



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 17 613 T2 2005.08.25

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 064 224 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 17 613.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/IB99/00441

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 906 402.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/047454

(86) PCT-Anmeldetag: 16.03.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 23.09.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 03.01.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 26.05.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25.08.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C01B 21/06

C01B 21/076, C01B 21/082, C01B 31/30

(30) Unionspriorität:

9803393 16.03.1998 FR

(73) Patentinhaber:

SEP Bienvenu-Lacoste, Ville-la-Grand, FR

(74) Vertreter:

RACKETTE Partnerschaft Patentanwälte, 79098  
Freiburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

BIENVENU, Gerard, F-74250 Viuz-en-Sallaz, FR;  
LACOSTE, François, F-92200 Neuilly-sur-Seine,  
FR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOMPLEXER PULVERFÖRMIGER KERAMIK AUS FEUERFESTEN METALLEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bestimmter komplexer pulverförmiger Keramik aus feuerfesten Metallen, nach dem ein Oxid von mindestens einem dieser Metalle mit einem Reduktionsmetall und mit einem reinen oder in fester Form kombinierten Nichtmetall gemischt wird, das entstehende Gemisch auf eine Ausgangsschwellentemperatur einer sich selbst ausbreitenden Reaktion erwärmt wird, um die Herstellung einer pulverförmigen Keramik zu bewerkstelligen.

**[0002]** Bei der komplexen Keramik handelt es sich um Verbindungen, die ein metallisches Netz dieser Metalle umfassen, in das Atome von Nichtmetallen eingefügt sind. Das Interesse solcher Verbindungen besteht darin, die Eigenschaften von Metallen mit denen von Keramik zu verbinden. Durch ihre Härte sind diese Materialien besonders verschleißfest und beispielsweise für den Einsatz in der Herstellung von Schneidewerkzeugen oder Polierprodukten geeignet. Ihre gute Beständigkeit gegen chemische Angriffe und ihre gute elektrische Leitfähigkeit ermöglichen andererseits interessante Anwendungen in bestimmten chemischen, elektronischen und elektrochemischen Bereichen.

**[0003]** Der Großteil dieser Keramik wurde in der Form dünnsschichtiger Beläge in komplizierten und teuren physikalischen oder chemischen Abscheidungsverfahren (PVD bzw. CVD) hergestellt. Diese Verfahren, die es ermöglicht haben, die wichtigsten Merkmale dieser Keramiken zu messen, ermöglichen jedoch nicht deren Herstellung in industriellen Mengen in Form von submikronischen Pulvern, die für eine Vielzahl von Anwendungen erforderlich sind. Die derzeit verwendeten Verfahren zur Herstellung von Keramiken liefern nur relativ große Körner, die anschließend gemahlen werden müssen, aber deren Korngröße auch nach dem Mahlen nicht unter ein paar Mikron sinkt.

**[0004]** In FR-2 609 461 wurde vorgeschlagen, Keramikverbindungen herzustellen, die aus einem Nichtmetall und einem feuerfesten Metall gebildet sind, wonach das Nichtmetall mit einem Reduktionsmetall in einem Flüssigbad, das mindestens teilweise aus einem geschmolzenen Salz des Reduktionsmetalls besteht, um eine Zwischenverbindung von salzigem Charakter zu erhalten, die das Reduktionsmetall und das Nichtmetall in Lösung in dem Bad kombiniert. Anschließend wird in dieses Bad ein reduzierbares Salz des feuerfesten Metalls in einer geteilten Form, direkt verteilt auf die Gesamtheit des Bades, eingespritzt, um das Pulver durch Umsetzung des reduzierbaren Salzes mit der Zwischenverbindung des feuerfesten Metalls zu produzieren.

**[0005]** Die durch dieses Verfahren bereit gestellte

Technologie ist mit einem hohen Investitionsaufwand verbunden. Das Verfahren selbst erfordert eine große Anzahl von Schritten und bringt folglich hohe Produktionskosten mit sich. Außerdem ist es mit diesem Verfahren nicht möglich, Keramik aus feuerfesten Metalloxiden herzustellen, welche die preiswerteste Form darstellen, in der die zur Herstellung dieser Keramik verwendeten feuerfesten Metalle zu beschaffen sind, was der Preis der so produzierten Keramik nochmals verteuert.

**[0006]** In „Preparation of TiC Powder from TiO<sub>2</sub> by SHS Process“ von Bok Suk Kang et al., J. vom Korean Inst. Of Met. & Mater., Vol. 31, Nr. 5, (1993) ist bereits vorgeschlagen worden, TiC-Pulver von submikronischer Granulometrie aus TiO<sub>2</sub>, gemischt mit Mg und C, herzustellen, das gemäß dem Verfahren der selbsterwärmenden Synthese, besser bekannt unter der Bezeichnung SHS (self heating synthesis) umgesetzt wird. Dieser Artikel analysiert den Einfluss der Eigenschaften von Mg und Kohlenstoff auf die Endqualität des Produkts. Der Artikel untersucht ebenfalls den Einfluss der Größe der Mg-Teilchen und der Mischzeit der Reaktanden. Das MgO und das restliche Mg werden durch Filtration in einer 20%igen HCl-Lösung eliminiert. Das erhaltene Pulver ist aus runden Teilchen von 0,3–0,4 µm mit einer zusammengedrängten Verteilung gebildet.

**[0007]** Es ist jedoch festzustellen, dass die Autoren dieses Artikels sich auf die Herstellung von TiC und nur von Mg als Reduktionsmetall beschränken. Das Magnesium weist den Nachteil auf, dass es einen Siedepunkt von 1.103 °C hat, was in Bezug auf die adiabatische Temperatur der Umsetzung niedrig ist. Diese besitzt also einen fast explosiven Charakter, was eine industrielle Anwendung problematisch macht. Andererseits kompliziert die Schwierigkeit, einen auf hohe Temperatur erwärmten magnesiumhaltigen Stoff die letzte Spülung des Pulvers durch eine Säurelösung.

**[0008]** In der US-4 459 363 ist bereits ein Verfahren zur Synthese von Nitriden vorgeschlagen worden, das darin besteht, dass das Oxid eines Metalls durch Mg oder Ca reduziert wird und der nötige Stickstoff durch Zusatz von Nitriden, vorzugsweise NaN<sub>3</sub>, zugeführt wird. Die Verwendung von Nitrid ist eher der Explosivstoffindustrie als der Keramikindustrie zuzuschreiben. Die Gefahr einer explosiven Zersetzung ist derart, dass eine Anwendung von industriellem Ausmaß kaum vorstellbar ist, weil die hohe Instabilität des Ions N<sub>3</sub><sup>-</sup> bekannt ist. Außerdem stellt die in allen in diesem Dokument genannten Beispielen vorhandene Freisetzung von Natrium einen zusätzlichen Nachteil dar, denn der Siedepunkt dieses Elements ist in Bezug auf die adiabatischen Temperaturen der beabsichtigten Umsetzungen sehr niedrig, so dass Überdrücke zu befürchten sind.

**[0009]** Mit zahlreichen Syntheseumsetzungen durch SHS ist experimentiert worden (vgl. IP BOROVINSKAYA in Pure and Applied Chemistry – Vol 64, Nr. 7, Seite 919-940; 1992). Das Prinzip, erst die metallocärmische Reduzierung eines Metalloxids vorzunehmen, bevor es mit einem anderen Element kombiniert wird, ist völlig klassische. Die gemäß diesem Prinzip durchgeführten wichtigsten Synthesen sind in Tabelle 1 dieses Artikels zusammengefasst. Die geplanten Reduktionselemente sind Magnesium oder Aluminium, und Kalzium wird überhaupt nicht erwähnt. Die Synthese der Nitride ist ausgehend von Stickstoff, gasförmigem Ammoniak oder sehr stickstoffhaltigen Verbindungen, die allerdings sehr explosionsgefährdet sind, vorgesehen. Ebenso wird die Synthese von Kohlenstoffverbindungen anhand gasförmiger Verbindungen  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  vorgesehen. Der Nachteil fasst aller untersuchter Umsetzungen liegt in der Notwendigkeit, Behältnisse verwenden zu müssen, die beständig gegen sehr hohe Temperaturen wie auch gegen hohe Drücke sind. Es ist nicht verwunderlich, dass unter diesen Bedingungen wenig, ja sogar keine industriellen Anwendungen daraus hervorgegangen sind.

**[0010]** Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, mindestens teilweise die Nachteile der oben beschriebenen Verfahren zu beseitigen, um in kontrollierter Weise komplexe, pulverförmige Keramik mittels einer Selbsterwärmung ausgehend von Reaktanden in Festphasen, die industriell verfügbar sind und kein Druckbehältnis erfordern, herstellen zu können.

**[0011]** Zu diesem Zweck hat die Erfindung ein Herstellungsverfahren der oben genannten Art gemäß Anspruch 1 zum Ziel.

**[0012]** Diese Erfindung hat ebenfalls ein Karbid, Nitrid, Karbonitrid, Oxikarbid, Oxinitrid, Mischnitrid oder -karbid zum Ziel, das gemäß einem der im Folgenden beschriebenen Verfahren erhalten wird. Insbesondere und vorteilhafterweise handelt es sich bei den Mischkarbiden um  $TiC/HfC$  in einem typischen Molverhältnis von 40/60.

**[0013]** Der Vorteil, feuerfeste Metalle in Form von Oxid einzubringen, liegt in der Tatsache, dass es sich um eine chemisch preiswerte Form handelt, die allgemein als sehr feines Pulver erhältlich ist.

**[0014]** Es gibt mehrere Gründe, die dazu geführt haben, Kalzium dem Magnesium vorzuziehen. Sein Siedepunkt ( $1.483^{\circ}C$ ) ist deutlich höher als der von Magnesium ( $1.103^{\circ}C$ ) und gut angepasst an die Temperaturen, bei denen die Syntheseumsetzungen stattfinden. Das Kalzium ist im Handel in Form von Pulver oder gleichmäßigen Kugeln erhältlich, deren Granulometrie sich besonders gut für die Ausführung der Umsetzungen eignet. Schließlich lässt sich das

bei der Umsetzung gebildete Kalziumoxid leicht in angesäuertem Wasser lösen, so dass es sehr leicht mittels Säurespülung eliminiert werden kann.

**[0015]** Es ist möglich, den zur Herstellung der Karbide erforderlichen Kohlenstoff der Karbidsynthese entweder rein, in Form von Kohlenstoffpulver, oder in Form von Kalziumkarbid  $CaC_2$  zuzuführen, wobei diese Verbindung es ermöglicht, zugleich das Nichtmetall und einen Teil des Reduktionsmetalls zuzuführen, die zur Herstellung erforderlich sind. In beiden Fällen sind die Produkte ohne weiteres und zu sehr günstigen Preisen im Handel erhältlich.

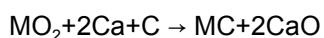
**[0016]** Das Kohlenstoffpulver bietet den Vorteil, dass es in einer sehr feinen Granulometrie verfügbar ist, was ein sehr intensives Mischen mit den anderen Reaktanden ermöglicht. Seine vollständige Trennung mit dem aus der Synthese resultierenden Keramikpulver im Fall eines Überschusses ist jedoch heikel. Um diesen Nachteil auszugleichen, wird ein Überschuss an Ca zugegeben, das sich mit dem Kohlenstoff verbindet.

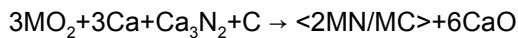
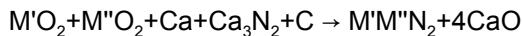
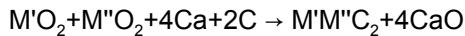
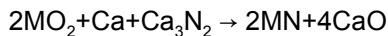
**[0017]** Das Kalziumkarbid bietet den Vorteil, dass es einen Teil des zur Umsetzung benötigten Reduktionskalziums in einer sehr wirtschaftlichen Form bereitstellt. Und bei einem Überschuss am Ende der Umsetzung zerstetzt es sich während der Säurespülung in gasförmiges  $C_2H_4$  und in  $CaO$  und hinterlässt also keine Rückstände im synthetisierten Keramikpulver.

**[0018]** Der zur Synthese der Nitride benötigte Stickstoff wird vorteilhafterweise in Form von Kalziumnitrid  $Ca_3N_2$  bereit gestellt, bei dem es sich um ein pulverförmiges Produkt handelt, das als feines Pulver erhältlich ist, das leicht zu verarbeiten ist und bei dem keine Gefahr einer explosionsartigen Zersetzung besteht. Es ist ein Produkt, das sich leicht durch einfache Umsetzung von gasförmigem Stickstoff auf dem Kalzium in einem Ofen mit geregelter Temperatur herstellen lässt. Es ermöglicht außerdem einen Teil des Reduktionskalziums zuzuführen.

**[0019]** Im Fall von Karbonitridsynthese kann das Kalzium in Form von  $CaCN_2$  zugeführt werden, das ebenfalls ohne weiteres in Pulverform erhältlich ist. Man kann Karbonitride auch durch Mischen von  $CaC_2$  und  $Ca_3N_2$  in geeigneten Verhältnissen synthetisieren.

**[0020]** Die gemäß den bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ausgeführten Umsetzungsbeispiele sind folgender Art:





**[0021]** Wobei M für ein feuerfestes Metall steht.

**[0022]** In jeder der oben aufgeführten Umsetzungen kann das einzige Oxid  $\text{MO}_2$  durch ein Gemisch aus zwei verschiedenen feuerfesten Metalloxiden  $a\text{M}'\text{O} + (1-a)\text{M}''\text{O}_2$  in bestimmten Molverhältnissen a und  $(1-a)$  ersetzt werden, so dass es möglich ist, Mischkeramik der aus zwei Metallen zu erhalten.

**[0023]** Diese Art der Umsetzung kann interessant sein, weil aus "Material selection for hard coatings" von H. Holleck, Journal Vac. SCI. Tecnol A4(6) Nov/Dez (1986), bekannt ist, dass „in Mischkarbid aus zwei Metallen eine deutlich höhere Härte aufweist als die jeweiligen Karbide der beiden Metalle, aus denen das Mischkarbid besteht, und dass diese Härtezunahme besonders spektakulär war in dem Fall, wenn es sich bei den zwei Bestandteilen des Mischkarbids um Ti und Hf handelt, wie in [Fig. 7](#) veranschaulicht ist.“

**[0024]** Gemäß den übernommenen Ausführungen können zu hohe Temperaturen erreicht werden, die den guten Ablauf der gewünschten Synthesenumsetzung beeinträchtigen können. Mehrere Mittel sind verfügbar, um die Temperatur zu regulieren: Man kann die Form und das Volumen des Reaktors wählen. So hat ein in Luft platziert Röhrenreaktor ausgezeichnete Ergebnisse geliefert, die sich gegebenenfalls noch durch ein äußeres Abkühlen in Wasser verbessern lassen.

**[0025]** Man kann auch ein schmelzbares Salz wie z.B. NaCl hinzufügen, das beim Schmelzen Wärme aufnimmt. Es wurde festgestellt, dass das Hinzufügen von NaCl die Kinetik der Umsetzung erhöht. Und weil dieses Salz außerdem wasserlöslich ist, kann es zusammen mit dem bei der Umsetzung gebildeten Kalk eliminiert werden.

**[0026]** Schließlich kann man den Ausgangsprodukten einen gewissen Anteil der nach der Umsetzung erhaltenen Produkte hinzufügen, zum Beispiel Kalk oder Keramik.

**[0027]** Will man Keramikzusammensetzungen in Form submikronischer Teilchen herstellen, dann ist die Größe der Ausgangsteilchen von Metalloxiden vorzugsweise ebenfalls submikronisch.

**[0028]** In bestimmten Anwendungen, wo größere Keramikteilchen gefordert sind, können reichlich

preiswerte Oxide wie zum Beispiel Ilmenit- oder Zirkonsand verwendet werden. Um nach der Umsetzung die reine Keramik zu erhalten, müssen anschließend die mit dem Reduktionsmetall gebildeten Oxide durch einen selektiven chemischen Angriff eliminiert werden. Man kann auch, wenn dies für die vorgesehene Verwendung des hergestellten Keramikpulvers vorteilhaft ist, die gebildeten Oxide belassen.

**[0029]** Die beigefügten Zeichnungen veranschaulichen schematisch und als Beispiel zwei Ausführungsformen der Anlage zur Ausführung des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung sowie erklärende Diagramme und Fotos.

**[0030]** [Fig. 1](#) ist das Schema der ersten Ausführungsform;

**[0031]** [Fig. 2](#) ist das Schema der zweiten Ausführungsform;

**[0032]** [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) sind zwei MEB-Fotos von zwei gemäß dem Verfahren hergestellten Keramikpulvern;

**[0033]** [Fig. 5](#) ist das Diffraktionsspektrum X, das die genaue Analyse des Gehalts an Unreinheiten eines Keramikpulvers wie TiN ermöglicht;

**[0034]** [Fig. 6](#) ist das Diffraktionsspektrum X eines Mischkarbids aus Titan und Kafnium;

**[0035]** [Fig. 7](#) ist ein dem oben erwähnten Artikel von H. Holleck entnommenes Diagramm, das die Härte von Mischkarbiden in Abhängigkeit von den jeweiligen Konzentrationen zweier Metalle zeigt.

**[0036]** Die Vorgehensweise zur Ausführung des Verfahrens besteht darin, dass zunächst ein stöchiometrisches Verhältnis von Metalloidpulver mit, je nach Fall, entweder einem Kohlenstoff- oder Kalziumkarbidpulver oder einem Kalziumnitridpulver in einem industriellen Mischgerät intensiv gemischt werden. Um ungewollte Umsetzungen während des Mischens auszuschließen, ist vorher sicherzustellen, dass das Metalloidpulver vollkommen trocken ist, was durch Ofentrocknung bei  $110^{\circ}\text{C}$  während einer Stunde bewerkstelligen lässt. Wenn dieses erste Gemisch hergestellt ist, fügt man eine Menge Kalziumpulver von mehr als 10 % der theoretischen stöchiometrischen Menge hinzu, um das endgültige Gemisch zu erhalten.

**[0037]** Die Umsetzung wird durch mäßiges Erwärmen der gesamten oder eines Teils der Masse ausgelöst. Da die Umsetzung im Wesentlichen exothermisches ist, breitet sie sich schnell aus, sobald ein Teil des Gemisches auf eine Schwellentemperatur  $T_s$  zur Auslösung der Umsetzung gebracht worden ist. Das

Erwärmen kann in einem Ofen, mit einem Brenner, durch Induktion oder ein beliebiges anderes geeignetes Verfahren erfolgen.

**[0038]** Obschon es ohne weiteres möglich ist, direkt in der Atmosphäre zu arbeiten, indem man etwas mehr Reduktionsmetall vorsieht, wird vorgezogen, unter Abdeckung mit einem neutralen Gas wie z.B. Argon vorzugehen, um den Oxidationsbehälter zu schützen.

**[0039]** Das Prinzipschema der Anlage zur Ausführung des Verfahrens, das in [Fig. 1](#) dargestellt ist, zeigt einen Tiegel **1** aus handelsüblichem Stahl XC38 zur Aufnahme des Gemischs der Reaktanden **2**. Dieser Tiegel **1** ist in einem geschlossenen Behältnis **3** aus nichtrostendem, feuerfestem Stahl angeordnet, der durch eine Versorgungsleitung **4** mit einer Quelle neutralen Gases, insbesondere Stickstoff für die Nitride und Argon für die Karbide, verbunden ist. Ein Thermopaar wird in eine am Boden des Tiegels **1** angebrachte Aufnahme eingeführt. Dieses geschlossene Behältnis **3** wird in die Muffel **5** eines Elektroofens von 3,3 kW gegeben. Informationshalber betrug in den folgenden Beispielen das Volumen des Behälters **3** drei Liter und das des Tiegels **1** ungefähr 500 cm<sup>3</sup>.

**[0040]** Die ersten Versuche wurden mit großer Vorsicht durchgeführt, weil eine explosive Reaktion befürchtet werden konnte. Überraschenderweise wurde jedoch festgestellt, dass die Umsetzung einsetzte, als die Temperatur des Behälters je nach Fall zwischen 450 °C und 800 °C betrug, und sich selbst ohne signifikanten Überdruck in dem gesamten Volumen der Reaktanden ausbreitete. Nach dem Abkühlen wurde festgestellt, dass das Umsetzungsprodukt eine leicht teilbare pulverförmige Masse war.

**[0041]** Nach dem Waschen mit Salzsäure, Filtration auf einem Filter vom Typ Büchner und Trocknen im Vakuum bei 60 °C entstanden Pulver von sehr feiner Granulometrie, typischerweise im Bereich von 0,35 µm, wie im MEB bestätigt wurde. Die chemische Reinheit lag im Bereich von 98 %, und überraschenderweise haben sich sehr wenig Kornanhäufungen gebildet, die leicht durch ein Mahlen bei geringer Intensität aufgelöst werden konnten.

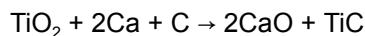
**[0042]** Im Anschluss an diese ersten gelungenen Versuche wurde mit einer vereinfachten Ausführungsweise der Umsetzung mit Hilfe der schematisch in [Fig. 2](#) dargestellten Anlage experimentiert. Ungefähr 1 kg Umsetzungsmasse **6** wurde in eine flache Kokille **7** aus Kohlenstoffstahl von 9 cm Breite auf 50 cm Länge und 3 cm Tiefe gegeben, also ein Volumen von ungefähr 1.350 cm<sup>3</sup>, die mit einem Deckel **8** verschlossen wurde. Diese Kokille **7** wird in ein parallelflaches Behältnis **9** aus Stahl gegeben, die mit einem Deckel **10** verschlossen wird. Eine Zuführleitung **11**

mündet an einem Ende des Behälters **9** und ist mit einer Quelle neutralen Gases **12** wie z.B. Stickstoff oder Argon verbunden. Ein Ablenker **11a** lenkt dieses Gas zum Boden des Behälters **9**. Um das Ausspülen von deren Innenraum mit dem neutralen Gas zu ermöglichen, wird am anderen Ende dieses Behälters senkrecht zum Ende der Kokille eine Abfuhröffnung **13** angebracht. Diese Öffnung **13** dient auch zum anzünden der Masse **6** und kann während des anschließenden Abkühlens geschlossen werden, um Oxidation zu vermeiden. Nach dem Anzünden setzt sich die Umsetzung mit variabler Geschwindigkeit je nach Art der Masse, der thermischen Eigenschaften der Kokille **7** und der Menge neutralen Gases fort.

**[0043]** Nach dem Abkühlen wird die Masse nach und nach in einen Reaktor aus nichtrostendem Stahl mit konischem Boden (nicht dargestellt) und versehen mit einem Rührwerk gegeben, der ungefähr 10 l Leitungswasser enthält. Nachdem eventuelle Gasfreisetzung aufgehört haben, wird das Rührwerk eingeschaltet, und nach und nach wird Essigsäure hinzugefügt, wobei ständig der pH kontrolliert wird. Bei Erreichen der Neutralität lässt man dekantieren, man entzieht die aufschwimmende Lösung und ersetzt diese durch Leitungswasser. Falls erforderlich fügt man erneut Essigsäure bis zum Erreichen der Neutralität hinzu. Nach einigen Stunden Röhren wird erneut dekantiert, und das Leitungswasser wird durch entmineralisiertes Wasser ersetzt. Das Pulver wird zwei Stunden lang mit diesem Wasser umgerührt, und man dekantiert das Pulver, das nach Eliminieren des aufschwimmenden Wassers unten am Reaktor abgezogen wird. Das Pulver wird schließlich gefiltert und in einem Reaktor im Vakuum getrocknet.

#### BEISPIEL NR. 1

**[0044]** Herstellung von TiC aus TiO<sub>2</sub>, Ca und C durch die Umsetzung:



**[0045]** Man verwendet 480 g TiO<sub>2</sub> in Form von dehydratisiertem submikronischem Pulver, 72 g Kohleschwarz und 530 g Ca in Kugeln mit einem Durchmesser von weniger als 500 µm (also einem Kalziumüberschuss von ungefähr 10 % auf die theoretische stöchiometrische Menge).

**[0046]** Nachdem erst TiO<sub>2</sub> und der Kohlenstoff gemischt wurden, wird das Kalzium hinzugefügt und seinerseits in einem mechanischen Mischgerät gemischt. Die Masse wird unter Argonstrom in die Kokille gegeben und an einem Ende mit einem Brenner angezündet. Die Umsetzung erfolgt in ungefähr 3 Minuten. Nach dem Abkühlen unter Argon wird das pulverförmige Gemisch wie zuvor beschrieben behandelt.

**[0047]** Man erhält 349 g TiC in Form eines gut kristallisierten, submikronischen Pulvers mit einer mittleren Granulometrie von 0,7 µm. Der Sauerstoffgehalt beträgt 0,6 %.

### BEISPIEL 2

**[0048]** Herstellung von TiC aus TiO<sub>2</sub>, Ca und CaC<sub>2</sub> durch die Umsetzung:

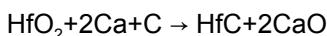


**[0049]** Man verwendet 450 g TiO<sub>2</sub>, 225 g CaC<sub>2</sub> und 370 g Ca.

**[0050]** Man verfährt wie schon zuvor. Die erhaltene Menge TiC beträgt in diesem Fall 325 g. Das Pulver ist identisch mit dem von Beispiel 1 aber sein Sauerstoffgehalt ist mit 1,5 höher.

### BEISPIEL 3

**[0051]** Herstellung von HfC aus HfO<sub>2</sub>, Ca und C durch die Umsetzung:

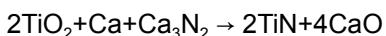


**[0052]** Man verwendet 737 g HfO<sub>2</sub>, 42 g Kohlenstoff und 310 g Kalzium.

**[0053]** Man verfährt wie schon zuvor. Die erhaltene Menge Hfc beträgt nun 650 g. Das gut kristallisierte Pulver weist eine mittlere Granulometrie von 0,5 µm auf.

### BEISPIEL 4

**[0054]** Herstellung von TiN aus TiO<sub>2</sub>, Ca und Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> durch die Umsetzung:

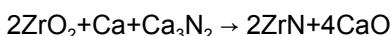


**[0055]** Man verwendet 448 g TiO<sub>2</sub>, 415 g Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und 130 g Kalzium.

**[0056]** Man verfährt wie schon zuvor, nur dass die Umsetzung hier unter Stickstoffstrom erfolgt. Die erhaltene Menge TiN beträgt 330 g. Das Aussehen des Produkts ist auf dem beigefügten Foto ([Fig. 3](#)) sowie in dem Diffraktionsspektrum der Strahlen X ([Fig. 5](#)) dargestellt. Die chemische Analyse weist einen Sauerstoffgehalt von 0,7 % aus.

### BEISPIEL 5

**[0057]** Herstellung von ZrN aus ZrO<sub>2</sub>, Ca und Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> durch die Umsetzung:

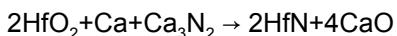


**[0058]** Man verwendet 555 g ZrO<sub>2</sub>, 335 g Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und 100 g Kalzium.

**[0059]** Man verfährt wie in Beispiel 4, unter Stickstoffstrom. Die erhaltene Menge ZrN beträgt 460 g mit einer mittleren Granulometrie von 0,7 µm.

### BEISPIEL 6

**[0060]** Herstellung von HfN aus HfO<sub>2</sub>, Ca und Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> durch die Umsetzung:

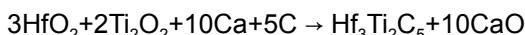


**[0061]** Man verwendet 682 g HfO<sub>2</sub>, 240 g Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und 75 g Kalzium.

**[0062]** Man verfährt wie in Beispiel 4, unter Stickstoffstrom. Die erhaltene Menge HfN beträgt 602 g, mit einer Granulometrie von < 1 µm.

### BEISPIEL 7

**[0063]** Herstellung von Hf<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>C<sub>5</sub> aus HfO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C und Ca durch die Umsetzung:



**[0064]** Man verwendet 442 g HfO<sub>2</sub>, 192 g TiO<sub>2</sub>, 54 g Kohlenstoff und 400 g Kalzium und achtet besonders darauf, dass die zwei Oxidpulver intensiv gemischt werden.

**[0065]** Die Umsetzung wird wie in Beispiel 1 ausgeführt.

**[0066]** Man erhält 530 g Mischkarbid von Hf<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>C<sub>5</sub> mit einer mittleren Granulometrie von 0,3 µm, wie in [Fig. 4](#) dargestellt ist. Das Diffraktionsspektrum X dieses Pulvers, wie in [Fig. 6](#) dargestellt, ermöglicht es, einen Maschenparameter von 4,52524 Å zu berechnen, während der von HfC und TiC 4,63765 Å bzw. 4,3274 Å beträgt.

**[0067]** Dieses Ergebnis lässt auf die Bildung eines einzigartigen Mischkarbids schließen, das in seiner kristallinen Struktur die Atome von zwei Metallen integriert, während man eigentlich die Bildung eines Kristallgemisches aus HfC und TiC erwarten würde. Dieses unerwartete Ergebnis ist von großem Interesse, denn es ermöglicht die Synthesierung von Mischkarbiden von hoher Härte auf sehr einfache Weise.

**[0068]** Bei lokalen Temperaturen, die ebenso hoch sind wie die der oben beschriebenen Syntheseumsetzungen, sind die Elemente wahrscheinlich in Form von ionisiertem, sehr reaktivem Gas, in dem es nicht möglich ist, die Metalle voneinander zu unterscheiden, ebenso wenig wie die Nichtmetalle, so dass die

Herstellung einer beliebigen Kombination, die mehrere Metalle und mehrere Nichtmetalle umfasst, vorgenommen werden kann.

**[0069]** Die Endzusammensetzung wird durch die Anfangszusammensetzung der Reaktanden bestimmt. Dies eröffnet die Möglichkeit der Synthese von nicht allein Mischkarbiden sondern auch von Karbonitriden in allen Verhältnissen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung komplexer pulverförmiger Keramik aus feuerfesten Metallen, nach dem ein Oxid von mindestens einem dieser Metalle mit einem Reduktionsmetall und mit einem reinen oder in fester Form kombinierten Nichtmetall gemischt wird, das entstehende Gemisch auf eine Ausgangsschwellentemperatur einer sich selbst ausbreitenden Reaktion erwärmt wird, um die Herstellung einer pulverförmigen Keramik zu bewerkstelligen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Größe der Teilchen von mindestens einem Metalloxid in Abhängigkeit von der für diese Keramik gewünschten Granulometrie gewählt ist, in einem bestimmten Verhältnis mindestens eines der Nichtmetalle in reinem Zustand oder in der Form von Karbid oder Nitrid kombiniert mit dem Kalzium hinzugefügt wird, wobei Letzteres in kombiniertem und/oder reinem Zustand in einem Verhältnis hinzugefügt wird, das als Reduktionsmetall definiert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxide ausgewählt sind unter  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ .

3. Verfahren nach einem der vorhergehenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Oxide von verschiedenen feuerfesten Metallen in einem bestimmten Verhältnis gemischt werden, um komplexe Phasen zu bilden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Nichtmetall Karbid ist und die Metalloxide  $\text{TiO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  sind, gemischt in einem Verhältnis, das geeignet ist, um eine Verbindung  $\text{TiC}/\text{HfC}$  herzustellen, bei der das Molverhältnis der Metalle zwischen 40/60 und 50/50 beträgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Metalloidpulver gewählt werden deren Granulometrie  $< 1 \mu\text{m}$  beträgt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sofort nach Abschluss der Reaktion das während dieser Reaktion gebildete Kalziumoxid mit Hilfe von Salzsäure oder Essigsäure gelöst wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Nichtmetall in der Form  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  oder  $\text{CaCN}_2$  zugeführt wird.

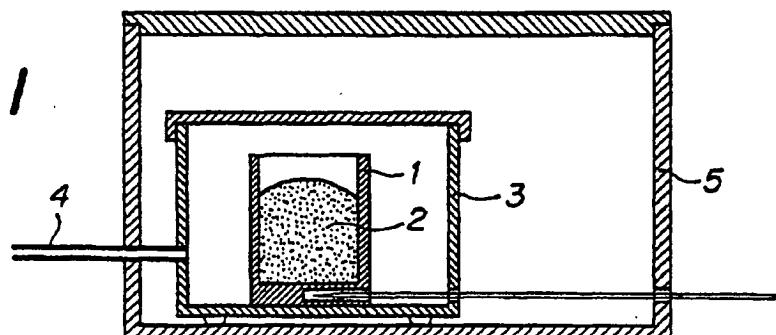
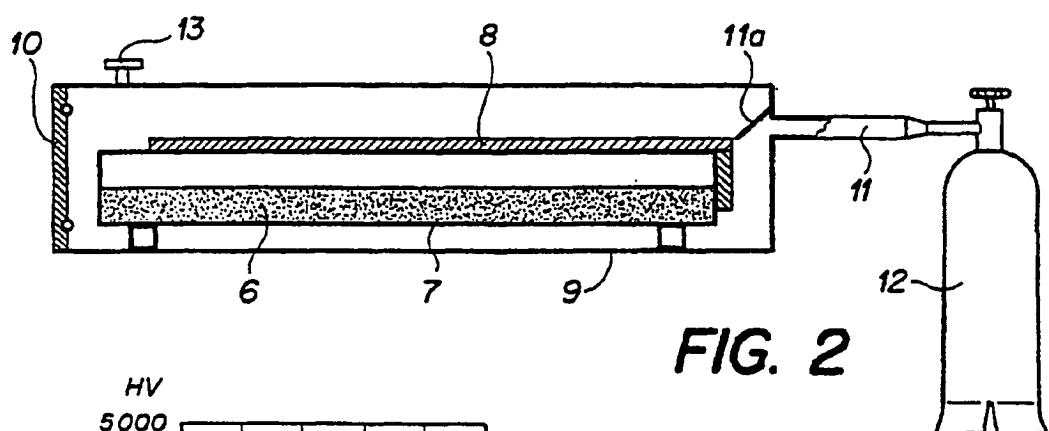
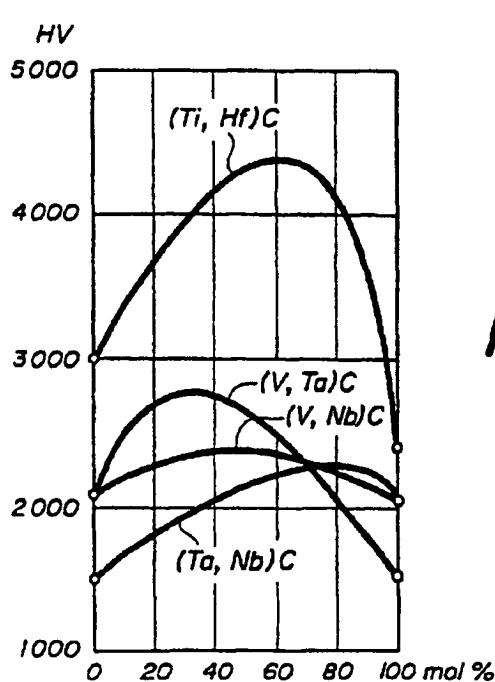
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch pulverförmiger Reaktanden in einen Röhrenreaktor gegeben wird, und das Gemisch an einem Ende des Reaktors auf die Schwellentemperatur erwärmt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Reaktion durch Abkühlen der Reaktorwand reguliert wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Reaktion reguliert wird, indem zu dem pulverförmigen Gemisch entsprechend der gewünschten Reaktionstemperatur ein Anteil  $\text{NaCl}$  oder eines anderen Salzes hinzugefügt wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

**FIG. 1****FIG. 2****FIG. 7**

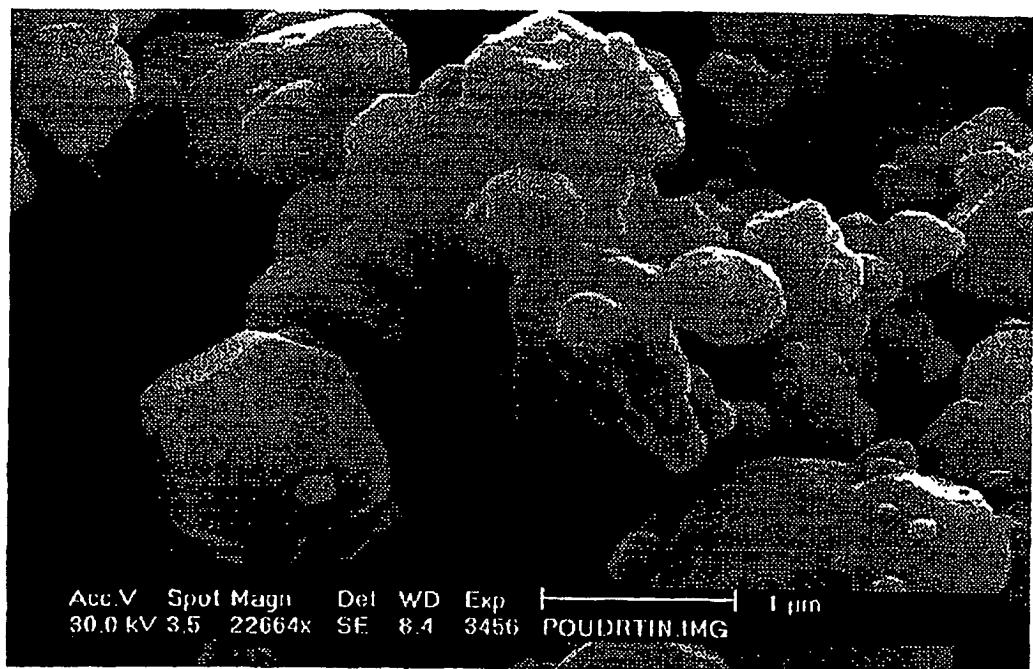


FIG. 3

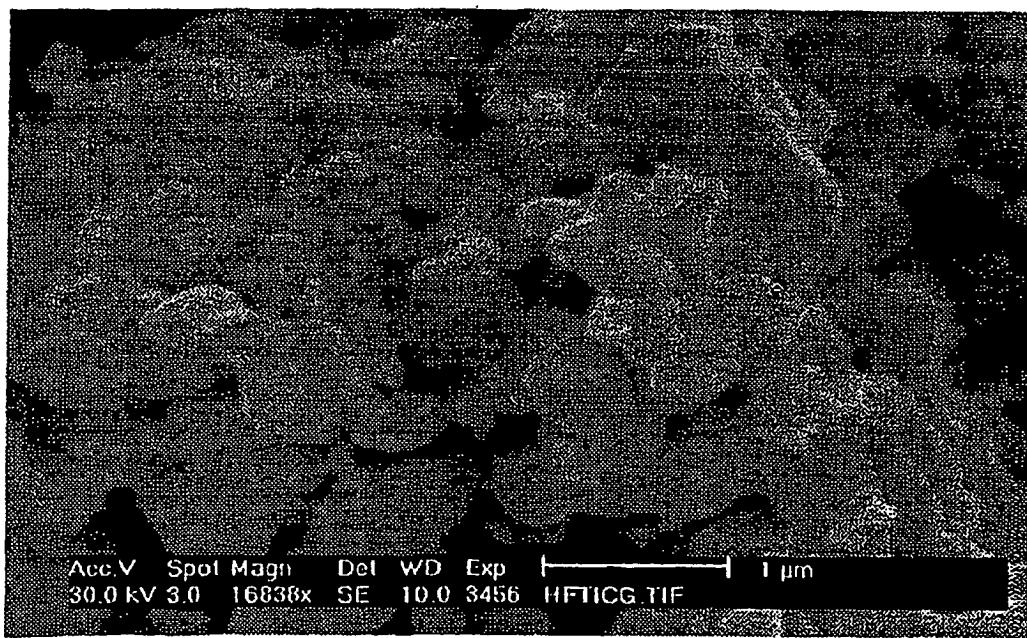


FIG. 4

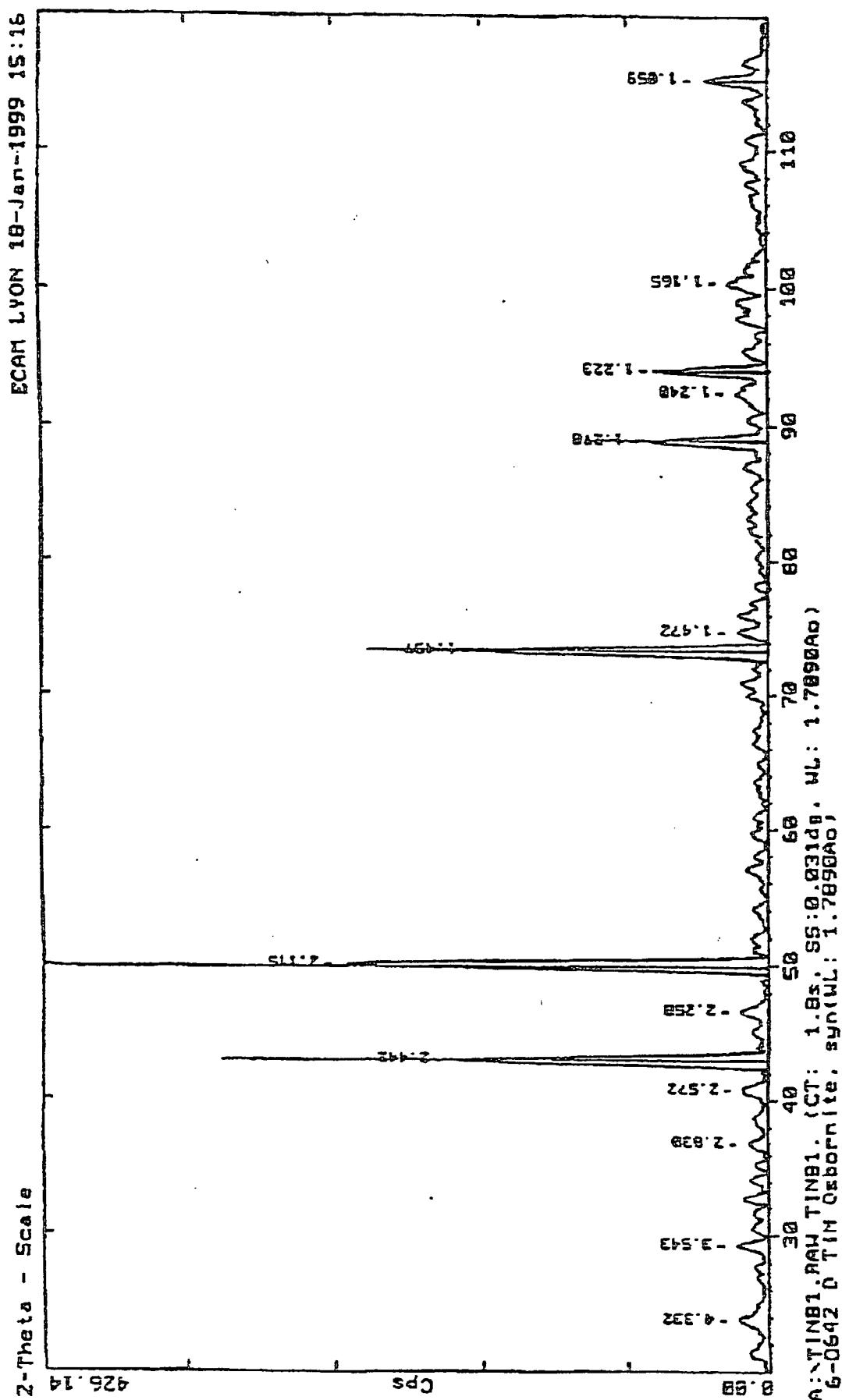


FIG. 5

FIG. 6

