



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 04 B 35/52
C 04 B 41/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

646 126

⑳① Gesuchsnummer:	4340/78	㉚③ Inhaber:	Dr. Hartmut Luhleich, Düren (DE)
㉚② Anmeldungsdatum:	21.04.1978		
㉚③ Priorität(en):	23.04.1977 DE 2718142 23.04.1977 DE 2718143	㉚② Erfinder:	Luhleich, Hartmut, Dr., Düren (DE) Pflaum, Peter, Jülich (DE) Dias, Francisco Joaquim, Jülich (DE) Naoumidis, Aristides, Dr., Jülich-Koslar (DE) Schirbach, Arno, Stolberg (DE) Nickel, Hubertus, Prof. Dr., Jülich-Koslar (DE)
㉚④ Patent erteilt:	15.11.1984		
㉚⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.11.1984	㉚④ Vertreter:	Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ Graphitkörper mit korrosionsfester Schutzschicht sowie Verfahren zu dessen Herstellung.

⑤⑦ Die unter Verwendung von mit einem Bindemittel überzogenen Teilchen aus Kohlenstoffmaterial gebildeten Graphitkörper weisen eine korrosionsfeste Schutzschicht auf. Der Graphitkörper ist dabei von einer oder mehreren aus dem Kohlenstoffmaterial und von der Innen- zur Aussenschicht bis auf etwa 50 Atom-% Silizium oder Zirkonium enthaltenden Schichten umhüllt.

Das Kunststoffmaterial kann natürlicher oder synthetischer Graphit sein.

Zur Herstellung der genannten Graphitkörper wird der aus Kohlenstoffmaterial gebildete Formkörper z.B. in ein unter Vakuum oder unter geringem Schutzgasdruck stehendes Siliciumbad getaucht und im Anschluss daran zur Bildung von Siliciumkarbid auf eine Temperatur von etwa 1'800°C aufgeheizt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Graphitkörper, der eine korrosionsfeste Schutzschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die korrosionsfeste Schutzschicht von innen nach aussen einen zunehmenden Siliziumgehalt bis zu 50% aufweist.

2. Graphitkörper gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenstoffmaterial natürlicher oder synthetischer Graphit ist.

3. Verfahren zur Herstellung von Graphitkörpern gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Siliziumpulver in einer Graphitpulver enthaltenden Phenolformaldehydharz-Lösung aufgeschlämmt und ein Graphitkörper sodann bis zur gleichmässigen Beschichtung ein- oder mehrmals in diese Aufschlämmung eingetaucht wird, worauf der so mit dieser Aufschlämmung überzogene Graphitkörper zum Verkoken in einer weiteren Verfahrensstufe unter Schutzgas auf eine zwischen 650 °C und 850 °C liegende Temperatur aufgeheizt und im Anschluss daran zur Bildung von Siliziumkarbid mit grosser Aufheizgeschwindigkeit auf eine Temperatur zwischen 1550 °C und 1800 °C aufgeheizt wird und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Aufschlämmungen des Siliziumpulvers mit zwischen 95 Atom-% und 50 Atom-% liegendem Kohlenstoffgehalt gebildet und der Graphitkörper sodann zunächst in das Bad mit dem geringsten Siliziumgehalt und dem höchsten Kohlenstoffgehalt und in der Folge jeweils in das Bad mit dem nächstniedrigeren Kohlenstoffgehalt getaucht wird, wobei der Formkörper nach jedem Eintauchen getrocknet und, um den Binder der zuvor aufgetragenen Schicht zu härten, einer Wärmebehandlung unterzogen wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Graphitkörpern gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst ein aus mit einem Bindemittel überzogenen Teilchen aus Kohlenstoffmaterial gebildeter Graphitkörper hergestellt wird und im Anschluss daran nach dem Verfahren gemäss Anspruch 3 auf den Graphitkörper schichtweise mehrere Umhüllungen in der Weise aufgebracht werden, dass die körpernahe Schicht den geringsten Gehalt an Silizium und die Aussenschicht den höchsten Gehalt an Silizium aufweist, worauf der so beschichtete Graphitkörper unter Schutzgas verkocht und im Anschluss daran zur Bildung von Siliziumkarbid in den Aussenschichten mit grosser Aufheizgeschwindigkeit auf eine Temperatur von 1550 °C bis 1800 °C gebracht wird.

Die Erfindung bezieht sich auf einen Graphitkörper, der eine korrosionsfeste Schutzschicht aufweist.

Formkörper aus Graphit finden als Tiegel oder sonstige Behälter in der chemischen Technik vielfach Anwendung, wenn es notwendig ist, Reaktionen bei hohen Temperaturen durchzuführen.

Aus Kohlenstoffmaterial gefertigte Geräte haben jedoch den Nachteil, dass sie, falls sie unter Sauerstoffeinfluss verwendet werden oder sich beispielsweise bei den Reaktionen Wasserdampf bildet, korrosionsempfindlich sind. Um diese nachteilige Wirkung zu vermeiden, hat man schon versucht, zum Schutz von aus Kohlenstoff oder Graphit gefertigten Tiegeln oder sonstigen Geräten Überzüge aus korrosionsfesten Stoffen vorzusehen. Eine zum bekannten Stande der Technik gehörende Massnahme, durch die dies erreicht werden soll, besteht darin, dass man auf den dem korrodieren-

den Einfluss ausgesetzten Flächen der Körper Beschichtungen aufgebracht hat. Nach diesen bekannten Verfahren wurden die Schichten durch Abscheiden von Siliziumkarbid oder Zirkoniumkarbid auf diesen Flächen gebildet. Eine andere bekannte Massnahme besteht darin, unter Verwendung eines Plasmas Siliziumkarbid oder Zirkoniumkarbid zu verflüssigen und auf die zu schützende Oberfläche der Reaktionsgefässe oder -geräte aufzusprühen. Ein Nachteil dieser bekannten Verfahren besteht jedoch darin, dass sie sehr aufwendig sind. Ein weiterer erheblicher Nachteil besteht darin, dass die auf diese Weise gebildeten Schichten und der als Werkstoff für die Tiegel oder sonstigen Geräte verwendete Kohlenstoff oder Graphit und das Siliziumkarbid oder Zirkoniumkarbid der gebildeten Schicht unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen. So liegt beispielsweise der Wärmeausdehnungskoeffizient der im allgemeinen verwendeten Kohlenstoffmaterialien bei Zimmertemperatur in der Grössenordnung von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$, während er für SiC $6,6 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Die nachteilige Folge dieses unterschiedlichen Verhaltens besteht darin, dass die SiC-Schicht häufig schon beim Abkühlen nach dem Aufbringen abplatzt, die Geräte somit bei ihrer bestimmungsgemässen Verwendung nur eine sehr geringe Lebensdauer aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Graphitkörper mit auf ihn aufgetragener Beschichtung, die auch bei hoher Beanspruchung eine lange Lebensdauer aufweist sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung zu schaffen. Das Verfahren soll ausserdem zur Erzeugung von Grossformteilen anwendbar sein.

Die Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil der Patentansprüche 1, 3 und 5 angegebenen Erfindung gelöst.

Ein so hergestellter Graphitkörper entspricht hinsichtlich Beanspruchbarkeit und Lebensdauer allen gestellten Anforderungen, insbesondere zeigte sich, dass die auf dem Graphitkörper gebildeten Siliziumkarbidschicht auch bei hohen Beanspruchungen fest mit ihm verbunden war.

Ausführungsbeispiel

Es wurde zunächst Graphit- und Siliziumpulver in unterschiedlichen Mengen in alkoholischen Phenolformaldehydharz-Lösungen aufgeschlämmt. Dabei wiesen die Lösungen folgende Gehalte auf:

1. Mischung (Si : C = 0,2 : 1)	
Masse Silicium:	278,4 g
Masse Phenolformaldehydharz:	250,0 g
Masse Graphit:	471,6 g
2. Mischung (Si : C = 0,4 : 1)	
Masse Silicium:	422,4 g
Masse Phenolformaldehydharz:	250,0 g
Masse Graphit:	327,6 g
3. Mischung (Si : C = 0,6 : 1)	
Masse Silicium:	510,4 g
Masse Phenolformaldehydharz:	250,0 g
Masse Graphit:	239,6 g
4. Mischung (Si : C = 0,8 : 1)	
Masse Silicium:	569,8 g
Masse Phenolformaldehydharz:	250,0 g
Masse Graphit:	180,2 g
5. Mischung (Si : C = 1 : 1) stöchiometrisch	
Masse Silicium:	612,5 g
Masse Phenolformaldehydharz:	250,0 g
Masse Graphit:	137,5 g

Der Graphitkörper wurde zunächst in die siliciumärmste Aufschlämmung getaucht, daraus herausgezogen und getrocknet. Danach wurde der Graphitkörper einer Wärmebehandlung unterzogen, um den Binder der ersten aufgetragenen Schicht zu härten. Diese Tauch-, Trocken- und Wärmebehandlung wird mit den übrigen Aufschlämmungen

wiederholt. Da der Siliciumgehalt der Aufschlämmung zunimmt, nimmt auch der Gehalt an Silicium in den Beschichtungen zu. Das wird gesteigert bis der Gehalt der Aussenschicht an Silicium dem stöchiometrischen Verhältnis von Silicium zu Kohlenstoff entspricht. Nach Aufbringen der letzten Schicht wird der schichtweise umhüllte Formkörper zum Verkoken des Binders auf etwa 700 °C unter Schutzgas aufgeheizt und sodann auf eine Temperatur von etwa 1800 °C gebracht, um zu erreichen, dass das Silicium sich mit dem Kohlenstoff des Graphitkörpers zu Siliciumkarbid umsetzt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird zunächst der Graphitkörper aus einer Masse aus mit einem Bindemittel überzogenen Graphit-, Kunstgraphitteilchen oder aus kunstgraphit-ähnlichen Werkstoffen gebildeten Teilchen ein Formkörper hergestellt und im Anschluss daran werden auf den Formkörper schichtweise eine oder mehrere aus einer aus dem Werkstoff für den Formkörper unter Beimischung von nahezu 0 Atom% bis etwa 50 Atom% Silicium gebildeten Masse Umhüllungen in der Weise aufgebracht, dass die körpernahe Schicht den geringsten Gehalt an Silicium und die Aussenschicht den höchsten Gehalt an Silicium aufweist, worauf der so beschichtete Graphitkörper unter Schutzgas bei Temperaturen zwischen 650 °C und 850 °C verkocht und im Anschluss daran zur Bildung von Siliciumkarbid in den Aussenschichten mit grosser Aufheizgeschwindigkeit auf eine Temperatur von etwa 1550 °C bis 1800 °C gebracht wird. Die nach diesem Verfahren hergestellten Formkörper entsprachen hinsichtlich Beanspruchbarkeit und Lebensdauer allen an sie gestellten Anforderungen.

Ausführungsbeispiel

Es wurde zunächst eine Masse aus Phenolformaldehydharz als Bindemittel und mit diesem überzogenen Teilchen aus Elektrographit gebildet und daraus ein Graphitkörper hergestellt. Im Anschluss daran wurde der zur Herstellung des Graphitkörpers verwendeten Masse mit Phenolformaldehyd umhülltes Siliciumpulver zugemischt. Dabei wurden Massen mit unterschiedlichem Siliciumgehalt gebildet, und zwar folgende Mischungen:

	1. Mischung (Si : C = 0,2 : 1)	
	Masse Silicium:	278,4 g
	Masse Phenolformaldehydharz:	250,0 g
	Masse Graphit:	471,6 g
5	2. Mischung (Si : C = 0,4 : 1)	
	Masse Silicium:	422,4 g
	Masse Phenolformaldehydharz:	250,0 g
	Masse Graphit:	327,6 g
	3. Mischung (Si : C = 0,6 : 1)	
10	Masse Silicium:	510,4 g
	Masse Phenolformaldehydharz:	250,0 g
	Masse Graphit:	239,6 g
	4. Mischung (Si : C = 0,8 : 1)	
	Masse Silicium:	569,8 g
15	Masse Phenolformaldehydharz:	250,0 g
	Masse Graphit:	180,2 g
	5. Mischung (Si : C = 1 : 1) stöchiometrisch	
	Masse Silicium:	612,5 g
	Masse Phenolformaldehydharz:	250,0 g
20	Masse Graphit:	137,5 g

Diese Mischungen wurden nacheinander in einer Schichtdicke von etwa 1 bis 2 mm Dicke auf den Graphitkörper aufgebracht, wobei die dem Graphitkörper benachbarte Schicht den niedrigsten Siliciumgehalt aufwies, also aus der ersten Mischung gebildet war und die folgenden Schichten nach aussen jeweils einen höheren Siliciumgehalt aufwiesen, und die Aussenschicht den höchsten Siliciumgehalt aufwies, also aus der fünften Mischung gebildet war. Im Anschluss daran wurde der so beschichtete Graphitkörper zum Verkoken bis auf eine Temperatur von 800 °C aufgeheizt. Daraufhin wurde der umhüllte Formkörper mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 30 °C/Min auf eine Temperatur von 1800 °C aufgeheizt und im Anschluss daran abgekühlt. Es zeigte sich, dass infolge des Aufheizens auf die vorbezeichnete Temperatur sich an der Aussenfläche eine Siliciumkarbid-Schicht gebildet hatte. Diese Schicht wies auch unter hoher Beanspruchung eine grosse Haftfestigkeit auf und besass die erwünschte Korrosionsfähigkeit.