d e -
t e g n e t ved, at man udelukkende anvender bindemid-
del, der danner carbon.

25 11. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 6-10, k e n -
d e t e g n e t ved, at bindemidlet er valgt blandt na-
turlige eller syntetiske materialer, der omdannes til
carbon under reaktionsbetingelserne for den carbotermiske
reduktion, og som er i stand til at fremme agglomererin-
gen af siliciumdioxid.

30

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g n e t
ved, at bindemidlet er valgt blandt stenkulstjære, har-
pikser eller polymerer, især termohærdelige bindemidler,
såsom phenolharpikser, f.eks. phenolformaldehyd, epoxy-
35 harpikser, polyimider, polyurinstoffer og polycarbonater.

13. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 6-12, k e n -
d e t e g n e t ved, at bindemidlet, som eventuelt er
tilsat carbon, anvendes i en sådan mængde, at molforhol-
det:

5

$$\frac{\text{carbon}}{\text{SiO}_2}$$

er større end 1, fortrinsvis mellem 2:1 og 60:1.

10

14. Fremgangsmåde ifølge krav 8 eller 9, k e n d e -
t e g n e t ved, at mængden af bindemiddel udgør mindst
2 vægt-% af blandingen af siliciumdioxid og carbon.

15

15. Granulater som specifikt middel til iværksættelse af
fremgangsmåden ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved,
at de består af en agglomereret blanding af siliciumdi-
oxid, et bindemiddel, der danner carbon, og eventuelt
yderligere carbon, idet disse granulater udviser et pore-
volumen, hvis værdi er valgt mellem 0,1 og 3 cm³/g.

20

16. Granulater ifølge krav 15, k e n d e t e g n e t
ved, at de foreligger i form af tabletter, cylindre eller
partikler med regelmæssig eller uregelmæssig form, hvoraf
den største dimension er større end 0,5 mm.

25

17. Granulater ifølge krav 15 eller 16, k e n d e t e g -
n e t ved, at deres største dimensioner er mellem 1 og
30 mm.

30

18. Anvendelse af pulvere af Si₃N₄ ifølge ethvert af kra-
vene 1-5 til fremstilling af keramiske materialer.

35