

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 290 100 A7**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 31/36

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 01 B / 311 278 1	(22)	24. 12. 87	(45)	23. 05. 91
------	-----------------------	------	------------	------	------------

- | | |
|------|--|
| (71) | Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE |
| (72) | Wolf, Regine, Dipl.-Ing.; Klinger, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Winkler, Heike; Brink, Ellen, Dr.-Ing., Richter, Claus, Dipl.-Ing., DE |
| (73) | Akademie der Wissenschaften, Forschungsinstitut für Aufbereitung, O - 9200 Freiberg; Wissenschaftlich-Technischer Betrieb Keramik, O - 8250 Meißen, DE |
| (74) | Akademie der Wissenschaften, Forschungsinstitut für Aufbereitung, Straße des Friedens 40, O - 9200 Freiberg, DE |
-

(54) **Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem hochreinem Siliciumcarbid**

(55) Verfahren; Siliciumcarbid, feinstkörnig, hochrein; Konstruktionskeramikbauteile; Ausgangsmaterial, verunreinigt; Zerkleinerung; Beanspruchungsintensität, hoch; Mahlflüssigkeit; Reinigung, chemisch

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem hochreinem Siliciumcarbid aus α -SiC, welches vorwiegend zur pulvermetallurgischen Herstellung von hochwertigen Konstruktionskeramikbauteilen verwendet wird. Das Ausgangsmaterial wird durch an sich bekannte Verfahren der Zerkleinerung und Klassierung aufbereitet und chemisch gereinigt, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß das als Ausgangsmaterial eingesetzte α -SiC einen vergleichsweise hohen Anteil an Fremdphasen enthält und trocken und/oder naß bei hoher Beanspruchungsintensität gemahlen wird, wobei als Mahlflüssigkeit bei der Naßmahlung reines Wasser verwendet wird.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem hochreinem Siliciumcarbid mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von über $10\text{ m}^2/\text{g}$, einem Fe-Gehalt unter 0,05 Ma.-%, einem Al-Gehalt unter 0,05 Ma.-%, einem Ca-Gehalt unter 0,005 Ma.-% und einem Gehalt an Sauerstoff von unter 0,8 Ma.-% aus $\alpha\text{-SiC}$, wobei das grobkörnige Ausgangsmaterial durch an sich bekannte Verfahren der Zerkleinerung und Klassierung aufbereitet wird und danach die Reinigung der Feinstmahlprodukte durch eine Laugung mit Salzsäure in einer 1. Stufe und eine Laugung mit Natronlauge in einer 2. Stufe sowie Abtrennung der gelösten Verunreinigungen durch Waschen des Feststoffes und durch Zusatz grobkörniger Ionenaustauscher erfolgt und anschließend der gereinigte Feststoff getrocknet wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß das als Ausgangsmaterial eingesetzte $\alpha\text{-SiC}$ einen vergleichsweise hohen Anteil an Fremdphasen im Bereich von 0,1 bis 0,5 Ma.-% Fe, 0,1 bis 5 Ma.-% Al sowie 0,01 bis 1 Ma.-% Ca enthält und trocken und/oder naß bei hoher Beanspruchungsintensität gemahlen wird, wobei als Mahlflüssigkeit bei der Naßmahlung reines Wasser verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Siliciumcarbid in einer Schwingmühle bei einer hohen Beschleunigung trocken zerkleinert wird und die anschließende Naßfeinstmahlung in einer Rührwerkskugelmühle oder in einer Schwingmühle bei niedriger Amplitude mit Stahlmahlkörpern erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem hochreinem Siliciumcarbid aus $\alpha\text{-SiC}$, welches vorwiegend zur pulvermetallurgischen Herstellung von hochwertigen Konstruktionskeramikbauteilen verwendet wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die international zur Anwendung kommenden Verfahren zur Herstellung feinstkörniger hochreiner Siliciumcarbidpulver der α -Modifikation basieren auf dem Einsatz reiner Ausgangsstoffe. Um hochwertige Konstruktionskeramikbauteile herstellen zu können, werden bevorzugt $\alpha\text{-SiC}$ -Pulver verwendet, weil damit ein gleichmäßig feines Sintergefüge beim Dichtsintern erhalten wird und das bei der β/α -Umwandlung gefürchtete Riesenkornwachstum vermieden wird. (Hausner, H., u. a.: „Sintern von SiC und Si_3N_4 “, Keram. Komp. für Fahrzeug- und Gasturbinen, Bd. II [1981], S. 265–269)

Als Rohstoffe werden hochreiner Quarzsand und hochreiner Koks eingesetzt (US-PS 4123286). Für die Erzeugung eines reinen SiC der α -Modifikation, wie z. B. Sorte SiC grün und SiC spezial, liegen Energie- und Materialverbrauch wesentlich höher und es sind reinere Ausgangsstoffe als bei der Herstellung von SiC schwarz erforderlich. SiC schwarz läßt sich infolge seines hohen Anteils an Fremdphasen durch eine chemische Reinigung bisher nicht in einen Rohstoff für Konstruktionskeramikbauteile verwandeln; so sind beispielsweise keine Eisengehalte unter 0,02 Ma.-% und keine Aluminiumgehalte unter 0,03 Ma.-% erreichbar. Für die Erzeugung feinsten SiC-Pulver aus SiC der α -Modifikation kommen im internationalen Maßstab Verfahren der trockenen und nassen Zerkleinerung, Klassierung, chemischen Reinigung, Sedimentation, Filtration und Trocknung zur Anwendung (US-PS 4123286, US-PS 4525461, EP 0193970, Shaffer, P. T. B. „Feine SiC-Powders for High Performance Ceramics, their production and characterization“ Proceed. of the 9th ann. conf. on composites and advanced ceramic mat. 20.–23. 1. 1985 Columbus, Ohio: The Am. ceram. Soc. 1985, S. 1135–1145).

Die Trockenmahlung des im Brecher zerkleinerten SiC erfolgt nach Angaben in der Literatur in Kugel-, Strahl- oder Schwingmühlen.

Die Zerkleinerung erfolgt dabei bei vergleichsweise geringer Beanspruchungsintensität; in technischen Schwingmühlen wird z. B. mit Amplituden unter 4 mm bzw. geringen Beschleunigungswerten gearbeitet. Für die Naßmahlung werden Kugelmühlen, insbesondere Rührwerkskugelmühlen eingesetzt.

Als Mahlflüssigkeiten werden vorwiegend organische Flüssigkeiten, wie Isopropanol, Aceton oder Wasser unter Zusatz von Antioxidantien und Tensiden verwendet (DE-PS 3123974, DE-OS 3543708, DE-PS 2412339, EP 019370).

Die Mahlung in organischen Flüssigkeiten hat eine Reihe von Nachteilen. Zur Erfüllung der Forderungen des Arbeits- und Gesundheitsschutzes müssen sämtliche elektrische Anlagen wie Zerkleinerungsmaschinen, Trockner, Dosier- und Rührgeräte, Beleuchtungs- sowie Meßgeräte explosionsgeschützt ausgerüstet sein. Außerdem darf in den Arbeitsräumen keinerlei Bodenabfluß vorhanden sein, damit keine Lösungsmittel in das Abwasser gelangen. Ein weiterer Nachteil für den Mahlprozeß ist die niedrige Siedetemperatur vieler Lösungsmittel wie z. B. Aceton und Ethanol, so daß eine im Vergleich zur Mahlung in Wasser intensivere Kühlung der Mahlbehälter bzw. eine Mahlung bei geringer Beanspruchungsintensität und entsprechend längerer Mahldauer erforderlich ist. Da dem Zerkleinerungsprozeß die chemische Reinigung folgt, kann außerdem eine Trocknung der organischen Flüssigkeiten enthaltenden Mahltrübe mit Rückgewinnung des Lösungsmittels erforderlich sein. Die Mahlung in Wasser unter Zusatz von Antioxidantien und Tensiden (EP 0193970) hat dagegen den Nachteil, daß diese Zusätze teuer sind und daß außerdem Mahldauer und Mahltrieb nur auf ein Niveau verringert werden können, das keine überragende technisch-ökonomische Verbesserung der SiC-Feinstpulverherstellung gegenüber der Mahlung in organischen Flüssigkeiten darstellt. Da im Feinstmahlprodukt noch in jedem Fall Verunreinigungen, wie vor allem SiO_2 , Si und Mahltrieb, in unzulässig hohen Gehalten vorhanden sind, ist eine naßchemische Behandlung des SiC-Pulvers zu ihrer Entfernung notwendig. Während der Mahltrieb üblicherweise durch eine Salzsäurebehandlung gelöst wird, wird zur Lösung des SiO_2 und des Si im allgemeinen eine Behandlung mit Flußsäure-Salpetersäure-Gemischen durchgeführt, (DE-OS 2452799, US-PS 4123286, DE-AS 2648452,

US-PS 4238434, US-PS 4318876, US-PS 4525461). Außerdem werden Salzsäure-Flußsäure-Gemische zur Lösung der Verunreinigungen von SiC-Pulvern eingesetzt (G. Schwier: Forschungsbericht T84-211 des Bundesministeriums für Forschung und Entwicklung der BRD [1984] S. 11).

Bekannt ist weiterhin die naßchemische Behandlung von grobkörnigen Produkten der SiC-Herstellung für Schleifkorngemische mit Natronlauge (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 15 [1964], S. 695; Winnacker-Küchler: Chemische Technologie, Bd. 1 [1970], S. 463).

Im EP 0193970 wird nach der Naßmahlung wäßriger SiC-Suspensionen unter Zusatz von Antioxidantien in Gegenwart von Tensiden eine naßchemische Behandlung mit Kaliumhydroxid vorgeschlagen.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein effektives Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem hochreinem Siliciumcarbid aus α -SiC zu entwickeln, welches gegenüber dem Stand der Technik durch einen geringeren Material- und Zeitaufwand gekennzeichnet ist und außerdem auch die Verarbeitung von relativ stark verunreinigtem Ausgangsmaterial ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feinstkörnigem hochreinem Siliciumcarbid zu entwickeln, bei dem auch relativ stark verunreinigtes Ausgangsmaterial eingesetzt werden kann und die üblicherweise benutzten Mahlflüssigkeiten durch eine billige und einfach zu handhabende Flüssigkeit ersetzt werden können, die Mahldauer wesentlich verkürzt wird und nach der chemischen Reinigung ein Endprodukt erhalten wird, das für sinteraktive SiC-Feinstpulver nur die zulässigen Verunreinigungsgehalte enthält.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe, ausgehend von einer Aufbereitung des grobkörnigen Ausgangsmaterials durch an sich bekannte Verfahren der Zerkleinerung und Klassierung und einer anschließenden Reinigung der Feinstmahlprodukte durch eine Laugung mit Salzsäure in einer 1. Stufe und eine Laugung mit Natronlauge in einer 2. Stufe und durch Abtrennung der gelösten Verunreinigungen durch Waschen des Feststoffes und durch Zusatz grobkörniger Ionenaustauscher, sowie anschließender Trocknung des gereinigten Feststoffes dadurch gelöst, daß das als Ausgangsmaterial eingesetzte α -SiC einen vergleichsweise hohen Anteil an Fremdphasen im Bereich von 0,1 bis 0,5 Ma.-% Fe, 0,1 bis 5 Ma.-% Al sowie 0,01 bis 1 Ma.-% Ca enthält und trocken und/oder naß bei hoher Beanspruchungsintensität gemahlen wird, wobei als Mahlflüssigkeit bei der Naßmahlung reines Wasser verwendet wird.

Erfindungswesentlich ist, daß das Siliciumcarbid in einer Schwingmühle bei einer hohen Beschleunigung trocken vorzerkleinert wird und die anschließende Naßfeinstmahlung in einer Rückwerkskugelmühle oder in einer Schwingmühle bei niedriger Amplitude mit Stahlmahlkörpern erfolgt. Durch die intensive Zerkleinerung werden die Fremdphasen freigelegt, so daß dadurch die chemische Reinigung ermöglicht wird. Überraschend wurde festgestellt, daß es durch Anwendung der Kombination der genannten Vorzerkleinerung und Feinstmahlung in Wasser ohne Zusätze von Antioxidantien und Tensiden und durch die anschließende chemische Reinigung gelingt, sehr geringe Sauerstoffgehalte von 0,5 Ma.-% im gereinigten SiC zu erhalten.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von 2 Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Nach dem Acheson-Verfahren hergestelltes α -Siliciumcarbid der Körnung 0-100 μ m wurde in einer Topfschwingmühle 1,5 Stunden bei einer Mahlkörperfüllung von 80 Vol.-% Stahlkugeln und einer Schwingungsamplitude von 7,5 mm trocken vorgemahlen, anschließend in einer Rückwerkskugelmühle 40 min bei einem Feststoff-Wasser-Verhältnis von 1:1 und einer Mahlkörperfüllung von 60 Vol.-% Stahlkugeln bei hoher Rüherdrehzahl gemahlen und getrocknet. Anschließend erfolgte die chemische Reinigung des Mahlproduktes.

Folgende Ergebnisse wurden am chemisch gereinigten SiC-Pulver erzielt:

Kennwerte	Ausgangsprodukt	erfindungsgemäß behandeltes SiC
O ₂ nach BET	0,2 m ² /g	15,3 m ² /g
d ₅₀ (mittl. Korngröße)	63 μ m	0,7 μ m
Fe	0,32 Ma.-%	0,02 Ma.-%
Ca	0,056 Ma.-%	0,03 Ma.-%
Al	0,47 Ma.-%	0,02 Ma.-%
O ₂	0,37 Ma.-%	0,4 Ma.-%

Ausführungsbeispiel 2

Zur Realisierung der Erfindung wurde nach dem Acheson-Verfahren hergestelltes α -Siliciumcarbid, sogenanntes Mischkorn der Körnung 0-100 μ m, in einer Rückwerkskugelmühle 3 Stunden bei einem Feststoff-Wasser-Verhältnis von 1:2 bei einer Mahlkörperfüllung von 75 Vol.-% Stahlkugeln bei hoher Rüherdrehzahl gemahlen. Nach der Mahlung wurde die Mahltrübe über eine Filternutsche entwässert. Zur Entfernung der Verunreinigungen wurde das gemahlene SiC chemisch gereinigt.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Kennwort	Ausgangsprodukt	erfindungsgemäß behandeltes SiC
O ₂ nach BET	0,2 m ² /g	10,1 m ² /g
d ₅₀ (mittl. Korngröße)	63 µm	0,93 µm
Fe	0,49 Ma.-%	0,01 Ma.-%
Ca	0,022 Ma.-%	0,003 Ma.-%
Al	0,30 Ma.-%	0,04 Ma.-%
O ₂	0,37 Ma. %	0,4 Ma.-%

Die Erfindung hat gegenüber dem Stand der Technik folgende Vorteile:

- Einsatz von stärker verunreinigtem Ausgangsmaterial möglich
- Verkürzung der Mahldauer
- Einsatz von Wasser (ohne Zusätze von Antioxidantien und Tensiden) als billige Mahflüssigkeit
- geringere Forderungen an Arbeits- und Gesundheitsschutz bei der Mahlung, da keine brennbaren Flüssigkeiten verwendet werden
- Wegfall der Regenerierung z. B. organischer Mahflüssigkeiten zur Rückführung in den Mahlprozeß