



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1681/87	(51) Int.Cl.5	C 01 B 21/068
(22) Indleveringsdag: 02 apr 1987		C 01 B 21/072
(41) Alm. tilgængelig: 04 okt 1987		
(45) Patentets meddelelse bkg. den: 10 jan 1994		
(86) International ansøgning nr.: -		
(30) Prioritet: 03 apr 1986 FR 8604765		

(73) Patenthaver: \*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) Pulverformige nitrider af silicium og aluminium, fremgangsmåde til fremstilling af disse, samt granulater til gennemførelse af fremgangsmåden

(56) Fremdragne publikationer

1681-87

(57) Sammendrag:

Pulvere af metalcarbider og -nitrider med specifik overflade på mindst 30 m<sup>2</sup>/g, fortrinsvis 40-250 m<sup>2</sup>/g, i agglomerater sammensat af elementærpartikler og fortrinsvis med mindst 30% krystallinsk struktur, fremstilles ved dannelse af granulater med reguleret porevolumen bestående af et eller flere metaloxider, fortrinsvis SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> eller B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bindemiddel og eventuelt kompletterende carbon, carbothermisk reduktion, decarbonisering og opnåelse af pulvere.

Pulverne egner sig til fremstilling af keramiske materialer.

Den foreliggende opfindelse angår pulverformige nitrider af silicium og aluminium, der er opnået ved carbotermisk reduktion og nitrogenering af metaloxider, hvilke pulvere især er anvendelige til fremstilling af keramiske materialer. Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling disse pulvere.

Opfindelsen angår endelig granulater til brug ved gennemførelsen af fremgangsmåden som ovenfor beskrevet.

10

Man kender forskellige fremgangsmåder til fremstilling af siliciumnitrider til keramiske materialer. Uafhængigt af laboratoriefremgangsmåder, såsom den fremgangsmåde, der gør brug af reaktioner fremkaldt af laser eller af plasma, omtaler litteraturen i hovedsagen tre adgangsveje, nemlig reaktionen i gasfase ud fra halogenosilaner og methan eller ammoniak, direkte nitrogenering ud fra silicium og carbon eller nitrogen og carbotermisk reduktion i nærvær af en neutral atmosfære eller en nitrogenholdig atmosfære ud fra siliciumoxid og carbon (F.K. Van Dijen, R. Metselaar og C.A.M. Siskens. Spechsaal, bind 117, nr. 7, 1984, side 627-629). Til forskel fra teknikkerne der omfatter anvendelse af laser eller plasma, som er nævnt ovenfor, og som kan føre til nitrider med stor specifik overflade, dvs. overflader, som kan opnå eller overskride 100 eller 150 m<sup>2</sup>/g (se f.eks. Y Kizaki, T. Kandori og Y. Fujitani i Japanese Journal of Applied Physics, Bind 24, nr. 7, juli 1985, side 800-805, eller Y. Suyama, Robert M. Marra, John S. Haggerty og H. Kent Bowen i Am. Ceram. Soc. Bull. 64 (10) 1356-1359, 1985), fører vejen over carbotermisk reduktion til pulvere med lav specifik overflade, dvs. mindre end 20 m<sup>2</sup>/g. (Se f.eks. F.K. Van Dijen et al., op. cit., side 628, som angiver værdien 10-15 m<sup>2</sup>/g som den maksimale værdi, man kan opnå ved en optimal reaktion; David L. Segal i Chemistry & Industry, 19. august 1985, side 544-545, som anfører værdien 5 m<sup>2</sup>/g; Shi Chang Zhang og W. Roger Cannon i Journal of

35

American Ceramic Society, bind 67, nr. 10, side 691-695, som indikerer  $10,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

5 Den foreliggende opfindelse angår en hidtil ukendt familie af pulvere af nitrider opnået ved carbotermisk reduktion og i påkommende tilfælde nitridering, hvilke pulvere udviser en stor specifik overflade.

10 Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne pulvere og specifikke midler, der tages i brug ved denne fremgangsmåde.

15 Disse hidtil ukendte pulvere består af metalnitrider, og de er ejendommelige derved, at de udviser en specifik overflade på mindst  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , samt at de foreligger i form af agglomerater med middeldimensioner mindre end  $5 \mu\text{m}$  og bestående af elementære partikler, hvis middeldimensioner er mellem 10 og 50 nm.

20 Opfindelsen angår specifikt pulvere, hvori mindst 30% udviser en krystallinsk struktur. Opfindelsen angår endvidere pulvere, hvis specifikke overflade er mellem 40 og  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ .

25 Den specifikke overflade måles i forbindelse med denne opfindelse ved anvendelse af den såkaldte B.E.T. metode beskrevet af Brunauer, Emmett og Teller, J.A.C.S., 60, 309, 1938.

30 Tilsvarende er den krystallinske struktur bedømt ved røntgenstrålediffraktion i overensstemmelse med den metode, der er beskrevet af C.P. Gazzara og D.R. Messier i Bull. Am. Ceram. Soc., 56, 777-780, 1977.

35 Opfindelsen angår pulvere af nitrider af metaller valgt blandt silicium, aluminium.

Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling af de ovenfor beskrevne pulvere og især en fremgangsmåde til fremstilling af pulvere med høj og regulær specifik overflade, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig derved, at den omfatter følgende trin:

(a) fremstilling af granulater med reguleret porevolumen ud fra et eller flere metaloxider, et bindemiddel, der danner eller afgiver carbon senest under den carbotertermiske reduktion og, eventuelt, kompletterende carbon,

(b) reaktion til carbotertermisk reduktion af de under afsnit (a) opnåede granulater i nærvær af en atmosfære indeholdende nitrogen,

(c) decarbonisering og

(d) opnåelse af pulvere.

Endelig angår opfindelsen som indledningsvis nævnt granulater til brug ved gennemførelsen af den oven for beskrevne fremgangsmåde, og disse granulater karakteriseres ved at bestå af en agglomereret blanding af et eller flere metalliske oxider, idet bindemidlet, som danner eller afgiver carbonet, eller eventuelt carbon i sig selv, udviser et porevolumen, hvis værdi ligger mellem 0,1 og 3  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Trinnet (a) består deri, at man danner granulater med reguleret porevolumen. Ved denne behandling anvender man et eller flere metaloxider og en eller flere forbindelser eller grundstoffer tilførende carbon og udfyldende en funktion som bindemiddel.

Metaloxidet er valgt blandt:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Kornstørrelsesfordelingen af metaloxidet er alment betragtet mindre end 10  $\mu\text{m}$ , især i størrelsesordenen 0,1-5  $\mu\text{m}$ .

- 5 Man kan ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvende enten på ene side carbon og på den anden side et bindemiddel, eller et bindemiddel, der er i stand til at sikre tilførelsen af den for reaktionen nødvendige mængde carbon.
- 10 Når man på én gang anvender carbon og et bindemiddel, kan carbonet være valgt blandt forskellige variteter af carbon, især trækul, termisk kul, acetylsod, koks, kønrøg og grafit. Kornstørrelsesfordelingen af carbonet er alment mindre end 10  $\mu\text{m}$ , mere præcist i størrelsesordenen fra 0,1 til 5  $\mu\text{m}$ .
- 15

- Bindemiddel, som kan være 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 carboter-
- 20 misk reduktion, og som er tilbøjelige til at fremme agglomering af siliciumdioxid og derved at danne granulerne. Blandt sådanne produkter, der svarer til denne definition, kan man nævne stenkulstjære, harpikser eller
- 25 polymere, især termohærdelige sådanne, såsom phenolharpikser, f.eks. phenolformol, epoxyharpikser, polyimider, polyurinstoffer og polycarbonater.

- 30 Bindemidlet i den ovenfor anvendte betydning anvendes alment alene eller i kombination med carbon i en sådan mængde, at molforholdet

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

- 35 er større end 1, fortrinsvis mellem 2/1 og 60/1. Når man på én gang anvender carbon og et bindemiddel, udgør mæng-

den af bindemiddel mindst 2 vægt-% af blandingen siliciumdioxid + carbon.

5 Det eller de anvendte oxider, bindemiddel og eventuelt carbonet undergår en behandling til blanding og æltning. Behandlingen kan gennemføres inden for et bredt temperaturområde, som f.eks. kan strække sig fra omgivelsernes temperatur op til 200 °C, idet valget af temperatur blandt andre ting er betinget af valget af bindemiddel.

10

Efter denne reaktion formgives den således dannede pasta især ved ekstrudering, idet partiklerne, som er opnået f.eks. efter afskæring eller formaling af de stave, der dannes af ekstruderingsapparatet, med fordel opvarmes til 15 en temperatur, som muliggør opnåelse af tørring og/eller hærkning og/eller polymerisering af bindemidlet, hvilken temperatur kan befinde sig f.eks. mellem 50 og 250 °C, idet disse partikler derpå kan agglomereres til dannelse af granulater. Man kan ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved indvirkning på den mængde bindemiddel, der 20 tages i brug, og/eller ved indvirkning på forholdene med hensyn til temperatur og/eller tryk (f.eks. mellem 2 og 200 bar) under tilberedningen af granulaterne på præcis måde regulere porevolumenet i de til slut opnåede granu- 25 later, som underkastes den carbotermiske reduktion.

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

30

Disse granulater med reguleret porevolumen, især sådanne granulater, som omfatter en agglomereret blanding af siliciumdioxid, bindemiddeldannende carbon som ovenfor defineret og, eventuelt, kompletterende carbon eller forkokset bindemiddel, udviser i almindelighed et porevolumen, hvis værdi kan være valgt mellem 0,1 og 3 cm<sup>3</sup>/g (hvilken måling gennemføres med et kviksølvporosimeter i 35

området 0 x 2.000 bar).

Granulaterne kan foreligge i form af tabletter, af cylind-  
dre eller mere alment af partikler af regelmæssig eller  
5 uregelmæssig form. I almindelighed er den største dimen-  
sion af granulaterne større end 0,5 mm, fortrinsvis mel-  
lem 1 og 30 mm, hvilke værdier kun er anført som en indi-  
kation. Sådanne således definerede granulater udgør, som  
et specifikt middel til fremgangsmåden til fremstilling  
10 af ultrafine pulvere i overensstemmelse med den forelig-  
gende opfindelse, et andet formål med den foreliggende  
opfindelse.

I trin (b) af fremgangsmåden underkaster man det eller de  
15 anvendte oxider, bindemidlet, samt eventuelt carbonet,  
som er sammenblandet og agglomereret i form af granulater  
ifølge ovenfor beskrevne trin (a), en reaktion til carbo-  
termisk reduktion. Denne behandling kan alment gennemfø-  
res ved en temperatur, som kan befinde sig mellem 1.300  
20 og 1.600 °C. Denne reaktion gennemføres i nærvær af en  
atmosfære indeholdende nitrogen, eller som frigiver ni-  
trogen under reaktionsbetingelserne. Man anvender med  
fordel et overskud af nitrogen, der kan strække sig fra  
to til ti gange den for reaktionen nødvendige støkiome-  
25 triske mængde, hvilke værdier betragtes som udtrykkende  
en størrelsesorden. Eftersom reaktionen til carbatermisk  
reduktion frigiver oxygen (især i form af CO), vil man  
kunne følge forløbet af reaktionen indtil omdannelsen af  
den samlede mængde af metaloxid ved kontrollering af af-  
30 givelsen af CO.

Trinnet (c) er en behandling af decarbonisering med det  
formål at fjerne overskuddet af carbon tilført gennem  
bindemidlet og, eventuelt, direkte i form af carbon. Den-  
35 ne behandling kan med fordel gennemføres ved en tempera-  
tur mellem 500 og 800 °C. Den fortsættes fortrinsvis ind-  
til forbruget af den samlede mængde carbon, hvilket for-

brug vil kunne følges ved kontrollering af afgivelsen af forbrændingsgas, dvs. af CO og CO<sub>2</sub>.

5 Man opsamler efter afslutning af behandling til carboni-  
sering (trin (d)) produkterne ifølge opfindelsen, dvs. i  
form af partikler eller af agglomerater af partikler, der  
udviser en ekseptionel stor specifik overflade. Man kan  
eventuelt fortsætte med en behandling til desagglomerere-  
ring eller mere præcist til ensartethedgørelse af middel-  
10 diameteren af agglomeraterne, f.eks. ved formaling og  
sigtning.

Som det er blevet præciseret, udgør pulverne af nitrider  
i overensstemmelse med opfindelsen en hidtil ukendt fami-  
15 lie af pulvere af nitrider fremstillet ved carbotermisk  
reduktion og eventuelt nitridering i den udstrækning,  
hvorved sådanne pulvere udviser en specifik overflade,  
som på reproducerbar måde lader sig fremstille, og som er  
uden nogen sammenhæng med de specifikke overflader af  
20 pulvere fremstillet ved carbotermisk reduktion, således  
som de er beskrevet indtil nu. Disse hidtil ukendte pul-  
vere udgør foretrukne materialer ved fremstillingen af  
keramiske materialer, idet deres egenskaber især muliggør  
en bekvem frittering og opnåelse af fritterede genstande  
25 med høj densitet.

De efterfølgende eksempler belyser opfindelsen.

30

35

EKSEMPEL 1

Man blander i en blandemaskine 115 g af et siliciumdi-oxidpulver, hvis karakteristika er, som følger:

5

- Specifikt areal:  $180 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$
- Mediandiameter:  $2 \text{ } \mu\text{m}$
- Glødetab:  $11,46\%$
- Indhold af Si:  $40,53\%$

10

med 300 g af carbon i form af acetylensod, hvis karakteristika er:

15

- Specifikt areal:  $64 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$
- Mediandiameter:  $<3 \text{ } \mu\text{m}$
- Renhed:  $<99\%$ .

20

Blandeapparatet er forsynet med en varmekappe, igennem hvilken man lader cirkulere en varmeoverføringsvæske opvarmet til ca.  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Man tilsætter med det formål at opnå en masse, der lader sig ekstrudere, progressivt til blandingen af pulvere, der holdes i bevægelse, 660 g fyrretræstjære. Når den således sammensatte pasta udviser et homogent udseende og en stabil rheologi, ekstruderes den i form af stave med diameteren 5 mm i et apparatur, som gør det muligt at udøve tryk på ca. 80 bar.

25

30

Dette ekstruderede materiale tørres først progressivt i luft ved mellem omgivelsernes temperatur og  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Derpå forkokses det, når det har opnået en fast konsistens, ved en varmebehandling ved  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  i en strøm af nitrogen. Ved udgangen fra disse behandlinger til tørring og forkoksning er massetabet  $46,6\%$ .

35

398 g af dette hårde ekstruderede materiale underkastes derpå en carbotermisk reduktion i en nitrogenatmosfære. Til dette formål anbringer man det ekstruderede materia-

le, hvis porevolumen er  $0,73 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ , i en cylindrisk reaktor, der gennemstrømmes af en strøm af nitrogen med en hastighed på  $0,300 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$ . Man anvender et program til temperaturforhøjelse, som gør det muligt at bringe materialet op på temperaturen  $1.400 \text{ }^\circ\text{C}$  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 modstandsdygtighed. Man opsamler 314 g deraf.

Dette ekstruderede materiale opvarmes til en temperatur, der progressivt hæves til  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  under en strøm af luft og holdes ved denne temperatur i 15 timer. Man opsamler efter afkøling 48 g af et let beigefarvet pulver, hvis analyse med røntgenstrålediffraktion afslører, at det ikke indeholder målelige mængder af krystallinsk siliciumoxid (kvart eller cristoballit) og heller ikke noget tilbageværende carbon.

I modsætning hertil måler man tilstedeværelsen af to krystallinske varieteter af siliciumnitrid såvel som af en amorf fase. Man gennemfører en udregning af de respektive indhold af disse forskellige bestanddele under anvendelse af den metode, der er beskrevet af C.P. Gazzara og D.R. Messier, Bull. Am. Ceram. Soc., 56, 77-780, 1977.

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

Den specifikke overflade af dette pulver bestemt i overensstemmelse med den såkaldte BET-metode er  $88,8 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ .

EKSEMPEL 2

- Man blander i et blandeapparat med to arme, som svarer til det, der er anvendt i eksempel 1, 150 g siliciumdi-  
5 oxid og 400 g carbon af typen acetylen-sod (samme 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 således til blandingen, for at give den-  
10 ne en passende konsistens. Bunden af beholderen i blandeapparatet omfatter en ekstruderingsskrue, med hvilken man udpresser pastaen i form af ekstrudater med diameteren 6 mm.
- 15 Disse tørres derpå ved 150 °C i en ovn under vakuum. Under denne behandling polymeriserer harpiksen, og ekstrudaterne hærder. Deres porevolumen bestemt ved kviksølv-porosimetri er  $1,46 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ .
- 20 Derpå reimprægneres de med den samme phenolharpiks i form af en methanolisk opløsning indeholdende 20 vægt-% polymer. Man inkorporerer på denne måde 30,9 vægt-% beregnet på granulatene målt efter tørring i ovn. Porevolumen af granulatene tørret ved 120 °C bringes på denne måde til  
25  $0,97 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ . En aliquot del på 10 g af dette ekstruderede materiale anbringes i en vertikal reaktor, som gennemstrømmes af en nitrogenstrøm, hvis hastighed er ca. 20 liter pr. time.
- 30 Granulatene opvarmes derpå til 1.400 °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 granulat.
- 35 Overskuddet af carbon fjernes derpå ved forbrænding i luft. Behandlingen gennemføres analogt med eksempel 1. Det endelige slutprodukt vejer 1,22 g.

Analyse, som gennemføres ved røntgenstrålediffraktion, afslører, at den samlede mængde af siliciumoxid er blevet oplukket, at carbonet er fuldstændigt fjernet, og at der ikke er dannet noget oxinitrid  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ .

5

Man måler, idet man anvender den ovenfor beskrevne metode:

- 10
- 55%  $\alpha$   $\text{Si}_3\text{N}_4$
  - 15%  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$
  - 30%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorf.

Det således fremstillede siliciumnitrid udviser en specifik overflade på  $59 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ .

15

### EKSEMPEL 3

20 Man går frem analogt med eksempel 2. Indholdet af phenolharpiks indført ved successive imprægneringer med den methanoliske opløsning hæves imidlertid til 104% af massen af de oprindeligt tilstedeværende granulater. Porevolumenet af granulatene er  $0,48 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ . En aliquot del på 10 g underkastes den carbatermiske reduktion under de samme betingelser som beskrevet i eksempel 2.

25 produktet vejer 6,46 g. Det indeholder et betydeligt overskud af carbon, som fjernes ved forbrænding i overensstemmelse med den samme fremgangsmåde som ovenfor anvendt. Slutproduktet vejer 0,74 g.

30

Analyse af faserne gør det muligt at konstatere, at siliciumoxidet er blevet fuldstændigt oplukket, og at carbonet er fuldstændigt forsvundet. De eneste målelige krystallinske faser er varietterne  $\alpha$  og  $\beta$  af  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; de er ledsaget af en overvejende del, som er amorf. Man måler

35 ca. 40%  $\alpha$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  og 10%  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Det specifikke areal af dette siliciumnitrid er  $92 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ .

EKSEMPEL 4

Metaloxidet er  $\gamma$ -aluminiumoxid, som udviser følgende karakteristika:

5

- Specifikt areal:  $\sim 100 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$
- Mediandiameter:  $<4 \text{ }\mu\text{m}$
- Glødetab:  $6,9\%$
- Indhold af Si:  $>40,53\%$

10

85 g af dette produkt blandes med 300 g carbon i form af acetylen sod som i eksempel 1. Homogeniseringen gennemføres i et blandeapparat, der lader sig opvarme. Når blandingen synes homogen, inkorporerer man progressivt 660 g fyrretjære for at omdanne indholdet til en pasta, der lader sig ekstrudere. Ekstruderingen gennemføres ved  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , og produktet genfindes i form af tråde med diameteren 5 mm.

15

20

Disse tørres derpå ved  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  i 2 timer. Tabet af masse under denne behandling stiger til 22%

25

Det sammenpressede ekstruderede materiale opsamles for at forkokses under overstrømning med nitrogen. Herefter hæves temperaturen til  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , og man holder ved denne temperatur i 25 minutter, hvilket medfører et yderligere tab på 27% af den tørrede masse. Porevolumen er  $0,23 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ .

30

580 g af dette tørrede og forkoksede ekstruderede materiale underkastes derpå en behandling til carbonitriding under de samme betingelser som i eksempel 1. Behandlingen finder sted med den samme temperatur på  $1.400 \text{ }^\circ\text{C}$ , ved hvilken det ekstruderede materiale holdes i 4 timer, idet ovnen bliver gennemstrømmet med en strøm af nitrogen med hastigheden  $0,300 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$ .

35

Man opsamler efter afkøling 480,2 g sorte granulater, der især indeholder det carbon i overskud, som er blevet anvendt ved reaktionen.

5 Disse granulater formales i en mølle med knive. Det opsamlede pulver anbringes i en roterende cylindrisk reaktor.

10 Efter en gennemstrømning af rummet med nitrogen opvarmes pulveret til 500 °C, og luften gives adgang til ovnen, hvori man kontrollerer indholdet af oxygen i udstrømningsgasserne. Lufthastigheden modificeres på en sådan måde, at indholdet af oxygen ved udgangen ikke overstiger 2 volumen-%. Ved afslutningen af behandlingen hæves temperaturen til 650 °C for at opnå forbrænding af det tilbageværende carbon. Man opsamler til sidst 67,2 g af et  
15 pulver med en grå-beigefarvet farve.

20 Analyse af faserne gennemført ved røntgenstrålediffraktion afslører det fuldstændige fravær af aluminiumoxid og af carbon. Den eneste målte krystallinske fase er AlN (52%) ledsaget af en amorf fase.

25 Den specifikke overflade af dette aluminiumnitrid er  $34 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ .

#### EKSEMPEL 5

30 Man gennemfører i et blandeapparat blandingen af 85 g  $\gamma$ -aluminiumoxid identisk med det, der er beskrevet i eksempel 4, og 300 g carbon af typen acetylsod som anvendt i eksempel 1 samt 1,5 liter af en vandig opløsning indeholdende 125 g phenolharpiks "Fen-0-Fen" og 25 g polymerisationskatalysator.

35 Dette indhold ekstruderes i form af tråde med diameteren 6 mm.

Disse tørres først ved 130 °C i en ovn under vakuum.

Efter denne sammenpresning imprægneres det ekstruderede materiale med en methanolisk opløsning af harpiks identisk med den, som er anvendt i eksempel 2. Idet man gentager denne behandling, når man frem til at inkorporere 64% harpiks udover den totale masse af det ekstruderede materiale.

10 Granulaterne, hvis porevolumen er  $1,0 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ , undergår derpå den carbotermiske reduktion under de samme betingelser som beskrevet i eksempel 4. Dette fører til et massetab på 29%.

15 Tilsvarende decarboniseres de derpå i overensstemmelse med den fremgangsmåde, der er anvendt i eksempel 4. Det overskydende carbon, som er fjernet, repræsenterer 87,45% af den samlede masse før behandlingen. Man opsamler til sidst et pulver, i hvilket aluminiumoxidet og carbonet  
20 ikke længere forefindes. Dette slutprodukt består af aluminiumnitrid, hvis specifikke areal er  $76 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ , og hvori den krystallinske fase udgør 35%.

25 P a t e n t k r a v :

-----

1. Pulverformige nitrider af silicium og aluminium opnået ved carbotermisk reduktion og ved nitrogenering af metaloxider, hvilke pulvere især er anvendelige til fremstilling af keramiske materialer, k e n d e t e g n e t ved, at de har et specifikt overfladeareal på mindst  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  og foreligger i form af et agglomerat med en middel-dimension mindre end  $5 \text{ }\mu\text{m}$  og bestående af elementærpartikler, hvis middel-dimensioner ligger mellem 10 og 50 nm.

30

35

2. Pulver ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mindst 30% af pulveret udviser en krystallinsk struktur.
3. Pulver ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at den specifikke overflade ligger mellem 40 og 250 m<sup>2</sup>/g.
4. Fremgangsmåde til fremstilling af pulverformige nitri-  
der af silicium og aluminium ifølge krav 1-3, k e n d e -  
t e g n e t ved, at den omfatter:
- (a) fremstilling af granulater med reguleret porevolumen ud fra et eller flere metaloxider, et bindemiddel, der afgiver carbon senest under den carbotermske reduktionsreaktion og eventuelt, kompletterende carbon,
- (b) omsætning ved carbotermsk reduktion af de under afsnit (a) opnåede granulater og gennemførelse af dette i nærvær af en nitrogenatmosfære,
- (c) decarbonisering af den opnåede reaktionsblanding, og
- (d) udvinding af det ønskede pulver.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at der som bindemiddel anvendes naturlige eller syntetiske stoffer, som omdannes til carbon under reaktionsbetingelserne ved den carbotermske reduktion, og som understøtter agglomerering af oxiderne.
6. Granulater til brug ved gennemførelse af fremgangsmåden ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at granulatene består af en agglomereret blanding af et eller flere metalliske oxider, idet bindemidlet, som danner carbonet, eller eventuelt carbon i sig selv, udviser et porevolumen hvis værdi ligger mellem 0,1 og 3 cm<sup>3</sup>/g.