(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Oktober 2002 (17.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/081397 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C04B

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01273

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2002 (08.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 17 470.5 6. April 2001 (06.04.2001) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **UNIVERSITÄT BAYREUTH** [DE/DE]; Körperschaft des öffentlichen Rechts, Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHMIDT, Hans** [DE/DE]; Mühlbergweg 24, 92660 Neustadt/WN (DE). **KLEEBE, Hans-Joachim** [DE/DE]; Markplatz 18, 95515 Neustadt am Kulm (DE). **ZIEGLER, Günter** [DE/DE]; Birkenstrasse 14, 95488 Eckersdorf (DE).

(74) Anwälte: **CASTELL, Klaus** usw.; Lierman-Castell, Gutenbergstrasse 12, 52349 Düren (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING MULLITE

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MULLIT UND MULLITBAUTEIL

(57) **Abstract:** Mullite is mainly produced from Al_2O_3 powder and SiO_2 powder by sintering. Powder ceramic methods or casting techniques are employed for shaping. In order to enable complex shaping, a method is disclosed whereby SiO_2 is sintered together with an Al_2O_3 precursor. The Al_2O_3 precursor can exist in a liquid, pasty or soluble form and SiO_2 can be used as a shaped body which is obtained by means of known thermal hyalotechnic shaping processes. This enables the production or second casting of components having complicated geometrical structures and expands the range of use of said materials for structural and functional purposes such as in microsystem technology and electronic components.

(57) **Zusammenfassung:** Mullit wird meist aus Al_2O_3-Pulver und SiO_2-Pulver durch Sinterverfahren hergestellt. Zur Formgebung eignen sich pulverkeramische Verfahren oder Giesstechniken. Um komplizierte Formgebungen zu ermöglichen, wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem SiO_2 zusammen mit einem Al_2O_3-Precursor gesintert wird. Der Al_2O_3-Precursor kann hierbei in flüssiger, pastöser oder löslicher Form vorliegen und SiO_2 kann als Formkörper verwendet werden, der über die bekannten Formgebungsprozesse der thermischen Glasbearbeitung zur Verfügung gestellt wird. Dies ermöglicht die Herstellung bzw. Abformung von Bauteilen mit komplizierten Geometrien und erweitert den Einsatz im Bereich dieser Werkstoffe für strukturelle und funktionelle Anwendungen wie beispielsweise im Bereich der Mikrosystemtechnik und bei Elektronikbausteinen.

WO 02/081397 A2

Verfahren zur Herstellung von Mullit und Mullitbauteil

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mullit und ein Mullitbauteil.

Unter Aluminiumsilikaten werden Verbindungen verstanden, die unterschiedliche Anteile von Al_2O_3 und SiO_2 aufweisen. Aluminiumsilikate stellen Grenzfälle der Aluminiumsalze dar. Insbesondere betrifft die Erfindung Minerale, in denen Aluminium auch Siliziumgitterplätze besetzt. Diese Verbindungen nennt man Alumosilikate, wie z. B. Zeolithe, Feldspäte, Inosilikate, Andalusit, Sillimanit, Cyanit und Mullit. Hierbei ist vor allem auf das Mullit zu verweisen, dessen Zusammensetzung als eine Reihe mit zunehmendem Al_2O_3:SiO_2-Verhältnis ausgedrückt werden kann. Die meisten Mullite haben Zusammensetzungen von $3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$ bis $2\ Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Mullit hat eine Defektstruktur, die man als fehlgeordnete Sillimanitstruktur auffassen kann, in der 19 % der Brücken-Sauerstoffe zwischen den $[AlO_4]^-$ und $[SiO_4]^-$Tetraedern fehlen.

Natürliches Mullit ist nur in nicht nennenswerter Menge vorhanden und deshalb wird Mullit synthetisch hergestellt. Diese Rohstoffe werden zur Herstellung von Keramikbauteilen eingesetzt. Strukturelle und funktionelle Anwendungen liegen auch auf dem Gebiet der keramischen Hochleistungs-

werkstoffe. Mullit ist jedoch auch in feuerfesten Materialien, Glaskeramiken und als Trägermaterial für Katalysatoren zur Nachverbrennung von Autoabgasen zu finden. Außerdem bildet Mullit die wesentliche kristalline Komponente von Porzellan und bewirkt mit seinen feinfilzigen kristallinen Aggregaten die Festigkeit des Porzellanscherbens. Schamottsteine sind daher als feuerfester Werkstoff um so brauchbarer je höher ihr Mullitgehalt ist.

Um Mullitbauteile herzustellen, müssen die Rohstoffe Aluminiumoxid und Siliziumdioxid in einem bestimmten Verhältnis miteinander zur Reaktion gebracht werden. Es ist bekannt, die Bildung des Mullits in-situ bei der Herstellung eines keramischen Bauteils durch das sogenannte Reaktionssintern durchzuführen. Aus dem Stand der Technik sind Herstellungsverfahren bekannt, nach denen Al_2O_3-Pulver mit SiO_2-Pulver sowie Al_2O_3-Pulver mit SiO_2-Precursoren nach pulverkeramischen Formgebungsverfahren zu Mullit umgesetzt werden. Die Herstellung des synthetischen Mullits erfolgt dabei durch Umsetzung von Reaktandengemischen sowie Pulvermischungen, Pulver aus dem Sol-Gel-Verfahren oder Pulver aus Cofällungen von Salzlösungen. Diese Herstellungsverfahren führen zu bestimmten Möglichkeiten der Formgebung über die Pulverroute (z. B. Schlickergießen, Presstechnik) oder über Gießtechniken von Fluiden (z. B. Gel-Casting).

Die Verwendung von pulverförmigen Ausgangsstoffen oder einem pulverförmigen Ausgangsstoff für den höheren Massenteil (Al_2O_3) und einem flüssigen Precursor für den niedrigeren Massenteil (SiO_2) ist nachteilig, da in beiden Fällen für die Herstellung der Bauteile nur pulverkeramische Verfah-

ren in Frage kommen. Pulverkeramische Verfahren führen jedoch zu einfachen Geometrien bei meist großer Schichtdicke. Extrem dünnwandige Teile im Mikrometerbereich mit beliebiger Geometrie können entweder gar nicht oder nur unter sehr hohem Aufwand hergestellt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumsilikaten, vorzugsweise von Mullit, vorzuschlagen, das es erlaubt, auch komplizierte oder komplexe Formgebungen zu ermöglichen. Weiterhin soll ein Mullitbauteil vorgeschlagen werden, das in komplexen Formen einfach herstellbar ist.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren zur Herstellung von Aluminiumsilikaten, vorzugsweise Mullit, gelöst, bei dem Siliziumdioxid (SiO_2) zusammen mit einem Al_2O_3-Precursor einem Sinterprozess unterzogen wird.

Die Verwendung eines Al_2O_3-Precursors führt zu einem flüssigen, pastösen oder löslichen Precursor für den massenmäßig höheren Al_2O_3-Anteil, der eine Formgebung unter Verzicht auf aufwendige und für die Formgebung einschränkende pulverkeramische Verfahren (Pulvertechnologie) ermöglicht. Durch den der Erfindung zugrunde liegenden Herstellungsprozess sind auch komplizierte oder komplexe Formgebungen, wie sie sich bei der Glasbearbeitung (Quarzglas, Siliziumdioxid) erzielen lassen zur Herstellung von Mullitteilen geeignet.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass durch die Verwendung nicht notwendigerweise pulverförmiger Ausgangsstoffe ein Verfahren für die

in-situ-Herstellung von Mullit bereitzustellen ist, bei dem ausgehend von der Grundform eines pulverlos herstellbaren Formkörpers über Schmelzen von SiO_2-Glas mit flüssigen oder löslichen Al_2O_3-Precursoren ein Mullitkörper erzeugt werden kann. Sintern bezeichnet im eigentlichen Sinn nur physikalisch-chemische Reaktionen im thermischen Bereich ab ca. 10 % unterhalb des SMP der betreffenden Substanzen (in ^0C gerechnet). Die Umwandlung des Precursors in Al_2O_3-Vorstufen und dann letztlich in das Al_2O_3 erfolgt jedoch bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

Vorteilhaft ist es, wenn Siliziumdioxid als Formkörper verwendet wird. Geometrisch komplexe Strukturen, die beispielsweise durch thermische Behandlung von amorphem Siliziumdioxidglas in Form eines festen Grundkörpers erhalten werden, können so in Mullitteile umgewandelt werden. Dabei wird der vorgeformte Siliziumdioxidkörper mit einem flüssigen oder löslichen Al_2O_3-Precursor beschichtet. Anschließend wird der beschichtete Grundkörper über eine Hydrolyse und/oder Wärmebehandlung in Al_2O_3 umgewandelt und in-situ gebildetes Al_2O_3 wird während des Reaktionssinterprozesses mit dem SiO_2-Grundkörper in Mullit umgewandelt, so dass SiO_2-Formkörper als Mullitbauteil abgeformt werden können. Die Erfindung erlaubt es somit, Mullitformkörper auch mit komplizierter oder komplexer Geometrie herzustellen.

Das neuartige Verfahren beruht auf dem Ersatz von pulverförmigen Rohstoffen durch die Verwendung geeigneter flüssiger, pastöser oder löslicher Al_2O_3-Precursoren für den im Mullit massenmäßig höheren Al_2O_3-Anteil

und der Nutzung von SiO_2 in Form eines glasigen Stoffes, für den die bekannten und allgemein angewandten Formgebungsverfahren, wie Schmelzen bei relativ niedrigen Temperaturen, zur Herstellung auch komplizierter oder komplexer Geometrien nutzbar sind. Hierbei sieht eine Verfahrensvariante vor, dass vor dem Sintern ein amorpher SiO_2-Formkörper mit einem flüssigen Al_2O_3-Precursor dotiert oder beschichtet wird. Dies ermöglicht die beliebige Formgebung eines Bauteils durch Schmelzen von Glas als Rohstoff des SiO_2-Anteils im Mullit, das Herstellen dünner Mullitschichten durch Abformen eines SiO_2-Trägerkörpers durch die Auftragung einer vorher berechneten Masse an flüssigem, pastösem oder gelöstem Precursor für den Al_2O_3-Anteil im Mullit und das anschließende Reaktionssintern sowie die relativ niedrige Schmelztemperatur des formgebenden Rohstoffes SiO_2 gegenüber dem Rohstoff α-Al_2O_3 (Smp. 2045 ^{0}C). Das Verfahren ermöglicht es somit, bereits bekannte Techniken des Glasschmelzens für die Formgebung des späteren Mullitbauteils oder Trägerbauteils zu verwenden, obwohl der Rohstoff α-Al_2O_3 unter Normalbedingungen nicht schmelzbar ist.

Außerdem können auch vor dem Sintern SiO_2-Formkörper in einen pastösen Al_2O_3-Precursor eingebettet werden.

Als Al_2O_3-Precursor eignen sich vor allem aluminiumorganische Verbindungen. Mögliche Al_2O_3-Precursoren sind $Al(-OR)_3$, $Al-(N-R)_3$, $Al-R_3$. R steht für unverzweigte, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen. Bevorzugt sind Alkylgruppen, die optional verzweigt und optional ungesättigt sein können. Bevorzugter sind Methyl,

Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und tert.-Butyl, besonders bevorzugt Ethyl und Propyl. Bevorzugte Precursoren sind Ethylaluminiumalkoholat und Propylaluminiumalkoholat. Diese Precursoren können durch Hydrolyse und/oder Wärmebehandlung in oxidische Al_2O_3-Vorstufen umgewandelt werden.

Die Herstellung oder Abformung von Bauteilen mit auch komplizierter oder komplexer Geometrie erweitert den Einsatzbereich für Aluminiumsilikate und insbesondere von Mullit für strukturelle und funktionelle Anwendungen, wie z. B. im Bereich der Mikrosystemtechnik und bei Elektronikbausteinen.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird auch mit einem Mullitbauteil gelöst, das einen Glaskörper aus SiO_2 und eine Oberfläche aus Mullit aufweist.

Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren im Hinblick auf die anliegenden Figuren näher erläutert. Es zeigt

Figur 1 eine aus amorphem SiO_2 hergestellte Kugel, die mit einem flüssigen Al_2O_3-Precursor zur Abformung beschichtet wurde,

Figur 2 eine aus amorphem SiO_2 hergestellte Kugel, die in einem pastösen Al_2O_3-Precursor eingebettet wurde und

Figur 3 eine Vergrößerung eines Ausschnitts aus Figur 2.

Die Figuren zeigen Ausführungsbeispiele aus unterschiedlichen Versuchen. Die in Figur 1 gezeigte aus amorphem SiO_2 hergestellte Kugel wurde zu-

nächst mit einem flüssigen Al_2O_3-Precursor zur Abformung beschichtet. Die anschließende thermische Behandlung der beschichteten Kugel führte in-situ zur Bildung von Al_2O_3 aus dem Precursor und anschließend bei höheren Temperaturen zur Bildung einer dünnen Mullitschicht von etwa 10 µm auf dem SiO_2-Grundkörper.

Die in den Figuren 2 und 3 gezeigte Kugel aus amorphem SiO_2 wurde zunächst in einen pastösen Al_2O_3-Precursor eingebettet und thermisch behandelt. Die thermische Behandlung führte in-situ zur Bildung von Al_2O_3 aus dem Precursor und anschließend bei höheren Temperaturen zur Umwandlung zumindest eines Teils des SiO_2-Grundkörpers zu Mullit (Reaktionssintern).

Der SiO_2-Grundkörper kann mit gängigen thermischen Behandlungsverfahren von Glas hergestellt werden. Das feste SiO_2 wird mit flüssigen, pastösen oder löslichen Precursoren von Al_2O_3 dotiert oder beschichtet. Die Al_2O_3-Komponente des Mullits wird aus einem Al_2O_3-Precursor durch Hydrolyse oder thermische Zersetzung vor oder beim Aufheizvorgang zum Reaktionssintern erzeugt. Als Al_2O_3-Precursor eignen sich bekannte und kommerziell verfügbare aluminiumorganische Verbindungen, wie z. B. Aluminiumalkoholate, die aus der Sol-Gel-Technologie bekannt sind und direkt als Flüssigkeit eingesetzt werden können. Die Precursor können auch mit feinen Al_2O_3-Pulvern zu einer pastösen Masse vermischt oder in geeigneten Lösungsmitteln gelöst sein.

Wie für herkömmliche Reaktandenmischungen für Mullit erfolgt der Prozess des Reaktionssinterns durch einen definierten Aufheizprozess. Durch Wahl der Versuchsparameter kann die Bildung von Mullit gesteuert werden.

Der Grundkörper aus SiO_2 kann dabei beispielsweise kugelförmig, stäbchenförmig, röhrenförmig, faserartig, plättchenförmig, dicht oder porös bzw. als Hohl- oder Vollteil ausgebildet sein. Er wird mit einer aluminiumorganischen Verbindung oberflächlich oder durch Infiltration offener Porosität dotiert. Die anschließende Umwandlung zu Mullit erfolgt durch Hydrolyse des Al_2O_3-Precursors zu $Al(OH)_3$ und anschließender Wärmebehandlung zur Umwandlung in Al_2O_3, während der thermischen Verdichtung (Sinterzyklus). Al_2O_3-Precursoren können mit Wasser hydrolysiert werden und damit in Al-Hydroxide (Vorstufen) umgewandelt werden ($Al(OH)_3$, $AlO(OH)$). Diese Vorstufen, oder alternativ auch direkt die Precursoren, wandeln sich während der Wärmebehandlung (bis 800 ^{0}C) durch Verlust von Wasser und/oder des organischen Anteils über verschiedene Modifikationen von Al_2O_3 (bis 1100 ^{0}C) letztlich zwischen 1100 ^{0}C und 1200 ^{0}C in α- Al_2O_3 (Korund) um. Zwischen 1200 ^{0}C und 1600 ^{0}C reagiert α- Al_2O_3 mit SiO_2 zu Mullit.

Bei einem Ausführungsbeispiel wurde poröses, über Glasblasen geformtes SiO_2 in eine Lösung von Al-Alcoholat gelegt. Die Hydrolysereaktion wird durch portionsweise Zugabe von Wasser vervollständigt. Über eine Wärmebehandlung bis 800 ^{0}C an Luft wird die metallorganische Verbindung in

Al_2O_3 umgewandelt und bei Temperaturen zwischen 1400 und 1600 ^0C erfolgt die Umwandlung zu Mullit.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumsilikaten, vorzugsweise Mullit bei dem SiO_2 zusammen mit einem Al_2O_3-Precursor einem Sinterprozess unterzogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** ein Al_2O_3-Precursor in flüssiger, pastöser oder löslicher Form verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** das SiO_2 als Formkörper verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** der SiO_2-Formkörper durch thermische Bearbeitung von SiO_2-Glas hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** der SiO_2-Formkörper durch Schmelzen von SiO_2-Glas hergestellt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** vor dem Sintern ein amorpher SiO_2-Formkörper mit einem flüssigen Al_2O_3-Precursor dotiert oder beschichtet wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** ein SiO_2-Formkörper in einen pastösen Al_2O_3-Precursor eingebettet wird.

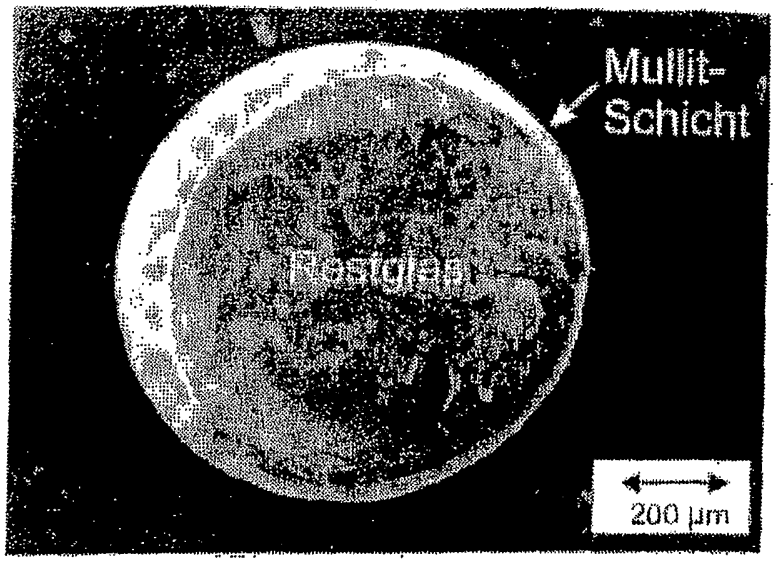
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** eine Al_2O_3-Vorstufe aus dem Al_2O_3-Precursor durch Hydrolyse erzeugt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** eine Al_2O_3-Vorstufe aus dem Al_2O_3-Precursor durch thermische Zersetzung erzeugt wird.

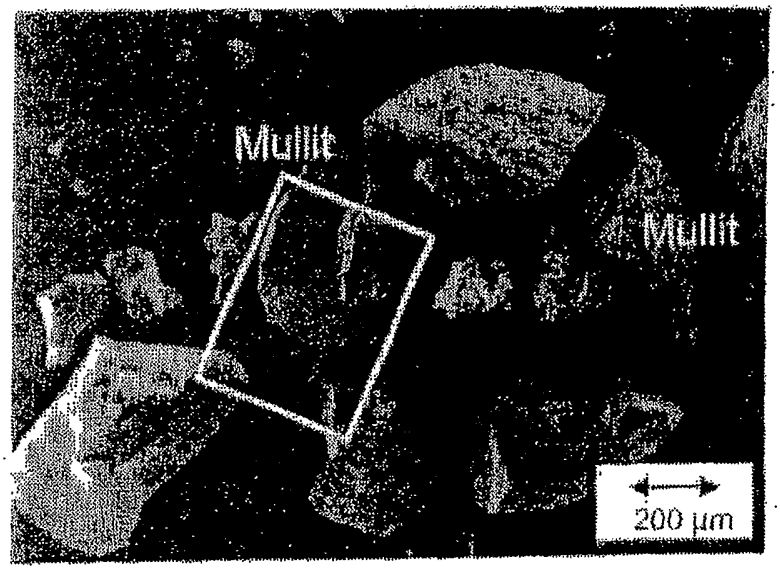
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** als Al_2O_3-Precursor Al-organische Verbindungen verwendet werden.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** als Al_2O_3-Precursor Ethyl- oder Propylaluminiumalkoholate verwendet werden.

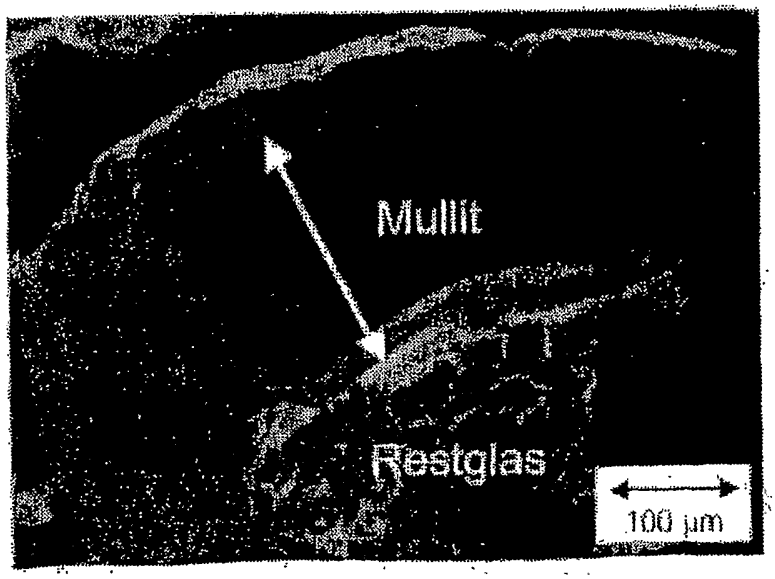
12. Mullitbauteil mit einem Glaskörper aus SiO_2 und einer Oberfläche aus Mullit.



Figur 1



Figur 2



Figur 3