



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 476 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 35/56

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 04 B / 342 576 4 (22) 06.07.90 (44) 05.12.91

(71) siehe (73)

(72) Piper, Frank, Dipl.-Chem.; Weise, Bernd; Kunde, Gerolf, Dipl.-Ing.; Rockstroh, Gerald, Dipl.-Ing.; Zimmermann, Heinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE

(73) Elektrokohle Lichtenberg AG, Herzbergstraße 128/139, O - 1130 Berlin, DE

(74) siehe (73)

(54) Verfahren zur Herstellung von SiC'-Formkörpern

(55) Verfahren; Herstellung; SiC-Formkörper; Bindemittel; SiC; Silicium; Borcarbid; Kornform; Suspension; wäßrige Lösung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen Siliciumcarbidformkörpern für die Filtration schmelzflüssiger Metalle. Erfindungsgemäß werden sie mit einem Bindemittel hergestellt, das Borcarbid, Siliciumcarbid und Silicium enthält.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Siliciumcarbidformkörpern, die oxidkeramisch gebunden und makroporös sind, indem ein SiC-Korngemisch mit einer glasbildende Stoffe enthaltenden wäßrigen Lösung gemischt, anschließend abgeformt, getrocknet und bei Temperaturen um 1625K gebrannt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der Lösung Borcarbid, Siliciumcarbid und Silicium mit einer maximalen Korngröße von 80µm suspendiert sind, wobei Borcarbid zur Summe Siliciumcarbid und Silicium in einem molaren Verhältnis von 1:5 bis 1:15 und das Siliciumcarbid zu Silicium in einem molaren Verhältnis von 8:1 bis 12:1 stehen und der Anteil der suspendierten Feststoffe in der Lösung 5% bis 20% beträgt.
2. Verfahren zur Herstellung von Siliciumcarbidformkörpern, die oxidkeramisch gebunden und makroporös sind, nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das SiC-Korngemisch ausgeprägt kantig und prismatisch gebrochen ist, die häufigsten Raumachsverhältnisse im Kombinationsbereich von 1:1:2 bis 1:3,5:6 liegen, und daß der Kornwerkstoff eine offene Mikroporosität von 10Vol.-% bis 20Vol.-% besitzt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen Siliciumcarbidformkörpern für die Filtration schmelzflüssiger Metalle.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Siliciumcarbidformkörper mit einer geeigneten Porenstruktur werden aufgrund ihrer hohen chemischen und thermischen Beständigkeit als Filterelemente zur Reinigung von Metallschmelzen verwendet. Es sind verschiedene Verfahren bekannt, nach denen derartige poröse SiC-Körper erzeugt werden.

Nach einem Verfahrensprinzip wird ein offenzelliger Kunststoffschwamm mit einem Schlicker aus feinstkörnigem SiC und einem keramischen Bindemittel getränkt und nach dem Trocknen bei Temperaturen um 1275K geätzt. Der Kunststoff wird dabei thermisch zersetzt und der SiC-Schlicker liegt als fester Körper mit der Porenstruktur des ursprünglichen Kunststoffschwammes vor.

Bei solchen SiC-Filtern ist jedoch von Nachteil, daß sie infolge der geringen Wanddicken leicht ausbrechen, was zu schwerwiegenden Beschädigungen in den der Filtration nachgelagerten Bearbeitungseinrichtungen aber zumindest zu unerwünschten Verunreinigungen des Metalles führen kann. Des weiteren ist die Filterwirkung von Schaumkeramiken auf gröbere Partikel in der Schmelze beschränkt. Die Standzeit und der Durchsatz flüssigen Metalles ist bei solchen Filtern relativ niedrig.

Erschwerend kommt hinzu, daß das zur Herstellung derartiger Filter benötigte Schaumpolyurethan bei der thermischen Zersetzung umweltschädigende Pyrolyseprodukte erzeugt, die mittels aufwendiger nachgeschalteter Reinigungsanlagen entsorgt werden müssen.

Wesentlich bessere Ergebnisse werden mit einem ebenfalls handelsüblichen Filterelement erzielt, bei dem Korund- oder Siliciumcarbidkörner über oxidkeramische oder arteigene Bindemittel verbrückt sind. Das eingesetzte Primärkorn ist kompakt und von abgerundeter Form, wobei die häufigsten Raumachsverhältnisse im Kombinationsbereich von 1:1:1 (Kugeln) bis 1:2:3 (ovales Korn) liegen. Diese Filterelemente weisen eine erhöhte Standzeit und einen von 3- bis zu 10fach höheren Durchsatz auf. Als sehr nachteilig wird jedoch empfunden, daß die Bindemittelbrücken, bedingt durch Materialunterschiede zwischen Korn und Bindemittel, die sich unter anderem in unterschiedlichem Temperatúrausdehnungsverhalten auswirken, sehr brüchig sind.

Die Strukturanalyse am Materialanschliff zeigte auf, daß bereits am unbenutzten Filter die Bindemittelbrücken von Mikrorissen durchzogen waren. Diese Mikrorisse sind die Ursache für die Brüchigkeit und damit für die beobachteten Kornausbrüche. Das kann sich auf die der Filtration nachgelagerten Bearbeitungseinrichtungen verheerend auswirken und Ausschuß verursachen. Die mit der Nutzung der Filterelemente zwangsläufig auftretenden chemischen Veränderungen der Bindemittelbrücken durch die Medien- und Temperatureinflüsse verstärken diesen Negativeffekt. Es kommt zur Kristallisation der Glasphase und erhöhter Rissigkeit des Bindemittels und somit zur weiteren Gerüstschwächung.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, ein keramisches Bindemittelsystem für die Herstellung poröser SiC-Formkörper anzugeben, das eine hohe Festigkeit der Bindung über einen längeren Zeitraum bei hohen Temperaturen gewährleistet.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine feste keramische Bindung zwischen SiC-Körnern durch Tränkung des Kornhaufwerkes mit einer glasbildende Stoffe enthaltenden Lösung zu schaffen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in der wäßrigen Lösung Feststoffe, wie Borcarbid, Siliciumcarbid und Silicium, mit einer Korngröße von max. 80 µm suspendiert sind, wobei das Borcarbid zur Summe Siliciumcarbid und Silicium in einem molaren Verhältnis von 1:5 bis 1:15 und das Siliciumcarbid zu Silicium in einem molaren Verhältnis von 8:1 bis 12:1 stehen.

Der Anteil der suspendierten Feststoffe in der Lösung beträgt 5% bis 20%.

Es hat sich gezeigt, daß das Borcarbid bei längerem Gebrauch unter Anwendungstemperatur Bortrioxid bildet und der infolge Medien- und Temperatureinfluß einsetzenden Bindungsschwächung, z. B. durch Kristallisation und Rissebildung, durch Glasneubildung entgegenwirkt.

Der Zusatz von Siliciumcarbid und Silicium in bestimmten Mengenverhältnissen, die im Zusammenhang stehen mit der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung des Oxydationsproduktes Siliciumdioxid, stabilisiert den Ablauf der Alterungskompensation.

Zur Herstellung des Formkörpers wurde auch ein spezielles SiC-Korn verwendet.

Im Widerspruch zur üblichen Fachmeinung, für die Erzeugung von Formkörpern gerundetes Korn einzusetzen, wurde ein prismatisch gebrochenes SiC-Korn mit Raumachsverhältnissen im Kombinationsbereich von 1:1:2 bis 1:3,5:6 verwendet. Das Korn wies außerdem eine offene Mikroporosität von 10 Vol.-% bis 20 Vol.-% auf.

Dieses besondere SiC-Korn bewirkte durch teilweise flächige Kontakte im Verbund eine Festigkeitserhöhung. Wesentlicher scheint aber in Hinsicht auf die Anwendung als Filter die Erhöhung der Rauigkeit und der Unregelmäßigkeit im Porenraum durch das Spezialkorn, welche einen besseren Filtrationseffekt hervorrufen.

Ausführungsbeispiel

4 000 g einer Körnung aus prismatisch gebrochenem SiC, entnommen einer Siebfraktion von 3,15 mm bis 6,00 mm, mit einer Einzelkornrohichte von durchschnittlich 2,5 g/cm³ und den häufigsten Raumachsverhältnissen von 1:1,1:2,2 bis 1:3,2:5,6 sowie einer offenen Mikroporosität von 16 Vol.-%, wurde mit 1 930 g einer wäßrigen Suspension, die die wasserlöslichen Salze von

18,13 g K₂O
7,65 g Na₂O
13,38 g CaO
9,75 g MgO
40,96 g Al₂O₃,
292,18 g SiO₂ (in kolloider Form)

und die Feststoffe von

72,00 g B₄C (max. Korngröße 75 µm)
12,00 g Si (max. Korngröße 40 µm)
138,00 g SiC (max. Korngröße 30 µm)

enthielt, gemischt. Der Anteil der Feststoffe in der Suspension betrug somit 11,5% und das B₄C stand zum summarischen Anteil Si und SiC in einem molaren Verhältnis von 1:5,4, worin sich die molare Relation von SiC zu Si wie 8:1 verhielt.

Die erhaltene breiige Masse wurde abgeformt und mit Form bei 200°C getrocknet. Danach wurde der erhaltene Körper aus der Form entfernt und bei einer Endtemperatur von 1 625 K in oxidierender Atmosphäre gebrannt.

Es entstand ein offen-makroporöser Formkörper, dessen SiC-Körner allseitig mit einer glasigen Schicht umhüllt und fest miteinander verbrückt waren. Die Strukturanalyse eines Materialanschliffes ergab eine von Mikrorissen freie, gut ausgebildete glasartige Bindung.

Die ermittelte Makroporosität betrug 42 Vol.-%.